



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

Annual Set
The Environment Protection
Volume 17. Year 2015

Part 2

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 17. Rok 2015

Część 2

Koszalin, Poland 2015



Detekcja obiektów szczególnie niebezpiecznych dla środowiska na dnie morza z wykorzystaniem zobrażeń satelitarnych i lotniczego skaningu batymetrycznego

Tomasz Kogut, Tomasz Oberski, Paweł Kogut
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Składowiska substancji chemicznych w tym gazów bojowych ulokowane na dnie Bałtyku stanowią duże zagrożenie dla środowiska naturalnego, a także dla zdrowia i życia ludzi. Na dzień dzisiejszy nie są znane wszystkie lokalizacje tych składowisk, a pogarszający się ich stan techniczny oraz pływy morskie sprawiają, że okresowe monitorowanie dna morskiego jest jednym z najistotniejszych zadań władz hydrograficznych gwarantujących ochronę środowiska morskiego oraz bezpieczną żeglugę statków, których kolizja może spowodować katastrofę ekologiczną. Pomiaru takie przeprowadzane, za pomocą echosondy umieszczonej na statku, są bardzo kosztowne. Pożądanym celem takich pomiarów jest również wykrywanie obiektów leżących na dnie, do których należą m.in. duże kamienie, wraki statków, ale także odpady będące zagrożeniem biologicznym lub chemicznym, które mogą zagrażać środowisku naturalnemu. Dlatego też poszukiwane są nowe metody pomiaru, które pozwolą na szybsze i tańsze pozyskiwanie danych z morza. Innym problemem istotnym w ochronie i zarządzaniu wybrzeżem jest określenie linii brzegowej. Dane z pomiaru na głębokości 0–2 m są niekompletne lub nie zostały w ogóle pomierzone ze względu na trudności wpłynięcia statku na tak płytkie wody.

Lotniczy skaninyg batymetryczny (ang. ALB – Airborne Laser Bathymetry) jest obiecujacą techniką do pomiaru dna morskiego, która na przestrzeni ostatnich lat bardzo rozwinęła się ze względu na możliwości skanera, jak i możliwości oprogramowania do post procesingu. Skaner wyposażony jest w zieloną wiązkę lasera o długości fali 532 nm [14], który może penetrować słup wody lub w kombinację zielonej i podczerwonej (1064nm) wiązki laserowej [1], w którym dodatkowo wiązka podczerwona odbija się od powierzchni wody. Głębokość określana jest na podstawie różnicy czasu rejestracji wiązki odbitej od powierzchni wody oraz wiązki odbitej od dna. Tym samym gęstość punktów znacznie zależy od częstotliwości impulsu, co określa rodzaj i możliwości skanera oraz kondycja wody podczas pomiaru [8,15]. Alternatywną metodą do pomiarów echosondą i ALB jest metoda satelitarna, która może być wykorzystywana do określania głębokości zwłaszcza na dużych obszarach czystych wód [3].

W publikacji przedstawiono analizę zebranych danych w ramach projektu „Badania nad wykorzystaniem lotniczego skaninyg batymetrycznego w pomiarach hydrograficznych” realizowanego przez Instytut Fotogrametrii i Geoinformacji w Uniwersytecie Leibniza w Hanowerze (IPI- Institute of Photogrammetry and GeoInformation, Leibniz University Hannover) oraz Federalną Agencję Morską i Hydrograficzną w Rostocku (BSH Rostock).

2. Metody pomiaru

Konwencjonalną metodą pomiaru zbierającą informacje o dnie morskim jest echosonda jedno- lub wielowiązkowa, której koszt jest wysoki, dlatego zasadne jest korzystanie z innowacyjnych metod pozyskiwania danych batymetrycznych.

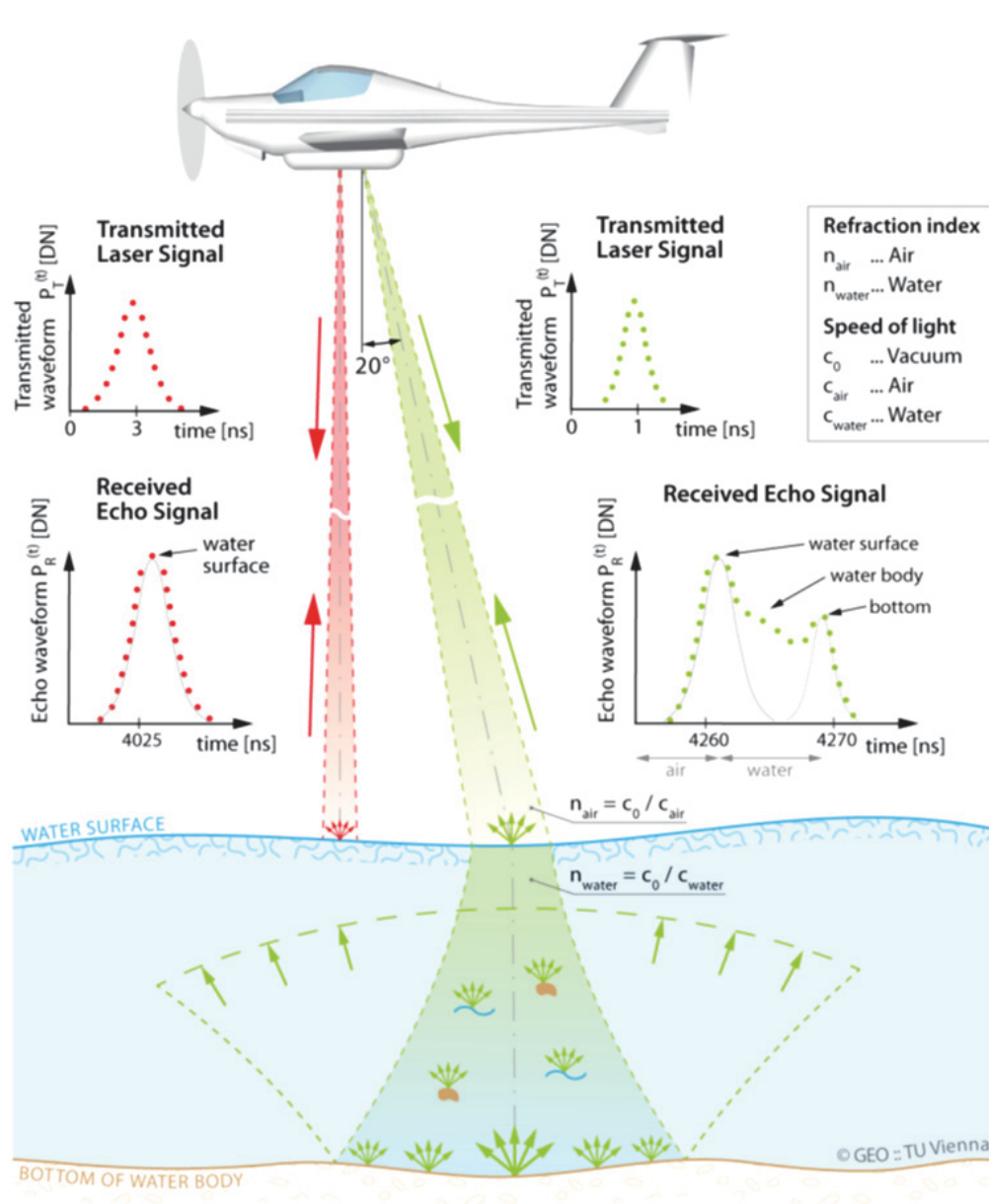
2.1. Batymetria laserowa

Lotnicza batymetria laserowa (ALB – Airborne Lidar Bathymetry) jest relatywnie nową metodą do zbierania informacji 3D dna z względnie płytkich zbiorników [5]. Rozwój batymetrii laserowej rozpoczął się w latach 60 XX wieku dla zastosowań armii w celu wykrywania statków podwodnych. Hickaman i Hogg [6] zaproponowali wykorzystanie lotniczego skaninyg do pomiarów batymetrycznych, co doprowadziło do wytworzenia skanerów o dużej częstotliwości pomiaru takich jak Riegl VQ-820-G

[14] lub Chiroptera [1]. Tego typu skanery pozwalają na uzyskanie gęstej chmury punktów w wodach o przezroczystości odpowiadającej „głębokości Secchi”. Przezroczystość wody mierzona jest za pomocą dysku Secchiego i określa głębokość do jakiej ludzkie oko widzi dysk zanurzony w wodzie. Skanerem pozwalającym na pomiar dla przezroczystości wody do trzykrotności „głębokości Secchi” jest HawEye II [1], jednak pozyskana chmura ma dużo mniejszą gęstość. Zgodnie z badaniami prowadzonymi przez Irish i Lillzycrop [8], pomiary wykorzystujące lotniczą batymetrię laserową pozwalają osiągnąć bardzo obiecujące wyniki pomiaru głębokości do 60 m w czystej wodzie. W pomiarach batymetrii laserowej wysłany jest krótki puls zielonego lasera, którego część odbija się od powierzchni wody, natomiast reszta wiązki penetruje jej słup, który spowalnia i zakrzywia wiązkę (rysunek 1). Współczynnik załamania w czystej wodzie przy 20°C wynosi 1.33 z czego wynika, że prędkość światła jest o 1/3 szybsza w powietrzu niż w wodzie [11]. Dodatkowe odbicia pomiędzy lustrem wody, a dnem mogą być potencjalnymi obiektami. Zastosowanie kombinacji z dodatkową wiązką podczerwoną pozwala na uzyskanie pewnej informacji na temat lustra wody, ponieważ wiązka nie jest w stanie przeniknąć przez słup wody, ale również nie daje gwarancji, że wystarczy energii na jej odbicie [11].

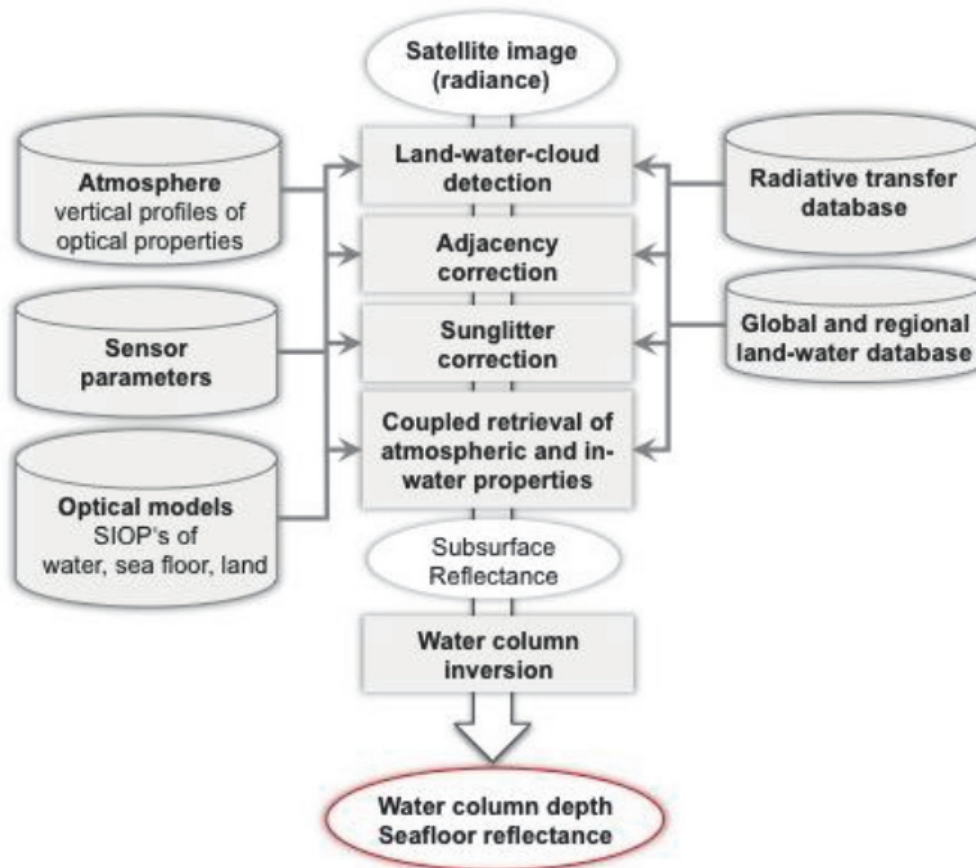
2.2. Batymetria satelitarna

Batymetria satelitarna jest nową metodą wykorzystującą do przetworzenia wysokorozdzielcze zobrazenia satelitarne. Algorytm EO-MAP's Modular Inversion Processor (MIP) zbudowany jest z modułów połączonych z zewnętrznymi bazami danych w celu półautomatycznego przetwarzania danych wejściowych, jakimi są zobrazenia satelitarne. Rysunek 2 przedstawia schemat przetwarzania MIP do uzyskania danych na temat dna morskiego, na podstawie którego, w początkowej fazie dane przetwarzane są za pomocą maski grunt-woda-chmury wraz z korektą sąsiedztwa, promieni słonecznych oraz wpływem czynników atmosfery. Etap przetwarzania obejmuje zdefiniowanie wody, rodzaju dna i uzyskiwanie głębokości wody.



Rys. 1. Zasada pozyskiwania danych batymetrycznych przy użyciu skanera batymetrycznego [11]

Fig. 1. The principle of bathymetric data acquisition using bathymetric laser scanner [11]



Rys. 2. Schemat Modular Inversion Processor [Eomap]

Fig. 2. Schematic of the Modular Inversion Processor [Eomap]

3. Charakterystyka danych

Obszar testowy usytuowany jest w pobliżu wyspy Poel na Morzu Bałtyckim w okolicach miasta Wismar (Niemcy) (rysunek 3), gdzie maksymalna głębokość wynosi ok. 23 m. Dane z lotniczego skaningu batymetrycznego zostały pozyskane we wrześniu 2013 roku przy użyciu dwóch skanerów firmy AHAB, wyposażonych w wiązkę zieloną ($\lambda = 532$ nm) i podczerwoną ($\lambda = 1064$ nm). Pierwszy z nich Chiroptera wykorzystywany do pomiarów z dużą częstotliwością i z możliwością penetracji słupa wody do głębokości określonej przez zasięg widzenia dysku Secchi [1] oraz drugi HawkEye II wykorzystywany do pomiarów z mniejszą częstotliwością, ale z możliwością penetracji słupa wody odpowiadającej trzykrotności „głębokości Secchi”. Obszar skanowania został zaznaczony czerwonym poligonem na rysunku 3.



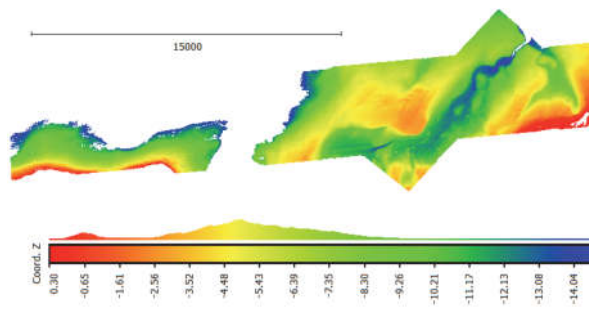
Rys. 3. Obszar testowy [Google]

Fig. 3. Test area [Google]

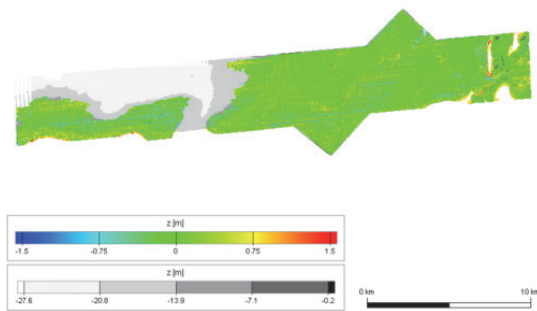
Dane z batymetrii satelitarnej zostały pozyskane od firmy Eomap, i opracowane na podstawie zdjęcia satelitarne RapidEye z 05.05.2011 r. z pięcioma kanałami spektralnymi o rozmiarze piksela 5 m.

4. Analiza danych

Dane z lotniczego skaningu laserowego, których uzyskana głębokość sięga prawie 15 m (rysunek 4) zostały poddane analizie dokładności na podstawie porównania z pomiarami wykonanymi echosondą. Dane te, były gromadzone w ramach różnych kampanii pomiarowych w ciągu ostatnich pięciu lat i przeliczono je do rastra o wielkości piksela 1 m. Stwierdzono, że różnica wysokości w ponad 95% punktów leży w przedziale ± 0.5 m (rysunek 5), co jest zgodne ze Standardem S44 Kategoria 1a Międzynarodowej Organizacji Hydrograficznej. Przybliżone głębokości osiągnął Flatman i in. [4] w projekcie „Blast” skanując wybrzeża Danii, jednakże różnica wysokości przekraczała ± 0.5 m. Podobne rezultaty zaprezentował również Niemeyer i in. [12,13], jednakże do swoich analiz wykorzystywał dane pozyskane przy za pomocą skanera wyposażonego jedynie w zieloną wiązkę lasera.

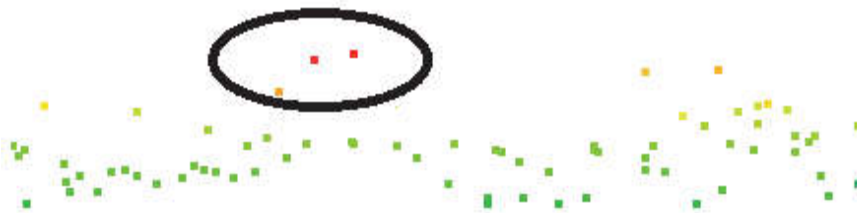


Rys. 4. Rozkład głębokości w obszarze testowym na podstawie danych ALB
Fig. 4. Depth in test area based on ALB data



Rys. 5. Różnica wysokości pomiędzy echosondą i ALB
Fig. 5. Difference between echo sounding data and ALB data

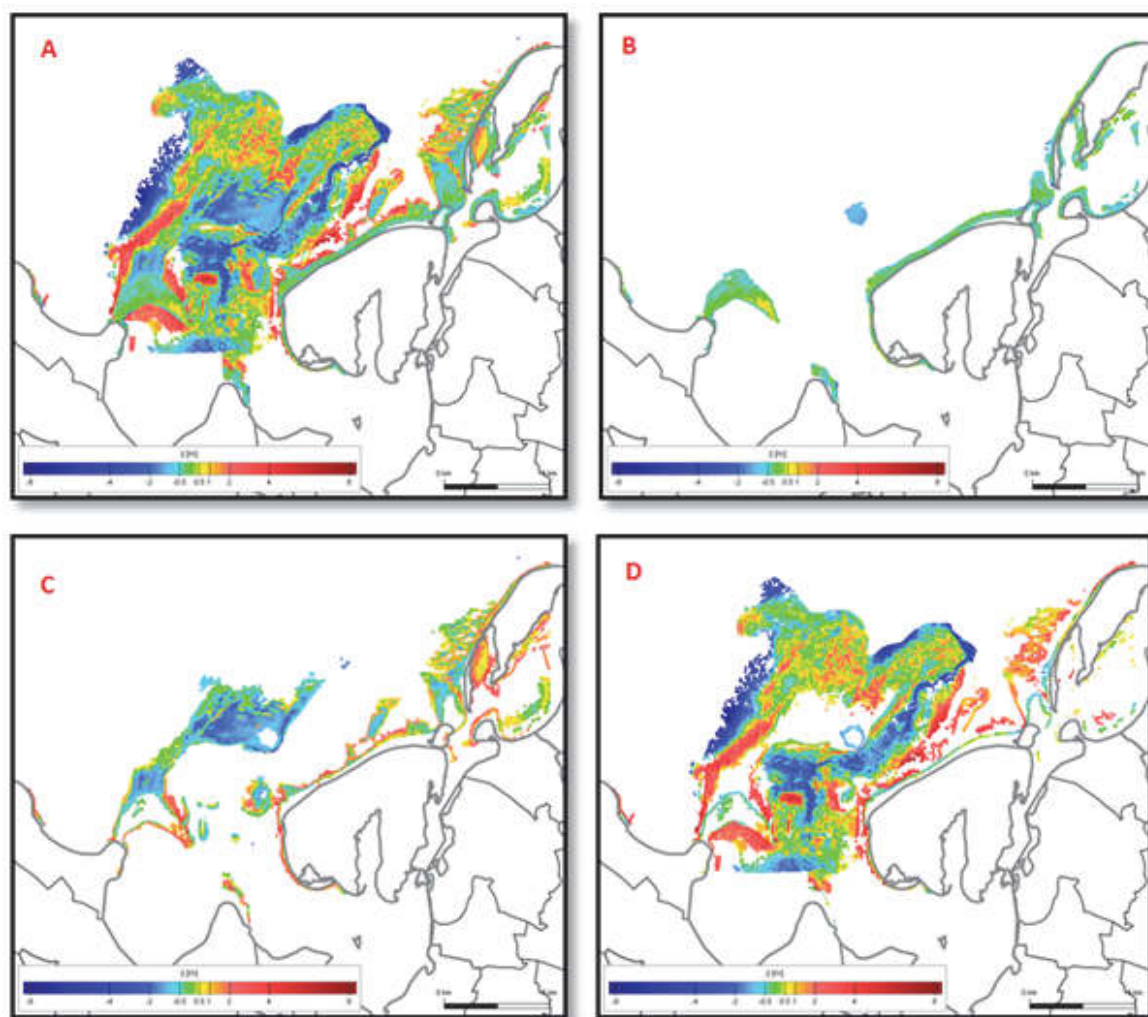
Na podstawie bazy danych obiektów podwodnych bazującej na pomiarach wykonanych echosondą, dane ALB poddano ocenie możliwości wykrycia obiektów na dnie morskim. Stwierdzono, że pozyskane informacje z lotniczego skaningu batymetrycznego można wykorzystywać do detekcji obiektów na dnie morskim. Rysunek 6 przedstawia zidentyfikowane punkty w czarnym okręgu, które znacząco odbiegają od dna i są zbieżne z bazą danych obiektów podwodnych. Uzyskane wyniki mogą wpłynąć na poprawę bezpieczeństwa w ruchu morskim oraz ułatwić identyfikację odpadów zagrażających środowisku.



Rys. 6. Obiekt w chmurze punktów
Fig. 6. Object in point cloud

Dane batymetryczne z przetworzonych zobrazowań satelitarnych, zakupione jako gotowy produkt, zostały przedstawione na rysunku 7_A w trzech różnych klasach jakościowych: B – najlepsza (Q1), C – średnia (Q2), D – najgorsza (Q3). W dalszych analizach zostały one poddane kontroli poprzez obliczenie różnicy wysokości w stosunku do danych pozyskanych echosondą i otrzymano wyniki:

- W klasie Q1: 75% uzyskanych punktów jest pomiędzy $\pm 0.5\text{m}$, w tym ponad 25% nie różni się wysokością,
- W klasie Q2: 43% uzyskanych punktów jest pomiędzy $\pm 1\text{ m}$, jednakże nie zaobserwowano danych z różnicą 0m ,
- W klasie Q3: 34% uzyskanych punktów jest pomiędzy $\pm 0.5\text{m}$, w tym ok 12% nie różni się wysokością,



Rys. 7. A – Dane batymetryczne z przetworzonych zobrażeń satelitarnych; Klasy jakościowe: B – najlepsza (Q1), C – średnia (Q2), D – najgorsza (Q3).

Fig. 7. A – Bathymetric data from processed satellite imagery; Quality class: B – best (Q1), C – middle (Q2), D – worse (Q3)

Różnice wysokości można zaobserwować na rysunku 7 w poszczególnych klasach, które występują głównie w przedziale ± 4 m (odcień czerwony i niebieski), ale osiągają również ± 8 m w skrajnych przypadkach.

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że uzyskana jakość danych batymetrycznych z przetworzonych zobrazowań satelitarnych jest bardzo niska i dalsze przetwarzanie w celu uzyskania numerycznego modelu dna morskiego nie przyniesie oczekiwanych rezultatów oraz detekcja obiektów na dnie w tym przypadku jest niemożliwa.

5. Podsumowanie

Wykorzystanie danych z lotniczego skaningu batymetrycznego pozwala na detekcję obiektów znajdujących się na dnie morskim. Jednakże wcześniej wymagany jest post processing związany z klasyfikacją chmury punktów, która prowadzi do wyodrębnienia klas gwarantujących poprawną identyfikację obiektów, co wpływa na bezpieczeństwo oraz pośrednio chroni środowisko naturalne. Niestety przezroczystość wody oraz gęstość chmury punktów znacząco wpływają na wielkość i skuteczność wykrywania obiektów leżących na dnie morskim. Pozyskiwanie danych metodą ALB jest tańsze i szybsze [2], dlatego też zasadne wydaje się poszukiwanie metod automatycznej detekcji obiektów podwodnych, co będzie dalszym etapem badań i opierać będzie się o wykorzystanie parametrów pełnego kształtu fali lotniczego skaningu batymetrycznego i sieci neuronowych. Analizy danych satelitarnych wykazały, że dają one wartości poglądowe na temat dna morskiego i nie można ich wykorzystać do rozpoznawania obiektów na dnie morskim zgodnie ze standardem IHO S44 Kategoria 1a [7], a wynika to z wielkości piksela danych wejściowych i ich słabych dokładności po przetworzeniu.

Literatura

1. **Airborne Hydrography AB Chiroptera – Technical Specification.** <http://www.airbornehydro.com/chiroptera-technical-specification>, (2013) [Stan 15.11.2014].
2. **Costa B., Battista T., Pittman, S.:** *Comparative evaluation of airborne lidar and ship-based multibeam sonar bathymetry and intensity for mapping coral reef ecosystems.* *Remote Sensing of Environment*, 113(5), 1082–1100 (2009).
3. **Eomap AB Great Barrier Reef Bathymetry Survey,** (2013). http://www.eomap.com/sites/default/files/EOMAP_GBR_Bathymetry_0.pdf [Stan 15.11.2014].

4. **Flatman A., Knudsen T., Andersen R.C.:** *Test of bathymetric LiDAR in Denmark*, Raport, KMS, (2012).
5. **Guenther, G. C.:** *Airborne laser hydrography: System design and performance factors*. Technical Report ADA488936, National oceanic and atmospheric administration (NOAA), (1985).
6. **Hickman G.D., Hogg J.E.:** *Application of an airborne pulsed laser for near shore bathymetric measurements*. Remote Sensing of Environment 1(1), 47–58 (1969).
7. **International Hydrographic Organization:** *IHO Standards for Hydrographic Surveys*. Special Publication N 44, 5th Edition, (2008). www.iho.int/iho_pubs/standard/S-44_5E.pdf [Stan 15.11.2014].
8. **Irish J.L., Lillycrop W.J.:** *Scanning laser mapping of the coastal zone: the shoals system*. ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing 54(2), 123–129 (1999).
9. **Lillycrop W. J., Wozencraft J. M., Pope, R. W.:** *Airborne LIDAR Hydrography: a Vision for Tomorrow*. Sea Technology 43(6), 27–34 (2002).
10. **Mallet C., Bretar F.:** *Full-waveform topographic lidar: State-of-the-art*. ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing 64(1), 1–16 (2009).
11. **Mandlbürger G., Pfennigbauer M., Pfeifer N.:** *Analyzing Near Water Surface Penetration in Laser Bathymetry – a Case Study at the River Pielach*. ISPRS Annals of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, Vol. II-5/W2, ISPRS Workshop Laser Scanning 2013, 11 – 13 November 2013, Antalya, Turkey, 175–180 (2013).
12. **Niemeyer J., Soergel U.:** *Opportunities of Airborne Laser Bathymetry for the Monitoring of the Sea Bed on the Baltic Sea Coast*. International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, Volume XL-7/W2, 2013, ISPRS2013-SSG, 11–17 November 2013, Antalya, Turkey, 179–184 (2013).
13. **Niemeyer, J., Kogut, T. Heipke, Ch.:** *Airborne Laser Bathymetry for Monitoring the German Baltic Sea Coast*, Publikationen der Deutschen Gesellschaft für Photogrammetrie, Fernerkundung und Geoinformation 2014, e.V.Gemeinsame Tagung 2014 der DGfK, der DGPF, der GfGI und des GiN (DGPF Tagungsband 23/2014), (2014).
14. **Riegl:** *Datasheet RIEGL VQ-820-G. Riegl Measurement Systems*, http://www.riegl.com/uploads/tx_pxpriegldownloads/10_DataSheet_VQ-820-G_10-06-2013.pdf (2013) [Stan 15.11.2014].
15. **Steinbacher F., Pfennigbauer M., Aufleger M., Ullrich A.:** *High resolution airborne shallow water mapping*. International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, Proceedings of the XXII ISPRS Congress, XXXIX-B1, Melbourne, Australia, 55–60 (2012).

Detection of Sea Bed Objects Extremely Dangerous for Environment Based on Satellite Imagery and Airborne Laser Bathymetry

Abstract

Underwater storage of chemical substances placed on the bottom of the Baltic Sea are a major threat to the environment and the health and life of humans. Today, not all locations of the underwater storage sites are known and worsening of their condition and the tides make a periodic monitoring of the seabed is one of the most important tasks of hydrographic authorities to guarantee the marine environment protection and the safe navigation of vessels whose collision can cause an ecological disaster. The sea bed measurements have been carried out by ship-based echo sounding, but this method is rather expensive. The goal of this paper is to examine the possibility of detection of seabed objects based on satellite imagery and airborne laser bathymetry. The first part of the publication presents the principle of bathymetric data acquisition using bathymetric laser scanner and satellite imagery processing to bathymetric data. The second part of this paper presents an analyses the ALB (Airborne Laser Bathymetry) data and bathymetric data from processed satellite imagery. A comparison to echo sounding data shows only small differences in the depths values of ALB data, more than 95% is between ± 0.5 m, but big differences in the depths values of satellite data. The results of tests to object detection are similar to difference comparison. In data from airborne laser bathymetry is possible to find the object on the sea bed, but in satellite bathymetry data it's very difficult or even impossible to detect some object.

This paper presents the data and results from the project 'Investigation on the use of airborne laser bathymetry in hydrographic surveying', carried out by the German Federal Maritime and Hydrographic Agency (BSH) in cooperation with the Institute of Photogrammetry and GeoInformation, Leibniz Universität Hannover, Germany.

Słowa kluczowe:

Batymetria laserowa, Morze bałtyckie, batymetria satelitarna, ALB, wykrywanie obiektów

Keywords:

Airborne Laser Bathymetry, Baltic Sea, satellite bathymetry, ALB, objects detection



Oczyszczanie odcieków z beztlenowej stabilizacji osadów z oczyszczalni ścieków mleczarskich przy zastosowaniu metody hydrofitowej

Wojciech Dąbrowski, Józefa Wiater, Dariusz Boruszko
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Zawracanie odcieków z przeróbki osadów ściekowych do głównego ciągu oczyszczania jest rozwiązaniem powszechnie stosowanym w komunalnych i przemysłowych oczyszczalniach ścieków. Ich oddziaływanie na proces oczyszczania i parametry ścieków odprowadzanych do odbiornika zależy w znacznej mierze od wielkości oczyszczalni i stopnia obciążenia jej części biologicznej. Oddziaływanie odcieków na proces oczyszczania wynika z wysokiego stężenia azotu amonowego, które jest obserwowane w szczególności w oczyszczalniach stosujących beztlenową stabilizację osadów ściekowych [5]. W 2013 roku ukończono modernizację jednej z największych oczyszczalni ścieków mleczarskich w Polsce należącej do firmy Mlekovita. W miejsce tlenowej stabilizacji osadu w wydzielonych komorach zastosowano stabilizację beztlenową osadu nadmiernego i poflotacyjnego. Dodatkowo reaktor zasilany jest także serwatką. Zmiana sposobu stabilizacji z jednej strony umożliwiła pozyskanie energii z przetwarzania biogazu, z drugiej natomiast spowodowała znaczny wzrost obciążenia części biologicznej ładunkiem azotu amonowego zawartym w odciekach. Znanych jest szereg metod do wydzielonego oczyszczania odcieków, wśród których najbardziej znana to metoda SHARON wdrożona w szeregu obiektach [6,10]. Metoda ta charakteryzuje się wysoką efektywnością jednak wiąże się także z dużymi nakładami na budowę i eksploatację wydzielonego systemu do oczyszczania odcieków. Alternatywą jest zastosowanie niskonakładowej meto-

dy w postaci złóż hydrofitowych, które są w powszechnym użyciu nie tylko w przypadku ścieków bytowych, ale także komunalnych i przemysłowych [1,7–9,11].

Celem przeprowadzonych badań było określenie efektywności oczyszczania odcieków z beztlenowej stabilizacji osadów w oczyszczalni ścieków mleczarskich z zastosowaniem modelowego układu złoża hydrofitowego o przepływie pionowym. Wyniki badań zostały wykorzystane do prowadzenia eksperymentu w skali rzeczywistej na terenie oczyszczalni ścieków mleczarskich firmy Mlekovita w Wysokiem Mazowieckiem z zastosowaniem złoża hydrofitowego z innowacyjnym systemem napowietrzania [12].

2. Charakterystyka oczyszczalni ścieków, ilość ścieków i odcieków oraz ich skład

Oczyszczalnia ścieków mleczarskich Spółdzielni Mleczarskiej Mlekovita w Wysokiem Mazowieckiem to jeden z największych tego typu obiektów w Polsce. Została ona zaprojektowana na RLM 350 000. W tabeli 1 podano podstawowe parametry oczyszczalni z lipca 2014 roku na podstawie danych uzyskanych od eksploatatora oraz z badań własnych.

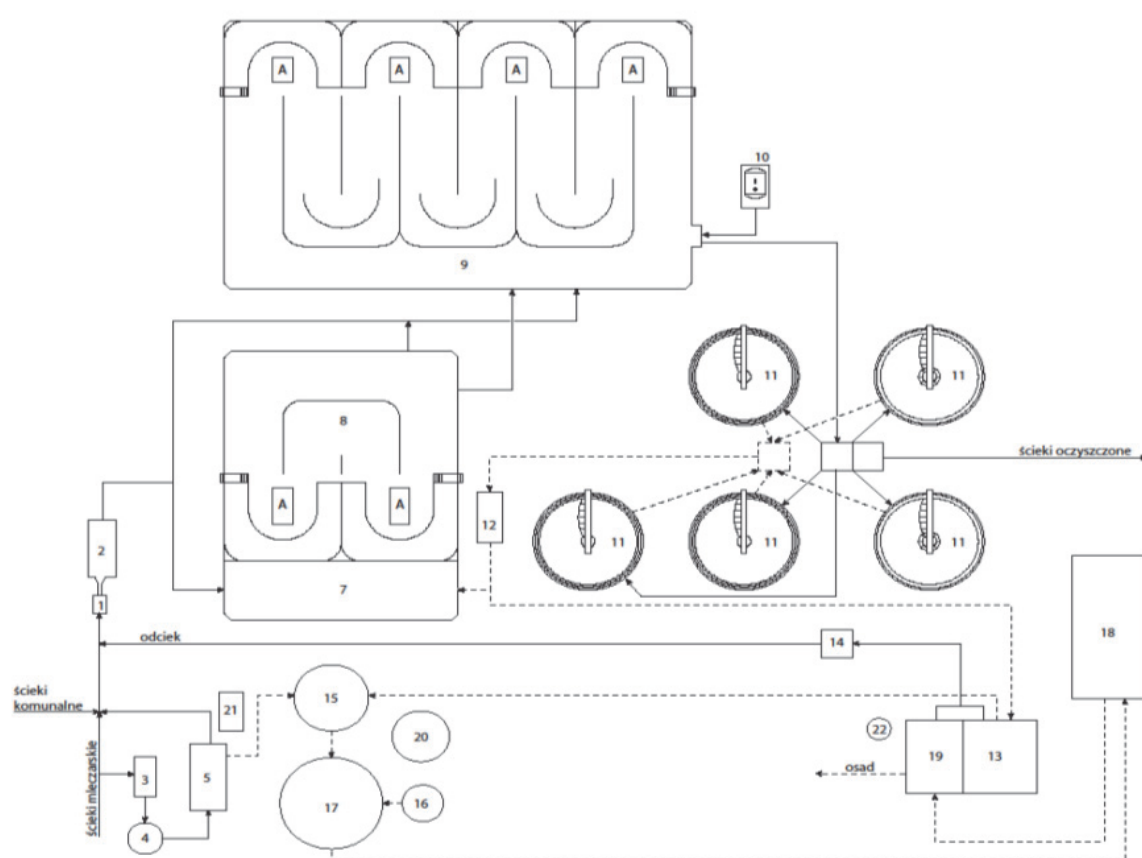
Tabela 1. Podstawowe parametry oczyszczalni ścieków mleczarskich firmy Mlekovita w Wysokiem Mazowieckiem, wartości średnie, lipiec 2014 roku
Table 1. Basic parameters of Mlekovita WWTP, average values, July 2014

Ilość ścieków [m ³ /d]	Ilość osy [ton s.m./d]	Ilość odcieków [m ³ /d]	Ładunek zanieczyszczeń w ściekach		Ładunek zanieczyszczeń w odciekach	
			kg BZT ₅ /d	kg N-NH ₄ ⁺ /d	kg BZT ₅ /d	kg N-NH ₄ ⁺ /d
6886	6,8	1400	16718	61,4	224	448

Bardzo duża ilość odcieków zawracanych do ciągu oczyszczania wynika z ładunku zanieczyszczeń w ściekach oraz z tego, iż do przepompowni odcieków trafiają też wody z osadników wtórnych odbierane wraz z częściami pływającymi przez zespół zgarniaczy powierzchniowych. Podstawowym problemem związanym z zawracaniem odcieków jest wysokie stężenie azotu amonowego. Według wyników pomiarów

i badań z lipca 2014 roku udział ładunku zanieczyszczeń odcieków w ładunku ścieków surowych jest niski w odniesieniu do substancji organicznej wyrażonej w BZT₅. W przypadku azotu amonowego jego ładunek zawarty w odciekach jest ponad siedmiokrotnie wyższy niż ładunek azotu amonowego zawarty w ściekach surowych (tabela 1). Ścieki mleczarskie charakteryzują się niskim stężeniem azotu amonowego w stosunku do ścieków komunalnych czy też bytowych.

Schemat zmodernizowanej oczyszczalni ścieków wraz z miejscem odprowadzania odcieków przedstawiono na rysunku 1 [2].



Rys. 1. Schemat oczyszczalni ścieków firmy Mlekovita w Wysokiem Mazowieckiem po modernizacji

Fig. 1. A scheme of Mlekovita WWTP in Wysokie Mazowieckie after modernization

Ścieki oczyszczone mechanicznie na kracie i piaskowniku (1,2,3) trafiają do zbiornika uśredniającego (4) i flotatora (5). Po wstępnym oczyszczaniu ścieki odprowadzane są do części biologicznej oczyszczalni. Składa się ona z komory defosfatacji biologicznej oraz dwóch komór

osadu czynnego (7,8,9). Koagulant do strącania fosforu (10) dawkowy jest przed osadnikami wtórnymi (11). Osad nadmierny poddawany jest zagęszczaniu (13), a następnie trafia do reaktora beztlenowego (17) wraz z osadem poflotacyjnym i serwatką, która gromadzona jest w zbiorniku (18). Osad po odwodnieniu (19) wykorzystywany jest rolniczo do nawożenia gleb. Odcieki z przeróbki osadu kierowane są do przepompowni (14) a następnie do głównego ciągu oczyszczania. Z biogazu produkowana jest energia cieplna i elektryczna (21) na potrzeby własne oczyszczalni. W projekcie modernizacji oczyszczalni nie uwzględniono wydzielonego oczyszczania odcieków.

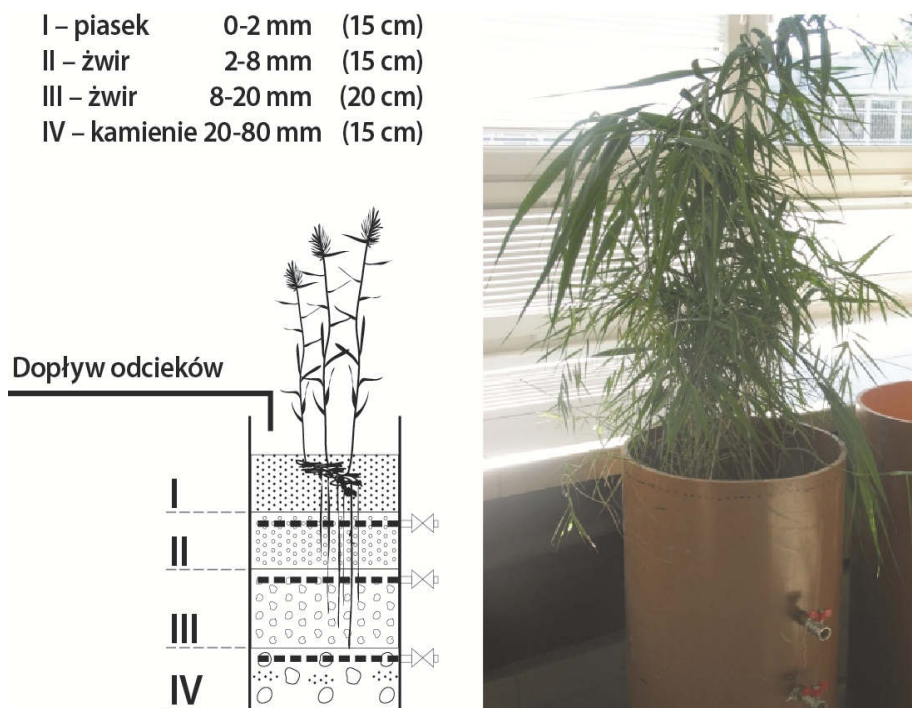
3. Materiał i metodyka badań

Badania dotyczące efektywności usuwania zanieczyszczeń z odcieków pochodzących z beztlenowej stabilizacji osadów prowadzono w okresie czerwiec-lipiec 2014 przy użyciu instalacji laboratoryjnej działającej w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska Politechniki Białostockiej zaprojektowanej i wykonanej w ramach realizacji projektu dotyczącego oczyszczania odcieków z tlenowej stabilizacji odcieków w oczyszczalniach mleczarskich [4]. Widok na złożę oraz przekrój przez wypełnienie przedstawia rysunek 2. Całkowita wysokość złoża wynosi 0,65 m, wypełnienie wykonano ze żwiru, piasku i kamieni. Zastosowano dwa typowe obciążenia hydrauliczne złoża hydrofitowego stosowane między innymi do oczyszczania ścieków bytowych, komunalnych oraz z wybranych rodzajów przemysłu. Złożę zasilane jest okresowo przy użyciu pompy perystaltycznej dawkującej porcję odcieków. W celu uzyskania powtarzalnych wyników wykonano dziewięć serii pomiarowych. W próbkach odcieków przed i po procesie oczyszczania wykonano pomiary następujących wskaźników zanieczyszczeń:

- ilości substancji organicznej (BZT₅, ChZT),
- form azotu: azot ogólny, azot amonowy NH₄⁺-N, azotany V i III,
- fosforu ogólnego.

Badania prowadzono w laboratorium Katedry Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska zgodnie z procedurami zawartymi w Rozporządzeniem Ministra Środowiska, z dnia 24 lipca 2006 roku.

Ze względu na skalę badań i umiejscowienie instalacji, temperatura powietrza zmieniała się od 22,0 do 26,0°C. Wysoka temperatura jest istotnym czynnikiem wpływającym na efektywność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przy zastosowaniu metody hydrofitowej [4].



Rys. 2. Widok na instalację badawczą oraz przekrój przez złożo hydrofitowe
Fig. 2. A view on installation and cross section of vertical flow constructed wetland

4. Wyniki badań

W tabeli 2 podano wyniki pomiarów analizowanych odcieków po procesie oczyszczania w złożu hydrofitowym w zależności od obciążenia hydraulicznego.

Odcieki poddawane oczyszczaniu charakteryzowały się niskim stężeniem materii organicznej. Wartość BZT₅ zmieniała się od 132 do 185 mg O₂/dm³, natomiast ChZT od 154 do 224 mg O₂/dm³. Stężenie azotu amonowego w odciekach poddawanych oczyszczaniu zmieniało się od 291 do 423 mg N-NH₄⁺/dm³. Po procesie oczyszczania zaobserwowano obniżenie średniej wartości BZT₅ do 14,2 mg O₂/dm³ przy obciążeniu 0,1 m/d i 24,6 mg O₂/dm³ przy obciążeniu 0,2 m/d. Analogicznie w przypadku ChZT uzyskano 23,6 mg O₂/dm³ przy obciążeniu 0,1 m/d i 32,4 mg O₂/dm³ przy obciążeniu dwukrotnie wyższym. Analizując stę-

żenie azotu amonowego i azotu ogólnego można zauważyć, iż jego stężenie po procesie oczyszczania było znacznie niższe przy obciążeniu 0,1 m/d. W przypadku fosforu ogólnego zaobserwowano zbliżone stężenia w odciekach oczyszczonych niezależnie od obciążenia.

Tabela 2. Charakterystyka analizowanych odcieków po procesie oczyszczania w złożu hydrofitowym dla obciążenia hydraulicznego 0,1–0,2 m/d.

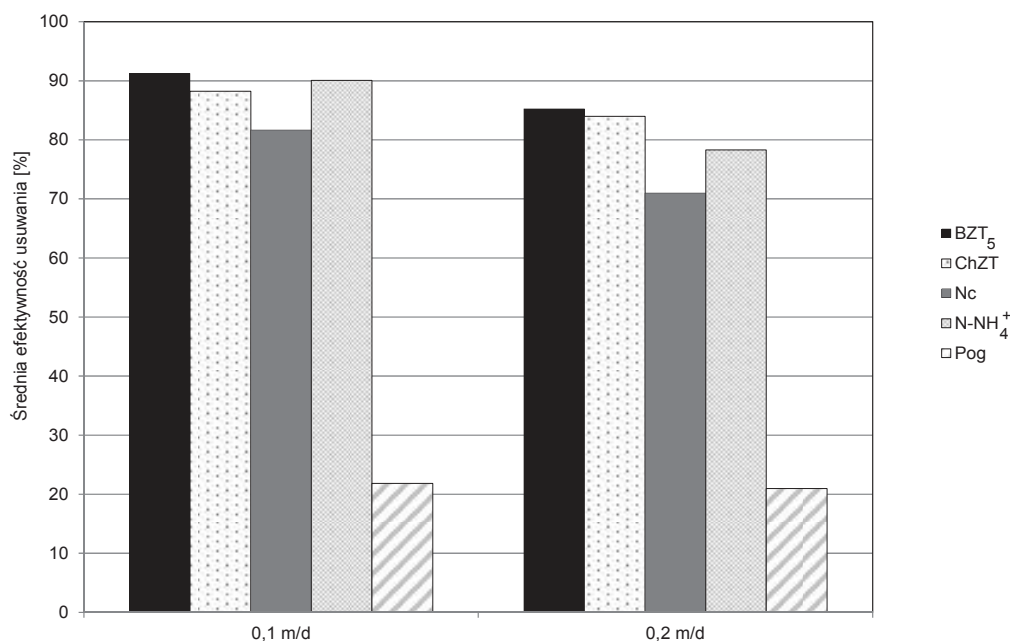
Table 2. Characteristic of reject water after treatment in CW, hydraulic load 0,1–0,2 m/d.

Parametry odcieków oczyszczonych	BZT ₅ mg O ₂ /dm ³	ChZT mg O ₂ /dm ³	Azot całkowity mg N/dm ³	Azot amonowy mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³	Fosfor ogólny mg P dm ³
Obciążenie hydrauliczne złoża hydrofitowego 0,1 m/d					
Wartość minimalna	9,0	15,0	60,0	27,0	24,0
Wartość maksymalna	18,0	28,0	86,0	44,0	39,0
Wartość średnia	14,2	23,7	68,4	31,9	33,4
Mediana	16,0	25,0	65,0	31,0	36,0
Obciążenie hydrauliczne złoża hydrofitowego 0,2 m/d					
Wartość minimalna	20,0	30,0	103,0	50,0	24,0
Wartość maksymalna	31,0	39,0	120,0	99,0	37,0
Wartość średnia	24,6	32,4	110,0	71,4	31,0
Mediana	24,0	31,0	108,0	69,0	32,0

Na rysunku 3 przedstawiono procentowy efekt obniżenia podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w odciekach obliczony na podstawie wartości średnich w zakresie przebadanych obciążeń hydraulicznych.

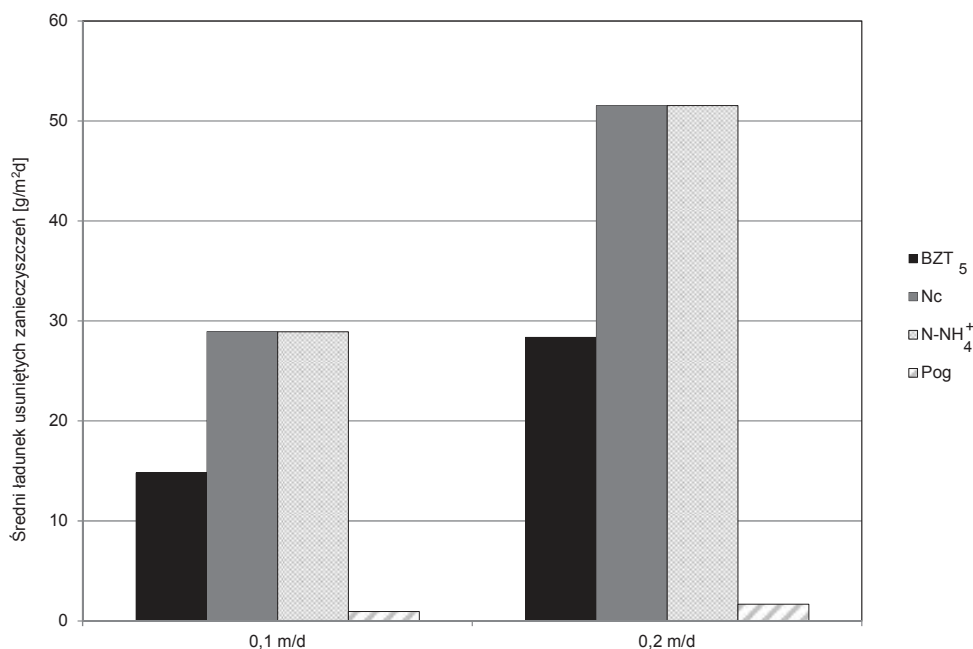
Efektywność usuwania substancji organicznej mierzonej wartością BZT₅ wynosiła od 85,2 do 91,2%, ChZT od 83,9 do 88,2%, azotu amonowego od 78,3 do 90,0%, azotu ogólnego od 80,0 do 81,7% i fosforu ogólnego od 20,9 do 21,8% (rysunek 2). W badaniach Obarskiej-Pemkowiak i Gajewskiej przeprowadzonych w 2010 roku, dotyczących oczyszczania odcieków ze stabilizacji beztlenowej osadów metodą hydrofitową osiągnięto efektywność na poziomie 80% dla ChZT i 95,8% dla BZT₅. Układ

do oczyszczania odcieków składał się z dwóch złożeń o przepływie pionowym i złoża o przepływie poziomym. Efektywność usuwania azotu amonowego wynosiła w całym układzie 82,0%, natomiast azotu ogólnego 78,6% [5]. Odcieki, które oczyszczano w układzie hybrydowym pochodziły z oczyszczalni komunalnej i charakteryzowały się znacznie wyższymi wartościami BZT₅ i ChZT w stosunku do odcieków z przeróbki osadów mleczarskich. Podobnie było w przypadku stężenia azotu amonowego i ogólnego. Otrzymane rezultaty dotyczące efektywności usuwania zanieczyszczeń były zbliżone do osiągniętych w przypadku oczyszczania odcieków z procesu stabilizacji tlenowej osadu mleczarskiego. Na podstawie badań z wykorzystaniem różnego rodzaju złożeń o przepływie pionowym efektywność usuwania substancji organicznej mierzonej wartością BZT₅ wynosiła od 90,4 do 93,3%, natomiast dla azotu amonowego od wynosiła od 82,0 do 89,4%. Odcieki ze stabilizacji tlenowej osadów mleczarskich charakteryzowały się znacznie niższymi stężeniami zanieczyszczeń w stosunku do odcieków ze stabilizacji beztlenowej [4]. Zbliżone rezultaty usuwania azotu amonowego w złożach hydrofitowych wykazali Warężak i in. (2013). Efektywności usuwania azotu amonowego wynosiła od 79,6 do 91,0% [11].



Rys. 3. Efektywność usuwania zanieczyszczeń w instalacji laboratoryjnej
Fig. 3. Efficiency removal of contaminations in laboratory scale installation

Na rysunku 4 przedstawiono efektywność oczyszczania mierzoną ładunkiem zanieczyszczeń usuniętym na jednostkę powierzchni złoża.



Rys. 4. Zdolność do usuwania zanieczyszczeń z odcieków w złożu typu VF-CW
Fig. 4. Ability of removal contaminations in VF-CW

W przypadku BZT₅ osiągnięto rezultat od 14,1 g/m²d dla obciążenia 0,1 m/d i 28,4 g/m²d dla obciążenia 0,2 m/d. Na podstawie badań dotyczących oczyszczania odcieków z tlenowej stabilizacji osadów mleczarskich uzyskano wartości zmieniające się od 11,1 g/m²d do 12,3 g/m²d przy zastosowaniu złożów czterowarstwowych i obciążeniu hydraulicznym wynoszącym 0,1 m/d [5]. W przypadku azotu amonowego zaobserwowano bardzo wysoką efektywność usuwania na jednostkę powierzchni złoża, co było spowodowane wysokim stężeniem azotu w odciekach poddawanych oczyszczaniu. Osiągnięto rezultat na poziomie 28,9 g/m²d przy obciążeniu hydraulicznym wynoszącym 0,1 m/d (rysunek 3). Efektywność usuwania fosforu była niska i wynosiła w zależności od obciążenia od 0,93 g/m²d do 1,64 g/m²d. W przypadku badań dotyczących oczyszczania odcieków z procesu stabilizacji tlenowej zaobserwowano efektywność usuwania fosforu w złożu o przepływie pionowym od 32,9% do 46,0% [3]. Udział roślin w procesie oczyszczania jest znacznie niższy w porównaniu z usuwaniem azotu. Efektywność usuwania fosforu ogólnego może po dłuższym czasie eksploatacji złoża ulec

obniżeniu, gdyż pojemność sorpcyjna złoża hydrofitowego jest ograniczona [8].

5. Wnioski

Na podstawie badań własnych i zebranych wyników związanych z eksploatacją oczyszczalni ścieków mleczarskich firmy S.M. Mlekovita w Wysokiem Mazowieckiem sformułowano następujące wnioski:

1. Ocieki z beztlenowej stabilizacji osadów mleczarskich charakteryzują się wysokim stężeniem azotu amonowego. W trakcie badań zaobserwowano iż jego stężenie w odciekach zmieniało się od 291 do 423 mg N-NH₄⁺/dm³. W przypadku substancji organicznej zawartej w odciekach stwierdzono, że jej udział był mały w ładunku zanieczyszczeń zawartym w ściekach mleczarskich. Wartość BZT₅ w odciekach wynosiła od 132 do 185 mg O₂/dm³.
2. Efektywność oczyszczania w złożu hydrofitowym była wysoka i zależała od obciążenia hydraulicznego, a tym samym od jednostkowego obciążenia złoża ładunkiem zanieczyszczeń. W przypadku azotu amonowego efektywność jego usuwania wynosiła od 78,3% do 90,0%.
3. Zwiększenie efektywności oczyszczania odcieków z beztlenowej stabilizacji osadu w złożu hydrofitowym wymaga niższych obciążeń hydraulicznych, na poziomie od 0,05 m/d.
4. Złoże hydrofitowe o przepływie pionowym może być zastosowane do obniżenia obciążenia oczyszczalni ścieków mleczarskich ładunkiem zanieczyszczeń zawartym w odciekach z przeróbki osadów.

Podziękowania

Badania zaprezentowane w artykule wykonano w ramach pracy statutowej S/WBiŚ4/2011 realizowanej w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska Politechniki Białostockiej w ramach współpracy naukowo technicznej pomiędzy Politechniką Białostocką i Spółdzielnią Mleczarską „Mlekovita” w Wysokiem Mazowieckiem.

Literatura

1. **Cooper P.:** *The performance of Vertical Flow Constructed Wetland systems with special reference to the significance of Oxygen Transfer and Hydraulic Loading Rates*, 9th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Avignon(France), 153–163 (2004).

2. **Dąbrowski W., Wiater J., Boruszko D.:** *Bilans ścieków, osadów i odcieków w zmodernizowanej oczyszczalni ścieków mleczarskich*, Engineering and Protection of the Environment, 17(3), 483–491 (2014).
3. **Dąbrowski W., Wiater J.:** *Określenie możliwości zmniejszenia obciążenia oczyszczalni ścieków mleczarskich przez zastosowanie wydzielonego oczyszczania odcieków z przeróbki osadów*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 901–913 (2013).
4. **Dąbrowski W.:** *Oczyszczanie odcieków z oczyszczalni mleczarskich w systemach hydrofitowych*, Rozprawy Naukowe nr 262, Biblioteka Nauk o Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka (2014).
5. **Gajewska M., Obarska Pempkowiak H.:** *The role of SSVF and SSVF beds for design recommendation*, Water Science and Technology. 64.2, 431–439 (2011)
6. **Kempen R., Mulder J.W., Uijetrlinde C.A., Loosdrecht M.C.M.:** *Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment rejection water of digested sludge dewatering*, Water Science and Technology, IWA Publishing, 44(1), 145–152 (2001).
7. **Langergraber G., Prandtstetten C., Pressll A., Rorhrhfer R., Haberl R.:** *Removal efficiency of subsurface vertical flow constructed wetland for different organic loads*, 10th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control: 587–599 (2006).
8. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E.:** *Application of vertical flow constructed wetland for highly contaminated wastewater treatment: preliminary results*. Water and Nutrient Management in Natural and Constructed Wetlands J. Vymazal (Ed), Springer Science+Business Media B.V. Chapter 4, 37–45 (2010).
9. **Obarska – Pempkowiak H, Gajewska M., Wojciechowska E.:** *Efficiency of wastewater treatment in win Kaszuby Lake District*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 81–95 (2013).
10. **Ryzińska J.:** *Problem wód osadowych i możliwości ich oczyszczania w Polsce*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 7–8, 58–62 (2006).
11. **Warężak T., Sadecka Z., Myszograj S.** *Skuteczność oczyszczania ścieków w oczyszczalni hydrofitowej typu VF-CW*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 1243–1259 (2013).
12. *Zgłoszenie w sprawie uzyskania patentu do Urzędu Patentowego Rzeczpospolitej Polskiej na wynalazek pt.: „Układ i sposób do wspomaganie napowietrzania złoża hydrofitowego o przepływie pionowym”*, Politechnika Białostocka (2014).

Treatment of Reject Water from Anaerobic Sewage Sludge Stabilization in Constructed Wetland

Abstract

The paper presents author's experience related to reject water treatment with constructed wetland (CW). CW technology is well known worldwide to treat municipal wastewater, rainwater and also industrial wastewater. The problem with reject water is mainly concerning high concentration of ammonia nitrogen. It is observed mainly in municipal WWTPs utilizing anaerobic sewage sludge stabilization. Dairy WWTP belonging to Mlekovita was modernized in 2013 with implementation of flotation process in wastewater line and anaerobic stabilization of excess and flotation sludge. Probably this is the biggest dairy WWTP in Poland. It is operating (July 2014) with 6886 m³/d and personal equivalent about 278 000 (project was done for PE 35 0000 and maximum flow 75000 m³/d). Reject water as a byproduct like sewage sludge is returned to the beginning of wastewater line. During own research with reject water it was found that concentration of ammonia nitrogen was varied from 291 N-NH₄⁺/dm³ to 423 mg N-NH₄⁺/dm³, while value of BOD₅ from 132 to 185 mg O₂/dm³. Laboratory scale investigation was carried out with vertical flow CW model with total depth 0,65 m, filled with gravel and sand. Two hydraulic loads were applied during investigations – 0,1 and 0,2 m/d. The temperature during two series was changing from 22,0 to 26,0°C. High efficiency of BOD₅ removal (up to 91%) from reject water produced in dairy WWTP was observed. The efficiency of ammonia nitrogen removal was varied from 78,3% to 90,0%. The efficiency of total phosphorus removal was low in both series. Vertical flow constructed wetland can be used as a low cost method to decrease load of dairy WWTP utilizing anaerobic sewage sludge utilization. To increase efficiency of reject water treatment lower hydraulic load (from 0,05 m/d) should be applied. Future researches will be carried out with real scale installation in Wysokie Mazowieckie equipped with special aeration system to supply vertical flow CW with oxygen.

Słowa kluczowe:

odcieki, stabilizacja osadów ściekowych, złoża hydrofitowe

Keywords:

reject water, sewage sludge stabilization, constructed wetland



Znaczenie źróz hydrofitowych z pionowym i poziomym przepływem ścieków i filtratu w przemianach frakcji materii organicznej i azotu

Magdalena Gajewska
Politechnika Gdańska

1. Wstęp

Zweryfikowana w ostatnich latach wiedza na temat procesów prowadzących do usuwania związków azotu ze ścieków wskazuje, że są to procesy o wiele bardziej złożone i zależne od wielu czynników, niż sądzono dotychczas. Już nie tylko dostępność tlenu czy łatwo przyswajalnego źródła węgla decyduje o procesach i ich efektywności w usuwaniu azotu, ale również frakcje azotu i materii organicznej w ściekach [11,13,23]. Zgodnie z zaleceniami, podanymi przez International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 2000) można wyróżnić 14 frakcji materii organicznej (MO). Podział ten uwzględnia wiele cech znajdującej się w ściekach MO i dzieli je w zależności od: (1) wielkości na frakcje: rozpuszczoną, zawiesinową i koloidalną, (2) fugatywności, (3) polaryzacji: hydrofobowe, hydrofilowe i transfilowe, (4) charakteru: neutralny, kwasowy czy zasadowy, (5) sedymentujące lub flotujące (po zakwaszeniu) [32].

Ostatnio najchętniej stosowana jest klasyfikacja wg wielkości oraz podatności na rozkład biochemiczny (biodegradowalność) [6]. Azot w ściekach dopływa do oczyszczalni zarówno w postaci związków organicznych jak i nieorganicznych. Proporcje pomiędzy tymi formami zależą od rodzaju i jakości ścieków. Ostatnio zwrócono uwagę, że również czas przepływu i warunki w systemie kanalizacyjnym, którym są one

doprowadzane do oczyszczalni mają istotny wpływ na proporcje pomiędzy organicznymi i nieorganicznymi formami azotu [28].

Azot nieorganiczny występuje wyłącznie w formie rozpuszczonej, przede wszystkim w postaci soli amonowych. Natomiast azot organiczny występuje w postaci rozpuszczonej (AOR), koloidalnej (AOK), jak również w postaci zawiesiny (AOZ). Wszystkie powyższe formy charakteryzują się różną podatnością na rozkład mikrobiologiczny. Część doprowadzanego do oczyszczalni azotu organicznego rozpuszczonego (AOR) występuje w postaci form nierozkładalnych takich jak: puryny, piryny czy pirymidyny [1]. Według wielu autorów oczyszczalnie biologiczne z zastosowaniem metody osadu czynnego skutecznie usuwają rozpuszczone związki azotu organicznego o małej masie cząsteczkowej (mocznik, małowcząsteczkowe aminokwasy). Natomiast część AOR przede wszystkim o dużej masie cząsteczkowej nie podlega przemianie w azot nieorganiczny i stanowi frakcję nierozkładalną [6, 11]. W oczyszczonych metodami wysokosprawnymi ściekach udział AOR zmienia się w bardzo szerokim zakresie od 2 do 85% azotu całkowitego. Na podstawie bilansu azotu przeprowadzonego w oczyszczalni Palo Alto w Kalifornii ustalano, że w oczyszczonych ściekach 52% azotu organicznego stanowiły formy nie podlegające rozkładowi biologicznemu (doprowadzone w surowych ściekach), 20% stanowił AOR wytworzony przez osad czynny w wyniku procesów metabolicznych, 15% stanowiły frakcje znajdujące się w równowadze związanej z sorpcją przez biomasę a jedynie 13% stanowiła frakcja podatna na rozkład mikrobiologiczny [23,24,30].

Niestety nie prowadzono podobnych badań dla systemów hydrofitowych. Ze względu na zmienność stref tlenowych, beztlenowych i anoksydacyjnych i znacznie dłuższy czas zatrzymania ścieków w systemie hydrofitowym wyniki mogą znacząco różnić się w porównaniu do wyników otrzymanych dla konwencjonalnych oczyszczalni ścieków.

W pracy przedstawiono wyniki badań, których celem było rozpoznanie przemian związków azotu, zarówno tlenowych jak i beztlenowych oraz frakcji azotu organicznego i materii organicznej (rozpuszczonej, koloidalnej i zawiesinowej) podczas oczyszczania ścieków i filtratu w wielostopniowym systemie hydrofitowym. Kolejne stopnie oczyszczania realizowane w złożach trzciniowych o przepływie poziomym bądź pionowym zapewniały inne warunki przemian związków i frakcji azotu i materii organicznej.

2. Obiekty badań i metodyka

Badania prowadzono w trzech wielostopniowych systemach hydrofitowych (WSH) przeznaczonych do oczyszczania ścieków bytowych (dwie lokalne oczyszczalnie ścieków) oraz filtratu z odwadniania przefermentowanych osadów ściekowych (obiekt pilotowy). Charakterystykę analizowanych obiektów przedstawiono w tabeli 1.

Materiał do badań stanowiły ścieki i filtrat pobierane, zgodnie z czasem zatrzymania, po kolejnych stopniach oczyszczania realizowanych w wielostopniowych systemach hydrofitowych (WSH). W WSH przeznaczonych do oczyszczania ścieków wykonano łącznie 30 serii pomiarowych w okresie od kwietnia 2007 do października 2009 roku. Natomiast w obiekcie polotowym do oczyszczania filtratu powstającego podczas odwadniania w wirówkach przefermentowanych osadów ściekowych próbki pobierano w latach 2009–2010, łącznie 20 serii pomiarowych.

Określenie stężenia związków azotu wymagało wykonania oznaczeń stężenia azotu Kjeldahla ($N_{\text{org.}} + N\text{-NH}_4$) oraz tlenowych form azotu: $N\text{-NO}_3^-$, $N\text{-NO}_2^-$. Stąd azot ogólny obliczano jako sumę azotu Kjeldahla i tlenowych form związków azotu. Natomiast azot organiczny stanowił różnicę między azotem Kjeldahla i azotem amonowym. W celu wyznaczenia stężeń frakcji azotu organicznego i materii organicznej próbki ścieków podawano filtracji na serii nitrocelulozowych sączków firmy Milipore, o wielkości porów odpowiednio: 1,2 i 0,45 oraz 0,1 μm zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Pagilla i współpracowników [23]. W wyniku sączenia na sączku o wielkości porów 1,2 μm otrzymano osad, którego stężenie odpowiadało frakcji nie rozpuszczonej (zawiesinowej – AOZ). Oznaczenie w tym przesączu $N_{\text{Kjeldahla}}$ odpowiadało sumie frakcji koloidalnej i rozpuszczonej azotu organicznego czyli AOK+AOR. Natomiast stężenie frakcji rozpuszczonych (AOR) otrzymywano po przesączeniu próbek przez sączek o wielkości porów 0,1 μm i wykonaniu oznaczenia $N_{\text{Kjeldahla}}$.

Tabela 1. Charakterystyka analizowanych wielostopniowych systemów hydrofitowych
Table 1. The characteristic of analysed multistage constructed wetlands

Obiekt	Charakter	Przepływ [m ³ /d], (RLM)	Konfiguracja	Średnica zastępcza ziaren [mm]	Czas zatrzymania [d]	Powierzchnia [m ²]	Głębokość [m]	Obciążenie hydr. [mm/d]
Wiklino	Lokalna oczyszczalnia ścieków	20,5 (220)	SS HF I*	2-8	12,3	1 050	0,6	32,5
			SS VF**	2-8	-	312	0,4	65,7
			SS HF II	2-8	6,3	540	0,6	63,2
						Razem 1 902		
Darzłubie	Lokalna oczyszczalnia ścieków	56,7 (750)	SS HF I	2-8	5,1	1 200	0,6	78,8
			Filtr K***	2-8	-	400		141,2
			SS HF II	2-8	2,1	500	0,6	189
			SS VF	2-8	-	500	1,0	113,4
			SS HF III	2-8	4,2	1 000	0,6	94,5
			Razem 3 600					
Obiekt pilotowy	Do oczysz- czania filtratu z odwadniania osadów	0,24 (5,0)	SS VF I	2-8	-	7,5	0,6	3,2
			SS VF II	2-8	-	5,0	0,6	4,8
			SS HF	2-8	4,1	3,9	0,6	23,5
						Razem 16,4		

*SS HF – złożę z podpowierzchniowym poziomym przepływem ścieków (z j. ang. subsurface horizontal flow) pracujące odpowiednio w I, II lub III stopniu oczyszczania

**SS VF – złożę z podpowierzchniowym pionowym przepływem ścieków (z j. ang. subsurface vertical flow) pracujące odpowiednio w I lub II stopniu oczyszczania

***Filtr K- filtr kaskadowy

Dodatkowo zarówno w celu porównania wyników jak i celu otrzymania dodatkowych dwóch „pod-frakcji” wykonywano jednostopniową filtrację pobranych próbek ścieków na sączku o średnicy porów 0,45 μm . W ten sposób otrzymywano jedynie dwie frakcje umownie nazywane: rozpuszczoną I zawiesinową (metoda konwencjonalna frakcjonowania). Jednocześnie otrzymane w obu procedurach wyniki pozwoliły na wyznaczenie pod-frakcji koloidalnych: „niskiej” o średnicach od 0,1 do 0,45 μm (AOKm) i „wysokiej” od 0,45 do 1,2 μm (AOKd). We wszystkich próbkach wykonywano oznaczenie materii organicznej wyrażonej za pomocą ChZT i otrzymano odpowiednio frakcję rozpuszczoną RChZT, koloidalną KChZT (KChZTm+KChTd), zawiesinową ZChZT wyznaczane w sposób analogiczny jak dla form azotu.

Zastosowane procedury pomiarowe są zgodne z Polskimi Normami I zaleceniami oraz standardami międzynarodowymi [1, 2, 27]. Badania wykonywano w laboratorium w Katedrze Technologii Wody i Ścieków, Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej.

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Frakcje azotu i materii organicznej w dopływie i odpływie

W tabeli 2 i na rysunkach 1–3 przedstawiono zmiany form azotu i materii organicznej wyrażonej w ChZT w ściekach i filtracie doprowadzanych i odprowadzanych z analizowanych obiektów.

Udział procentowy azotanów(V) w ściekach i filtracie doprowadzanych do analizowanych obiektów utrzymywał się na bardzo niskim poziomie I wynosił od 0,0002 do 0,8%. Natomiast po procesie oczyszczania w WSH udział ten zmieniał się bardzo szerokim zakresie i wynosił od 22,5 do 63,9% dla oczyszczonych ścieków i od 2,6 do 6,5% dla oczyszczonego filtratu. W oczyszczonych ściekach odprowadzanych z Wiklina azot amonowy i azot organiczny występowały w podobnych proporcjach a ich łączny udział procentowy nie przekraczał 40% analizowanych form azotu. Dominującą formą azotu w odpływie były azotany(V). Natomiast w oczyszczonych ściekach z Darżlubia azot organiczny i amonowy stanowił łącznie prawie 80% (tabela 2) a azotany(V) stanowiły zaledwie 22,5% form azotu.

Tabela 2. Specjacja azotu i materii organicznej w analizowanych ściekach i filtracie**Table 2.** Speciation of nitrogen and organic matter in analysed wastewater and reject water

Obiekt	Stopień	N _{og}	N-NH ₄	N-NO ₃	N _{org}	AOR		ChZT	RCHZT	RChZ/ AOR	
		mg/dm ³	% N _{og}			mg/dm ³	% N _{og}	mg/dm ³	% ChZT		
Wiklino	dopływ	130,4	75,8	0,8	23,4	11,5	8,8	714,6	23,3	62,1	
	odpływ	22,8	18,5	63,9	17,6	1,8	7,8	84,5	31,6	46,9	
Darzłubie	dopływ	120,8	89,4	0,3	16,3	5,3	4,9	843,7	30,1	159,1	
	odpływ	9,9	39,3	22,5	38,2	2,1	21,2	71,3	46,1	33,9	
Obiekt pilotowy	2009	dopływ	1309,3	89,8	< 0,01	10,2	11,1	0,8	1183,1	42,7	106,6
		odpływ	79,5	83,6	6,5	9,9	9,2	11,5	284,9	50,1	30,9
	2010	dopływ	790,6	89,2	< 0,01	11,7	24,1	3,0	1233,9	59,7	51,2
		odpływ	168,8	75,8	2,6	21,6	9,9	5,9	242,9	84,1	24,5

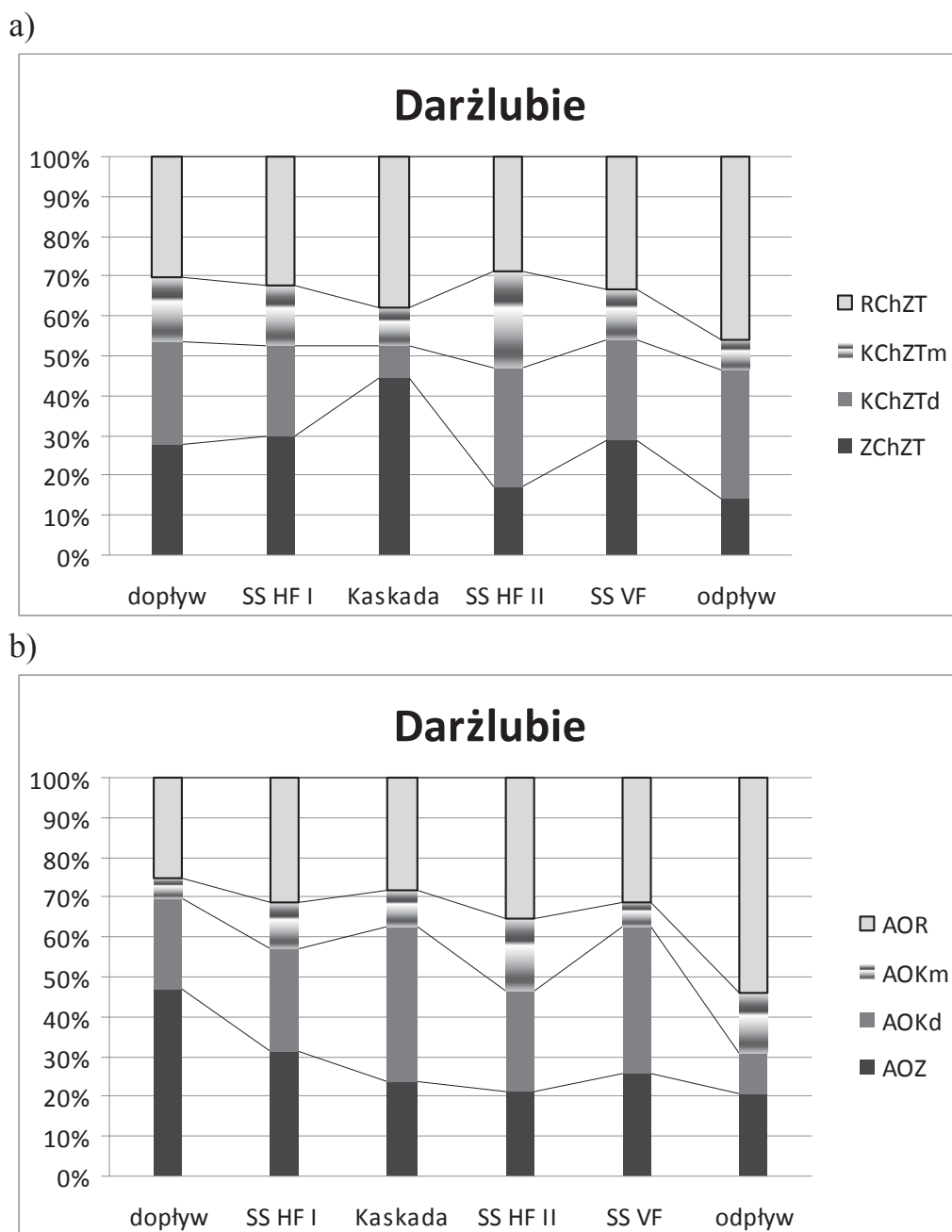
Bardzo podobne wyniki specjacji azotu organicznego otrzymano dla pięciu konwencjonalnych oczyszczalni ścieków w Polsce [5, 20].

Wyniki badań prowadzonych w obiekcie pilotowym zostały przedstawione dla obu lat osobno z uwagi na znaczące różnice jakości filtratu potwierdzone analizami statystycznymi [9]. Obserwowane różnice jakości filtratu doprowadzanego do obiektu WSH wynikały z prac modernizacyjnych prowadzonych na oczyszczalni, w części beztlenowej stabilizacji, których celem było usprawnienie produkcji biogazu. Zarówno w doprowadzanych do WSH ściekach jak i odprowadzanym filtracie dominującą formą był azot amonowy i występował on w bardzo zbliżonych proporcjach w obu okresach pomiarowych (tabela 2).

3.2. Zmiany frakcji azotu organicznego i materii organicznej po kolejnych stopniach oczyszczania w WSH

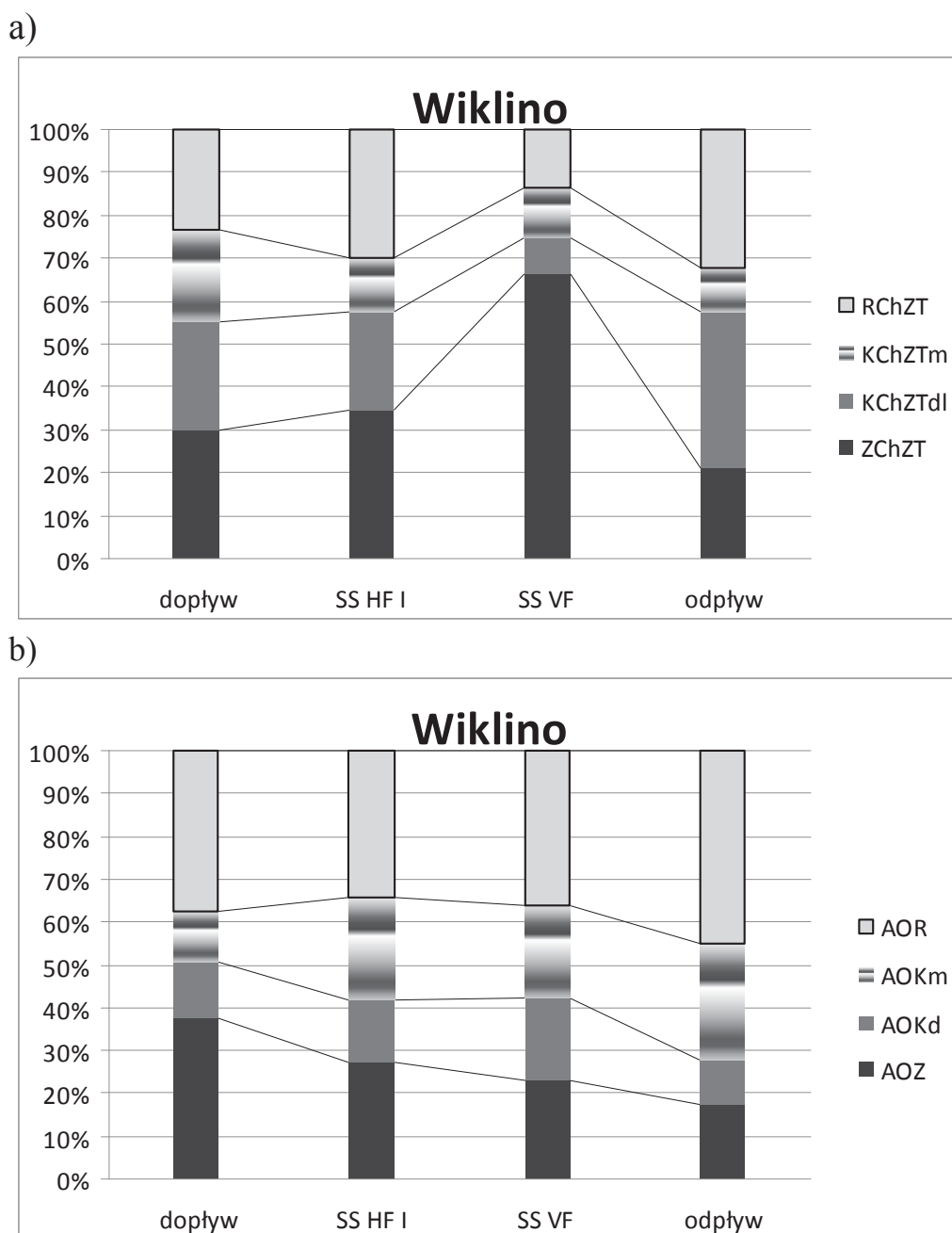
Na rysunkach 1, 2 i 3 przedstawiono odpowiednio zmiany frakcji materii organicznej i azotu organicznego w ściekach i filtracie po kolejnych stopniach oczyszczania w analizowanych WSH.

Analiza stężeń poszczególnych frakcji materii organicznej wyrażonej w ChZT: w zawieszynie (ZChZT), koloidalnej (KChZT_m i KChZT_K) oraz rozpuszczonej (RChZT) wykazała, że w analizowanych oczyszczalniach hydrofitowych łączny udział frakcji KChZT i RChZT wynosił ponad 50% (za wyjątkiem oczyszczalni w Wiklinie – po SS VF) w poszczególnych stopniach oczyszczania (rysunek 1 i 2). W obu oczyszczalniach ścieków zauważalna jest tendencja do wzrostu % udziału ZChZT po złożach z pionowym przepływem lub kaskadzie (SS VF i filtr K) i następnie wzrost % udziału KChZT, zarówno KChZT_m oznaczanej jako koloidy o małej średnicy zastępczej 0,1–0,45 μm oraz KChZT_d (0,45–1,2 μm). Może to sugerować, że wskutek większej prędkości przepływu, w porównaniu ze złożem poziomym (SS HF), usuwany jest wraz ze ściekami nadmiar błony biologicznej. Błona biologiczna należy do biomasy i jako taka jest substancją łatwo rozkładalną [12], co potwierdza wzrost RChZT w kolejnych stopniach (rysunek 1 i 2).



Rys. 1. Zmiany udziału procentowego poszczególnych frakcji:
a) ChZT i b) azotu organicznego po kolejnych stopniach oczyszczania w ściekach w Darżlubiu

Fig. 1. Fluctuation of percentage shear of each fraction
a) COD and b) of organic nitrogen after subsequent stage of treatment in wastewater in Darżlubie



Rys. 2. Zmiany udziału procentowego poszczególnych frakcji:
a) ChZT i b) azotu organicznego po kolejnych stopniach oczyszczania
w ściekach w Wiklinie

Fig. 2. Fluctuation of percentage shear of each fraction:
a) COD and b) organic nitrogen after subsequent stage of treatment
in wastewater in Wiklino

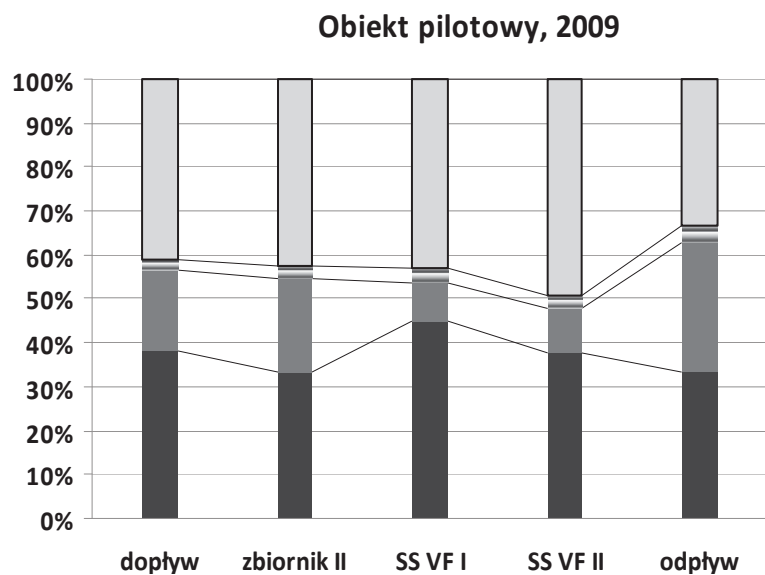
Skład ścieków doprowadzanych do WSH w Wiklina, pod względem udziału poszczególnych frakcji N_{org} , był bardziej wyrównany w porównaniu do składu ścieków doprowadzanych do WSH w Darżlubia. W Wiklinie frakcje AOZ i AOR stanowiły po ok. 40%, natomiast pozostałe 20% stanowiła frakcja koloidalna przy czym, AOK_d (0,45–1,2 μm) stanowiła 13,4% a AOK_m (0,1–0,45 μm) stanowiła pozostałe ok. 7%. Natomiast N_{org} doprowadzany do drugiego obiektu był przede wszystkim w formie zawieszinowej (AOZ), której udział wynosił średnio 49% a pozostałych form po ok. 27% AOK i 24% AOR. Udział pod-frakcji AOK_m był na niskim poziomie i wynosił 5%. Obserwowano wzrost udziału frakcji AOK w złożach SS HF I, w obu oczyszczalniach. Szczególnym zmianom podlegała frakcja AOK_m , której stężenie (i w konsekwencji udział %) wzrastały a następnie ulegały obniżeniu do wartości zbliżonych do początkowych w ściekach po złożu SS HF I. Uwzględniając jednocześnie obniżenie stężenia AOR i AOZ, szczególnie wyraźne w obiekcie w Wiklinie, można domniemywać, że nastąpiła przemiana frakcji AOZ w AOK (po przez AOK_m) i następnie mineralizacja AOR. Najbardziej efektywne usuwanie, ok. 50%, analizowanych frakcji (za wyjątkiem AOK_d) następowało w Darżlubiu w filtrze K (rysunek 1). W konsekwencji w znaczący sposób wzrósł udział frakcji AOK do 40% N_{org} . Złoża SS VF w obu WSH nie powodowały istotnych zmian stężenia AOR i w konsekwencji nie wpływały na zmianę udziału procentowego poszczególnych frakcji. W obu oczyszczalniach w złożach SS VF następował wzrost stężenia frakcji AOK_d , o ok. 30%, co również odpowiada wzrostowi frakcji KChZT. W kolejnych złożach stężenie frakcji AOK_d szybko ulegało zmniejszeniu, w konsekwencji w oczyszczonych ściekach wynosi 0,4 mg/dm³ w obu oczyszczalniach. Mimo istotnych różnic w składzie początkowym ścieków stężenia frakcji N_{org} w oczyszczonych ściekach były bardzo zbliżone. Jednakże w odpływie z Darżlubia dominującą frakcją był AOR i stanowił ok. 50% (rysunek 1).

Natomiast w obiekcie pilotowym WSH istotne znaczenie w obniżaniu stężenia frakcji N_{org} w filtracji odgrywały zbiorniki pracujące w części mechanicznej. W pierwszym roku eksploatacji do obiektu dopływał N_{org} we frakcji zawieszinowej i koloidalnej: AOZ stanowiący niecałe 40% a AOK niecałe 36%. W mechanicznej części w znacznym stopniu zatrzymywane były wszystkie frakcje N_{org} co w konsekwencji prowadziło do znaczącego obniżenia stężeń wszystkich frakcji N_{org} .

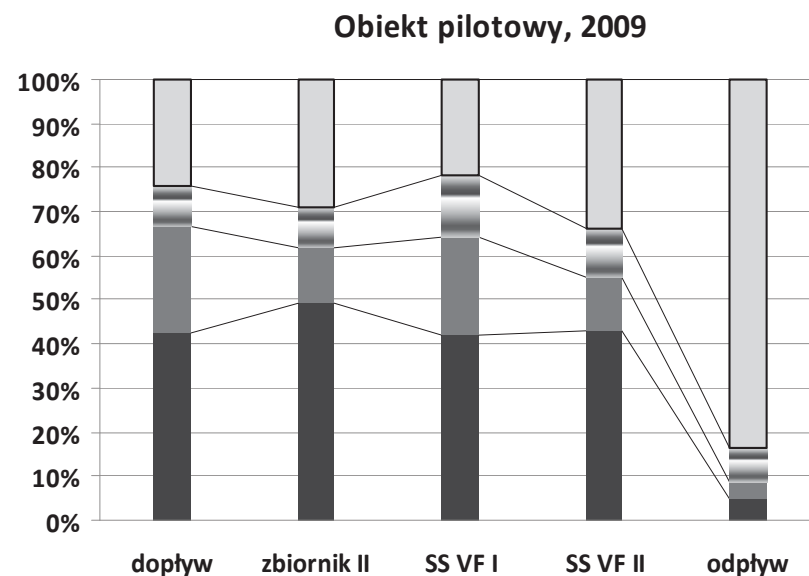
Stężenie N_{org} wprowadzanego wraz ze ściekami do złoża SS VF wynosiło 29,45 mg/L i było zbliżone do stężenia N_{org} w ściekach doprowadzanych do Wiklina. Udział % AOZ w ściekach doprowadzanych do kolejnych złóż wynosił ok. 40% i uległ istotnemu obniżeniu dopiero po złożu SS HF w 2009 roku (rysunek 3). Podobnie jak w przypadku złóż SS VF pracujących w WSH w Wiklinie i Darżlubiu, w pilotowym WSH do podczyszczania filtratu, złoża pionowe powodowały wzrost bądź utrzymywanie stężeń frakcji koloidalnych. Istotne obniżenie poszczególnych frakcji N_{org} i zmiany składu procentowego nastąpiły dopiero po złożu SS HF w pilotowym WSH. W odpływie z obiektu pilotowego w 2009 dominująca była frakcja AOR i stanowiła 86% natomiast frakcja AOZ stanowiła zaledwie 4,6%. Całkowicie odmiennie przedstawiał się skład filtratu doprowadzanego do obiektu w drugim roku eksploatacji. Przede wszystkim stężenie frakcji AOZ stanowiło poniżej 20% N_{org} doprowadzanego a udział frakcji AOK wzrósł do prawie 61% (w tym frakcja AOK_d wynosiła 28,7%). W konsekwencji wzrostu udziału frakcji AOK i AOR zbiorniki retencyjne nie zapewniły znacznego obniżenia stężeń tych frakcji co spowodowało, że złożo SS VF I było zasilane ściekami, w których stężenie N_{org} średnio wynosiło ok. 64 mg/dm³ i było znacznie wyższe w porównaniu do stężenia w roku 2009. W roku 2010 dominującą frakcją w całym pilotowym WSH była frakcja AOK, której stężenie podobnie jak w poprzednich obiektach wzrastało po SS VF I i ulegało odpowiednio przekształceniu z AOK_d w AOK_m a następnie w złożu SS HF w AOR (rysunek 3) [9].

Podobnie jak w 2009 również w 2010 roku najbardziej efektywne usuwanie frakcji N_{org} następowało w złożu SS HF. Jednakże w tym roku stężenie N_{org} w odpływie było znacznie wyższe w porównaniu do stężenia w poprzednim roku i wynosiło: 29 mg/dm³ w tym 21,4% w AOZ i 34,2% w AOR.

a)



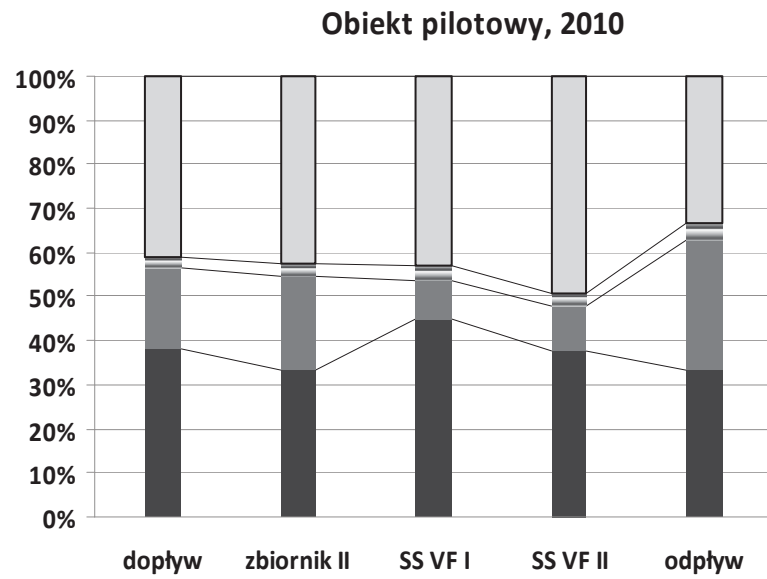
b)



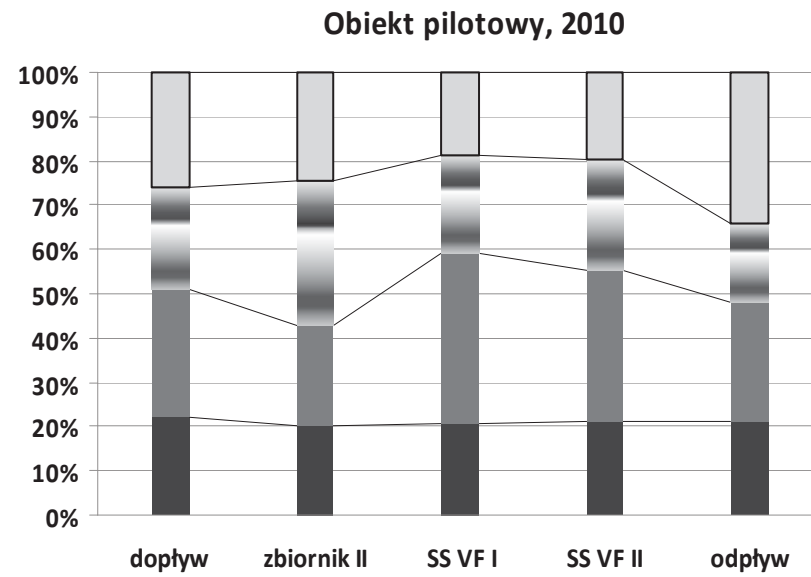
Rys. 3. Zmiany udziału procentowego poszczególnych frakcji: a) ChZT i b) azotu organicznego w filtracie po kolejnych stopniach oczyszczania pilotowym WSH

Fig. 3. Fluctuation of percentage shear of each fraction a) COD and b) organic nitrogen in filtrate after subsequent stage of treatment in pilot HCW

a)



b)



Rys. 3. cd.
Fig. 3. cont.

Specjację azotu organicznego w ściekach i filtracji w odpływie z WSH przedstawiono w tabeli 3. Skład analizowanych frakcji azotu organicznego w ściekach odprowadzanych z obu oczyszczalni były bardzo zbliżony (tabela 3).

Tabela 3. Specjacja azotu organicznego w ściekach i filtracji oczyszczonych w analizowanych WSH

Table 3 Speciation of organic matter in wastewater and reject water treated in analysed HCWs

Obiekt		AOZ	AOK	AOR
		% N _{org}		
Wiklino		17,5	37,5	45,0
Darżlubie		20,5	25,6	53,8
Obiekt pilotowy	2009	4,6	12,0	83,4
	2010	21,4	44,4	34,1

W oczyszczonym filtracji stężenie azotu ogólnego w obu okresach pomiarowych różniło się w sposób istotny i wynosiło odpowiednio w 2009 i 2010 roku: 79,5 i 161,4 mg/dm³. Skład analizowanych frakcji azotu organicznego w filtracji odprowadzanym z pilotowego WSH w obu okresach pomiarowych zestawiono w tabeli 2 i przedstawiono na rysunku 3. Mimo znacznej różnicy stężeń poszczególnych form azotu udział procentowy poszczególnych form w odprowadzanym filtracji był zbliżony (rys. 3). Istotne różnice dotyczyły jednak poszczególnych frakcji azotu organicznego co przedstawiono na rysunku 3.

W 2009 roku w odpływie z pilotowego WSH AOR pomimo podobnych stężeń w obu okresach pomiarowych stanowił 83,4% N_{org} w 2009 roku, natomiast w 2010 zaledwie 34,1%. Może to wskazywać na zakłócenia w procesie usuwania zarówno związków azotu jak i materii organicznej.

W ściekach oczyszczonych rozpuszczony azot organiczny pochodzi przede wszystkim z procesów metabolizmu mikroorganizmów i uznawany jest za substancje trudno rozkładalną [7, 17, 19, 24]. W skład frakcji azotu w oczyszczonych ściekach wchodzi zarówno związki nieorganiczne jak też organiczne. Do nieorganicznych należy zaliczyć pro-

dukty lub produkty pośrednie przemiany azotu tj. N-NH_4^+ i N-NO_{2+3}^- . Natomiast skład azotu organicznego w oczyszczonych ściekach stanowią zarówno związki organiczne zawarte w wodzie dostarczanej ludności do spożycia, które są odporne na rozkład biologiczny jak i AOR pochodzący z działalności mikrobiologicznej mikroorganizmów odpowiedzialnych za procesy oczyszczania [6, 23, 24]. Stosunkowo niedawno zwrócono uwagę, że oczyszczanie ścieków prowadzi do powstania związków organicznych o właściwościach zbliżonych do właściwości kwasów humusowych [22, 25].

Otrzymane wartości udziału poszczególnych frakcji azotu organicznego w oczyszczonych ściekach w WSH były bardzo podobne do wartości raportowanych przez Pagilla i in. (2008) dla ścieków oczyszczanych metodami wysokosprawnymi i wynoszących dla AOR od 19,4 do 62,1% N_{org} , dla AOK od 11,7 do 62,4% N_{org} oraz dla AOZ od 17,0 do 26,8%. Powyższe wyniki oznaczają, że metoda hydrofitowa zapewnia równie skuteczne oczyszczanie ścieków oraz przekształcanie frakcji azotu organicznego jak metody wysokoefektywne z zastosowaniem osadu czynnego.

3.3. Znaczenie poszczególnych złóż w przemianach frakcji koloidalnej, zawiesinowej i usuwaniu frakcji rozpuszczonej

Złóża trzcinowe z SS HF z powodu warunków tlenowych można porównać do komór anoksydacyjnych w konwencjonalnych układach do oczyszczania ścieków, jednak z o wiele dłuższym czasem zatrzymania liczonym w dobach. W takich warunkach jak, wykazano w tych badaniach, sprzyjają efektywnemu usuwaniu i przekształcaniu frakcji AOR i AOZ oraz odpowiednich frakcji RChZT i ZChZT (rysunki 1–3). W złożach SS HF I w WSH w Wiklinie i Darżlubiu następowało bardzo efektywne usuwanie frakcji zawiesinowych w procesach sorpcji, sedymentacji i filtracji. Skuteczność usuwania zawiesiny organicznej w tym stopniu oczyszczania wynosiła odpowiednio: 72% dla Wiklina i 50% dla Darżlubia (rysunek 1 i 2). Otrzymane wyniki są zgodne z doniesieniami na temat pracy złóż z poziomym przepływem ścieków [10, 16, 18, 31, 33].

Natomiast złoża SS VF charakteryzują się znacznie lepszymi warunkami tlenowymi, a z racji zastosowanego przepływu ścieki przebywają w tym złożu znacznie krócej (najczęściej kilkanaście minut) [3, 15, 18]. Jednak, jak wykazano w powyższych badaniach, rola tych złóż pole-

ga na natlenieniu ścieków co w konsekwencji wspomaga proces hydrolizy frakcji zawieszonyj do koloidalnej i następnie do frakcji rozpuszczonej. W konsekwencji w prowadzonych badaniach zaobserwowano wzrost stężenia frakcji rozpuszczonych i koloidalnych zarówno materii organicznej jak i azotu organicznego w ściekach i odciekach odprowadzanych z tych złóż. Podobne przemiany frakcji materii organicznej i azotu organicznego w komorach osadu czynnego opisywane były dla oczyszczalni konwencjonalnych [7, 20, 29]. W badaniach przemian AOR i AOK prowadzonych w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków w Polsce wykazano, że stężenie AOR w fazie tlenowej oczyszczania wzrasta. Natomiast w fazie beztlenowej i anoksydacyjnej zachodziło obniżenie stężenia AOK. Badania laboratoryjne prowadzone przez tych autorów potwierdziły, iż źródłem AOR w ściekach oczyszczonych jest hydroliza AOK przebiegająca w fazie anoksydacyjnej [5, 20].

Ponieważ procesy przemian w oczyszczalniach hydrofitowych przebiegają znacznie wolniej w porównaniu do procesów w konwencjonalnych oczyszczalniach dla efektywnego usuwania frakcji trudno rozkładalnych istotne było zastosowanie kolejnego złoża SS HF II i SS HF III w ciągu technologicznym WSH. Jak podaje wielu autorów w to właśnie w warunkach anoksydacyjnych wiele nawet trudno rozkładalnych związków podlega przemianom i efektywnemu usuwaniu [8, 14, 30].

4. Wnioski

Na podstawie prowadzonych badań i analizy otrzymanych wyników sformułowano następujące wnioski:

- analizowane wielostopniowe systemy hydrofitowe zapewniały bardzo skuteczne usuwanie materii organicznej ChZT oraz związków azotu. Stężenia azotu ogólnego w oczyszczonych ściekach spełniały wymagania obecnie obowiązującego Rozporządzenia z dnia 24 lipca 2006 (Dz. U. 137 poz. 984) z późniejszymi poprawkami i wynosiły poniżej 30 mgN/dm³. Natomiast stężenia azotu ogólnego (przede wszystkim azotu amonowego) w oczyszczonym filtracie były zbliżone do stężeń tych zanieczyszczeń w surowych ściekach doprowadzanych do oczyszczalni w Gdańsku.
- w analizowanych WSH złoża SS HF odpowiedzialne były za usuwanie frakcji zawieszonyj i rozpuszczonyj materii organicznej i azotu

organicznego, natomiast w złożach SS VF zachodziło przekształcenie frakcji zawieszonych do koloidalnych i dalej do rozpuszczonych. W konsekwencji w ściekach oczyszczonych zarówno ChZT jak i N_{org} występował przede wszystkim we frakcji rozpuszczonej (od 34 do 84% dla N_{org}) i koloidalnej (od 12 do 34% dla N_{org}).

Literatura

1. *APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 18th ed. American Public Health Association, Washington D.C. 1992.
2. *APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. American Public Health Association, Washington D.C. 2005.
3. **Brix H., Arias C.A.:** *The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater. New Danish guidelines*. *Ecol. Eng.*, 25, 491–500 (2005).
4. **Czerwionka K., Mąkinia J.:** *Charakterystyka i pochodzenie rozpuszczonego i koloidalnego azotu organicznego w odpływach z komunalnych oczyszczalni ścieków*. W: *Nowe metody redukcji emisji zanieczyszczeń i wykorzystania produktów ubocznych oczyszczalni ścieków*. T. 4. (Red. H. Obarska-Pempkowiak, L. Pawłowski). Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Komitet Inżynierii Środowiska PAN: Lublin, 61, 29–39 (2009).
5. **Dignac M.F., Ginestet P., Rybacki D., Bruchet A., Urbain V., Scribe P.:** *Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter*. *Water Res.*, 34(17), 4185–4194 (2000).
6. **Drewnowski J., Mąkinia J.:** *The effect of slowly biodegradable organic compounds in a full scale biological nutrient removal activated sludge systems*. In: *The IWA Specialist Conference Water and Wastewater Treatment Plants in Towns and Communities of the XXI Century: Technologies, Design and Operation* Moscow: conference papers. Russia 2–4 June 2010.
7. *Environmental Anaerobic Technology, Applications and New Developments*, 2010.
8. **Gajewska M.:** *Wpływ składu chemicznego ścieków i odcieków na specjację, konwersję i usuwanie azotu w oczyszczalniach hydrofitowych*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Seria Monografie nr 136, 2013.
9. **Garcia J., Aguirre P., Barragan J., Mujeriego R., Matamoros V., Bayona J.M.:** *Effect of key design parameters on the efficiency of horizontal subsurface flow constructed wetlands*. *Ecol. Eng.*, 25, 405–418 (2005).
10. **Gujer W.:** *Nitrification and me – A subjective review*. *Water Res.*, 44, 1–19 (2010).

11. **Henze M.:** *Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater.* Water Sci. Technol., 23, 667–679 (1991).
12. **Jetten M.S.M., Horn S.J., van Loosdrecht M.C.M.:** *Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system.* Water Sci. Technol., 35(9), 171–180 (1997).
13. **Kowalik P., Slater F.M., Randerson P.:** *Constructed wetlands for landfill leachate treatment.* In: Thofelt L., Englund A. (Eds.): *Ecotechnics for a sustainable society. Proceeding from Ecotechnics 95 – International Symposium on Ecological Engineering*, 16, 89–200 (1996).
14. **Kayser K., Kunst S.:** *Processes in vertical-flow reed beds-nitrification, oxygen transfer and soil clogging.* In: 9th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Avignon (France), 385–393 (2004).
15. **Langergraber G., Pressl A., Leroch K., Rohrhofer R., Haberl R.:** *Long-term behavior of a two stage CW system regarding nitrogen removal.* In: Masi F., Nivala J. (Eds.): *Proceedings of the 12th IWA Specialized Group Conference on „Wetland Systems for Water Pollution Control”, 3-8 October 2010.* San Servolo, Venice, Italy, 577–583 (2010).
16. **Levine A., Tchobanoglous G., Asano T.:** *Size distribution of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability.* Water Res., 25(8), 911–922 (1991).
17. **Kadlec R.H., Wallace S.:** *Treatment wetlands.* Second edition. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton: London, New York, 1016 (2009).
18. **Magbanua B.S., Bowers A.R.:** *Characterization of soluble microbial products (SMP) derived from glucose and phenol in dual substrates activated sludge bioreactors.* Biotechnol. Bioeng., 93(5), 862–870 (2006).
19. **Mąkinia J., Stensel H.D., Czerwionka K., Drewnowski J., Zaperó D.:** *Nitrogen transformations and mass balances in anaerobic/anoxic/aerobic batch experiments with full-scale biomasses from BNR activated sludge systems.* Water Sci. Technol., 60(9), 2463–2470 (2009).
20. **Mąkinia J.:** *Mathematical Modelling and Computer Simulation of Activated Sludge Systems.* London, IWA Publishing, 2010.
21. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Pempkowiak J.:** *Wpływ obecności kwasów humusowych w oczyszczonych ściekach na jakość wód powierzchniowych.* W: *Zarządzanie gospodarką odpadami: technologie ograniczające udział substancji organicznych w składowanych odpadach.* Poznań: PZiTS Odział Wielkopolski (Inżynieria na Rzecz Ochrony Środowiska, Jan F. Lemański, Sergiusz Zabawa, nr PZITS 859/2008): 213–222 (2008).

22. **Pagilla K.R., Czerwionka K., Urguj-Demirtas M., Mąkinia J.:** *Nitrogen Speciation In Wastewater Treatment Plant Influent and Effluent – the US and Polish Case Studies*, Water Sci. Technol. 57(10), 1511–1517 (2008).
23. **Pehlivanoglu-Mantas E., Sedlak D.:** *Wastewater-derived dissolved organic nitrogen: analytical methods, characterization, and effects – a review*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 36(3), 261–285 (2006).
24. **Pempkowiak J., Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E.:** *Influence of humic substances in treated sewage on the quality of surface water*. Polish J. Environ. Stud., 3, 27–33 (2009).
25. **Puigagut J., Salvado H., Garcia J.:** *Effect of soluble and particulate organic compounds on microfauna community in subsurface flow constructed wetlands*. Ecol. Eng., 29, 280–286 (2007).
26. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006, 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. nr 137, poz. 984) wraz z poprawką z 2009 roku.
27. **Sadecka Z.:** *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Wydawnictwo „Seidel-Przywecki”, 2010.
28. **Sattayatewa C., Pagilla K., Pitt P., Selock K., Bruton T.:** *Organic nitrogen transformations in a 4-stage Bardenpho nitrogen removal plant and bioavailability/biodegradability of effluent DON*. Water Res., 43(18), 4507–4516 (2009).
29. **Stensel H.D.** (Ed.): *Dissolved organic nitrogen (DON) in biological nutrient removal wastewater treatment processes*. Water Environment Research Foundation, November 2008. www.werf.org/nutrients/LOTDissolvedOrganicNitrogen (accessed 20 January 2009).
30. **Tchobanoglous G.:** *Constructed wetlands and aquatic plant systems: research, design, operational, and monitoring issues*. In: Moshiri G.A. (Ed.): *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1993.
31. **Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., Leeuwen H.P. van, Łobiński R.:** *Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000)*, Pure Appl. Chem., 72(8), 1453–1470 (2000).
32. **Vymazal J.:** *Removal of nutrients in various types of constructed wetlands*. Sci. Total Environ., 380(1-3), 48–65 (2007).

Importance of Vertical and Horizontal Hydrophytes Beds for Organic and Nitrogen Transformation and Removal During Treatment of Wastewater and Reject Water

Abstract

In constructed wetlands unit processes of pollutants removal such as sedimentation, filtration or processes involving micro-organisms of different trophic requirements occurs simultaneously. For these reasons, both the form and the degree of dispersion of pollutants may have a significant effect on the rate of removal.

In the paper results of studies conducted in three multistage constructed wetland systems (MCWs) for the treatment of both domestic sewage and the filtrate generated during mechanical dewatering of digested sludge are presented. In addition to standard analyses of nitrogen fraction the determination to distinguish the forms of dissolved, colloidal and suspension of organic matter (COD) and organic nitrogen was made. Analyzed WSH provide a very stable and efficient removal of pollutants. Total nitrogen removal efficiency varied from 84.6 to 91.2% for domestic wastewater and from 73.8 to 91.4% for the filtrate. At the same time in all systems the ammonia nitrogen removal efficiency was higher than that of total nitrogen removal efficiency. The study confirmed the dependence of removal efficiency and transformation of various forms of pollution on their degree of dispersion.

Słowa kluczowe:

usuwanie azotu, frakcje koloidalna, rozpuszczona, złoża hydrofitowe, ścieki, filtrat z odwadniania przefermentowanych osadów ściekowych.

Keywords:

nitrogen removal, dissolved and colloidal fraction, hydrophyte beds, wastewater, reject water from mechanical dewatering of digested sewage sludge



Biomasa jako paliwo w energetyce

Alicja Uliasz-Bocheńczyk^{}, Eugeniusz Mokrzycki^{**}*

^{}AGH Akademia Górniczo-Hutnicza*

*^{**}Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*

1. Wstęp

Polityka energetyczna Polski zgodnie z wymaganiami unijnymi zakłada wzrost energii pozyskiwanej ze źródeł odnawialnych, tak, aby w finalnym zużyciu energii brutto osiągnąć w 2020 r. poziom 15% [16].

Obowiązująca obecnie Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE, zaleca wyznaczenie obowiązkowych celów krajowych, zgodnie z którymi we Wspólnocie w 2020 r. ze źródeł odnawialnych pochodzić będzie 20% energii i 10% w sektorze transportu.

W bilansie wytwarzania energii odnawialnej dominującą rolę stanowi energia z biomasy, której zużycie w energetyce zawodowej rośnie [16].

Dyrektywa ta [5] definiuje biomasę w następujący sposób: „biomasa” oznacza ulegającą biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych i miejskich”.

Biomasa w aspekcie stosowania jej jako paliwa została zdefiniowana w Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji [17] jako „produkty składające się z substancji roślinnych pochodzących z rolnictwa lub leśnic-

twą spalane w celu odzyskania zawartej w nich energii oraz następujące odpady:

- a) roślinne z rolnictwa i leśnictwa,
- b) roślinne z przemysłu przetwórstwa spożywczego, jeżeli odzyskuje się wytwarzaną energię cieplną,
- c) włókniste roślinne z procesu produkcji pierwotnej masy celulozowej i z procesu produkcji papieru z masy, jeżeli odpady te są spalane w miejscu, w którym powstają, a wytwarzana energia cieplna jest odzyskiwana,
- d) korka, drewna, z wyjątkiem odpadów drewna, które mogą zawierać związki fluorowcoorganiczne lub metale ciężkie, jako wynik obróbki środkami do konserwacji drewna lub powlekania, w skład których wchodzi w szczególności odpady drewna pochodzące z budownictwa i odpady z rozbiórki”.

Biomasa stosowana jako paliwo, to przede wszystkim biomasa leśna, ale znaczenia nabierają także paliwa z biomasy rolniczej [7].

Spalanie biomasy w energetyce powoduje powstawanie ubocznych produktów spalania, głównie w postaci popiołów lotnych.

Zakładany wzrost energii z biomasy, spowoduje zwiększenie ilości odpadów, które w chwili obecnej mają ograniczone wykorzystanie gospodarcze i mogą w przyszłości stanowić problem.

W artykule przedstawiono ilości biomasy odpadów powstające w energetyce zawodowej ze spalania biomasy oraz najważniejsze kierunki ich wykorzystania.

2. Spalanie biomasy w energetyce zawodowej

Rozwój stosowania biomasy jako paliwa w energetyce zawodowej na szeroką skalę w Polsce rozpoczął się w roku 2005 [22].

Do 2011 roku najwięcej biomasy było wykorzystywane przez PGE, następnie EDF i Grupa Tauron, a dalej Energa i Enea. Po 2012 roku zwiększył się udział spalania biomasy w GDF SUEZ, która uruchomiła dedykowaną instalację na biomasę w Elektrowni Połaniec o mocy 205 MW oraz w ZE PAK dzięki powstałej instalacji w Elektrowni Konin [22].

Do współspalania biomasy w energetyce zawodowej mogą być stosowane kotły pyłowe lub fluidalne. W istniejących instalacjach energetycznych można stosować biomasę we współspalaniu bezpośrednim, pośrednim oraz równoległym [26].

Współspalanie bezpośrednie obejmuje [26]:

- mieszanie biomasy z węglem przed układem dozowania węgla do kotła (w młynach) i podawanie do komory paleniskowej kotła przez układ nawęglania i palniki pyłowe,
- niezależne przygotowanie biomasy poprzez jej rozdrobnienie i spalanie na ruszcie lub dozowanie do palników, ewentualnie nad palnikami węglowymi, niezależnym strumieniem.

Współspalanie równoległe – do spalania biomasy wykorzystywany jest odrębny kocioł, a wytworzona para wodna jest mieszana z parą wodną wytworzoną na kotle węglowym [26].

Współspalanie pośrednie z przedpaleniskiem, w którym do komory kotła dostarczane jest ciepło spalin ze spalania biomasy [26].

Współspalanie pośrednie z przedpaleniskiem, ze wstępnym zgazowaniem biomasy, w tym przypadku, do komory paleniskowej wprowadzany jest wilgotny gaz palny [26].

Warunkiem efektywnego energetycznie i ekologicznie spalania biomasy w procesie współspalania w energetyce jest zachowanie optymalnej ilości biomasy [13].

Zużycie biomasy rośnie zarówno w elektrowniach i elektrociepłowniach stosujących węgiel kamienny jak i brunatny (tabela 1). W 2012 roku w zakładach energetyki zawodowej, stosujących jako paliwo podstawowe węgiel kamienny, pozyskanie energii z biomasy (70 035 710 GJ) było dużo większe niż w tych stosujących węgiel brunatny (11 225 878 GJ) [6].

W sprawozdawczości dotyczącej energetyki zawodowej [6] pojawiła się pozycja – elektrownie i elektrociepłownie na biomasę. W zakładach tych w 2012 roku zużycie biomasy wyniosło – 10 748 339 GJ, a w 2013 – 26 275 970 GJ [6].

Spalanie biomasy w energetyce zawodowej, tak jak innych paliw powoduje emisję zanieczyszczeń. Jest ona jednak o wiele niższa niż emisja z zakładów spalających węgiel kamienny i brunatny (tabela 2 i 3). Na szczególną uwagę zasługuje bardzo niska emisja CO₂ (tabela 2).

Tabela 1. Zużycie biomasy w energetyce zawodowej, GJ [6]**Table 1.** Consumption of biomass in power industry, GJ [6]

Rok	Zużycie biomasy	
	Elektrownie i elektrociepłownie na węglu brunatnym	Elektrownie i elektrociepłownie na węglu kamiennym
2005	660 962	9 317 763
2006	1 291 607	10 854 503
2007	2 808 993	14 667 776
2008	5 017 256	25 478 944
2009	6 877 550	38 541 134
2010	10 034 506	44 573 962
2011	9 253 347	55 452 264
2012	11 225 878	70 035 710
2013	3 751 612	42 917 011

Również emisja zanieczyszczeń w postaci metali ciężkich takich jak: kadm, rtęć i ołów jest niższa od emisji ze spalania węgla brunatnego i kamiennego (tabela 3).

Jednak spalanie biomasy w energetyce spowodowało zwiększenie emisji krajowej PCDD/F w latach 2011 i 2013 [12]. Również emisja sumy związków organicznych ze spalania biomasy może być wyższe niż w przypadku węgla kamiennego [25].

Tabela 2. Emisja zanieczyszczeń w 2012 i 2013 roku z elektrowni i elektrociepłowni [6]

Table 2. Emissions in 2012 and 2013 from power plants and heat and power plants [6]

Rodzaj zakładu/paliwa	Emisja popiołu lotnego [Mg]		Emisja SO ₂ [Mg]		Emisja NO _x [Mg]		Emisja CO ₂ [Gg]	
	2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013
Elektrownie i elektrociepłownie na biomasę	70	100	73	675	886	2 349	7 918	122 977
Elektrownie i elektrociepłownie na węglu kamiennym	11 972	10 723	198 179	194 208	144 421	131 491	85 233 365	83 676 831
Elektrownie i elektrociepłownie na węglu brunatnym	4 867	4 334	133 057	105 502	69 010	67 872	59 245 407	60 513 645

Tabela 3. Emisja metali ciężkich w 2012 i 2013 roku z elektrowni i elektrociepłowni, Mg [6]

Table 3. Emissions heavy metals in 2012 and 2013 from power plants and heat and power plants, Mg [6]

Rodzaj zakładu/paliwa	Emisja kadmu		Emisja ołowiu		Emisja rtęci	
	2012	2013	2012	2013	2012	2013
Elektrownie i elektrociepłownie na biomasę	0	0	5	50	6	6
Elektrownie i elektrociepłownie na węglu kamiennym	112	106	4184	4598	1362	1350
Elektrownie i elektrociepłownie na węglu brunatnym	0	0	30	48	1315	1181

3. Popioły ze spalania biomasy

Odpady powstające w wyniku współspalania i spalania biomasy zaliczane są według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2001 nr 112 poz. 1206) [18] do grupy 10 – odpady z procesów termicznych; podgrupy – 10 01 – odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznych spalania paliw (z wyłączeniem grupy 19). Do odpadów tych zaliczane są:

- popioły lotne z torfu i drewna niepoddanego obróbce (10 01 03),
- popioły paleniskowe, żużle i pyły z kotłów ze współspalania zawierające substancje niebezpieczne (10 01 14),
- popioły paleniskowe, żużle i pyły z kotłów ze współspalania inne niż wymienione w 10 01 14 (10 01 15),
- popioły lotne ze współspalania zawierające substancje niebezpieczne (10 01 16),
- popioły lotne ze współspalania inne niż wymienione w 10 01 16 (10 01 17).

Obecnie w energetyce zawodowej powstają tylko dwa rodzaje odpadów ze współspalania: popioły lotne z torfu i drewna niepoddanego obróbce (10 01 03), popioły paleniskowe oraz popioły lotne ze współspalania inne niż wymienione w 10 01 16 (10 01 17) (tabela 4).

Tabela 4. Ilość popiołów ze spalania biomasy, Gg [6]**Table 4.** Amount of ashes from biomass combustion, Gg [6]

Rok	Popioły lotne z torfu i drewna niepoddanego obróbce (10 01 03)		Popioły lotne ze współspalania inne niż wymienione w 10 01 16 (10 01 17)			
	ilość wytworzona	wykorzystanie gospodarcze	ilość wytworzona	materiały budowlane	cement	inne
2008	-	-	717,8	449,0	228,0	40,7
2009	2,8	2,7	584,0	406,9	165,8	
2010	3,0	0,3	557,2	423,7	132,0	1,0
2011	7,9	7,1	711,9	525,3	186,4	0,2
2012	5,6	5,9	652,1	428,8	223,1	0,1

Skład popiołów lotnych jest uzależniony od rodzaju spalanej biomasy, paliwa podstawowego jak i rodzaju kotłów i nie różni się znacząco od popiołów lotnych ze spalania węgla [8].

Zidentyfikowano 229 minerałów i faz występujących w popiołach ze spalania biomasy. Minerale zidentyfikowane w popiołach lotnych ze spalania biomasy to przede wszystkim: krzemiany, tlenki i wodorotlenki, siarczany, fosforany, węglany, chlorki, azotany. Wśród faz występują: przede wszystkim krzemionka, kalcyt, anhydryt, peryklaz, hematyt [22].

W popiołach lotnych ze współspalania biomasy stwierdzono przede wszystkim sferyczne szkliste cząstki o zróżnicowanych wymiarach. Podstawowymi składnikami chemicznymi popiołów z biomasy są SiO_2 , CaO i K_2O . Popioły ze współspalania zawierają mniej fazy szklistej składającej się głównie z SiO_2 i Al_2O_3 (więcej składników krystalicznych) w porównaniu z popiołami ze spalania węgla [27].

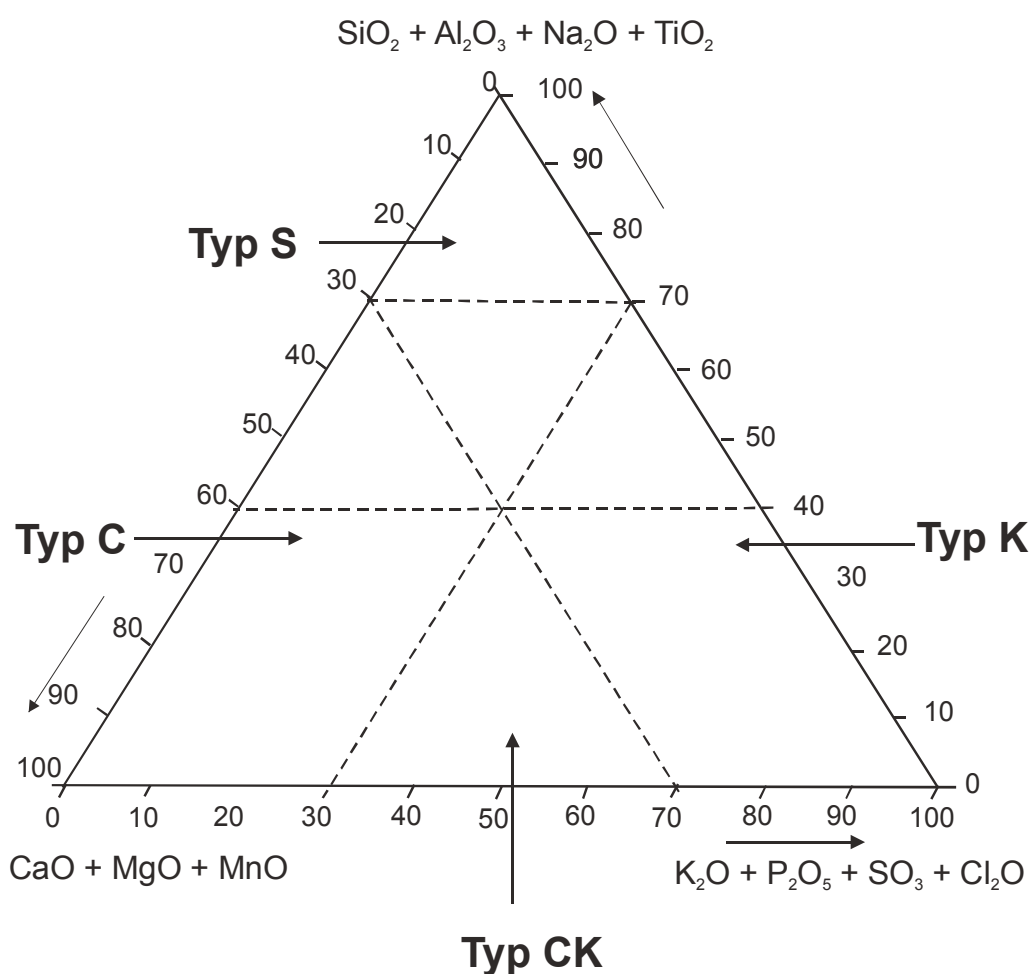
Przykładowo badania składu popiołu lotnego po spalaniu biomasy [4] wykazały, że waha się on w bardzo szerokich granicach, a główne składniki to: węgiel drzewny (char), SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz CaO , MgO , alkalia, związki siarki i chloru.

Z kolei badania składu pierwiastkowego cząstek popiołów lotnych ze spalania drewna wykazały, że jest to węgiel drzewny, z nieznaczną domieszką związków mineralnych takich jak: sód, magnez, aluminium, krzem, fosfor, siarka, chlor, potas i wapń [4].

Większość minerałów i faz zidentyfikowane w popiołach ze spalania węgla stwierdzono również w popiołach ze spalania biomasy. Po-

pioły lotne ze spalania biomasy mają jednak w swoim składzie specyficzne związki nie stwierdzone w popiołach lotnych ze spalania węgla takie jak np.: krzemiany Ca-K-Mn, chlorki K-Na-Ca i K-Ca-Mg-Na węglany. Wynika to przede wszystkim z większej zawartości: Ca, Cl, K, Mg, Na i P w popiołach ze spalania biomasy. Z kolei minerały zawierające: Al, Fe, Si i Ti typowe dla popiołów węglowych, nie były identyfikowane w popiołach ze spalania biomasy [22].

Związki pomiędzy tlenkami: Si + Al + Fe + Na + Ti; Mg + Ca + Mn i K + P + S + Cl były podstawą do podziału popiołów lotnych z biomasy na cztery typy: S, C, K i CK (rys. 1) [23].



Rys. 1. Chemiczny podział popiołów z biomasy [23]

Fig. 1. Chemical classification system of the biomass ashes [23]

4. Gospodarcze wykorzystanie popiołów ze spalania biomasy

Badania dotyczące stosowania popiołów ze spalania biomasy są prowadzone od wielu lat [22]. Kierunki wykorzystania popiołów ze spalania biomasy są najczęściej takie same jak te dla popiołów ze spalania węgla zarówno w kotłach konwencjonalnych jak i fluidalnych. Wśród najważniejszych kierunków należy wymienić zastosowanie: w produkcji materiałów budowlanych [3, 8, 20, 24, 26], rolnictwie i budownictwie drogowym do wykonywania podbudowy dróg [1, 9, 10]. Interesującymi możliwościami jest wykorzystanie popiołów jako do oczyszczania ścieków [14], jako absorbentów [22], do wiązania CO₂ [21, 22] czy do otrzymywania zeolitów [8].

Materiały budowlane

Przemysł produkcji materiałów budowlanych jest jednym z największych odbiorców popiołów z energetyki. Są one stosowane przede wszystkim do produkcji cementu i betonu.

Norma PN-EN 450-1:2012 „Popiół lotny do betonu Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności” definiuje rodzaje materiałów współspalanych z węglem, ograniczając ich ilość do 40% i 50% w przypadku, gdy materiałem współspalonym są przede wszystkim odpady drzewne. Ustala ona również maksymalną zawartość popiołu lotnego pochodzącego z materiałów współspalanych na 30% [8].

Przeprowadzone badania wykazały [27], że popioły lotne ze współspalania biomasy spełniają wymagania normy PN-EN 450-1.

Popioły lotne ze współspalania węgla kamiennego i biomasy opóźniają i zmniejszają uwodnienie cementu w porównaniu z krzemionkowymi popiołami lotnymi [16].

Popioły ze współspalania biomasy drzewnej mogą być stosowane jako aktywny dodatek do betonu narażonego na działanie mrozu i środków odładzających, jednak pod warunkiem zastosowania odpowiedniej ilości domieszki napowietrzającej i zapewnieniu co najmniej 90 dniowy czas dojrzewania przed poddaniem ich działaniu niskich temperatur [11].

Zastosowanie popiołów ze spalania biomasy w rolnictwie

Zastosowanie popiołów ze spalania biomasy do nawożenia może przyczynić się do alkalizacji gleb, szczególnie tych podatnych na zakwa-

szanie. Występujące w popiołach wysokie zawartości manganu, cynku i miedzi, może być czynnikiem limitującym wykorzystanie ich jako źródła tych pierwiastków dla gleb [2].

Wykonane w Polsce badania [14] dotyczące możliwości wykorzystania popiołów z biomasy do nawożenia kukurydzy zwyczajnej uprawianej na cele energetyczne, wykazały, że najskuteczniejsza jest dawka popiołów wynosząca 60,0 Mg/ha. Stosując takie ilości popiołu można uzyskać najwyższy plon oraz najkorzystniejszą zawartość fosforu i magnezu w ziarnie kukurydzy. W badaniach nie stwierdzono zwiększenia się zawartości metali ciężkich po zastosowaniu popiołów ze spalania biomasy [14].

Adsorbenty

Popioły lotne ze spalania biomasy mają znaczną zdolność adsorpcji. Badania wykazały, że niektóre z tych odpadów (ryż łuskę, wytłoczyny z trzciny cukrowej, drewno, mączka mięsno-kostna) mogą być wykorzystane do usuwania z gazów lub ścieków, między innymi: Cd, B, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Ni, Pb i Zn oraz związków takich jak np.: NH₃, NO_x, PO₄, SO_x, fenole, toluen, polichlorowane węglowodory aromatyczne [22].

Stabilizacja osadów ściekowych

Zaproponowano również wykorzystanie popiołów ze spalania biomasy jako alkaliczne popioły do produktu do stabilizacji chemicznej komunalnych osadów ściekowych. Popioły w tym przypadku byłyby wykorzystane jako substancja higienizująca osad ściekowy [15].

5. Podsumowanie

Stosowanie biomasy w energetyce zawodowej rośnie. Jest to związane przede wszystkim z przymusem sprostania wymogom Unii Europejskiej w zakresie wykorzystania energii ze źródeł odnawialnych, jak również zgodności z Polityką Energetyczną Polski.

Stosowanie biomasy w energetyce charakteryzują jak każdy proces wady i zalety. Wśród zalet należy wymienić przede wszystkim [23] wykorzystanie energii odnawialnej oraz niską zawartość popiołu, węgla, siarki i azotu. Emisja zanieczyszczeń ze spalania biomasy takich jak SO₂, NO_x, popiołów oraz CO₂ jest niższa od tej ze spalania węgla [6], podwyższona może być jednak emisja dioksyn [12] oraz sumy związków organicznych [25].

Wykorzystanie energetycznych walorów biomasy jest również szansą na rozwiązanie problemów zatrudnienia społeczności wiejskiej [19].

Problematyka dotycząca stosowania biomasy jako paliwa jest zagadnieniem bardzo złożonym, którym zajmuje się wiele jednostek badawczych z całego świata. Z powodu złożoności tematu w artykule położono nacisk na sytuację stosowania biomasy w energetyce zawodowej.

*Artykuł opracowano w ramach badań statutowych
AGH nr 11.11.100.482.*

Literatura

1. **Cabrera M., Galvin A.P., Agrela F., Carvajal M.D., Ayuso J.:** *Characterisation and technical feasibility of using bottom ash for civil infrastructures.* Construction and Building Materials. 58, 234–244 (2014).
2. **Ciesielczuk T., Kusza G., Nemś A.:** *Nawożenie popiołami z termicznego przekształcania biomasy źródłem pierwiastków śladowych dla gleb.* Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. 49, 219–227 (2011).
3. **Cuenca J., Rodríguez J., Martín-Morales M., Sánchez-Roldán Z., Zamorano M.:** *Effects of olive residue biomass fly ash as filler in self-compacting concrete.* Construction and Building Materials. 40, 702–709 (2013).
4. **Czech T., Sobczyk A.T., Jaworek A., Krupa A.:** *Porównanie własności fizycznych popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego, brunatnego i biomasy.* Materiały Konferencyjne POL-EMIS. 73–82 (2012).
5. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
6. Emitor 2008, 2009, 2010, 2011, 2012. Emisja Zanieczyszczeń Środowiska w Elektrowniach i Elektrociepłowniach Zawodowych, Agencja Rynku Energii, Warszawa.
7. **Fijałkowska D., Styszko L.:** *Ciepło spalania biomasy wierzbowej.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 875–890 (2011).
8. **Giergiczyński Z.:** *Popiół lotny w składzie cementu i betonu.* Monografia. Politechniki Śląskiej nr 509. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
9. **Giron R.P., Ruiz B., Fuente E., Gil R.R., Suárez-Ruiz I.:** *Properties of fly ash from forest biomass combustion.* Fuel. 114, 71–77 (2013).

10. **Hinojosa M.J.R., Galvin A.P., Agrela F., Perianes M., Barbudo A.:** *Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflictive chemical parameters according to technical regulations.* Fuel. 128, 248–259 (2014).
11. **Kosior-Kazberuk M., Gawlicki M.:** *Trwałość betonów zawierających popioły lotne ze spalania biomasy drzewnej i węgla kamiennego.* Materiały Ceramiczne. 62, 156–160 (2010).
12. Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2011–2012 w układzie klasyfikacji SNAP. Raport syntetyczny. KOBIZE. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami. Wersja v2, 12 marca 2014.
13. **Lorenz U., Grudziński Z.:** *Współspalanie biomasy w energetyce – ceny koszty na przykładzie węgla kamiennego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 11, 1245–1256 (2009).
14. **Meller E., Bilenda E.:** *Wpływ nawożenia popiołami z biomasy na plon i pobranie składników przez kukurydzę zwyczajną.* Polityka Energetyczna. 16(3), 339–345 (2013).
15. **Poluszyńska J.:** *Możliwości zastosowania popiołów ze spalania biomasy w gospodarowaniu osadami ściekowymi.* Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 13, 49–59 (2013).
16. Projekt Polityki Energetycznej do 2050 r. <http://bip.mg.gov.pl/node/21394>.
17. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz. U. 2011, nr 95, poz. 558).
18. Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2001 nr 112 poz. 1206).
19. **Sobczyk W.:** *The utilization of the biomass' energy as the important factor of versatile development of agrosphere.* Folia Scientiarum Universitatis Technicae Resoviensis nr 229, Budownictwo i Inżynieria Środowiska. 40, 459–464 (2006).
20. **Tkaczewska E., Mroz R., Łoj G.:** *Coal–biomass fly ashes for cement production of CEM II/A–V 42.5R.* Construction and Building Materials. 28, 633–639 (2012).
21. **Uliasz-Bocheńczyk A., Cempa M.:** *A thermodynamic model of CO₂ sequestration in aqueous solutions of selected waste.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi. 26(4), 119–131 (2010).
22. **Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G.:** *An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification.* Fuel. 105, 40–76 (2013).
23. **Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G.:** *An overview of the chemical of biomass ash.* Fuel. 89, 913–933 (2010).

24. **Wang S., Miller A., Llamazos E., Fonseca F, Baxter L.:** *Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties*. Fuel. 87, 365–371 (2008).
25. **Wielgościński G.:** *Czy biomasa jest paliwem ekologicznym?* [W:] Materiały III Ogólnopolskiego Kongresu Inżynierii Środowiska 2009.
26. **Wiśniewski G., Michałowska-Knap K., Kunikowski G.:** *Ocena skutków ekonomicznych utrzymania wsparcia dla technologii współspalania węgla z biomasą*. Aktualizacja raportu. Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa 2013.
27. **Zapotoczna-Sytek G., Łaskawiec K., Gębarowski P., Małolepszy J., Szymczak J.:** *Popioły lotne nowej generacji do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego*. Wydawnictwo Instytut Śląski Sp. z o.o., Opole 2013.

Biomass as a Fuel in Power Industry

Abstract

Depletion of conventional fuels and the requirements of the European Union energy policy make the Polish power industry must use more and more renewable energy. The current Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC (Text with EEA relevance), recommend establishing mandatory national targets, according to which the in 2020. 20% of energy will come from renewable sources in the Community. This is primarily acquired energy from biomass. The professional power plants can be used in co-firing biomass direct, indirect and parallel. For co-firing of biomass can be used pulverized or fluidized boilers. However, as in the case of each fuel, biomass burning causes pollution and waste generation. Currently in the power industry there are produced only two types of co-incineration of waste: fly ash from peat and untreated wood (10 01 03), bottom ash and fly ash from co-incineration other than those mentioned in 10 01 16 (10 01 17). Wastes from the combustion of biomass, particularly in the form of fly ash can be used in many industries. Using fly ash from biomass in the industry, as in the case of all energetic wastes, may pose a problem related to their variable properties, depending mainly on the type of biomass, as well as in the case of the primary fuel and the type of co-firing boiler. Fly ash from the combustion of biomass is mainly spherical glassy particles of different dimensions, and their basic chemical components are SiO_2 , CaO and K_2O . These ashes contain less vitreous phase consisting mainly of SiO_2 and Al_2O_3

The article presents the amount of biomass used in the power industry. Consumption of biomass growing in both the heat and power plants using coal and lignite in 2012, the power plants and biomass power plants, biomass consumption was – 10 748 339 GJ. Also shows the emissions from the combustion of biomass in the power industry, number and a brief description of the waste generated from the combustion of biomass. The main directions of using the wastes from the biomass combustion biomass are being presented – the building materials industry, agriculture, waste water treatment.

Słowa kluczowe:

biomasa, elektrownia, współspalanie, energia odnawialna

Keywords:

biomass, power plant, co-firing, renewable energy



Wpływ Efektywnych Mikroorganizmów na zmiany zawartości WWA w osadach ściekowych podczas stabilizacji beztlenowej

*Dariusz Boruszko, Wojciech Dąbrowski,
Janina Piekutin, Józefa Wiater
Politechnika Białostocka*

1. Wstęp

WWA występują we wszystkich elementach środowiska: w wodach powierzchniowych i podziemnych, glebie i roślinach. Źródłem WWA mogą być zarówno procesy naturalne (geochemiczne, spalania, np. pożary lasów lub wypalanie łąk, a także biosyntezy i rozkładu), jak i procesy antropogeniczne. Potwierdzono również występowanie tych związków w ściekach, osadach ściekowych i dennych, a także w odpadach przemysłowych [7]. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) gromadzone są w osadach ściekowych ze względu na silne powinowactwo do cząstek stałych. Zakres stężeń WWA w osadach ze ścieków komunalnych jest szeroki i wynosi od kilku mikrogramów do kilkuset miligramów w przeliczeniu na kilogram suchej masy. Zawartość tych związków zależy nie tylko od rodzaju ścieków, lecz także od rodzaju osadu, tzn. od stopnia zmineralizowania substratu organicznego [22].

W literaturze brakuje badań dotyczących fermentacji specyficznych osadów z oczyszczania ścieków mleczarskich, a szczególnie zawartości w nich WWA, tym bardziej, że osady mleczarskie stosowane są w rolnictwie. Związki WWA mogą kumulować się w glebie, mogą być pobierane w postaci cząsteczek przez rośliny, a tym samym przemieszczać się w łańcuchu troficznym.

Przy założeniu, że podczas przetwarzania 1 m³ mleka powstaje 3,2 m³ ścieków mleczarskich, globalnie w skali kraju w 2012 r. powstało 39,35 mln m³ ścieków mleczarskich, z czego 7,08 mln m³ w samym województwie podlaskim. Ścieki mleczarskie charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami wskaźników zanieczyszczeń (związków organicznych i biogenych) w porównaniu ze ściekami komunalnymi. Bardzo często, istnieje więc konieczność ich wstępnego podczyszczenia przed układem biologicznym np. w procesie flotacji ciśnieniowej [6,11,14]. Według danych literaturowych ilość osadów poflotacyjnych powstających w procesie podczyszczania ścieków z różnych branż przemysłu spożywczego stanowi od 0,5 do 2% ilości tych ścieków [7].

Proces fermentacji istotnie wpływa na zmiany stężeń WWA w osadach. W wielu badaniach po fermentacji odnotowywano zazwyczaj zwiększone zawartości WWA w osadach [8]. Jednocześnie wielu autorów wskazuje na możliwość obniżenia ogólnej zawartości WWA w osadach ściekowych w określonych warunkach stabilizacji beztlenowej tych osadów [16,27]. Ponieważ w warunkach stabilizacji beztlenowej różnych osadów ściekowych bierze udział bardzo zróżnicowana populacja mikroorganizmów, zbadanie wpływu wzbogacenia tej populacji o Efektywne Mikroorganizmy (EM) odkryte w 1982 r. przez japońskiego profesora ogrodnictwa, a także naukowca Teuro Higa z uniwersytetu w Ryukyus na wyspie Okinawa może przyczynić się do skutecznego rozkładu tych zanieczyszczeń. EM jako kompleks został wyposażony w niezliczoną liczbę wyspecjalizowanych narzędzi biologicznych w postaci enzymów zapewniających im przetrwanie i rozwój nie tylko w glebie, także w różnorodnych środowiskach takich jak: osady denne zbiorników wodnych (jeziora, stawy, oczka itp.), ściółki w pomieszczeniach dla zwierząt, wysypiska śmieci, zbiorniki z gnojowicą, kanały ścieków municypalnych i osady z oczyszczalni ścieków. Komplet enzymów wykorzystany przez poszczególne szczepy umożliwia degradację materii organicznej. Mikroorganizmy razem współpracując ze sobą produkują substancje zapewniające im przetrwanie w agresywnym środowisku pełnym wrogich odmian patogenów grzybowych. W skład Efektywnych Mikroorganizmów wchodzi głównie organizmy beztlenowe, dzięki którym w procesach metabolizmu zostaje uwolniony do środowiska wolny chemicznie tlen. Ma to znaczenie dla ochrony zanieczyszczonego środowiska, gdyż te mikroorganizmy mają silne działanie antyutleniające. W dotychczasowych bada-

niach prowadzonych nad fermentacją osadów ściekowych mleczarskich nie podejmowano prób wykorzystania szczepionek mikrobiologicznych zawierających Efektywne Mikroorganizmy w celu szybszego rozkładu materii organicznej [9,17].

Celem badań było określenie wpływu EM na zmiany ilościowe WWA w osadach poflotacyjnych z oczyszczania ścieków mleczarskich poddawanych procesowi fermentacji metanowej.

2. Obiekt badań, stosowana technologia i metodyka badań

Do badań zastosowano osady ściekowe z oczyszczalni ścieków w Wysokiem Mazowieckiem należącej do SM Mlekovita, która jest największą i najnowocześniejszą oczyszczalnią przemysłu mleczarskiego w województwie podlaskim. W roku 2013 zakończono modernizację oczyszczalni, a zastosowana technologia znacznie zmieniła procesy gospodarki osadowej. Obecnie razem z osadem nadmiernym do instalacji fermentacji beztlenowej w reaktorze BIOBULK, odprowadzane są osady powstałe w procesie flotacji bogate w substancje tłuszczowe.

Osad pobrany do badań składał się z mieszaniny osadów nadmiernego i poflotacyjnego. Charakteryzował się nieprzyjemnym zapachem oraz dużą zawartością białek o czym świadczyły liczne aglomeraty występujące na powierzchni oraz tłuszczy poflotacyjnych tworzących oleistą strukturę. Osady poddano procesowi fermentacji, który prowadzono w warunkach laboratoryjnych w układzie modelu badawczego bioreaktorów (rys. 1). Komory fermentatora napełniono osadami w ilości po 10 l. Osady w komorze nr 2 dodatkowo zaszczepiono 300 ml preparatu EM BIO firmy Greenland. W tak przygotowanych komorach rozpoczęto fermentację. Fermentację prowadzono przez 28 dób (cztery tygodnie) w temperaturze 35°C.

W osadach oznaczono: zawartość substancji organicznych i mineralnych, suchą masę, pH, ChZT, azot ogólny i fosfor ogólny. Analizę ilościową 16 WWA prowadzono równolegle w osadzie bez zaszczepienia i w osadzie z zaszczepieniem EM pięciokrotnie: przed fermentacją, po 7, 14, 21 i po 28 dobach fermentacji.



Rys. 1. Instalacja do fermentacji metanowej

Fig. 1. Installation to the anaerobic digestion

Oznaczenia właściwości fizyczno-chemicznych osadów wykonano zgodnie z: oznaczanie suchej masy, substancji organicznej, odczynu – PN-Z-15011-3:2001, oznaczanie zawartości azotu ogólnego – PN-Z-15011-3:2001, oznaczanie zawartości fosforu ogólnego – PB 26 edycja 2, 26.04.2009.

Badania WWA przeprowadzono zgodnie z polską normą PN-ISO 18287 Oznaczanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (PAH) wykonano metodą chromatografii gazowej z detekcją za pomocą spektrometrii mas (GC-MS).

Ekstrakcję WWA przeprowadzono z zastosowaniem acetonu i eteru naftowego. W Normie Międzynarodowej opisano dwie metody ekstrakcji: dwustopniową i jednostopniową, do badań wykorzystano metodę dwustopniową.

3. Wyniki badań i dyskusja

Podstawowe parametry fizyczno-chemiczne osadów mleczarskich zastosowanych do badań przed fermentacją przedstawiono w tabeli 1.

Uwodnienie osadów wynosiło 96%, pH – 6,6. Zawartość związków organicznych wynosiła 85,6% suchej masy, a ChZT było na poziomie 65 000 mg O₂·dm⁻³. Zawartość azotu ogólnego wynosiła 3,95% sm, a fosforu ogólnego 1,25% sm.

Tabela 1. Parametry fizyczno-chemiczne osadów mleczarskich przed fermentacją

Table 1. Physicochemical parameters of dairy sludges before the fermentation

Parametr	Jednostka	Wartość
pH	-	6,6
Sucha masa	%	4
Substancje mineralne	% sm	14,4
Substancje organiczne	% sm	85,6
Azot ogólny	% sm	3,95
Fosfor ogólny	% sm	1,25
ChZT	mg O ₂ ·dm ⁻³	65 000

Zawartość początkowa 16 WWA w osadzie surowym przed fermentacją wynosiła średnio 0,690 µg·g⁻¹ s.m., natomiast w osadzie poflotacyjnym (stanowiącym około 30% osadu surowego) wynosiła średnio 0,094 µg·g⁻¹ s.m. W osadzie surowym nie wykryto obecności: indeno(1,2,3-c,d)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu i benzo(g,h,i)teryleny (tabela 2). Bardzo niskie było stężenie naftalenu i wynosiło 0,002 µg·g⁻¹ s.m. W najwyższych stężeniach występowały: acenaftylen, który stanowił 25,8% sumarycznej ilości badanych WWA, piren 20,1% sumy WWA oraz fluoren 14,1% sumy WWA. Należy zauważyć, że sumaryczne stężenia 16 WWA w osadzie surowym i poflotacyjnym z oczyszczania ścieków mleczarskich są znacznie niższe w stosunku do notowanych w osadach komunalnych, w których suma WWA waha się w bardzo szerokim zakresie od kilkuset µg·kg⁻¹ s.m do 125 mg·kg⁻¹ s.m [3,10,12,30]. Porównując zawartości poszczególnych węglowodorów w osadzie surowym do sumarycznej zawartości WWA wykazano, że dominującą frakcją były związki trójpierścieniowe stanowiące 46,4% sumy WWA oraz

czteropierścieniowe stanowiące 35,2% sumy WWA. Podobne wyniki uzyskała Włodarczyk-Makuła w badaniach dotyczących zmian WWA w osadach surowych z oczyszczalni komunalnych, w których węglowodory 3- i 4- pierścieniowe stanowiły również najwyższy udział w sumarycznej ilości badanych WWA [27].

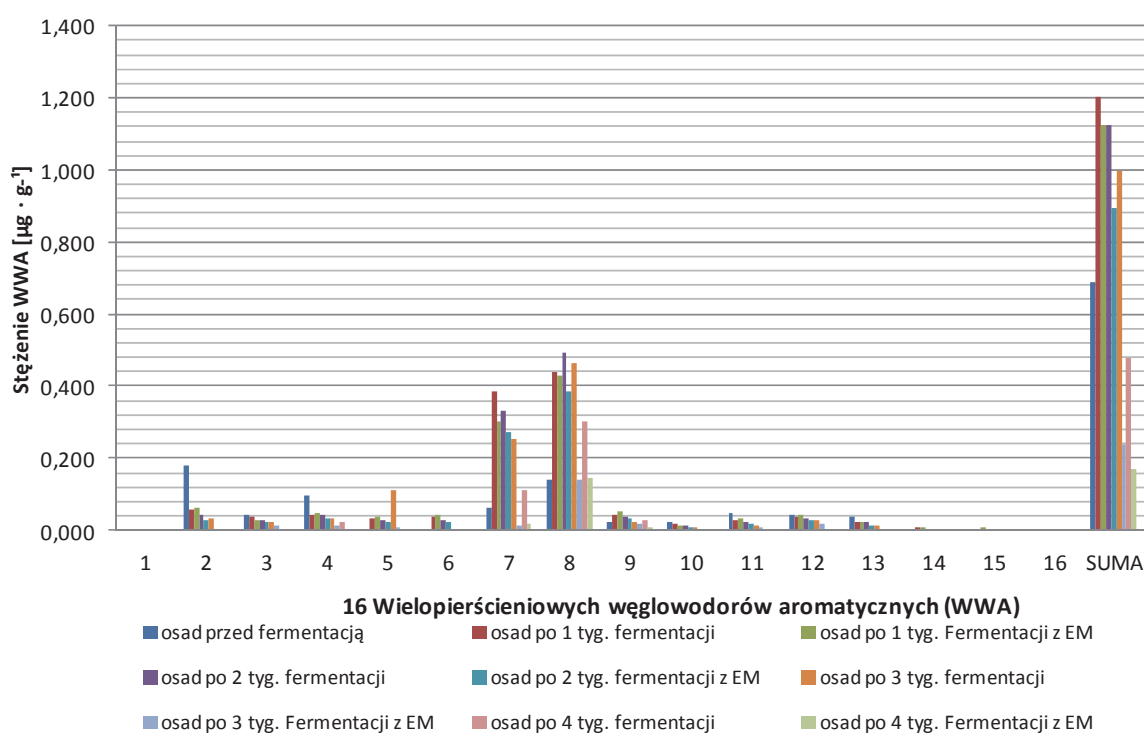
Tabela 2. Zawartość początkowa WWA w osadach przed fermentacją
Table 2. Initial WWA content in sludge before the fermentation

Nr	WWA	Osady surowe	Osady poflotacyjne
	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.		
1	NAFTALEN	0,002	nw
2	ACENAFTYLEN	0,178	0,009
3	ACENAFTEN	0,041	0,001
4	FLUOREN	0,097	0,009
5	FENANTREN	0,001	nw
6	ANTRACEN	0,001	nw
7	FLUORANTEN	0,061	0,014
8	PIREN	0,139	0,032
9	BENZ(A)ANTRACEN	0,022	0,006
10	CHRYZEN	0,021	0,004
11	BENZO(B)FLUORANTEN	0,047	0,006
12	BENZO(K)FLUORANTEN	0,042	0,006
13	BENZO(A)PIREN	0,037	0,007
14	INDENO(1,2,3-c,d)PIREN	nw	nw
15	DIBENZO(A,H)ANTRACEN	nw	nw
16	BENZO(G,H,I)PERYLEN	nw	nw
	Suma 16 WWA	0,690	0,094

Zmiany stężeń analizowanych węglowodorów w osadach przed fermentacją oraz po 1,2,3,4 tygodniach jej trwania w osadach nie zaszczipionych EM i zaszczipionych EM przedstawiono w tabeli 3 i na rysunku 2.

Ogólna tendencja przebiegu zmian stężeń WWA w osadach poddawanych fermentacji w obu reaktorach była podobna. Zarówno w osadzie zaszczipionym EM, jak i w osadzie nie zaszczipionym EM; w pierwszej fazie fermentacji (fermentacja kwaśna) po 7 dobach procesu

zaobserwowano znaczący wzrost sumy WWA. W osadzie bez EM suma WWA wynosiła $1,201 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m., natomiast w osadzie zaszczipionym EM $1,125 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. Jest to charakterystyczne dla pierwszego etapu stabilizacji beztlenowej osadów ściekowych. Dodatek EM do reaktora nr 2 nie hamował uwalniania się WWA i w fazie hydrolizy również zanotowano większe stężenia sumy WWA niż w osadzie surowym. Zmiany stężenia poszczególnych 16 WWA i ich sumy w obu reaktorach w poszczególnych tygodniach fermentacji przedstawiono na rysunku 3 (numeryacja poszczególnych WWA zgodna z tabelą 3).



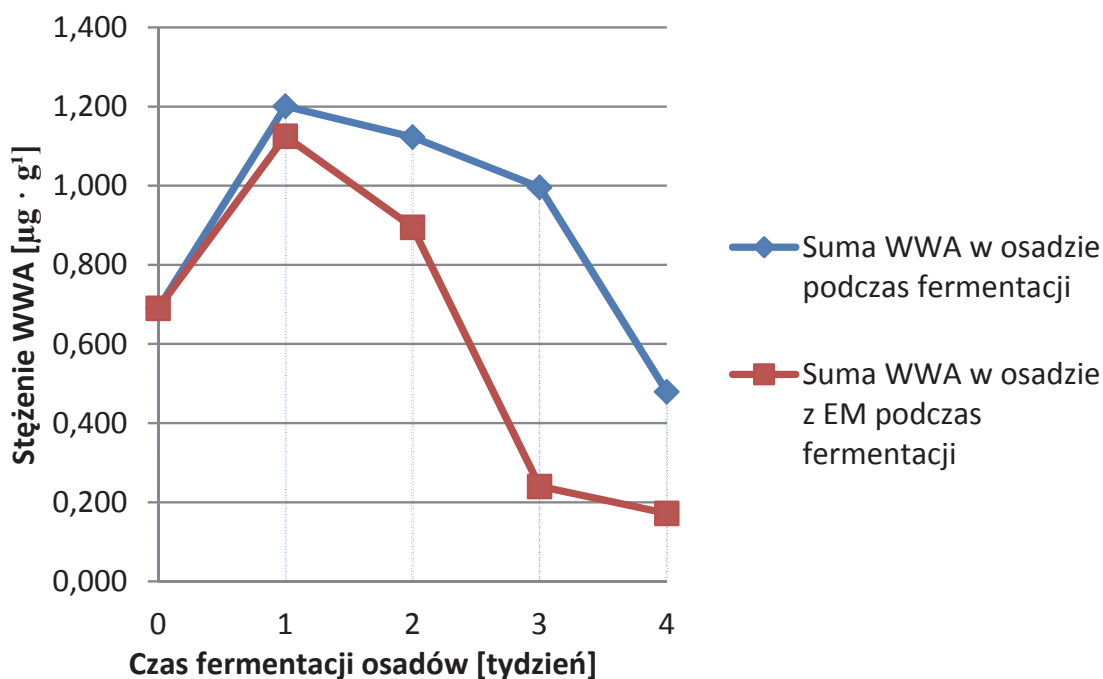
Rys. 2. Ilościowe zmiany poszczególnych frakcji WWA w osadach ściekowych podczas fermentacji

Fig. 2. Quantitative changes of individual WWA factions in sewage sludges during the fermentation

Tabela 3. Ilościowe zmiany WWA w osadach podczas fermentacji**Table 3.** Quantitative WWA changes in dairy sludges during the fermentation

Nr	WWA $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ s.m.}$	Tydzień fermentacji							
		1		2		3		4	
		bez EM	z EM	bez EM	z EM	bez EM	z EM	bez EM	z EM
1	NAFTALEN	nw	nw	nw	nw	nw	nw	nw	nw
2	ACENAFTYLEN	0,059	0,061	0,041	0,028	0,031	0,003	0,004	nw
3	ACENAFTEN	0,037	0,029	0,030	0,024	0,022	0,011	nw	nw
4	FLUOREN	0,043	0,049	0,044	0,034	0,031	0,013	0,021	nw
5	FENANTREN	0,032	0,036	0,027	0,022	0,110	0,007	nw	nw
6	ANTRACEN	0,039	0,042	0,027	0,023	nw	nw	nw	nw
7	FLUORANTEN	0,386	0,303	0,329	0,275	0,252	0,014	0,109	0,018
8	PIREN	0,439	0,427	0,491	0,383	0,463	0,139	0,304	0,147
9	BENZ(A)ANTRACEN	0,042	0,050	0,037	0,032	0,024	0,018	0,028	0,006
10	CHRYZEN	0,019	0,012	0,011	0,009	0,007	0,004	nw	nw
11	BENZO(B)FLUORANTEN	0,029	0,034	0,021	0,018	0,013	0,009	0,002	nw
12	BENZO(K)FLUORANTEN	0,038	0,041	0,034	0,027	0,026	0,017	0,005	0,001
13	BENZO(A)PIREN	0,025	0,022	0,021	0,015	0,011	0,004	0,002	nw
14	INDENO(1,2,3-c,d)PIREN	0,006	0,009	0,004	0,002	0,003	0,001	0,002	nw
15	DIBENZO(A,H)ANTRACEN	0,003	0,007	0,002	0,001	0,001	nw	nw	nw
16	BENZO(G,H,I)PERYLEN	0,004	0,003	0,004	0,002	0,002	nw	0,002	nw
	Suma 16 WWA	1,201	1,125	1,123	0,895	0,996	0,240	0,479	0,172

Po 2 tygodniach procesu fermentacji zaobserwowano obniżenie sumy WWA w odniesieniu do ilości odnotowanej po 1 tygodniu fermentacji. W następnych tygodniach obserwowano dalszy spadek stężenia WWA w obu reaktorach (rysunek 3) Przy czym w reaktorze I w osadzie bez zaszczepiania EM był on mniejszy niż w reaktorze 2 z osadem zaszczepionym EM. W końcowej fazie fermentacji odnotowano ubytek większości badanych węglowodorów. Sumaryczne końcowe stężenie WWA w osadzie nie zaszczepionym EM było mniejsze o 30,5% od wyjściowego i wyniosło $0,479 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m., natomiast w osadzie zaszczepionym WWA było mniejsze o 75,1% od wyjściowego i wynosiło $0,172 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. Podobne wyniki uzyskał w badaniach Barret i inni (Francja). Zastosowanie beztlenowych procesów biologicznego rozkładu osadów ściekowych komunalnych pozwoliło na zmniejszenie stężenia WWA od 45% do 55% [1].

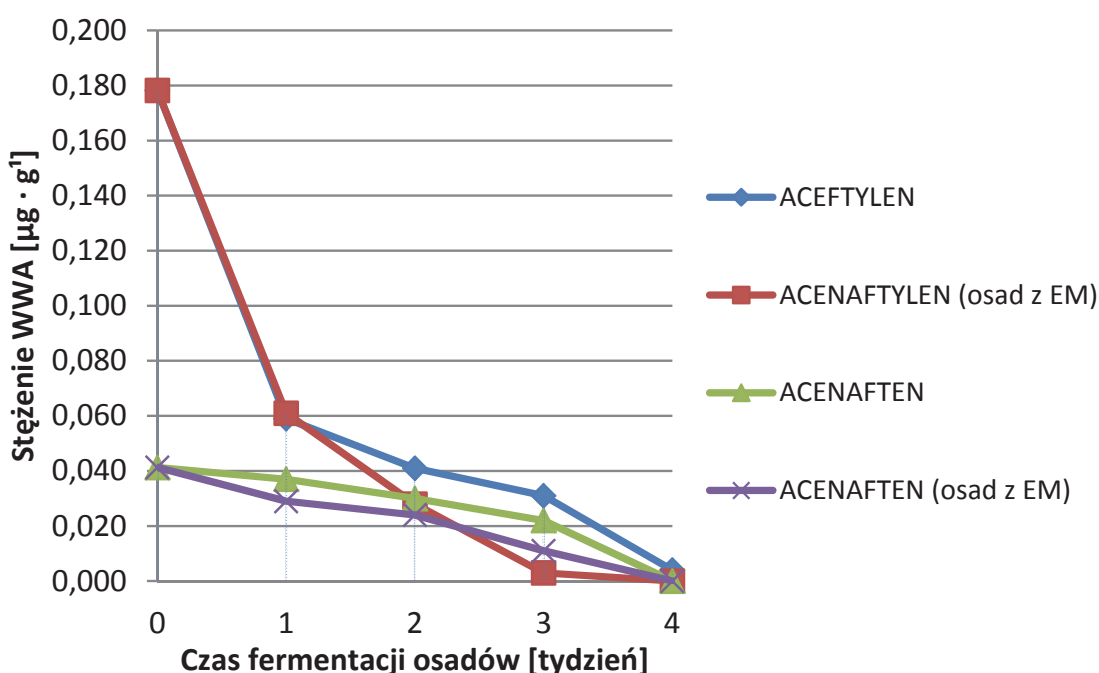


Rys. 3. Zmiany ilościowe sumy WWA podczas fermentacji osadów

Fig. 3. Quantitative changes of the WWA sum during the fermentation of sludges

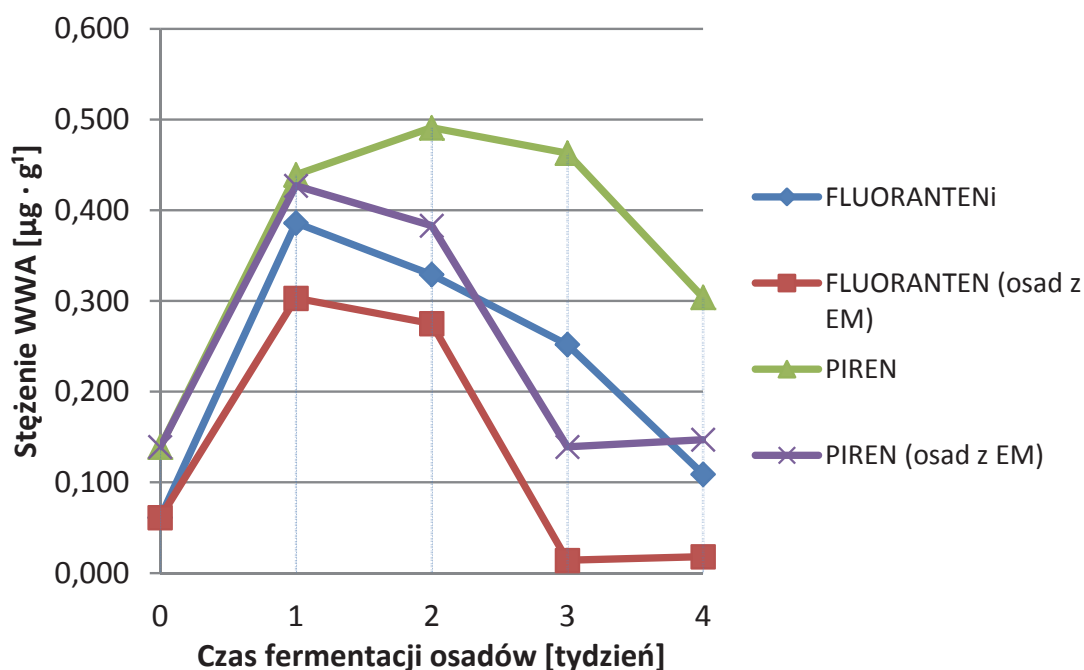
Zmiany stężeń dwóch węglowodorów 3- pierścieniowych acenaftenu i acenaftyleny podczas fermentacji osadów mleczarskich przedstawiono na rysunku 4. Zaszczepienie osadów preparatem EM spowodowało, że w osadach tych po czterech tygodniach fermentacji nie zanotowano

obecności węglowodorów 3- pierścieniowych. W osadzie nie zaszczipionym EM stwierdzono niewielką zawartość 2 węglowodorów 3-pierścieniowych tj. acenaftylenu w ilości $0,004 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. oraz fluorenu w ilości $0,021 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. W przypadku węglowodorów 4-pierścieniowych w obu reaktorach po czterech tygodniach fermentacji nie zanotowano obecności chryzenu. Zmiany stężenia fluorantenu i pirenu w obu reaktorach wykazują, że końcowa ich zawartość w osadach po procesie fermentacji była większa w stosunku do stężenia w osadzie surowym. Najwyższy wzrost zawartości odnotowano w przypadku pirenu w osadzie nie zaszczipionym EM z $0,139 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. do $0,304 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. czyli o 119%. Sumaryczne stężenie węglowodorów 4-pierścieniowych w osadzie niezaszczipionym EM było wyższe od początkowego, natomiast w osadzie zaszczipionym EM było niższe od wyjściowego.



Rys. 4. Zmiany ilościowe wybranych 3-pierścieniowych WWA podczas fermentacji osadów

Fig. 4. Quantitative changes chosen 3-cyclic PAHs during the fermentation of sludges

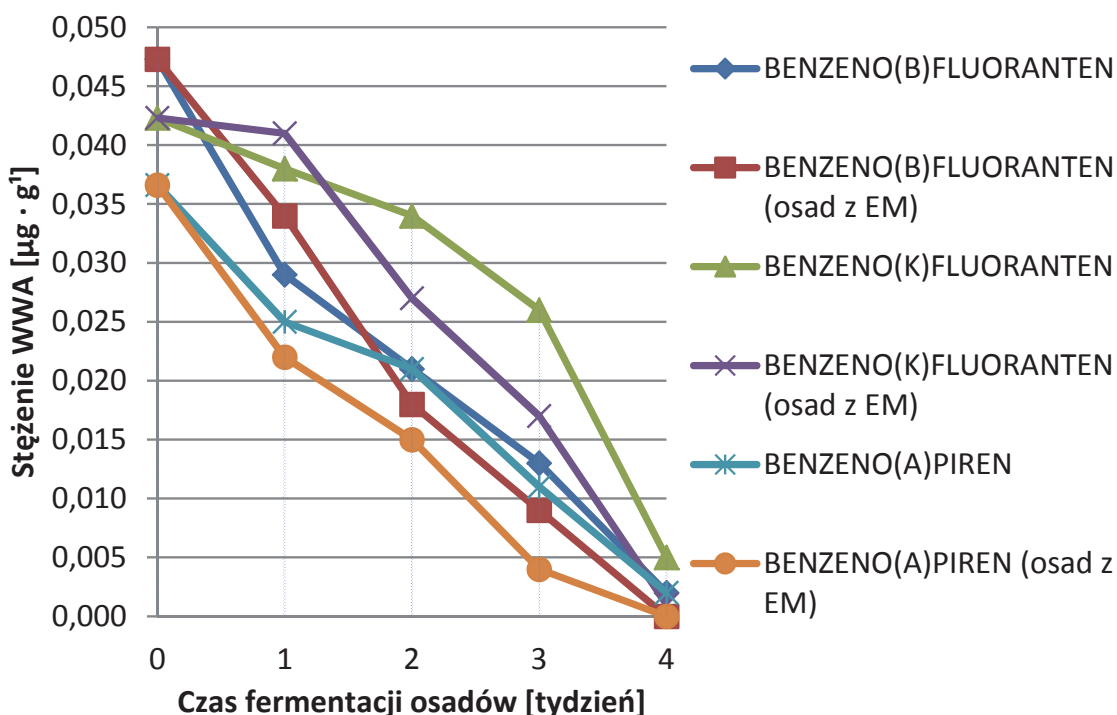


Rys. 5. Zmiany ilościowe wybranych 4-pierścieniowych WWA podczas fermentacji osadów

Fig. 5. Quantitative changes chosen 4-cyclic PAHs during the fermentation of sludges

Zmiany zawartości węglowodorów o najwyższej liczbie pierścieni 5 i 6 w osadach podczas trwania eksperymentu przedstawiono na rysunku 6. Zawartość wszystkich węglowodorów z tej grupy uległa w czasie fermentacji wyraźnemu zmniejszeniu w obu osadach. W przypadku osadu zaszczepionego EM po 4 tygodniach fermentacji wykryto nieznaczną na poziomie $0,001 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. ilość jedynie benzo(k)fluorantenu.

Zawartość WWA w osadach jest ściśle związana z występowaniem tych węglowodorów w ściekach i zależy od ich rodzaju i udziału ścieków przemysłowych i deszczowych. Uważa się, że w procesach oczyszczania ścieków, ze względu na wysokie powinowactwo tych związków do cząstek stałych, WWA powinny być w wysokim stopniu adsorbowane na powierzchni zawiesin i oddzielane w procesie sedymentacji [28,29]. W badaniach wykorzystano osady z oczyszczania ścieków mleczarskich, które charakteryzują się innym składem i właściwościami w porównaniu do osadów komunalnych [2]. Osady zawierały zwiększoną ilość tłuszczu (osady poflotacyjne), które mogą zwiększać efektywność fermentacji [18].



Rys. 6. Zmiany ilościowe wybranych 5-pierścieniowych WWA podczas fermentacji osadów

Fig. 6. Quantitative changes chosen 5-cyclic PAHs during the fermentation of sludges

Proces biologicznej degradacji zależy z jednej strony od właściwości węglowodorów, a z drugiej od warunków procesu, jakiemu poddawane są osady [20]. WWA mogą tworzyć się również w osadach samoistnie, np. podczas procesów gnilnych, w wyniku biotransformacji materii organicznej o zróżnicowanym składzie [21]. Stosowanie osadów do nawożenia przekłada się więc bezpośrednio na wprowadzanie WWA do środowiska glebowego [26].

Rozkład węglowodorów mogą prowadzić zarówno czyste szczepy bakteryjne, jak i populacje mieszane, dla których pośrednie produkty mogą stanowić substraty dla innych. Biodegradację oprócz bakterii mogą prowadzić grzyby, promieniowce oraz niektóre cyjanobakterie i glony [31]. Ze względu na mechanizm działania mikroorganizmy można podzielić na dwie grupy; jedne wykorzystują węglowodory jako jedyne źródło węgla i energii (np. bakterie: *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Alcaligenes*, oraz grzyby: *Candida*, *Fusarium*, *Aspergillus*), inne mają zdolność do przemian kometabolicznych [13].

Zastosowanie Efektywnych Mikroorganizmów (EM) w procesie fermentacji osadów z oczyszczania ścieków mleczarskich zdecydowanie wpłynęło na obniżenie zawartości WWA w tych osadach. Potwierdza to możliwość degradacji badanych WWA przez mikroorganizmy w warunkach beztlenowych. Skuteczność działania EM w gospodarce ściekowej i osadowej, zarówno w oczyszczalniach ścieków komunalnych, jak i przemysłowych (mleczarskich) została już potwierdzona przez liczne badania i doświadczenia w Polsce i na świecie [4,15,19,23–25].

4. Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Zastosowanie Efektywnych Mikroorganizmów w procesie fermentacji osadów z oczyszczania ścieków mleczarskich spowodowało obniżenie sumy badanych 16 WWA o 75,1%.
2. Proces fermentacji w osadach kontrolnych (bez zaszczepiania EM) powodował obniżenie zawartości WWA o 30,5%.
3. Degradacja WWA w fermentowanych osadach mleczarskich była zróżnicowana. Po 28 dobach fermentacji osadów z EM nie stwierdzono obecności węglowodorów 3-pierścieniowych.
4. Najniższą 36,1% degradację WWA w fermentowanych osadach mleczarskich uzyskano dla węglowodorów 4-pierścieniowych w osadach bez EM.
5. Podczas fermentacji osadów mleczarskich w obu reaktorach odnotowano na koniec procesu wzrost stężenia pirenu; dla osadów fermentowanych z EM o 5,7%, natomiast dla osadów fermentowanych bez EM o 118,7%.

*Badania sfinansowano z Pracy Statutowej realizowanej
w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
Politechniki Białostockiej S/WBiŚ/3/2014*

Literatura

1. **Barret M., Delgadillo-Mirquez L., at all.:** *Anaerobic Removal of Trace Organic Contaminants in sewage Sludge: 15 Years of Experience*. *Pe-dosphere*, 22, 508–517 (2012).
2. **Boruszko D.:** *Fractionation of Heavy Metals in Sewage Sludge processed by Low-input methods*. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The En-vironment Protection)*, 15, 1787–1803 (2013).
3. **Boruszko D.:** *Impact low-cost processing methods on the contents of poly-cyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge*, *Ecological Chem-istry and Engineering A*, 20, 10, 1153–1161 (2013).
4. **Boruszko D.:** *Zastosowanie Efektywnych Mikroorganizmów w niskona-kladowych metodach przetwarzania osadów ściekowych*, rozdz. w mono-grafii pod red. K. Szymańskiego „Gospodarka odpadami komunalnymi”, 6, 143–152 (2010).
5. **Boruszko D., Dąbrowski W., Magrel L.:** *Bilans ścieków i osadów ście-kowych w oczyszczalniach ścieków województwa*. Białystok 2000.
6. **European Comission:** *IPPC Reference Document on Best Available Tech-niques In the Food, Drink and Milk Industries*, Brussels 2006.
7. **Haftka J.J.H., Govers H.L.A.J., Parsons J.R.:** *Influence of temperature and origin of dissolved organic matter on the partitioning behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 17, 1070–1079 (2010).
8. **Hamzawi N., Kennedy K.J., McLean D.D.:** *Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge*, *Water Science Tech-nology*. 38, 1998.
9. **Higa T.:** *Rewolucja w ochronie naszej planety*. Fundacja Rozwój SGGW ISBN 83-7274-052-6, Warszawa, 2003.
10. **Janoszka B., Bodzek D., Bodzek M.:** *Występowanie i oznaczanie wielo-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych w wy-branych osadach ściekowych*. *Archiwum Ochrony Środowiska*, 1–2, 55–67 (1997).
11. **Kajurek M., Dąbrowski W.:** *Przeróbka i zagospodarowanie osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków mleczarskich na przykładzie S.M. Mle-kovita*, II Międzynarodowa Konferencja Nowe Spojrzenie na osady ście-kowe, odnawialne źródła energii, Częstochowa 2003.
12. **Kirk P.W., Lensen J.N.:** *The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons Turing sewage sludge digestion*. *Environmental Technology*, 1, 13–20 (1990).
13. **Klimiuk E., Łebkowska M.:** *Biotechnologia w ochronie środowiska*. Wyd. PWN. Warszawa 2003.

14. **Krawiecka L.:** *Fizyczne rozmiary produkcji zwierzęcej w 2012 r.*, Główny Urząd Statystyczny, Departament Rolnictwa Wyniki Badań GUS, Warszawa 2013.
15. **Liao L., Shao X., Zeng Xu J., Walter M.:** *Effects of Different EM Solution Addition Ratios and Incubation Methods on dairy effluents treatment.* Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE) 2008.
16. **Macherzyński B., Włodarczyk-Makula M., Janosz-Rajczyk M.:** *Analiza zmian stężenia WWA podczas fermentacji osadów ze ścieków przemysłowych.* Gaz Woda i Technika Sanitarna, 8, 2014.
17. **Mau F-P.:** *Niezwykłe rezultaty stosowania EM. Efektywne Mikroorganizmy w domu i ogrodzie dla lepszego wzrostu roślin i dla zdrowia.* Fundacja Źródła Życia ISBN 978-83-87895-69-3, Mszczonów 2008.
18. **Miodoński S., Iskra K.:** *Ocena efektywności procesu skojarzonej fermentacji osadów ściekowych oraz odpadów tłuszczowych na przykładzie oczyszczalni ścieków w Brzegu.* Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 47, 2011.
19. Odour Control and Waste Management for Intensive Livestock and Dairying using Effective Microorganisms (EM), HortResearch and Biological Husbandry Unit, <http://www.bhu.co.nz/>
20. **Oleszczuk P.:** *Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge – amended soil.* Chemosphere. 65, 1616–1626 (2006).
21. **Oleszczuk P.:** *Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludges with chosen physico-chemical properties and PAHs content.* Chemosphere. 67, 582–591 (2007).
22. **Pérez S, La Farré M, García JM, Barceló D.:** *Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge and their contribution to its toxicity in the ToxAlert[®] 100 bioassay.* Chemosphere. 45, (6–7), 705–712 (2001).
23. **Rashid M.T., West J.:** *Dairy wastewater treatment with Effective Microorganisms and duckweed for pollutants and pathogen control.* Wastewater Reuse–Risk Assessment, Decision-Making and Environmental Security Editors: Mohammed K. Zaidi, 93–102 (2007).
24. **Stottmeister U., Wießner A., Kusch P., Kappelmeyer U., Kastner M., Bederski O., Mueller R.A., Moormann H.:** *Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment,* Elsevier, Biotechnology Advances, 22, 93– 117 (2003).
25. **Szymanski N., Patterson A. R.:** *Effective Microorganisms (EM) and Wastewater Systems,* Lanfax Laboratories Armidale. ISBN 0-9579438-1-4, 347–354 (2003).

26. **Włodarczyk-Makula M.:** *Porównanie biotycznych i abiotycznych zmian WWA w glebie nawożonej osadami ściekowymi.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 12, 559–573 (2010).
27. **Włodarczyk-Makula M.:** *Ilościowe zmiany WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji prowadzonej w warunkach denitryfikacji.* Inżynieria i Ochrona Środowiska, 4 (13), 311–319 (2010).
28. **Włodarczyk-Makula M.:** *PAHs balance in solid phase during fermentation process of sewage sludge.* Journal of Environmental Science and Health. Part A, 14, 1602–1609 (2008).
29. **Włodarczyk-Makula M.:** *The loads of PAHs In wastewater and sewage sludge of municipal Treatment Plant.* Polycyclic Aromatic Compounds, 25, 183–194 (2005).
30. **Włodarczyk-Makula M., Janosz-Rajczyk E., Wiśniowska K. Koćwin:** *Przemiany WWA w osadach ściekowych poddanych sztucznemu działaniu promieniowania UV.* Inżynieria i Ochrona Środowiska, nr 3–4, t. 2, 391–401 (1999).
31. **Zabłocka-Godlewska E., Mrozowska J.:** *Wpływ WWA na aktywność mikrobiologiczną gleby w zmodyfikowanych układach modelowych.* Materiały V Sympozjum Biotechnologia Środowiska. Politechnika Śląska. Gliwice 1997.

Influence of Effective Microorganisms Bacteria on the PAHs Content in Sewage Sludge from the Dairy Wastewater Treatment During Anaerobic Stabilization

Abstract

There is a leak of information in literature about anaerobic stabilization of sewage sludge from dairy wastewater treatment plants (WWTPs). Different population of microorganisms are responsible for anaerobic sewage sludge stabilization. Own research were focused on using effective microorganisms (EM) invented by Teuro Higa for anaerobic stabilization. Sewage sludge was taken from dairy WWTP belonging to Mlekovita Cooperative in Wysokie Mazowieckie. It was mixture of excess and flotation sludge from pre-treatment of dairy sewage. Researches were conducted with laboratory scale model with two reactors – one was supplied with EM. Before stabilization average value of 16 PAHs was $0,690 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ DM. It was found that trinuclear fraction was 46,4% of total PAHs and four nuclear 35,2% of total PAHs. General tendency of PAHs changes during anaerobic stabilization in both reactors(with and without EM) was similar. In first part of anaerobic stabilization (acid fermentation) after sev-

en days it was observed increasing of total PAHs in reactor with and without EM. The sum of PAHs in reactor with EM was $1,125 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ DM while in the other reactor without EM it was $1,201 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ DM. This is typical for first part of sewage sludge anaerobic stabilization process. Addition of EM did not inhibited of PAHs release and during hydrolysis higher concentration of PAHs sum was observed due to concentration in raw sewage sludge. After two weeks' time of anaerobic stabilizations decreasing of total sum of PAHs was observed due to concentration after first week of stabilization. It was smaller in reactor without EM. In the last part of sewage sludge stabilization decrease of most checked hydrocarbons was observed. Total concentration of PAHs in sewage sludge without EM was decreased up to 30,5% due to initial concentration. It was $0,479 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ DM. In sewage sludge with EM it was decreasing up to $0,172 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ DM (75,1% decrease). It was proved that using EM in anaerobic sewage sludge stabilization was responsible for decreasing of PAHs concentration.

Słowa kluczowe:

wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, mleczarskie osady ściekowe, efektywne mikroorganizmy

Keywords:

polycyclic aromatic hydrocarbons, dairy sewage sludge, effective microorganisms bacteria



Wpływ diazynonu (Basudin 25EC) na proces fermentacji metanowej komunalnych osadów ściekowych

*Zofia Sadecka, Sylwia Myszograj, Aleksandra Sieciechowicz,
Ewelina Płuciennik-Koropczuk
Uniwersytet Zielonogórski*

1. Wstęp

Proces fermentacji metanowej może być hamowany zarówno przez substancje dostarczane z substratem jak i przez produkty powstające w fazach rozkładu.

W grupie substancji hamujących, a w określonych warunkach nawet toksycznych, wymienia się metale ciężkie, związki organiczne jak również azot amonowy, niższe kwasy organiczne, związki azotu czy siarki [8,12,13], a zapomina się o dużej grupie mikrozanieczyszczeń organicznych takich jak: hormony dodawane do pasz, środki dezynfekcyjne czy dezynsekcyjne, środki chemoterapeutyczne, antybiotyki czy chemiczne środki ochrony roślin [4,11,14]. Związki te występując w substratach poddawanych stabilizacji beztlenowej mogą powodować spowolnienie procesu, aż do jego załamania włącznie. W praktyce eksploatacyjnej urządzeń do fermentacji wpływ czynników biotycznych i abiotycznych ocenić można na podstawie zmian parametrów procesu.

Zmiany ilościowe mikroorganizmów oraz niska aktywność enzymatyczna [2,3] powodują spadek wydajności produkcji biogazu w tym metanu, jak również obniżenie efektywności procesu mierzonej ubytkiem zawartości związków organicznych [8].

Miernikiem toksyczności jest obniżenie jednostkowej ilości gazu fermentacyjnego dla określonego stężenia substancji toksycznej w sto-

sunku do próbki kontrolnej [8,12]. Toksyczne działanie mogą wykazywać produkty powstające w wyniku przemian związków organicznych wewnątrz komory fermentacyjnej. Mogą to być: kwasy organiczne (szczególnie propionowy), jako produkty fazy kwaśnej, amoniak, jako produkt mineralizacji organicznych połączeń azotu, siarkowodór, jako produkt redukcji siarczanów, siarczynów i organicznych połączeń siarki oraz metabolity przemian różnych związków w warunkach fermentacji metanowej.

Toksyczne działanie tych związków zależne jest od ich stężenia w reaktorze, a także od wartości pH. Z danych literaturowych wynika, że cała gama różnych związków organicznych, w zależności od stężenia może powodować znaczne hamowanie procesu fermentacji metanowej. Wpływ wybranych związków organicznych na proces fermentacji powodujący 50% obniżenie produkcji biogazu, wykazany przez Malinę i innych autorów [8,12] podano w tabeli 1.

Wśród grupy związków, których oddziaływanie na proces fermentacji jest mało rozpoznane, znajdują się chemiczne środki ochrony roślin – pestycydy, związki niewątpliwie potrzebne, ale obciążające środowisko. Powszechność stosowania, duży obszar potencjalnego oddziaływania sprawia, że rozprzestrzeniły się one do wszystkich elementów środowiska. Informacje dotyczące wpływu poszczególnych pestycydów na przebieg procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych są wyjątkowo ograniczone.

W Polsce w latach 70-tych ubiegłego stulecia, pierwsze informacje dotyczące wpływu DDT, symazyny i miedzianu na fermentację metanową osadów ściekowych podawała prof. Zdybiewska [15]. Wykazała między innymi, że DDT w dawce $>300\text{mg/dm}^3$ wpływa hamująco na przebieg procesu fermentacji.

Wycofanie z produkcji i stosowania szczególnie persystentnych węglowodorów chlorowanych, spowodowało zastąpienie tej grupy związków, związkami fosforoorganicznymi czy też pyretroidami.

Tabela 1. Hamujący wpływ wybranych związków organicznych na proces fermentacji [8,12]

Table 1. The inhibitory effect of selected organic compounds in the fermentation process [8,12]

Związek	Stężenie powodujące 50% hamowanie procesu fermentacji, mg/dm ³
Chloroform	15
Hydrazyna	50
Kreolina (mieszanka krezolu, fenoli i żywicy)	1
Dinitrofenol	40
Etylobenzen	340
Długo-łańcuchowe kwasy tłuszczowe	500
Fluorowane węglowodory	1
Formaldehyd	70
Nitrobenzen	10
Virginiamycyna	10
Akrolina	10
Aldehyd octowy	440
Aldehyd mrówkowy	100
Benzen	1970
Etylobenzen	340
Fenol	1300
Anilina	900
Kwas benzoowy	4250
Kwasy tłuszczowe	500–1250
Garbniki / Tanina	700
Lotne terpeny / Pinen	180
Kationowe i anionowe detergenty	20–50
Chlorek acetylocholiny	300
Chlorek laurylocholiny	50

Wyniki badań prowadzonych w Polsce od lat 90-tych, dotyczące wpływu wybranych substancji aktywnych insektycydów oraz ich preparatów handlowych na proces fermentacji zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wpływ wybranych insektycydów na proces fermentacji metanowej [12,13]

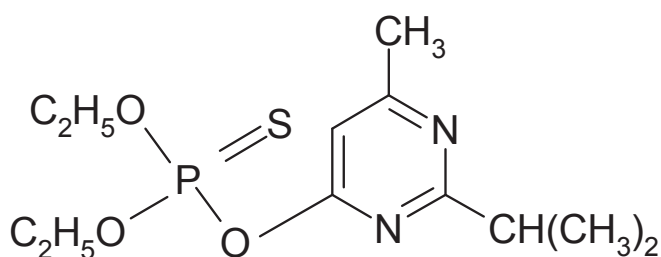
Table 2. The impact of selected insecticides on methane fermentation process [12,13]

Grupa	Substancja aktywna	Preparat handlowy	Stężenie toksyczne	
			mg/dm ³	gsa/gsmo
Węglowodory chlorowane	metoksychlor		100,0	$7,0 \cdot 10^{-3}$
		Metox 30	50,0	$7,7 \cdot 10^{-4}$
Związki fosforoorganiczne	chlorfenwinfos		500,0	$4,4 \cdot 10^{-2}$
		Enolofos 50	100,0	$4,5 \cdot 10^{-3}$
	fenitrocion		3000,0	0,18
		Owadofos 50	500,0	0,016
	malation		5000,0	0,32
		Sadofos 30	500,0	0,013
Pyretroidy	cypermetryna	Fury 100EC	0,5	$7,4 \cdot 10^{-5}$
		Fastac010 EC	4,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	deltametryna	Decis 2,5 EC	5,0	$9,0 \cdot 10^{-5}$

W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczące wpływu diazynonu na przebieg produkcji biogazu w procesie fermentacji metanowej komunalnych osadów ściekowych. Diazynon jest przedstawicielem insektycydów fosforanowych i substancją aktywną preparatu handlowego Basudin 25EC.

2. Charakterystyka diazynonu

Diazynon jest jednym z najważniejszych przedstawicieli insektycydów fosforotiofuranowych [4–7,14]. Związki te, zawierające jeden atom siarki związanej z fosforem, stanowią najliczniejszą grupę wśród insektycydów fosforanowych. Diazynon (tiofosforan O,O-dietylo-O-(2-izopropyl-6-metylopirymidyn-4-ylu) o wzorze chemicznym C₁₂H₂₁N₂O₃PS i strukturalnym, przedstawionym na rysunku 1 jest insektycydem o działaniu kontaktowym.



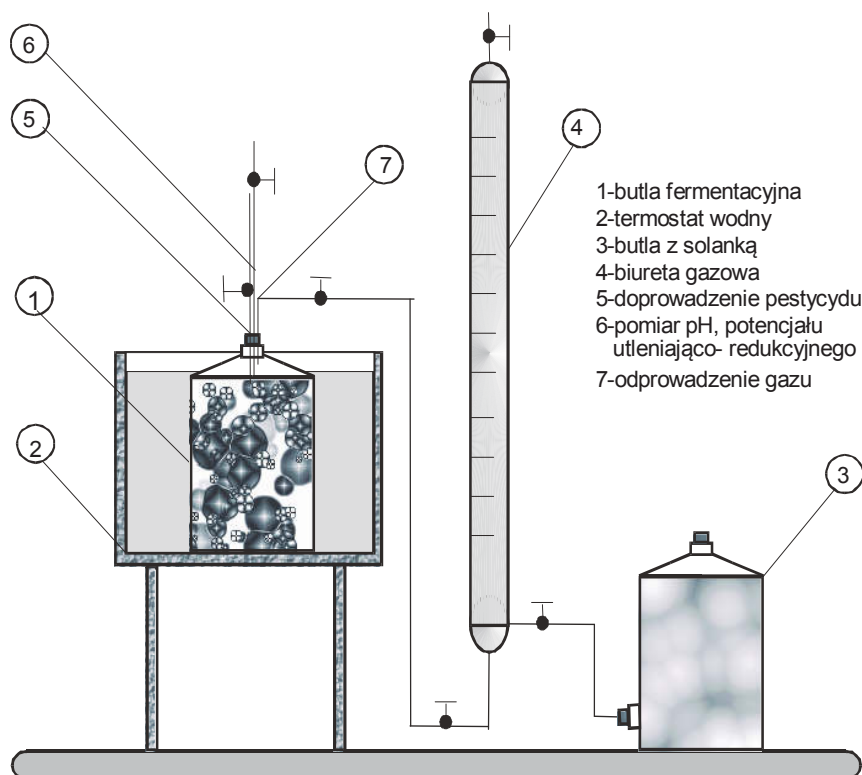
Rys. 1. Wzór strukturalny diazynonu

Fig. 1. The structural formula of diazinon

Wg Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), diazynon jest klasyfikowany do związków umiarkowanie niebezpiecznych (klasa II) [5,7]. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) sklasyfikowała diazynon do "grupy D – nie podlegający klasyfikacji jako rakotwórczy dla człowieka" na podstawie braku dowodów na działanie rakotwórcze dla szczura i myszy [10]. Preparaty na bazie diazynonu stosuje się do zwalczania licznych gatunków szkodników występujących na polach, w szklarniach, w sadach i w uprawach zielarskich, stosowany jest w uprawach ryżu, drzew owocowych, zbóż, tytoniu i ziemniaków [3]. Diazynon odznacza się niekorzystnymi cechami w środowisku wodnym [4,9,11]. Są nimi duża trwałość, toksyczność dla ryb, tendencja do bioakumulacji. Badania [4,6] wykazały, że diazynon hydrolizuje w ziemi, a przy $\text{pH} > 6$ proces ten zachodzi powoli.

3. Opis stosowanej aparatury, metodyka oznaczeń

Fermentację metanową osadów ściekowych z badanym insektycydem prowadzono w skali laboratoryjnej, metodą periodyczną (układ nieprzepływowy). Poglądowy schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 2. Komorami fermentacyjnymi były butle szklane o pojemności 3 dm^3 , umieszczone w 12 stanowiskowym termostacie wodnym. Butle przyłączone były do wyskalowanych biuret gazowych wypełnionych nasyconym roztworem NaCl, które pełniły rolę mierników gazu fermentacyjnego. Proces fermentacji prowadzono w temperaturze $35 \pm 2^\circ\text{C}$. Przebieg procesu obserwowano zgodnie z PN-75/0-04616.07 poprzez codzienną kontrolę objętości wydzielonego biogazu, temperatury i ciśnienia.



Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego

Fig. 2. Scheme of test stand

Substratem do badań były zagęszczone grawitacyjnie osady nadmierne pobierane z oczyszczalni ścieków komunalnych zlokalizowanej na terenie województwa Lubuskiego. Osady te zaszczepiano w proporcji 2,3+ 0,7 osadem przefermentowanym pobranym z WKF. Przed procesem fermentacji osady cedzono przez sito, dobrze wymieszano i jednorodną mieszaninę wprowadzano do butli fermentacyjnych. Mieszanina osadów charakteryzowała się pH w zakresie od 6,9 do 7,1 i mieściła się w granicach wartości optymalnych dla fermentacji metanowej, z zawartością suchej masy od 6 do 8 g/dm³ (64–68% stanowiła sucha masa organiczna). Próbką kontrolną był zagęszczony osad nadmierny zaszczepiony osadem przefermentowanym.

Badania rozpoznawcze wykazały, że największą produkcję biogazu uzyskiwano w 5 dobie trwania procesu fermentacji i dlatego w tym czasie dodawano do laboratoryjnych komór fermentacyjnych odpowiednie dawki Basudinu. W osadach przed i po fermentacji oznaczano: suchą masę, suchą masę organiczną zgodnie z PN-78/C-04541, kwasy lotne (PN-75/C-04616/04), pH (PN-91/C-04540/05).

Sumy dobowych przyrostów biogazu i wydajności biogazu zawarte w tabeli i na wykresie odniesione są do warunków normalnych tzn. $p=1013$ hPa i $T=273$ K.

4. Wyniki badań

Wpływ Basudinu 25EC na przebieg procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych przebadano w zakresie dawek od 0,5 do 30 mg/dm³. Wyniki badań dotyczące produkcji biogazu w procesie fermentacji metanowej osadów z zawartością Basudinu przedstawiono w tabeli 3.

Produkcja biogazu obserwowana była we wszystkich próbkach w czasie 27 dobowej fermentacji

Produkcja biogazu dla osadów kontrolnych wynosiła średnio 5608 dm³·10⁻³, ze średnią wydajnością na poziomie 522 dm³/kg s.m. Przy stężeniach Basudinu 0,5, 1 oraz 2 mg/dm³ wystąpiły pierwsze objawy hamowania procesu fermentacji.

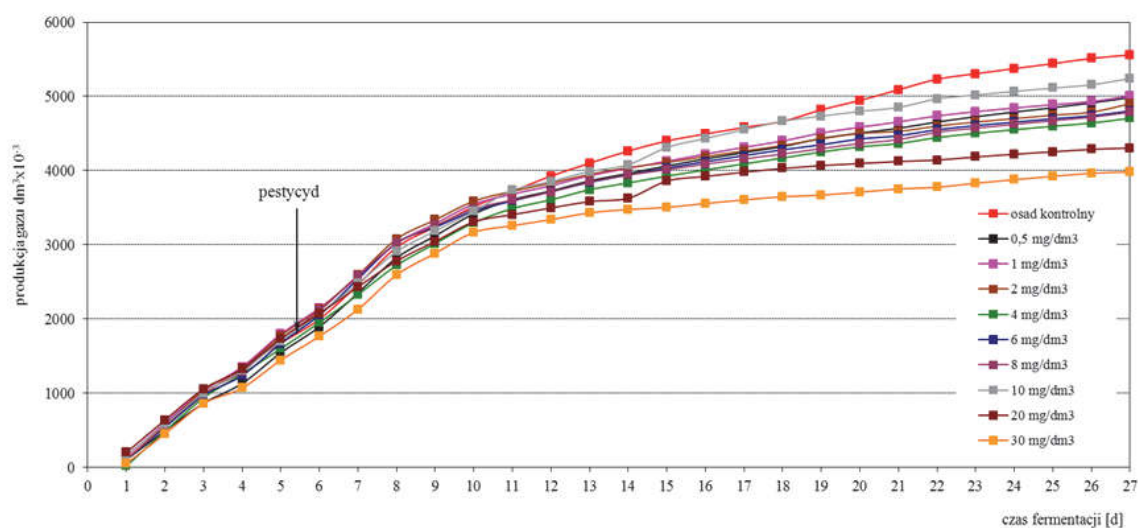
Całkowita produkcja biogazu obniżyła się w tych przypadkach o ok. 10% w odniesieniu do osadu kontrolnego.

Zwiększenie dawki insektycydu powodowało sukcesywny spadek ilości produkowanego biogazu i tak dla stężeń 4, 6, 8 mg/dm³ suma dobowych ilości produkowanego biogazu uległa obniżeniu od 13 do 25%. Wydajność biogazu spadła odpowiednio do 283, 266, 187 dm³/kg s.m. Dawka Basudinu 10 mg/dm³ spowodowała 60% obniżenie wydajności produkcji biogazu (z 522 do 211 dm³/kg s.m.), przy obniżeniu ilości produkowanego biogazu z 5608 do 4248 dm³·10⁻³.

Przy stężeniu 30 mg/dm³ Basudinu 25EC, nie uzyskano zablokowania przebiegu procesu, a produkcję biogazu obserwowano do końca 22 dobowej fermentacji. Całkowita produkcja biogazu obniżyła się prawie o 70% (w odniesieniu do osadu kontrolnego) przy równoczesnym spadku wydajności do 57 dm³/kg s.m. Zmiany produkcji biogazu w zależności od czasu fermentacji i dawki Basudinu przedstawiono na rysunku 3.

Tabela 3. Produkcja biogazu ($\text{dm}^3 \cdot 10^{-3}$) podczas fermentacji metanowej osadów ściekowych z zawartością preparatu Basudin 25EC
Table 3. Production of biogas ($\text{dm}^3 \cdot 10^{-3}$) in methane fermentation process of sewage sludge with the content of Basudin 25EC

nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
zawartość pestycydu mg/dm^3	osad kontrolny	osad kontrolny	0,5	1	2	4	6	8	10	20	30	
Czas fermentacji, d	Dobowa produkcja biogazu											
1		101	110	101	151	109	18	98	100	160	200	50
2		493	438	392	447	458	470	441	456	422	436	401
3		463	426	370	436	470	448	431	448	412	420	409
4		333	370	268	319	301	324	268	287	315	268	208
5		459	330	413	441	436	340	431	436	390	413	376
6	1	368	322	350	350	359	350	382	382	377	336	322
7	2	409	465	456	418	456	377	488	474	402	358	363
8	3	446	505	474	456	488	395	488	437	428	349	465
9	4	315	276	296	267	258	294	209	236	279	264	290
10	5	303	270	296	261	252	281	219	228	267	264	282
11	6	182	209	191	136	134	191	136	117	282	97	91
12	7	164	205	148	114	109	118	123	111	118	91	82
13	8	182	173	136	136	118	136	127	136	136	86	91
14	9	159	164	120	100	91	91	100	91	91	45	45
15	10	149	136	122	93	70	92	93	74	232	231	28
16	11	112	94	103	97	79	84	86	74	122	63	54
17	12	105	88	97	91	76	81	82	70	118	57	48
18	13	97	82	91	85	73	79	78	66	114	51	42
19	14	146	155	109	109	91	82	68	73	68	38	22
20	15	136	127	73	77	73	68	77	68	64	28	40
21	16	112	144	63	72	27	45	45	54	54	26	42
22	17	133	142	86	80	71	80	80	98	115	20	24
23	18	55	74	70	58	55	58	56	56	53	43	55
24	19	53	70	64	49	47	49	47	51	48	36	47
25	20	53	66	58	45	45	47	45	49	45	33	45
26	21	51	71	65	42	41	42	40	48	44	32	41
27	22	76	47	71	76	114	66	66	66	85	19	19
suma dobowych ilości biogazu liczona od dodania pestycydu, $\text{dm}^3 \times 10^{-3}$	5659 5556 średnia arytm. 5608		5086	5008	4879	4705	4807	4787	4248	4102	3975	
średnia wydajność biogazu, $\text{dm}^3/\text{kg s m}$	522		454	421	451	283	266	187	211	91	57	



Rys. 3. Produkcja biogazu w fermentacji metanowej osadów ściekowych z zawartością Basudinu 25 EC

Fig. 3. Production of biogas in methane fermentation process of sewage sludge with the content of Basudin 25 EC

5. Podsumowanie i wnioski

Charakterystycznym wskaźnikiem przebiegu procesu beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych są ilość i skład gazu fermentacyjnego odniesione do temperatury i czasu fermentacji. Na podstawie zmian tych parametrów oceniano inhibicyjny wpływ diazynonu zawartego w preparacie technicznym Basudin 25EC. Jako miernik toksyczności przyjęto produkcję biogazu w osadach z różnymi dawkami diazynonu w odniesieniu do osadu kontrolnego. Wyniki badań wykazały że:

- Mikroorganizmy beztlenowe charakteryzują się wrażliwością na preparat użytkowy Basudin 25EC (o zawartości 25% diazynonu).
- Pierwsze objawy hamowania procesu fermentacji wystąpiły przy dawkach preparatu 0,5, 1 i 2 mg/dm³. Inhibicję potwierdza spadek produkcji biogazu o ok.10%.
- Nasilenie objawów inhibicji stwierdzono przy dawkach od 4 do 8 mg/dm³. Obniżenie produkcji biogazu wahało się w granicach 13,0–25,0%.
- Dawkę Basudinu 10 mg/dm³ powodującą 32% spadek ilości biogazu oraz 60% obniżenie wydajności produkcji biogazu (z 522 do 211 dm³/kg s.m.), należy uznać za toksyczną dla procesu fermentacji metanowej komunalnych osadów ściekowych.

- W osadach, do których zaaplikowano największą dawkę preparatu 30 mg/dm³, wydajność biogazu zmniejszyła się z 522 do 57,0 dm³/kg s.m.

Literatura

1. **Badawy M., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A.:** *Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater*. Desalination. 194(1), 166 (2006).
2. **Choromański P., Łebkowska M.:** *Badania mikrobiologiczne w procesie fermentacji metanowej*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 11, 19–23 (2008).
3. **Cycoń M., Wójcik M., Piotrowska-Seget Z.:** *Biodegradation of the organophosphorus insecticide diazinon by Serratia sp. and Pseudomonas sp. and their use in bioremediation of contaminated soil*. Chemosphere. 76(4), 494–501 (2009).
4. **Dehghani M.H., Fadaei A.:** *Sonodegradation of organophosphorus pesticides in water*. Environment Protection Engineering. 39(4), 5–14 (2013).
5. *Diazinon: Revised HED Human Health Risk Assessment for the Reregistration Eligibility Decision (RED)*; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office, Washington, 2000.
6. **Dutta, H. M.; Richmonds, C. R.; Zeno, T.:** *Effects of Diazinon on the Gills of Bluegill Sunfish Lepomis macrochirus*. J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol. 12(4), 219–227 (1993).
7. *Facts Diazinon*; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs. http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/factsheets/diazinon_ired_fs.htm (accessed Jan 2008), updated May 2004.
8. **Malina Jr. J.F., Pohland F.G.:** *Design of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes*. Vol. 7. Technomic Publishing AG. Lancaster-Basel. 2–85 (1992).
9. **Phillips P.J., Ator S.W., Nystrom E.A.:** *Temporal changes in surface-water insecticide concentrations after the phaseout of diazinon and chlorpyrifos*. Environ. Sci. Technol. 41(12), 4246–4251 (2007).
10. *Reregistration Eligibility Decision (RED) Diazinon*; EPA 738-R-04-006; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office: Washington 2006.
11. **Róžański L.:** *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku*. PWRiL. Warszawa 1992.

12. **Sadecka Z.:** *Toksyczność w procesie beztlenowej stabilizacji komunalnych osadów ściekowych*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, vol.15, 2013.
13. **Sadecka Z.:** *Insektycydy fosforoorganiczne – przemiany w środowisku i wpływ na procesy oczyszczania ścieków i przeróbkę osadów ściekowych*. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka. Częstochowa: Wydaw. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa: Konferencje. 55, 110–120 (2004).
14. **Tomlin C.D.S.:** *The Pesticide Manual: A World Compendium*. 14th ed.; British Crop Protection Council. Hampshire 2006.
15. **Zdybiewska W.:** *Wpływ pestycydów na zanieczyszczenie środowiska wodnego i sposoby ich unieszkodliwiania*. Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej 15. Wodociągi i Kanalizacja. Warszawa 1982.

Impact of Diazinon (Basudin 25EC) on the Anaerobic Digestion Process of Municipal Sewage Sludge

Abstract

The process of methane fermentation is a labile process, sensitive to changes in the environment and susceptible to various substances which may turn out to be toxic for anaerobic biocenosis. The process may be inhibited by both the substances supplied together with the substrate and also the products resulting from the decomposition phases. The group of toxic substances which influences the fermentation process comprises heavy metals, organic compounds, ammonia nitrogen, lower organic acids, nitrogen or sulphur compounds, add to this a large group of organic micropollutants such as hormones added to fodder, disinfectants, insecticides, chemotherapeutics, antibiotics or chemical plant protection products which are all overlooked. These compounds, while occurring in the media subjected to anaerobic stabilisation, may cause a decrease in the speed of the process, possibly also causing its disruption. The inhibitory effect of various chemical compounds on the course of the fermentation process may be evaluated on the basis of the characteristics of the microorganism community, dynamics of changes in its structure and activity of the population. The determination of the activity of enzymes participating in the methane fermentation may be used to evaluate the impact of xenobiotics on the fermentation process and the efficiency of methane production. In the operational practice referring to the fermentation equipment, the impact of biotic and abiotic factors may be evaluated on the basis of changes in the process parameters. The changes in the quantity of microorganisms and the low enzymatic activity cause a decrease in the efficiency of biogas production

including methane, as well as a reduction in the effectiveness of the process measured by the loss of the content of organic compounds.

The paper presents the results of laboratory tests, concerning the effect of diazinon on the course of biogas production in the process of the methane fermentation of municipal sewage sludge. Diazinon is one of the representatives of phosphate insecticides and an active substance of the commercial preparation bearing the name Basudin 25EC. The effect of the preparation on the course of the process of methane fermentation of sewage sludge was studied within a dose range from 0.5 to 30 mg/dm³. The characteristic indicators of the course of anaerobic stabilisation of sewage sludge include the quantity and the composition of the fermentation gas in reference to the fermentation temperature and time. Based on the changes of these parameters, the inhibitive effect of diazinon contained in the Basudin 25EC technical preparation was evaluated. The biogas production in sludge with various doses of diazinon was assumed as a measure of toxicity in reference to the control sludge. The results of the studies showed that:

- Anaerobic microorganisms are characterised by sensitivity to the Basudin 25EC utility preparation (with a content of 25% diazinon).
- The first symptoms of the inhibition of the fermentation process occurred at doses of the preparation amounting to 0.5, 1 and 2 mg/dm³. The inhibition is confirmed by a decrease in the biogas production of about 10%.
- The intensification of inhibition symptoms was evident at doses ranging from 4 to 8 mg/dm³. The reduction in biogas production ranged from 13,0–25,0%.
- In the sludge where the greatest dose of the preparation was applied, that is, 30 mg/dm³, the biogas efficiency went down from 522 dm³/kg of dry matter to 57.0 dm³/kg of dry matter.
- A 10 mg/dm³ dose of Basudin 25EC, causing a 60% decrease in the efficiency of biogas production (from 522 to 211 dm³/kg of dry matter) must be regarded as toxic for the process of methane fermentation of municipal sludge sewage.

Słowa kluczowe:

insektycydy, toksyczność, fermentacja metanowa, biogaz

Keywords:

insecticides, toxicity, anaerobic digestion process, biogas



Wpływ sposobu prowadzenia fermentacji osadów ściekowych na produkcję biogazu

Lidia Dąbrowska
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Proces fermentacji osadów ściekowych prowadzony jest przede wszystkim w warunkach mezofilowych (30–42°C). Fermentacja mezofilowa zapewnia dobrą stabilizację osadów, ale bez dostatecznej higienizacji [2]. Lepsze rezultaty w obniżaniu poziomu patogenów daje fermentacja termofilowa (50–60°C) [3, 8]. Prowadzenie stabilizacji w warunkach termofilowych umożliwia również skrócenie czasu fermentacji. Jednak proces fermentacji termofilowej w porównaniu z mezofilowym jest bardziej wrażliwy na niewielkie zmiany parametrów prowadzenia procesu i wymaga większego nakładu energii na podgrzanie osadów ściekowych do odpowiedniej temperatury.

Prawidłowo prowadzona fermentacja metanowa powinna zapewnić uzyskanie ustabilizowanych pod względem biochemicznym osadów ściekowych i produkcję wysokokalorycznego biogazu. Hydroliza jest uznawana jako etap limitujący szybkość fermentacji osadów [1, 7]. Dlatego przyspieszenie przemiany związków organicznych zawartych w osadach w formy rozpuszczalne powoduje znaczną poprawę efektywności przebiegu następných faz fermentacji. Zwiększenie stopnia przefermentowania osadów ściekowych oraz produkcji biogazu można uzyskać dzięki zastosowaniu różnych metod: mechanicznych (ultradźwięki, homogenizacja, wysokie ciśnienie), termicznych, chemicznych (alkalia, utlenianie ozonem) i biologicznych (enzymy). Jednakże stosowanie metod chemicznych oraz biologicznych jest nieopłacalne z ekonomicznego punktu widzenia [10].

Celem przeprowadzonych badań było porównanie efektywności procesów stabilizacji beztlenowej osadów ściekowych: metanowej fermentacji mezofilowej, termofilowej i mezofilowej poprzedzonej hydrolizą termofilową w obniżeniu zawartości substancji organicznych w osadach ściekowych i produkcji biogazu (metanu).

2. Materiał badawczy

Osady pobrano z miejskiej, mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych. Około 20% objętościowo oczyszczanych ścieków stanowią ścieki przemysłowe. Proces oczyszczania ścieków prowadzony jest metodą osadu czynnego przy uwzględnieniu nityfikacji, denityfikacji, biologicznej i chemicznej defosfatacji. Fermentacja mezofilowa osadów ściekowych wydzielonych w osadnikach, prowadzona jest w zamkniętych komorach fermentacyjnych. Ustabilizowane osady są odwadniane mechanicznie na prasach taśmowych, a następnie suszone w suszarce kolumnowej. Do badań pobrano jednorazowo: mieszaninę osadów wstępnego i nadmiernego (W+N) kierowaną do komory fermentacji oraz osad przefermentowany (F) odprowadzany z zamkniętej komory fermentacji.

3. Przebieg badań i stosowane metody analityczne

3.1. Fermentacja metanowa

Badania przeprowadzono w dwóch etapach: pierwszy to fermentacja termofilowa i kontrolna mezofilowa oraz drugi to fermentacja mezofilowa poprzedzona hydrolizą termofilową i mezofilowa kontrolna. Wykorzystano szklane bioreaktory o pojemności 1,0 dm³, zamknięte gumową membraną, dostosowaną do wielokrotnego pobierania próbek biogazu.

Etap pierwszy rozpoczęto od przygotowania inokulum. W celu rozwinięcia hodowli beztlenowych mikroorganizmów termofilowych bioreaktory napełniono osadem przefermentowanym (F) do objętości 0,65 dm³ i umieszczono w cieplarni w temperaturze 55±1°C. Począwszy od piątego dnia inkubacji hodowlę zasilano w odstępach 48 godzinnych 1 cm³ pożywki zalecanej do hodowli mikroorganizmów fermentujących [13]. Skład pożywki uzupełniono dodatkowo glukozą w ilości 200 g/dm³. Słuszność takiego postępowania potwierdzają badania [14]. Inkubację prowadzono przez 30 dni. Tak przygotowany osad zmieszano w stosunku

objętościowym 1:10 z osadem przefermentowanym pobranym z oczyszczalni otrzymując w ten sposób inokulum, które użyto w etapie pierwszym jako materiał zaszczepiający (F') dla przeprowadzenia zarówno procesu fermentacji termofilowej, jak i kontrolnej mezofilowej. Inokulum (F') zmieszano z mieszaniną osadów wstępnego i nadmiernego (W+N) w stosunku objętościowym 2:1 i otrzymaną mieszaniną (W+N+F') napełniono bioreaktory w ilości $0,65 \text{ dm}^3$. Dziesięć bioreaktorów umieszczono w cieplarni w temperaturze $55 \pm 1^\circ\text{C}$, dziesięć w temperaturze $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Fermentację osadów prowadzono przez 14 dób.

Drugi etap badań rozpoczęto od przeprowadzenia w bioreaktorach hydrolizy mieszaniny osadów wstępnego z nadmiernym w temperaturze $55 \pm 1^\circ\text{C}$ w czasie 4 dób. Po procesie hydrolizy osady $(W+N)_H$ zmieszano z inokulum w stosunku objętościowym 1:2, które w tym etapie stanowił osad przefermentowany (F) pobrany bezpośrednio z oczyszczalni. Uzyskaną mieszaniną osadów $((W+N)_H+F)$ napełniono 10 bioreaktorów w ilości $0,65 \text{ dm}^3$ i przeprowadzono fermentację mezofilową w temp. $37 \pm 1^\circ\text{C}$ w okresie 14 dób. Kontrolę dla procesu stanowiła fermentacja mezofilowa osadów niehydrolizowanych (W+N+F).

3.2. Wskaźniki fizyczno-chemiczne osadów

Zarówno przed, jak i po fermentacji określono wybrane właściwości osadów: uwodnienie, suchą pozostałość, straty po prażeniu – metodą bezpośrednią wagową, a w cieczach osadowych wydzielonych z osadów podczas wirowania: pH – potencjometrycznie, zasadowość – miareczkowo, lotne kwasy tłuszczowe LKT – bezpośrednio destylacji, ogólny węgiel organiczny OWO – spektrofotometrycznie w podczerwieni (analyzer węgla multi N/C firmy Analytik Jena), jony metali ciężkich: cynk, miedź, nikiel, ołów, kadm i chrom – metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (spektrometr novAA 400 firmy Analytik Jena).

3.3. Ilość i skład biogazu

Manometryczny pomiar ilości powstającego biogazu prowadzono w odstępach 24-godzinnych wg procedury opisanej w [9]. Skład biogazu kontrolowano w 1, 3, 5, 7, 10 i 14 dobie pobierając gaz i określając jego skład metodą chromatografii gazowej (chromatograf gazowy z detektorem cieplno-przewodnościowym TCD, model Agilent GC 6890N firmy Agilent Technologies).

Do opisu produkcji biogazu w bioreaktorach wykorzystano zmodyfikowane równanie Gompertza [16]:

$$M(t) = M_{\max} \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{K \cdot e}{M_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

gdzie:

M_{\max} – maksymalna produkcja biogazu wyznaczona doświadczalnie, cm^3 ,
 K – szybkość wytwarzania biogazu w intensywnej fazie wzrostu mieszanej populacji mikroorganizmów, cm^3/d ,
 t – czas fermentacji, d ,
 λ – faza opóźnienia w wytwarzaniu biogazu – lag faza, d ,
 e – stała 2,718.

Estymację nieliniową przeprowadzono metodą Newtona – Gaussa przy użyciu programu STATISTICA 10.

4. Omówienie i dyskusja wyników

4.1. Wybrane właściwości osadów ściekowych

Wybrane właściwości mieszanin osadów przed i po przeprowadzonych fermentacjach metanowych: termofilowej, mezofilowej i mezofilowej osadów wstępnie hydrolizowanych przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Dla niezakłóconego przebiegu fermentacji metanowej należy utrzymywać odpowiednie stężenie jonów wodorowych. Wartość pH cieczy osadowej decyduje o prawidłowym rozwoju mikroorganizmów odpowiedzialnych za proces fermentacji. Najbardziej wrażliwe na zmiany pH są metanogeny, mniej bakterie acidogenne. Wartości pH cieczy osadowych podczas prowadzonych fermentacji utrzymywały się na poziomie 7,8–8,0. Były wyższe od zalecanych 6,8–7,4 [11], ale mieszczące się w wartościach granicznych 6,4–8,5 [6].

Wartość ilorazu LKT do zasadowości (wyrażonych odpowiednio w $\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$ i $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$) podczas fermentacji termofilowej zmieniła się z 0,34 do 0,13, natomiast podczas mezofilowej do 0,09. Przy niezakłóconym przebiegu fermentacji wartość ta nie powinna przekraczać 0,3 [6]. Wyższa wartość wskaźnika podczas fermentacji termofilowej była spowodowana wyższym stężeniem LKT. Potwierdzają to badania [12, 15]. Podczas fermentacji mezofilowej osadów wstępnie hydro-

lizowanych wartość LKT/zasadowości zmniejszyła się z 0,44 do 0,05. Początkowa wysoka wartość ilorazu LKT do zasadowości nie spowodowała zakłócenia procesu fermentacji.

W cieczy osadowej w 14. dobie fermentacji termofilowej stwierdzono wysoką zawartość OWO – 1008 mg C/dm³. Podczas fermentacji mezofilowej zarówno substratu hydrolizowanego, jak i niehydrolizowanego zawartość OWO zmalała. Po fermentacji osadów wstępnie hydrolizowanych wyniosła 452 mg C/dm³, niehydrolizowanych 298 i 395 mg C/dm³. Świadczyło to zużyciu łatwo dostępnego substratu organicznego. Biodegradację związków organicznych potwierdziło obniżenie wartości wskaźnika straty po prażeniu oraz wzrost uwodnienia osadów.

Tabela 1. Wybrane właściwości osadów (W+N+F') przed fermentacją i po termofilowej i mezofilowej fermentacji

Table 1. The chosen physicochemical indexes of sludges (W+N+F') before digestion and after thermophilic and mesophilic digestion

Wskaźniki	Jedn.	Przed fermentacją	Po fermentacji termofilowej	Po fermentacji mezofilowej
pH	–	7,80	8,02	7,76
Zasadowość	mg/dm ³	2150,0	3810,0	3580,0
LKT	mg/dm ³	736,0	503,0	329,0
OWO	mgC/dm ³	530,0	1008,0	298,0
Cynk	mg/dm ³	0,156	0,572	0,170
Miedź	mg/dm ³	0,045	0,097	0,061
Nikiel	mg/dm ³	0,083	0,096	0,068
Ołów	mg/dm ³	0,040	0,035	0,028
Kadm	mg/dm ³	0,006	0,014	0,010
Chrom	mg/dm ³	0,068	0,063	0,052
Uwodnienie	%	97,44	98,07	98,10
Sucha pozostałość	g/dm ³	25,62	19,28	18,95
Straty po prażeniu (subst. organicz.)	g/dm ³	17,41	11,02	10,72
	%	68,0	57,2	56,6

Tabela 2. Wybrane właściwości osadów wstępnie hydrolizowanych ((W+N)_H+F) i niehydrolizowanych (W+N+F) przed i po fermentacji mezofilowej

Table 2. The chosen physicochemical indexes of preliminary hydrolyzed ((W+N)_H+F) and non-hydrolyzed (W+N+F) sludges before and after mesophilic digestion

Wskaźniki	Jedn.	Przed fermentacją osadów		Po fermentacji osadów	
		((W+N) _H +F)	W+N+F	((W+N) _H +F)	W+N+F
pH	–	7,84	7,86	7,85	8,03
Zasadowość	mg/dm ³	2840,0	2510,0	4420,0	4450,0
LKT	mg/dm ³	1250,0	565,0	225,0	350,0
OWO	mgC/dm ³	1630,0	583,0	452,0	395,0
Cynk	mg/dm ³	1,294	0,514	0,770	0,611
Miedź	mg/dm ³	0,148	0,090	0,118	0,112
Nikiel	mg/dm ³	0,226	0,158	0,098	0,121
Ołów	mg/dm ³	0,098	0,076	0,078	0,083
Kadm	mg/dm ³	0,026	0,022	0,023	0,028
Chrom	mg/dm ³	0,254	0,210	0,124	0,150
Uwodnienie	%	97,03	96,83	97,68	97,63
Sucha pozost.	g/dm ³	29,68	31,67	23,21	23,69
Straty po prażeniu	g/dm ³	19,44	20,84	13,17	13,52
	%	65,5	65,8	56,7	57,1

Podczas fermentacji termofilowej obniżenie zawartości substancji organicznych uzyskano na poziomie 37%, podczas mezofilowej – 38%. Podczas procesu wstępnej hydrolizy termofilowej osadów uzyskano 9% obniżenie zawartości substancji organicznych, po czym następnie podczas fermentacji mezofilowej – 32%.

Negatywny wpływ metali ciężkich na przebieg fermentacji metabolicznej zależy od ich stężenia w masie osadów, odczynu fermentującej biomasy, interakcji różnych jonów metali i ich stopienia utlenienia. Najbardziej toksyczne są metale w formie rozpuszczonej, najmniej w postaci wytrąconych osadów. Stężenia jonów metali ciężkich w cieczach osadowych utrzymywały się na niskim poziomie. Podczas fermentacji termofi-

lowej stężenie cynku i miedzi wzrosło i było wyższe niż podczas mezofilowej, jednak w przypadku cynku nie przekroczyło wartości $0,6 \text{ mg/dm}^3$, miedzi $0,1 \text{ mg/dm}^3$. Stężenia pozostałych metali: niklu, ołowiu, kadmu i chromu zmieniały się w niewielkim zakresie. Również podczas fermentacji mezofilowej nie stwierdzono istotnych różnic w zmianach stężeń. Stężenie cynku było poniżej $0,2 \text{ mg/dm}^3$, a pozostałych metali poniżej $0,1 \text{ mg/dm}^3$ (tabela 1). W przypadku osadów wstępnie hydrolizowanych stężenia metali w cieczach osadowych przed fermentacją były wyższe niż osadów niehydrolizowanych (tabela 2). W trakcie fermentacji stwierdzono obniżenie stężenia metali. Rozpuszczalne związki metali, które powstają w wyniku mineralizacji materii organicznej, przedostają się do cieczy osadowej, mogą być zaadsorbowane między innymi przez węglany, tlenki żelaza i manganu, związki humusowe, frakcję ilastą. Podczas fermentacji metanowej w obecności jonów siarczkowych zachodzą również reakcje strącania metali (z wyjątkiem chromu) i powstają trudno rozpuszczalne siarczki metali, a więc postać praktycznie niedostępna dla mikroorganizmów [5, 8].

4.2. Produkcja i skład biogazu

Dobową produkcję biogazu podczas termofilowej i mezofilowej fermentacji metanowej w cm^3 przeliczoną na dm^3 stabilizowanych osadów niehydrolizowanych (W+N+F'), (W+N+F) oraz wstępnie hydrolizowanych w temperaturze 55°C ((W+N)_H+F) przedstawiono w tabeli 3.

W pierwszych czterech dobach stabilizacji więcej biogazu powstawało podczas fermentacji mezofilowej niż podczas termofilowej, odpowiednio $620\text{--}1033 \text{ cm}^3$ oraz $568\text{--}924 \text{ cm}^3$ z 1 dm^3 stabilizowanych osadów ściekowych. W kolejnych dobach prowadzenia fermentacji ilość wytwarzanego biogazu była większa podczas fermentacji termofilowej. Największą produkcję biogazu podczas fermentacji termofilowej uzyskano w piątej dobie stabilizacji – $1116 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Sumarycznie w trakcie 14-dobowej fermentacji termofilowej osadów uzyskano 6462 cm^3 , natomiast podczas mezofilowej 6082 cm^3 biogazu z 1 dm^3 stabilizowanych osadów.

Ilość biogazu z 1 grama usuniętej suchej masy organicznej po fermentacji termofilowej wyniosła $1,01 \text{ dm}^3$, po mezofilowej $0,91 \text{ dm}^3$. Wartości podawane w [8] dla fermentacji mezofilowej wynoszą $0,9\text{--}0,95 \text{ dm}^3/\text{g}$ usuniętej suchej masy organicznej.

Tabela 3. Ilość biogazu (cm^3/dm^3 osadów) powstającego podczas fermentacji termofilowej i mezofilowej osadów i fermentacji mezofilowej osadów wstępnie hydrolizowanych

Table 3. The amount of biogas (cm^3/dm^3 of sludge) produced during thermophilic and mesophilic digestion of sludge and mesophilic digestion of preliminary hydrolyzed sludge

Doba	Ilość biogazu (cm^3/dm^3) podczas fermentacji			
	termofilowej osadów W+N+F'	mezofilowej osadów W+N+F'	mezofilowej osadów (W+N) _H +F	mezofilowej osadów W+N+F
1	876	620	930	565
2	610	935	920	648
3	568	1033	930	710
4	924	980	1180	920
5	1116	760	1070	1072
6	630	394	514	683
7	444	288	343	334
8	354	222	310	275
9	324	210	243	200
10	192	180	220	199
11	138	132	203	155
12	108	120	151	120
13	98	108	109	92
14	80	102	74	66
Ogółem	6462	6082	7197	6039

Zawartość CH_4 w biogazie podczas prowadzenia fermentacji mezofilowej osadów, poza pierwszą dobą, wynosiła 59–64%, natomiast podczas fermentacji termofilowej 57–62% (tabela 4). Wyższą produkcję biogazu podczas fermentacji termofilowej w porównaniu z mezofilową, ale o niższej zawartości metanu w biogazie potwierdzają badania [12].

Tabela 4. Zawartość CH₄ i CO₂ w biogazie podczas fermentacji termofilowej i mezofilowej osadów (W+N+F')

Table 4. Content of CH₄ and CO₂ in biogas during thermophilic and mesophilic digestion of sludge (W+N+F')

Skład biogazu	Fermentacja termofilowa osadów (W+N+F')					
	1 d	3 d	5 d	7 d	10 d	14 d
CH ₄ , %	46,4	56,6	61,5	62,3	59,0	59,2
CO ₂ , %	37,6	36,7	32,7	33,5	33,8	34,4
Fermentacja mezofilowa osadów (W+N+F')						
CH ₄ , %	43,8	62,8	64,3	63,0	60,2	59,4
CO ₂ , %	36,8	31,7	32,4	33,5	35,1	33,8

Podczas fermentacji mezofilowej osadów wstępnie hydrolizowanych ilość produkowanego biogazu wzrastała systematycznie w znaczących ilościach w pięciu pierwszych dobach procesu. Największą ilość biogazu uzyskano w czwartej dobie fermentacji – 1180 cm³. Ogółem podczas 14-dobowej fermentacji pozyskano 7197 cm³ biogazu. Jednostkowa produkcja biogazu wyniosła 1,15 dm³ z 1 grama usuniętej suchej masy organicznej osadów. Podczas fermentacji osadów niehydrolizowanych ilość wytworzonego biogazu wyniosła 6039 cm³. Różnica w uzyskanej ilości biogazu, szczególnie w pierwszych dobach fermentacji, wynikała z większej zawartości substratu organicznego w cieczy osadów wstępnie hydrolizowanych. Jednostkowa produkcja biogazu z 1 grama usuniętej suchej masy organicznej niehydrolizowanych osadów wyniosła odpowiednio 0,83 dm³. Ilość CH₄ w biogazie wytworzonym podczas obu fermentacji, poza pierwszą dobą, utrzymywała się w zakresie 60–64% (tabela 5).

Do opisu produkcji biogazu zastosowano zmodyfikowany model Gompertza. Otrzymano funkcje opisujące produkcję biogazu podczas fermentacji termofilowej oraz mezofilowej osadów wstępnie hydrolizowanych i niehydrolizowanych:

fermentacja termofilowa osadów W+N+F'

$$M(t) = 6462 \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{902 \cdot e}{6462} (0,50 - t) + 1 \right] \right\}$$

fermentacja mezofilowa osadów W+N+F^o

$$M(t) = 6084 \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{980 \cdot e}{6084}(0,44 - t) + 1\right]\right\}$$

fermentacja mezofilowa osadów (W+N)_H+F

$$M(t) = 7197 \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{1114 \cdot e}{7197}(0,43 - t) + 1\right]\right\}$$

fermentacja mezofilowa osadów W+N+F

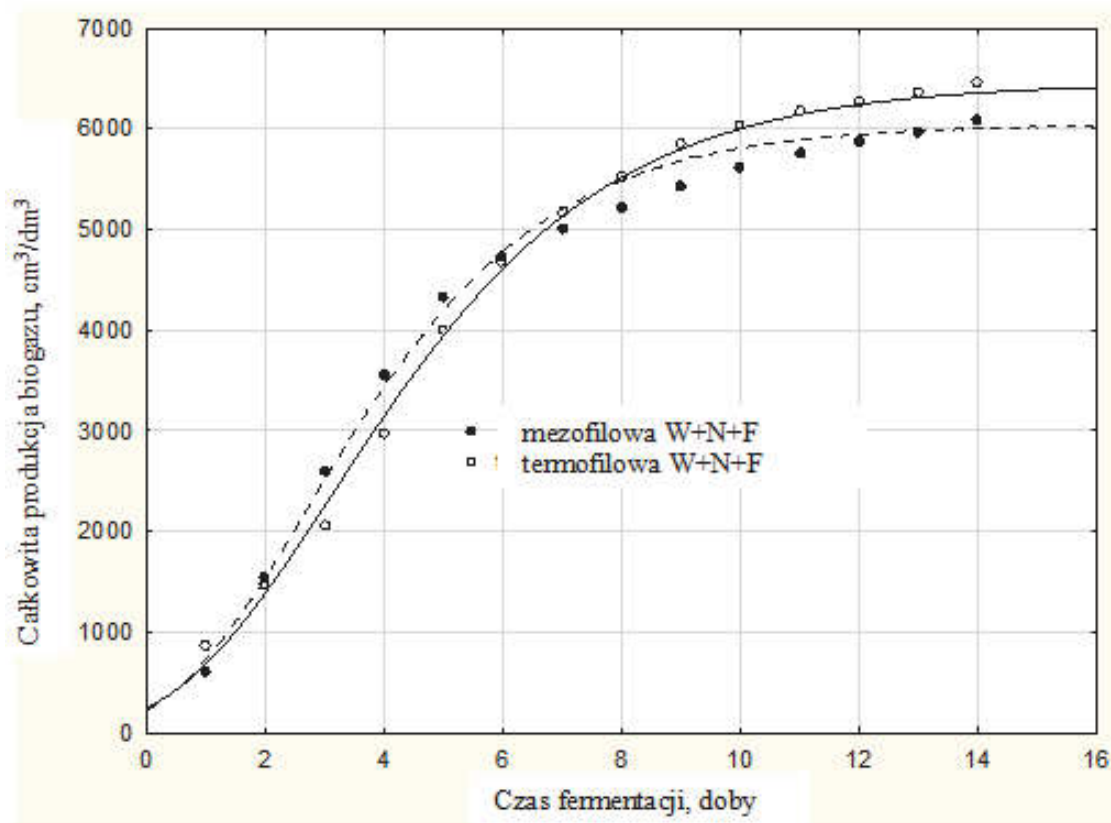
$$M(t) = 6039 \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{865 \cdot e}{6039}(0,57 - t) + 1\right]\right\}$$

Uzyskane krzywe przedstawiono na rys. 1 i 2.

Tabela 5. Zawartość CH₄ i CO₂ w biogazie podczas fermentacji mezofilowej osadów wstępnie hydrolizowanych ((W+N)_H+F) i niehydrolizowanych (W+N+F)

Table 5. Content of CH₄ and CO₂ in biogas during mesophilic digestion of preliminary hydrolyzed and non-hydrolyzed sludge

Skład biogazu	Fermentacja mezofilowa osadów (W+N) _H +F					
	1 d	3 d	5 d	7 d	10 d	14 d
CH ₄ , %	32,8	60,8	64,3	63,2	61,9	62,3
CO ₂ , %	32,4	30,5	29,2	29,8	32,2	30,1
	Fermentacja mezofilowa osadów (W+N+F)					
CH ₄ , %	42,6	61,6	64,0	60,5	59,5	61,5
CO ₂ , %	35,8	30,5	27,8	33,7	32,6	28,6

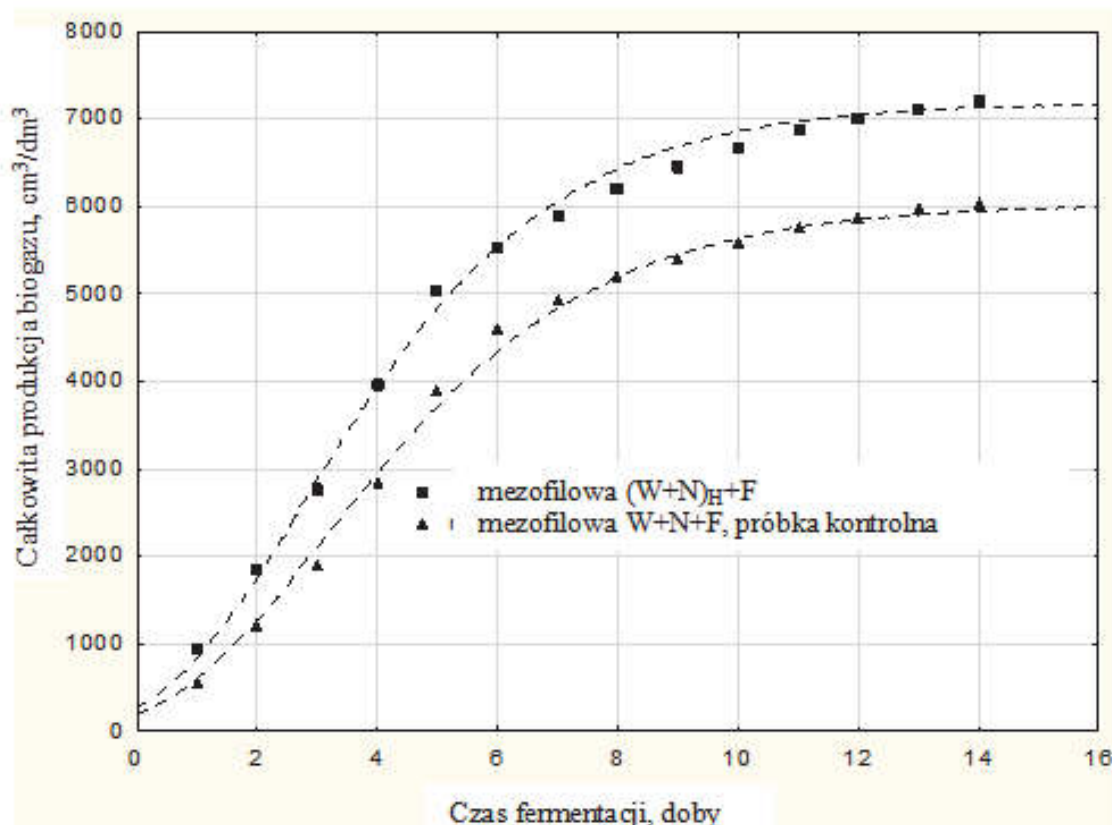


Rys. 1. Przebieg produkcji biogazu podczas fermentacji termofilowej i mezofilowej osadów (W+N+F')

Fig. 1. Estimation of biogas production during sludge (W+N+F') thermophilic and mesophilic digestion

Współczynniki determinacji R^2 równe 0,99 wskazują, że dobrane funkcje odpowiadają rzeczywistym przebiegom produkcji biogazu obserwowanym podczas fermentacji. Postaci funkcji wskazują, że w początkowej fazie (10–14 godzin) proces przebiegał z pewnym opóźnieniem charakterystycznym dla procesu fermentacji, w którym ilość inokulum w stosunku do ilości substratu mogła być zbyt mała.

Większa wartość współczynnika szybkości wytwarzania biogazu w intensywnej fazie wzrostu mieszanej populacji drobnoustrojów ($1114 \text{ cm}^3/\text{d}$) podczas stabilizacji osadów wstępnie hydrolizowanych w stosunku do osadów niehydrolizowanych ($865 \text{ cm}^3/\text{d}$) potwierdziła możliwość uzyskania większej produkcji biogazu i tym samym korzystniejsze prowadzenie fermentacji mezofilowej osadów, które były wstępnie hydrolizowane w temperaturze 55°C .



Rys. 2. Estymacja produkcji biogazu podczas fermentacji mezofilowej osadów wstępnie hydrolizowanych ((W+N)_H+F) i niehydrolizowanych (W+N+F)

Fig. 2. Estimation of biogas production during mesophilic digestion of preliminary hydrolyzed sewage sludge ((W+N)_H+F) and non-hydrolyzed sludge (W+N+F)

5. Wnioski

- Podczas fermentacji mezofilowej poprzedzonej hydrolizą termofilową (55°C) uzyskano większą produkcję biogazu niż podczas mezofilowej osadów niehydrolizowanych czy też fermentacji termofilowej, odpowiednio 1,15; 0,91–0,83; 1,01 dm³ biogazu z 1 g usuniętej suchej masy organicznej.
- Korzystniejsze prowadzenie fermentacji mezofilowej osadów, które były wstępnie hydrolizowane w temperaturze 55°C potwierdziła wyznaczona z równania Gomperta największa dla tej fermentacji szybkość wytwarzania biogazu w intensywnej fazie wzrostu mieszanej populacji mikroorganizmów.

- Średnia zawartość metanu w biogazie podczas fermentacji mezofilowej poprzedzonej hydrolizą termofilową utrzymywała się w zakresie 61–64%, natomiast podczas fermentacji termofilowej i mezofilowej osadów niehydrolizowanych odpowiednio 57–62% i 59–64%.
- W cieczach osadowych podczas procesu metanowej fermentacji mezofilowej (zarówno osadów wstępnie hydrolizowanych, jak i niehydrolizowanych) oraz fermentacji termofilowej jony metali ciężkich: cynku, miedzi, niklu, ołowiu, kadmu i chromu występowały w niskich stężeniach. Metale te związane były w osadach.

Badania wykonano w ramach realizacji pracy BS-PB-402-301/2011

Literatura

1. **Appels L., Baeyens J., Degreve J., Dewil R.:** *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*. Progress in Energy and Combustion Science, 34, 755–781 (2008).
2. **Bartoszewski K., Kurbiel J.:** *Oczyszczanie ścieków komunalnych i przemysłowych w wielkich miastach*. [w:] Gospodarka komunalna w miastach, pod red. R. Zarzyckiego, PAN, Łódź, 189–213 (2001).
3. **Carballa M., Omil F., Lema J.M.:** *Influence of different pretreatments on anaerobically digested sludge characteristics: Suitability for final disposal*. Water, Air and Soil Pollution, 199, 311–321 (2009).
4. **Carrère H., Dumas C., Battimelli A., Batstone D.J., Delgenès J.P., Steyer J.P., Ferrer I.:** *Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review*. Journal of Hazardous Materials, 183, 1–15 (2010).
5. **Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.:** *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. Bioresource Technology, 99, 4044–4064 (2008).
6. **Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J.A., Sozański M.M. (red.):** *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. Wyd. PZITS, Poznań (1997).
7. **Haled A., Arched M., Anjou M., Manhood T., Dawson L.:** *The anaerobic digestion of solid organic waste*. Waste Management, 31, 1737–1744 (2011).
8. **Heinrich Z., Nieścier A.:** *Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych*. Seria: Wodociągi i Kanalizacja, 4, Wyd. PZITS, Warszawa (1999).
9. **Janosz-Rajczyk M. (red.):** *Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa (2008).
10. **Ledakowicz S., Krzystek L.:** *Wykorzystanie fermentacji metanowej w utylizacji odpadów przemysłu rolno-spożywczego*. Prace Przeglądowe, Biotechnologia, 70, 165–183 (2005).

11. **Malina J.F., Jr., Poland F.G.:** *Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes.* (Vol. 7), Techromic, Publishing Co., Lancaster (1992).
12. **Nges I.A., Liu J.:** *Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions.* *Renewable Energy*, 35, 2200–2206 (2010).
13. **Norma PN-EN ISO 11734:** *Jakość wody. Oznaczanie „całkowitej” biodegradacji beztlenowej związków organicznych w osadzie przefermentowanym* (2003).
14. **Ortega L., Barrington S., Guiot S.R.:** *Thermophilic adaptation of a mesophilic anaerobic sludge for food waste treatment.* *Journal of Environmental Management*, 88, 517–525 (2008).
15. **Song Y.C., Kwon S.J., Woo J.H.:** *Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic – and thermophilic digestion of sewage sludge.* *Water Research*, 38, 1653–1662 (2004).
16. **Zhu B., Gikas P., Zhang R., Lord J., Jenkins B., Li X.:** *Characteristics and biogas production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor.* *Bioresource Technology*, 100, 1122–1129 (2009).

Influence of Different Digestion of Sewage Sludge on Biogas Production

Abstract

The aim of this study was to determine the influence of different processes of biochemical stabilization of sewage sludge on the following: biogas production, decomposition of organic matter, transfer of heavy metal ions to the liquid phase of sludge. The stabilization processes of interest in this work were: methane thermophilic digestion (55°C), mesophilic digestion (37°C), mesophilic digestion of thermophilically hydrolyzed sludge. To characterize biogas production in bioreactors, modified Gompertz equation was used.

Higher biogas yields were obtained during thermophilic digestion, compared to the yields obtained under mesophilic conditions – 1.01 and 0.91 dm³ from 1 g of the removed dry organic matter of sludge, respectively. Mesophilic digestion of thermophilically hydrolyzed sludge provided the highest biogas production, approximately 1.15 dm³ from 1 g of the removed dried organic matter of sludge. A comparable degree of organic matter degradation was observed for all digestion processes, 35–41%. CH₄ content in biogas during sludge mesophilic digestion, excluding 1st day, amounted to 59–64%, while

during thermophilic digestion – 57–62%. Higher value of biogas production velocity coefficient while intensive growth phase of mixed microbes population ($1.11 \text{ dm}^3/\text{d}$), during preliminary hydrolyzed sludge stabilization, in comparison to non-hydrolyzed sludge ($0.87 \text{ dm}^3/\text{d}$), indicates the possibility of obtaining higher biogas production. Therefore it would be more beneficial to conduct mesophilic digestion of sludge which was preliminarily hydrolyzed at temperature of 55°C .

The application of thermophilic digestion did not significantly influence the release of heavy metal ions to the stabilized sludge liquid. The concentration of zinc in the liquid was below $0.8 \text{ mg}/\text{dm}^3$ during digestion. The concentration of the other metals was below $0.2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ for all digestion processes.

Słowa kluczowe:

biogaz, osady ściekowe, hydroliza termofilowa, fermentacja

Keywords:

biogas, sewage sludge, digestion, thermophilic hydrolysis, digestion



Badania nad odkamienianiem energetycznego węgla kamiennego na powietrznych stołach koncentracyjnych

Ireneusz Baic, Wiesław Blaschke, Wojciech Sobko
Centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania Środowiskowego
w Katowicach Oddział Instytutu Mechanizacji Budownictwa
i Górnictwa Skalnego w Warszawie

1. Wstęp

Problem oczyszczania urobku węglowego, zwany wzbogacaniem, przeznaczonego do celów energetycznych jest przedmiotem dyskusji od kilkudziesięciu lat. Rozważana jest celowość poprawy jakości handlowego węgla energetycznego w świetle posiadanych przez energetykę zawodową kotłów do jego spalania. Każdy kocioł projektowany jest na określone parametry jakościowe węgla (zawartość popiołu, wartość opałowa, itd.). Spalanie węgla o parametrach lepszych niż tzw. „parametry gwarancyjne kotła” nie skutkuje znacznym obniżeniem kosztów. Natomiast spalanie węgla o parametrach jakościowych gorszych niż parametry gwarancyjne kotła skutkuje pogorszeniem sprawności przemian energetycznych, zwiększeniem emisji polutantów, koniecznością większego zużycia paliwa na wytworzenie tej samej ilości energii, wzrostem kosztów remontów, itd. [6]. Z tego też względu użytkownicy węgla kamiennego energetycznego poszukują na rynku paliwa o parametrach jakościowych dostosowanych do parametrów gwarancyjnych kotłów będących w ich dyspozycji.

Przez wiele lat parametry gwarancyjne kotłów były dostosowane do jakości niewzbogacanych węgli, gdyż kopalnie nie posiadały sekcji wzbogacania mialów węglowych, a takie paliwo jest użytkowane w elek-

rowniach i elektrociepłowniach. W ostatnich dwudziestu pięciu latach wybudowano w wielu kopalniach sekcje wzbogacania miałów. Układy technologiczne przeróbki mechanicznej miałów posiadają węzły mokrego wzbogacania. Układy te muszą być wyposażone w sekcje gospodarki wodno-mułowej.

Mokre wzbogacanie miałów jest trudne technologicznie i niezwykle kosztowne – powodując konieczność ustalania wysokich cen zbytu tych sortymentów. Skutkuje to mniejszą, a nawet małą konkurencyjnością krajowego węgla z węglem importowanym (pozyskiwanym metodami odkrywzkowymi a wiele tańszymi niż eksploatacja podziemna w polskich kopalniach).

Dążąc do obniżenia kosztów wytworzenia handlowych produktów węglowych w wielu krajach zastępuje się mokre sposoby wzbogacania metodami suchymi stosując instalacje wyposażone w powietrzne stoły koncentracyjne. Ich budowę i zasad działania przedstawiono w artykule [5] zamieszczonym w niniejszym Roczniku Ochrona Środowiska.

Pierwszą w Polsce, a także w Unii Europejskiej [4] instalację powietrznego stołu koncentracyjnego zakupiono przez Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego dla swego Oddziału Zamiejscowego Centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania Środowiskowego w Katowicach. Instalacja suchego odkamieniania urobku węglowego wykorzystywana jest do badań ćwierć i półtechnicznych możliwości usuwania kamienia z urobku węglowego dostarczonego z niektórych (zainteresowanych) kopalń [8, 9].

W niniejszym artykule przedstawiono rezultaty odkamieniania urobku pochodzącego z trzech kopalń węgla kamiennego [9]. Zwrócono uwagę na możliwość uzyskiwania czystego produktu skały płonnej (kamienia) pokazując równocześnie poprawę (w wyniku odkamieniania) parametrów jakościowych produktu węglowego (koncentratu). Rezultaty innych badań opisano w pracach [1, 2, 3].

2. Metodyka badawcza

Badaniom poddano dwanaście prób pochodzących z trzech kopalń. Ze względu na wydajność posiadanej instalacji suchego odkamieniania (teoretycznie do 10 Mg/h, a praktycznie 3–7 Mg/h) dostarczone próby wyjściowe musiały być dostarczone w ilości co najmniej 25 ton.

Próby przywożone były na plac składowy, na którym posadowiona była instalacja powietrznego stołu koncentracyjnego.

Z dostarczonego materiału wyjściowego (nadawy) pobierano próby dla określenia składu ziarnowego i składu gęstościowego. Parametry te pokazują możliwość kierowania materiału do procesu (skład ziarnowy) oraz skuteczność wydzielania skały płonnej (skład gęstościowy). W niniejszym artykule, ze względu na obszerność tych danych, nie przytoczono wyników tych analiz.

Poboru prób materiału badawczego kierowanego do procesu suchej separacji dokonywano bezpośrednio przed płytą roboczą urządzenia FGX. Produkty rozdziału (tj. koncentrat, produkt pośredni, odpad, pył) pobierano z całego przekroju wydzielonych strug poszczególnych produktów. Pobór i przygotowanie prób węgla kamiennego oparto o wytyczne zawarte w PN-90/G-04502 „Węgiel kamienny i brunatny – Metody pobierania i przygotowania próbek laboratoryjnych”. Według powyższej normy etapy przygotowania próbek laboratoryjnych węgla to: rozdrabnianie, mieszanie oraz pomniejszanie i dzielenie próbki ogólnej na wymaganą liczbę próbek laboratoryjnych. Tak przygotowane próbki laboratoryjne zostały przekazane do analizy technicznej. Przed przystąpieniem do analizy technicznej wydzielono z próbki laboratoryjnej tzw. próbki analityczne. Wykonano następujące badania dla stanu analitycznego pobranych próbek węgla: wilgoć analityczna (W^a), zawartość popiołu (A^a), zawartość siarki (S^a_t) a także wartość ciepła spalania (Q_{sJ}^a) i obliczono wartości opałowe. Wszystkie analizy zostały wykonane zgodnie z następującymi normami, odpowiednio: PN-80/G-04511, PN-ISO 1171:2001, PN-G-04584:2001 i PN-G-04584:2001. Następnie dokonano przeliczeń uzyskanych wyników badań na tzw. „stan roboczy”.

Badania procesu odkamieniania prowadzone były wg opracowanej w IMBiGS metodyki badawczej [7]. Według niej prace prowadzone są w dwóch etapach: etap wstępny mający na celu określenie nastaw parametrów technicznych (regulowanych) stołu powietrznego; oraz etap badań głównych.

Powietrzny stół koncentracyjny posiada możliwość regulacji następujących parametrów technicznych:

- kąt podłużny nachylenia płyty roboczej (regulowany w przedziale od 0 do 2 stopni),

- kąt poprzeczny nachylenia płyty roboczej (regulowany w przedziale od 0 do 10stopni),
- ilość doprowadzanego powietrza pod szczególne strefy rozdziału na płycie roboczej,
- wysokość położenia progów przesypowych w strefach odbioru: produktu lekkiego (węglowego), produktu pośredniego, produktu ciężkiego (kamiennego),
- ustawienia klap regulujących przepływ strug materiałów do określonych przedziałów (na długości płyty roboczej) gromadzenia poszczególnych wydzielanych produktów.

Każdą z dwunastu prób poddano badaniom wstępnym. Nie wykonywano analiz densymetrycznych i granulometrycznych. Nie badano parametrów jakościowych otrzymywanych produktów dla każdego regulowanego parametru technicznego ze względu na koszty takich badań. Dla każdej próby ustalono wzrokowo przy jakich nastawach do produktu ciężkiego trafiają ziarna kamienia. Ziarna te różnią się kolorem od produktów węglowych, co ułatwia podjęcie decyzji o nastawach, przy których prowadzone będą badania główne.

Dla ustalonych, na podstawie badań etapu wstępnego, parametrów technicznych prowadzono następnie badania główne. Należy tu zwrócić uwagę, że każda z badanych dwunastu prób posiada inną charakterystykę technologiczną. Próby różniły się ilościami frakcji ciężkich, pośrednich i lekkich. Udział tych frakcji w nadawie określa łatwość lub trudność wzbogacania (rozdziału ziarn wg gęstości). Jest to istotne z tego powodu, że separacja powietrzna jest najmniej dokładnym sposobem rozdziału ziarn wg ich gęstości. Dokładniejsze są metody mokre – rozdział w cieczach ciężkich zawieszinowych (najdokładniejszy) potem rozdział w wodnych osadzarkach. Także każdy z węgla różnił się wilgotnością a przy rozdziale metodą suchą ma to istotne znaczenie gdyż zbyt duża zawartość wody uniemożliwić może proces rozdziału (najkorzystniejsza wilgoć to 10–12%). Przy uzgodnieniu sposobu prowadzenia badań głównych należy też zwrócić uwagę na wydajność procesu. Ustala się ilość podawanego do wzbogacania materiału obserwując wzrokowo zachowanie się ziarn w procesie separacji.

Opracowana metodyka badawcza oparta została na podstawie informacji producenta, a także, a przede wszystkim, na podstawie zdoby-

tych doświadczeń podczas prowadzenia kilkudziesięciu badań nad separacją różnych jakościowo węgla.

3. Omówienie wyników badań

Powietrzne stoły koncentracyjne mają na celu usunięcie z urobku węglowego ziarn skały płonnej (kamienia). Pozostałe wydzielane produkty są wypadkową wynikającą z nastaw regulacyjnych płyty stołu nastawionych na wydzielanie możliwie najczystszych (bez domieszek węgla) ziarn kamienia. Z tego też względu parametry jakościowe koncentratu nie są wynikiem ustawienia parametrów technicznych mających na celu uzyskanie najlepszych jakościowo koncentratów. Tu można dodać, że istnieje także możliwość wytwarzania korzystnych jakościowo koncentratów dobierając odpowiednie nastawy regulacyjne. Ale wówczas nie otrzymuje się efektów deshalingu (odkamieniania) gdyż produkty ciężkie będą zanieczyszczone ziarnami węglowymi.

Proces wydzielania kamienia odbywa się przy gęstościach 2,0–2,2 g/cm³. Aby wydzielać koncentraty węglowe proces należałoby prowadzić przy gęstościach w przedziale 1,6–1,8 g/cm³. Doświadczenia pokazują, że wydzielanie bardzo dobrych jakościowo koncentratów na stole powietrznym jest bardzo trudne.

Usunięcie ziarn kamienia poprawia oczywiście jakość produktu węglowego. Analizując w niniejszym artykule uzyskane rezultaty odkamieniania urobku pokazano równocześnie otrzymane parametry produktu węglowego (koncentratu). Porównano te parametry z parametrami węgla surowego (urobku węglowego, nadawy).

Rezultaty przeprowadzonych badań zestawiono w tabeli 1. Wyszczególniono produkty: urobek węglowy (nadawa), kamień (frakcje ciężkie), koncentrat (frakcje lekkie), produkt przejściowy (frakcje pośrednie). Zamieszczono także wiersz: poprawa parametrów jakościowych koncentratu w stosunku do parametrów jakościowych nadawy. Dla każdej z dwunastu prób, oznaczonych literami od A do L, podano zawartość popiołu i wartości opałowe każdego wydzielonego produktu.

Tabela 1. Parametry jakościowe produktów otrzymanych w wyniku odkamieniania urobku węglowego na powietrznym stole koncentracyjnym

Table 1. Parameters of the quality of the products obtained by deshaling coal output on the air concentration table

Produkt	Próba A		Próba B		Próba C		Próba D	
	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg
Urobek węglowy (nadawa)	30,98	19 043	39,50	16 291	35,90	16 505	35,95	16 963
Kamień (frakcje ciężkie)	66,92	6 698	83,10	968	80,60	2 058	77,94	3 045
Koncentrat (frakcje lekkie)	21,53	22 052	25,00	20 914	23,50	20 480	29,31	19 428
Przejściowy (frakcje pośrednie)	59,21	9 581	69,80	5 495	57,40	9 670	49,53	8 185
Poprawa parametrów jakościowych koncentratu	-9,45	+3 009	-14,50	+4 623	-12,40	+3 975	-6,64	+2 465

Tabela 1. cd.**Table 1. cont.**

Produkt	Próba E		Próba F		Próba G		Próba H	
	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg
Urobek węglowy (nadawa)	37,80	15 412	31,51	19 115	40,50	15 426	36,20	16 593
Kamień (frakcje ciężkie)	74,50	3 498	83,39	1 311	80,00	2 504	79,70	2 358
Koncentrat (frakcje lekkie)	21,20	21 558	23,94	21 641	26,70	19 945	27,90	19 217
Przejściowy (frakcje pośrednie)	29,50	18 857	31,42	18 700	46,80	13 589	39,40	16 091
Poprawa parametrów jakościowych koncentratu	-16,6	+6 146	-7,57	+2 526	-13,8	+4 519	-8,30	+2 624

Tabela 1. cd.**Table 1. cont.**

Produkt	Próba I		Próba J		Próba K		Próba L	
	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg	Zawartość popiołu %	Wartość opałowa kJ/kg
Urobek węglowy (nadawa)	41,50	14 475	40,20	15 774	44,70	14 809	38,50	16 438
Kamień (frakcje ciężkie)	85,86	423	78,90	2 816	84,20	1 129	81,00	2 263
Koncentrat (frakcje lekkie)	34,47	17 479	28,70	19 635	28,10	20 343	26,10	20 857
Przejściowy (frakcje pośrednie)	41,30	15 664	48,50	12 908	49,80	13 211	46,10	14 318
Poprawa parametrów jakościowych koncentratu	-7,03	+3 004	-11,50	+3 861	-16,6	+5 534	-12,40	+4 419

Rezultaty odkamieniania każdej z 12 prób przedstawiono poniżej:

PRÓBA A – z węgla surowego o zawartości popiołu 30,98% i wartości opałowej 19 043 kJ/kg wydzielono kamień o zawartości 66,92% popiołu i wartości opałowej 6 698 kJ/kg. Do produktu tego trafiły zrosty kamienia z węglem. Koncentrat zawierał 21,53% popiołu i posiadał wartość opałową 22 052 kJ/kg. Koncentrat jest więc dobrym produktem handlowym. W stosunku do nadawy obniżyła się o 9,45% zawartość popiołu a wartość opałowa wzrosła o 3 009 kJ/kg.

PRÓBA B – z nadawy o zawartości 39,50% popiołu i wartości opałowej 16 291 kJ/kg, a więc produktu praktycznie niesprzedawalnego, wydzielono kamień o zawartości 83,10% popiołu (to są czyste ziarna skały płonnej) i wartości opałowej 968 kJ/kg. W wyniku usunięcia części skały płonnej otrzymano produkt węglowy o zawartości popiołu 25,0% i wartości opałowej 20 914 kJ/kg (jest to produkt handlowy, choć stosunkowo niskiej jakości). Należy zwrócić uwagę, że w stosunku do nadawy obniżono zawartość popiołu o 14,5% i podwyższono wartość opałową o 4 623 kJ/kg.

PRÓBA C – nadawa zawierała 35,9% popiołu i posiadała 16 505 kJ/kg wartość opałową, a więc jest to produkt praktycznie niesprzedawalny. W wyniku suchej separacji obniżono w koncentracie zawartość popiołu o 12,4% i podniesiono wartość opałową o 3 975 kJ/kg i otrzymano handlowy koncentrat o zawartości popiołu 23,5% i wartości opałowej 20 480 kJ/kg. Produkt kamienny posiadał zawartość popiołu 80,6% i wartość opałową 2 058 kJ/kg. Są to więc ziarna czystego kamienia.

PRÓBA D – z nadawy o zawartości popiołu 35,95% i wartości opałowej 16 963 kJ/kg (produkt niesprzedawalny) wydzielono kamień o zawartości popiołu 77,94% i wartości opałowej 3 045 kJ/kg.

Uzyskano niskiej jakości koncentrat obniżając zawartość popiołu o 6,64% i podwyższając wartość opałową o 2 465 kJ/kg (w stosunku do nadawy) Koncentrat ten (zawartość popiołu 29,3%, wartość opałowa 19 428 kJ/kg) powinien być wtórnie wzbogacony metodą moką.

PRÓBA E – z węgla surowego o zawartości 37,80% popiołu i wartości opałowej 15 412 kJ/kg (produkt niesprzedawalny) po wydzieleniu kamienia o zawartości 74,5% popiołu i wartości opałowej 3 498 kJ/kg uzyskano bardzo dobry koncentrat o zawartości 21,2% popiołu i wartości opałowej 21 558 kJ/kg. Zwrócić należy uwagę, że obniżono zawartość popiołu aż o 16,6% i podniesiono wartość opałową o 6 146 kJ/kg.

PRÓBA F – z urobku węglowego, o zawartości popiołu 31,51% i wartości opałowej 19 115 kJ/kg, wydzielono czystą frakcję kamienną (zawartość popiołu 83,39% wartość opałowa 1 311 kJ/kg). Uzyskany koncentrat zawierał 23,94% popiołu i posiadał wartość opałową 21 641 kJ/kg. Poprawiono więc te parametry jakościowe obniżając zawartość popiołu o 7,57% i podwyższając wartość opałową o 2 526 kJ/kg. Koncentrat jest więc dobrym sprzedawalnym produktem.

PRÓBA G – badana nadawa jest wysoko zapopielonym produktem (40,50% popiołu) o niskiej wartości opałowej (15 426 kJ/kg). W wyniku odkamieniania uzyskuje się produkt kamienny o zawartości popiołu 80,0% i wartości opałowej 2 504 kJ/kg. Jest to praktycznie czysty kamień. W koncentracie, w stosunku do parametrów jakościowych nadawy, uzyskano zmniejszenie zapopielenia o 13,8% i podwyższenie wartości opałowej o 4 519 kJ/kg. Mimo takiej poprawy parametrów jakościowych koncentrat zawiera 26,7% popiołu i posiada wartość opałową 19 945 kJ/kg. Koncentrat ten powinien być oczyszczony na drodze wzbogacania mokrego.

PRÓBA H – urobek węglowy zawiera 36,20% popiołu i posiada wartość opałową na poziomie 16 593 kJ/kg. Po procesie suchego odkamieniania uzyskuje się produkt kamienny o zawartości popiołu 79,7% i wartości opałowej 2 358 kJ/kg. Jest to praktycznie czysty kamień. Po odkamieniu uzyskuje się koncentrat o zawartości popiołu 27,9% i wartości opałowej 19 217 kJ/kg. Koncentrat ten powinien być oczyszczany na drodze mokrego wzbogacania.

PRÓBA I – urobek węglowy zawiera 41,5% popiołu i charakteryzuje się niską wartością opałową – 14 475 kJ/kg. W wyniku suchego odkamieniania otrzymuje się produkt kamienny o wysokiej zawartości popiołu – 85,86% i bardzo niskiej wartości opałowej 423 kJ/kg. Niestety koncentrat jest wysoko zapopielony – 34,47% i posiada niską wartość opałową 17 479 kJ/kg. Nie jest to więc produkt handlowy i powinien być wzbogacony metodami mokrymi.

PRÓBA J – nadawa jest wysoko zapopielona – 40,2% i ma niską wartość opałową – 15 774 kJ/kg. W wyniku odkamieniania uzyskuje się produkt kamienny o zawartości popiołu 78,9% i wartości opałowej 2 816 kJ/kg. Wydzielony produkt węglowy jest niskiej jakości. Koncentrat zawiera 28,7% popiołu, posiada wartość opałową 19 635 kJ/kg i to mimo usunięcia z nadawy aż 11,5% popiołu i podniesienia wartości opałowej

o 3 861 kJ/kg. Koncentrat ten może być trudno sprzedawalny i prawdopodobnie będzie musiał być poddany mokrym metodom wzbogacania.

PRÓBA K – urobek węglowy posiada bardzo dużą zawartość popiołu – 44,7% i bardzo niską wartość opałową 14 809 kJ/kg. W wyniku suchej separacji otrzymuje się produkt kamienny o zawartości popiołu 84,20% i wartości opałowej 1 129 kJ/kg. Osiąga się obniżenie zawartości popiołu w koncentracie (w stosunku do nadawy) aż o 16,6% i podniesienie wartości opałowej o 5 534 kJ/kg. Koncentrat posiada zapopielenie na poziomie 28,10% i wartość opałową na poziomie 20 343 kJ/kg. Jest więc niskiej jakości produktem handlowym.

PRÓBA L – odkamienianiu poddano nadawę o zawartości 38,5% popiołu i wartości opałowej 16 438 kJ/kg. Uzyskano produkt kamienny o zawartości popiołu 81,0% i wartości opałowej 2 263 kJ/kg. Wydzielony koncentrat zawiera 26,10% popiołu i posiada wartość opałową 20 857 kJ/kg. Obniżono w nim zawartość popiołu o 12,4% i podniesiono wartość opałową o 4 419 kJ/kg. Koncentrat może być produktem handlowym.

Przeprowadzone badania suchego odkamieniania urobku węglowego pokazały, że metodą tą można otrzymywać produkty kamienne, które mogą być produktami handlowymi wykorzystywanymi w pracach budowlanych, inżynieryjnych, ziemnych itp. Ich sprzedaż pozwoli na poprawę efektów ekonomicznych kopalń stosujących powietrzne stoły koncentracyjne. Można wydzielać, przy okazji odkamieniania, produkty węglowe (koncentraty), które mogą być produktami handlowymi lub produktami kierowanymi do oczyszczania w mokrych procesach wzbogacania. Istnieje też możliwość wtórnego wzbogacania produktów węglowych (koncentrat i produkt przejściowy) w drugim stopniu rozdziału na równoległej instalacji suchego odkamieniania przy odpowiednio zmienionych parametrach technicznych stołu. W tej części prezentowanych badań proces taki nie był analizowany.

Zwrócić należy uwagę na to, że nie wolno porównywać uzyskanych wyników pomiędzy sobą. Wspominano już, że poszczególne węgle różniły się właściwościami technologicznymi. Różne były rozkłady ilościowe ziarn wg ich gęstości, różna była ilość frakcji odpadowych, różne były ciepła spalania (a więc i wartości opałowe) substancji węglowej.

Nastawy regulowanych parametrów technicznych stołu, dobierane do każdego badanego węgla, różniły się między sobą.

Przeprowadzone badania miały wykazać, jakie są możliwości odkamieniania węgla pochodzących z różnych kopalń. Jaka jest możliwość pozyskania czystych produktów kamiennych mogących być produktami handlowymi. Równocześnie sprawdzono o ile można obniżyć zawartość popiołu w otrzymywanych koncentratkach i o ile można zwiększyć ich wartość opałową.

4. Podsumowanie

1. Przeprowadzone badania dwunastu prób węgla surowego potwierdziły możliwość suchego ich odkamieniania. Poprawiono jakość produktów węglowych (koncentratów). Celem jednak było uzyskanie czystych, niezanieczyszczonych ziarnami węglowymi, produktów kamiennych. We wszystkich badaniach stwierdzono możliwość produkcji handlowych produktów kamiennych.
2. Badano węgle surowe (nadawy) o zróżnicowanej zawartości popiołu od 30,98% do 44,7% oraz wartości opałowej od 14 475 kJ/kg do 19 115 kJ/kg. Węgiel surowy o takich parametrach jakościowych jest niesprzedawalny. W dwóch przypadkach, przy wartości opałowej około 19 MJ/kg, można szukać odbiorców, jednak zawartość popiołu powyżej 30% utrudni znalezienie potencjalnych użytkowników.
3. Wydzielane produkty kamienne, główny cel wzbogacania powietrznego, posiadają zawartość popiołu od 66,92% (jeden przypadek sugerujący, że do produktu tego musiały trafić zrosty węglowo-kamienne) do 85,86%. Powyżej 78% zawartości popiołu produkty te można traktować jako produkt handlowy (10 przypadków).
4. Wydzielane frakcje węglowe, nazwane tu koncentratem, posiadają zapopielenie od 21,2% do 34,47% popiołu i wartość opałową od 17 429 kJ/kg do 22 052 kJ/kg. W praktyce koncentraty o wartości opałowej powyżej 20 MJ/kg (7 przypadków) są produktami handlowymi i łatwo zbywalnymi; koncentraty o wartości opałowej poniżej 19 MJ/kg (4 przypadki) są trudno sprzedawalnymi produktami handlowymi; w jednym przypadku przy trudnościach ze znalezieniem odbiorcy produkty węglowe muszą być poddawane wtórnemu wzbogacaniu razem z produktami przejściowymi na drodze suchego

wzbogacania lub wzbogacania mokrego. Zauważyć należy, że w takich przypadkach nadawa do wtórnego wzbogacania pozbawiona już została dużej ilości frakcji ciężkich (odpadowych), co poprawi efekty rozdziału, zwiększy wydajność i obniży koszty.

5. W wyniku odkamieniania udało się obniżyć w koncentratkach, w stosunku do nadawy, zawartość popiołu od 6,64% do 16,6% i podwyższyć wartość opałową od 2 465 kJ/kg do 6 146 kJ/kg. Zauważyć tu należy, że nastawy regulacyjne powietrznego stołu koncentracyjnego nie były dostosowywane do wydzielania czystych koncentratów węglowych. Rezultaty, podawane wyżej, pokazują możliwości, jakie posiadają powietrzne stoły koncentracyjne.
6. Autorzy zwracają uwagę, że prowadzone badania nie miały na celu uzyskiwanie optymalnych ze względów na właściwości technologiczne, parametrów jakościowych wydzielanego produktu kamiennego. Badania optymalizacyjne wymagają nieco innej metodologii prowadzenia procesu suchego odkamieniania. Ale do badań takich przeznaczyć trzeba wielokrotnie większe próby węgla surowego. Wg doświadczeń autorów próby takie można by przeprowadzić dysponując 300–500 tonowymi materiałami badawczymi.

Reasumując: suche metody odkamieniania urobku węglowego na powietrznych stołach koncentracyjnych pozwalają na skuteczne oddzielenie od ziarn węglowych ziarna skały płonnej (kamienia). Potwierdzono dla krajowych węgla przydatność tej metody w przeróbce mechanicznej energetycznego węgla kamiennego.

Literatura

1. **Baic I., Blaschke W.:** *Analiza możliwości wykorzystania powietrznych stołów koncentracyjnych do otrzymywania węglowych paliw kwalifikowanych i substytutów kruszyw*. Polityka Energetyczna 16(3), 247–260 (2013).
2. **Baic I., Blaschke W., Sobko W., Szafarczyk J.:** *Badania nad wzbogacaniem węgla kamiennych na powietrznych stołach koncentracyjnych*. Wiadomości Górnicze, 417–421 (2014).
3. **Baic I., Blaschke W., Szafarczyk J.:** *Dry coal cleaning technology*. Inżynieria Mineralna 2, 257–262 (2014).

4. **Baic I., Blaschke W., Buchalik G., Szafarczyk J.:** *The first FGX unit in the European Union.* In Thesis collection of FGX dry coal preparation technology. Ed. Tangshan Shenzhou Manufacturing Co. Ltd. China, 21–27 (2014).
5. **Baic I., Blaschke W., Góralczyk S., Szafarczyk J., Buchalik G.:** *Nowa ekologiczna metoda usuwania zanieczyszczeń skalą płonną z urobku węgla kamiennego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 17 (2015).
6. **Blaschke W.:** *Przeróbka węgla kamiennego – wzbogacanie grawitacyjne,* Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2009.
7. *Metodyka badawcza dla suchego odkamieniania prowadzonego na urządzeniu FGX 1.* Opracowanie Centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania Środowiskowego IMBiGS. Katowice 2013.
8. *Prace studialne dotyczące możliwości implementacji w warunkach polskich technologii suchego odkamieniania urobku węglowego,* praca statutowa IMBiGS Nr 14_70/411_01_12, Katowice 2012.
9. Sprawozdania z badań odkamieniania węgla surowego Nr 02/CGOiZŚ/2013; Nr 03/CGOiZŚ/2013; Nr 06/CGOiZŚ/2013, Nr 01/CGOiZŚ/2014; przeprowadzonych w centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania Środowiskowego IMBiGS (2013), (2014).

Research on Energy Coal Deshaling on Air Concentration Tables

Abstract

At the end of 2012 the Institute of Mechanized Construction and Rock Mining Centre for Waste Management and Environmental Management Branch in Katowice bought in China an installation for deshaling dry coal output. The installation is equipped with a newly designed air concentration table. In 2013, we started to investigate the possibilities of dry grains gangue separation from coal particles. The research was performed over dozen times in several different coal mines.

This article presents the results of research performed on twelve samples obtained from the mines. The study was conducted according to the methodology developed in IMBiGS taking into account the technological parameters of coal and adjustable specifications of the air concentration table. According to this methodology, preliminary studies were conducted followed by the main study.

The preliminary studies were designed to determine the conditions of separation for each sample. The main studies were designed to determine the possibility of deshaling and specifying the quality parameters of separated products. The major product separated on the air concentration table was cut stone. Other products, concentrate and transition products were a secondary effect resulting from the setting of technical parameter on the table adapted to receive the cleanest possible stone products.

The study showed the possibility of deshaling raw coal output. The stone products were essentially pure gangue grains. In some cases, the stone product included the grain of stone – coal adhesions. The stone product can be a fully commercial product.

An analysis of the quality of the resulting concentrate was performed. There was a significant decrease of ash content, relative to the feed, and increase in the calorific value. Some of separated concentrates may become commercial products. Others should be subjected to a secondary enrichment. The methods may be wet or dry properly regulated.

Słowa kluczowe:

powietrzne stoły koncentracyjne, odkamienianie (deshaling), parametry jakościowe wydzielanych produktów

Keywords:

FGX – concentrating tables, deshaling, quality parameters of separated



Wykorzystanie granulatu asfaltowego w podbudowie z betonu asfaltowego w nawierzchni drogowej

*Marta Wasilewska, Władysław Gardziejczyk,
Andrzej Plewa, Paweł Gierasimiuk
Politechnika Białostocka*

1. Wstęp

Przebudowy i remonty dróg obejmują częściową lub całkowitą rozbiórkę istniejących, zniszczonych warstw nawierzchni drogowych. Podczas ich frezowania uzyskuje się destruk asfaltowy, którego składnikami są kruszywa mineralne i lepiszcze asfaltowe. Zalegające hałdy destruktu asfaltowego wymagają odpowiedniego zagospodarowania co jest ważnym problemem z punktu widzenia ochrony środowiska. Po odpowiednim przetworzeniu z destruktu asfaltowego można uzyskać granulát asfaltowy, pełnowartościowy materiał do wbudowania w nową nawierzchnię drogową. W praktyce budowniczowie dróg spotykają się często z oporem ze strony inwestorów na wbudowywanie tego materiału w warstwy konstrukcyjne nawierzchni. Badania prowadzone w wielu ośrodkach naukowych potwierdzają, że właściwe wykorzystanie materiałów z recyklingu gwarantuje wymaganą trwałość przy jednoczesnym zmniejszeniu kosztów produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych [1, 4, 6, 8]. W podobny sposób są zresztą wykorzystywane inne materiały odpadowe, np. destruk betonowy oraz zużyte opony samochodowe [2, 3, 5]. Dodatkowym atutem zagospodarowania granulatu asfaltowego jest oszczędność surowców naturalnych do produkcji lepiszcza asfaltowego i kruszyw drogowych [8, 10].

Stosowanie destruktu asfaltowego do mieszanek mineralno-asfaltowych w Stanach Zjednoczonych rozpoczęto już w 1915 roku [9, 11], lecz wzrost zainteresowania takimi rozwiązaniami nastąpił dopiero w latach 70. XX wieku. W tym okresie w krajach europejskich do stosowania granulatu asfaltowego podchodzono z dużą ostrożnością. Na przykład, w Wielkiej Brytanii każdorazowe jego zastosowanie oznaczało konieczność uzyskania zgody jednostki nadzorującej, co w konsekwencji zniechęcało projektantów oraz firmy wykonawcze do podejmowania prac w tym zakresie. Przełomem okazało się wprowadzenie w 1996 roku przez Ministra Ochrony Środowiska dodatkowego opodatkowania za składowanie odpadów. W strategii działania EAPA (European Asphalt Pavement Association) zakłada się, że w krajach Unii Europejskiej około 70 % destruktu powinno być ponownie wykorzystywane w budowie nawierzchni drogowych [10].

W Niemczech z 15 mln ton pozyskanego destruktu asfaltowego rocznie ponownie wbudowuje się od 11 do 13mln ton, a jego wykorzystanie wzrosło z 40% w 1987 roku do 80% w 1994 roku i utrzymuje się na tym poziomie do chwili obecnej [10]. We Francji, Belgii i Holandii wykorzystanie destruktu jest zbliżone do 100%. Jest to efekt prowadzenia polityki przez te państwa, która stwarza warunki i wspiera działania podejmowane na rzecz zrównoważonego rozwoju zarówno przez inwestorów i wykonawców nawierzchni drogowych.

W Polsce wykorzystanie granulatu asfaltowego jako materiału do mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco w porównaniu z innymi krajami jest bardzo małe. W ostatnich latach na niskie zużycie granulatu asfaltowego w Polsce miały wpływ głównie czynniki związane z brakiem czytelnych zapisów w przepisach regulujących jego stosowanie oraz brak działań podejmowanych przez inwestorów, które zachęcałyby wykonawców do jego wykorzystania. Dodatkowe zapisy w specyfikacjach technicznych poszczególnych inwestycji drogowych, niekiedy wręcz ograniczały stosowanie granulatu asfaltowego w mieszankach mineralno-asfaltowych. Jednak liczba budowanych i przebudowywanych dróg w latach 2007–2013 spowodowała, że ilość gromadzonego destruktu asfaltowego istotnie wzrosła, a temat jego ponownego wykorzystania stał się bardzo aktualny.

Gwarancją dobrej jakości rozwiązań po wbudowaniu materiałów odpadowych jest przestrzeganie zaleceń dotyczących pozyskiwania, se-

gregowania i ich magazynowania, określenie optymalnego składu mieszanki mineralno-asfaltowej, prawidłowej produkcji i jej wbudowania w nawierzchnię drogową. Wieloletnie doświadczenia pozwoliły na wypracowanie wytycznych oceny jego jakości, tak aby produkt końcowy spełniał określone wymagania zgodnie z jej przeznaczeniem i funkcją w konstrukcji nawierzchni drogowej.

W Załączniku do zarządzenia nr 102 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 19 listopada 2010r.: *Nawierzchnie asfaltowe na drogach krajowych* (zwanych dalej WT-2:2010) jest zapis o możliwości dodatku granulatu asfaltowego do mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco. Zgodnie z wymaganiami maksymalna ilość jest uwarunkowana sposobem jego dozowania do mieszalnika otaczarki w wytwórni mieszanek asfaltowych. Obecnie są stosowane dwie metody dodawania granulatu asfaltowego do mieszalnika otaczarki:

- „metoda na zimno” – bez ogrzewania wstępnego;
- „metoda na ciepło” – ze wstępnym ogrzaniem.

Zgodnie z WT-2:2010 w „metodzie na zimno” dopuszcza się stosowanie dodatku granulatu asfaltowego w ilości nie większej niż 15%, natomiast w „metodzie na ciepło” w ilości nie większej niż 30%. W niektórych krajach ilość dodatku granulatu asfaltowego „metodą na zimno” wynosi 30%, a „metodą na ciepło” nawet do 100% [7, 12].

Celem wykonanych badań była ocena wpływu dodatku granulatu asfaltowego 22,4 RA 0/16 na właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych przeznaczonych do wbudowania w warstwę podbudowy nawierzchni drogowej obciążonej ruchem kategorii KR1-KR2, KR3-KR4 i KR5-KR6.

2. Program i metodyka badań

Przedmiotem badań był granulatu asfaltowy 22,4 RA0/16 składowany na hałdach na placu wytwórni mieszanek asfaltowych w Hryniewiczach w pobliżu Białegostoku. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono hałdę z granulem asfaltowym, umieszczonym w specjalnym boksie i zabezpieczonym folią przed opadami deszczu.



Rys. 1. Hałda z granulatem asfaltowych
Fig. 1. Slag heap of Reclaimed Asphalt Pavement



Rys. 2. Granulat asfaltowy 22,4 RA 0/16
Fig. 2. Reclaimed Asphalt Pavement 22,4 RA 0/16

Zakres badań obejmował:

- ocenę przydatności granulatu asfaltowego do mieszanek mineralno-asfaltowych,
- ocenę odporności na działanie wody, odporności na koleinowanie, modułu sztywności, odporności na zmęczenie mieszanek mineralno-asfaltowych typu beton asfaltowy z dodatkiem: 0%, 10%, 15% i 20% granulatu asfaltowego, przeznaczonych do wbudowania w podbudowę nawierzchni obciążonej ruchem kategorii: KR1-KR2, KR3-KR4 i KR5-KR6.

Oceny przydatności granulatu asfaltowego dokonano poprzez ocenę jego jednorodności zgodnie z normą *PN-EN 13108-8: 2008 (Mieszanki mineralno-asfaltowe – Wymagania – Część 8: Destrukt asfaltowy)* oraz z wymaganiami *WT-2:2010*. W tym celu ustalono: zawartość zanieczyszczeń obcych, uziarnienie oraz zmienność w zakresie procentowego udziału kruszywa grubego, drobnego i pyłów w granulacie asfaltowym, ilość odzyskanego asfaltu oraz jego kategorię.

Do oceny właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych z dodatkiem granulatu asfaltowego konieczne było zaprojektowanie mieszanek typu beton asfaltowy (AC 22 P), przeznaczonych do warstwy podbu-

dowy obciążonej ruchem KR1-KR2, KR3-KR4 i KR5-KR6 z 10%, 15%, 20% dodatkiem granulatu. Projektowanie przeprowadzono zgodnie z Załącznikiem do zarządzenia nr 102 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 19 listopada 2010r.: Nawierzchnie asfaltowe na drogach krajowych, WT-2 2010 *Mieszanki mineralno-asfaltowe. Wymagania techniczne (dalej nazywane WT-2:2010)*. Do celów porównawczych zaprojektowano beton asfaltowy (AC 22 P) bez granulatu asfaltowego (0% granulatu).

W celu dokonania oceny właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych z granulem asfaltowym wykonano następujące badania:

- odporności na działanie wody *ITSR* zgodnie z instrukcją zamieszczoną w załączniku do zarządzenia nr 102 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 19 listopada 2010r.: Nawierzchnie asfaltowe na drogach krajowych, WT-2:2010 *Mieszanki mineralno-asfaltowe. Wymagania techniczne (dalej nazywane WT-2:2010)*;
- odporności na koleinowanie zgodnie z *PN-EN 12697-22+A1:2008 Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 22: Koleinowanie*;
- modułu sztywności zgodnie z *PN-EN 12697-26:2012 Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 26: Sztywność (załącznik B)*;
- trwałości zmęczeniowej zgodnie z *PN-EN 12697-24:2012: Mieszanki mineralno-asfaltowe – Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 24: Odporność na zmęczenie*.

Miarą odporności na działanie wody jest wskaźnik wytrzymałości na rozciąganie pośrednie *ITSR*, którego wartość oblicza się ze wzoru 1:

$$ITSR = 100 \cdot \frac{ITS_w}{ITS_d} \quad (1)$$

gdzie:

ITSR – wytrzymałość na rozciąganie pośrednie, [%],

ITS_w – średnia wytrzymałość próbek z zestawu mokrego, [kPa],

ITS_d – średnia wytrzymałość próbek z zestawu suchego, [kPa].

Wykonano dziesięć próbek analitycznych dla każdej z mieszanek mineralno-asfaltowych. Próbki podzielono na dwa zestawy. Zestaw su-

chy poddano kondycjonowaniu w warunkach otoczenia, a zestaw mokry jednemu cyklowi zamrażania w temperaturze $-18\pm 3^{\circ}\text{C}$. Następnie próbki z zestawu suchego i mokrego poddano badaniu wytrzymałości na rozciąganie pośrednie *ITS* (Indirect Tensile Strenght) zgodnie z *PN-EN 12696-23*.

Ocenie odporności na koleinowanie zostały poddane mieszanki mineralno-asfaltowe z granulatem asfaltowym przeznaczone na podbudowę nawierzchni obciążonej ruchem kategorii: KR3-KR4 i KR5-KR6. Z uwagi na bardzo mały udział pojazdów ciężarowych i autobusów nie przeprowadza się takiej oceny na mieszankach przeznaczonych do wbudowania w nawierzchnię obciążoną ruchem kategorii KR1-KR2.

Badania odporności na koleinowanie zostały wykonane zgodnie z normą *PN-EN 12697-22+A1:2008* (procedura B „w powietrzu”). Miarami odporności na koleinowanie są:

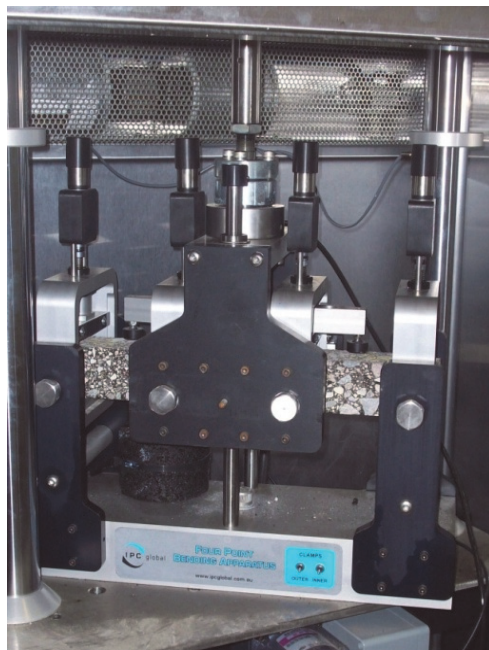
- głębokość koleiny RD_{AIR} po 10 000 cyklach [mm],
- proporcjonalna głębokość koleiny PRD_{AIR} po 10 000 cyklach wyrażona w [%] do całkowitej grubości próbki,
- nachylenie wykresu koleinowania WTS_{AIR} [mm/1000 cykli].

Określenie modułu sztywności jest wymagane przy wymiarowaniu konstrukcji nawierzchni drogowych w oparciu o metody mechaniczne. Oceny wpływu dodatku granulatu asfaltowego na moduł sztywności wyznaczony metodą 4PB-PR dokonano dla mieszanek mineralno-asfaltowych przeznaczonych na warstwę podbudowy obciążonej ruchem kategorii KR5-KR6. Oznaczenie wykonano w oparciu o załącznik B do normy *PN-EN 12697-26*. Badanie przeprowadzono na próbkach prostopadłościennych (pryzmatycznych) 400x55x60 mm, wyciętych z płyt o grubości 80 mm (po 5 próbek na mieszankę z daną zawartością granulatu) przy wykorzystaniu urządzeń pokazanych na rysunkach 3–5. Moduł sztywności S określono w setnym cyklu badania. Warunki badania były następujące:

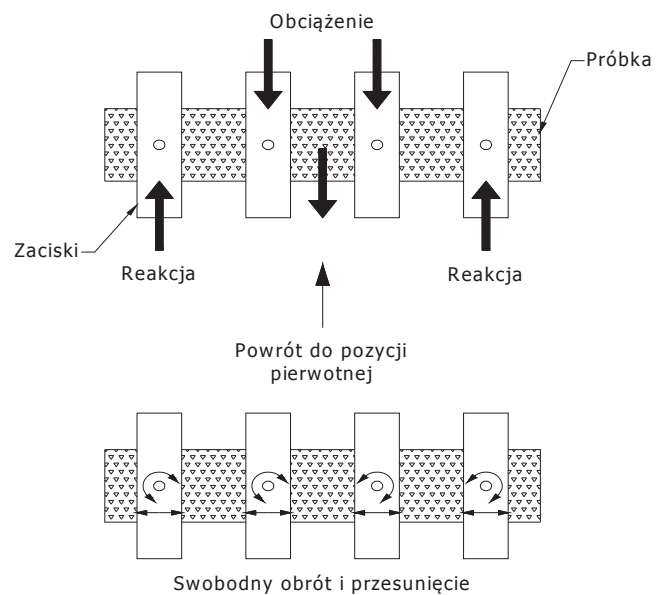
- temperatura 10°C ,
- poziom odkształcenia $50\ \mu\text{m/m}$,
- częstotliwość 10Hz.



Rys. 3. Urządzenie UTM-25
Fig. 3. UTM-25 device



Rys. 4. Sposób zamocowania próbki
Fig. 4. The method of fixing specimen



Rys. 5. Schemat obciążenia próbki w oprzyrządowaniu 4 PB-PR
Fig. 5. Scheme load of specimen – 4 PB-PR instrumentation

Wielokrotnie powtarzające się ugięcia nawierzchni powodują cykliczne powstawanie naprężeń rozciągających w dolnej strefie warstw asfaltowych i w efekcie zniszczenia nawierzchni w postaci pęknięć. W związku z powyższym ocenę wpływu granulatu asfaltowego na odporność na zmęczenie przeprowadzono na mieszankach mineralno-asfaltowych przeznaczonych na warstwę podbudowy nawierzchni obciążonej ruchem kategorii KR5-KR6. Oznaczenie wykonano zgodnie z załącznikiem D do normy *PN-EN 12697-24*. Badanie uważano za zakończone w momencie osiągnięcia przez próbkę 1 mln cykli obciążenia. W takim przypadku wyznaczono szkodę zmęczeniową D, której wartość była mniejsza od 100%.

3. Wyniki badań i ich analiza

3.1. Ocena przydatności granulatu asfaltowego do mieszanek mineralno-asfaltowych

W tabeli 1 przedstawiono wyniki z ekstrakcji granulatu asfaltowego z oznaczeniem zawartości lepiszcza rozpuszczonego metodą różnicy mas zgodnie z *PN-EN 12697-1:2006 Mieszanki mineralno-asfaltowe - Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco – Część 1: Zawartość lepiszcza rozpuszczalnego*.

Tabela 1. Wyniki badań składu uziarnienia i zawartość asfaltu odzyskanego
Table 1. Results of graining composition and amount of asphalt from RAP

Wymiar sita, mm	Wyniki z poszczególnych prób, [%]					Rozstęp wyników	Dopuszczalny rozstęp wyników
	1	2	3	4	5		
2,0–22,4	53	51	53	55	52	4	18
0,063–2,0	35	37	34	33	35	4	16
<0,063	13	12	13	13	13	1	10
Zawartość asfaltu, % (m/m)	5,3	5,0	5,2	5,3	5,2	0,3	1,2

Na podstawie zmienności (rozstępy wyników) procentowego udziału w granulacie kruszywa grubego, drobnego i pyłów, jak również zawartości lepiszcza stwierdzono, że granulaty asfaltowe 22,4 RA 0/16

jest materiałem jednorodnym. Na podstawie oznaczenia wykonanego zgodnie z normą *PN-EN 12677-42* ustalono, że pod względem zawartości zanieczyszczeń obcych granulatu spełnia wymagania kategorii F1. Oznacza to, że zawartość materiałów obcych z grupy 1 (beton cementowy, cegły, zaprawa cementowa, metale) wynosi poniżej 1%, a materiałów grupy 2 (materiały syntetyczne, drewno, tworzywa sztuczne) poniżej 0,1%.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badania asfaltu odzyskanego z granulatu asfaltowego.

Tabela 2. Wyniki badań właściwości asfaltu odzyskanego z granulatu asfaltowego

Table 2. Results of properties asphalt from RAP

Rodzaj badania	Wyniki z poszczególnych prób					Rozstęp wyników	Dopuszczalny rozstęp wyników
	1	2	3	4	5		
Penetracja, $^{\circ}\text{Pen}$ (x 0,1mm)	45	46	46	45	45	1	-
Temperatura mięknięcia, PiK $^{\circ}\text{C}$	54,2	53,8	53,4	53,7	53,5	0,8	8

Wyniki wykonanych badań wykazały, że średnia wartość penetracji wynosi 45,6 $^{\circ}\text{Pen}$ (x 0,1mm), natomiast rozstęp wyników – 1 $^{\circ}\text{Pen}$ (x 0,1mm). W przypadku oznaczenia temperatury mięknięcia PiK asfaltu wartość średnia równa się 53,8 $^{\circ}\text{C}$, natomiast rozstęp otrzymanych wyników – 0,8 $^{\circ}\text{C}$. Oznacza to, że otrzymany rozstęp wyników badań temperatury mięknięcia nie przekracza wartości dopuszczalnej, co świadczy o jednorodności granulatu asfaltowego. Wyniki pomiarów temperatury mięknięcia były podstawą do określenia kategorii odzyskanego asfaltu. Ponieważ temperatura mięknięcia asfaltu nie przekroczyła wartości 77 $^{\circ}\text{C}$, asfalt zakwalifikowano do kategorii S_{70} .

Otrzymane wyniki potwierdziły, że granulatu asfaltowy 22,4 RA 0/16 może być stosowany do warstw podbudowy nawierzchni drogowej.

3.2. Ustalenie składu mieszanek mineralno-asfaltowych z różną zawartością granulatu asfaltowego

Określenie składu mieszanek mineralno-asfaltowych wymagało ustalenia:

- krzywych uziarnienia mieszanek mineralnych oraz minimalnej zawartości lepiszcza w mieszance mineralno-asfaltowej z uwzględnieniem dodatku granulatu asfaltowego;
- parametrów objętościowych mieszanek mineralno-asfaltowych (gęstość objętościowa, gęstość, zawartość wolnych przestrzeni w mieszance mineralno-asfaltowej (mma), zawartości wolnych przestrzeni w mieszance mineralnej (mm), wolnych przestrzeni wypełnionych lepiszczem);
- optymalnej zawartości lepiszcza w mieszankach mineralno-asfaltowych.

Mieszanki zaprojektowano z kruszyw drobnych i grubych pochodzących ze złóż polodowcowych, spełniających wymagania pod względem właściwości geometrycznych i fizycznych zgodnie z *WT-1:2010* [13]. Do podbudowy obciążonej ruchem KR1-KR2 przyjęto asfalt drogowy 50/70, a w przypadku warstwy podbudowy obciążonej ruchem KR3-KR4 i KR5-KR6 wybrano asfalt drogowy 35/50.

Wstępnie przyjęte zestawienie składników mieszanek mineralno-asfaltowych poddano ocenie w oparciu o wyniki badań parametrów objętościowych: gęstości, gęstości objętościowej i zawartości wolnej przestrzeni. Badanie parametrów objętościowych przeprowadzono zgodnie z normami:

- PN-EN 12697-5: 2010 *Mieszanki mineralno-asfaltowe. Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco. Część 5: Metody oznaczania gęstości,*
- PN-EN 12697-6: 2012 *Mieszanki mineralno-asfaltowe. Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco. Część 6: Metody oznaczania gęstości objętościowej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej,*
- PN-EN 12697-8: 2005 *Mieszanki mineralno-asfaltowe. Metody badań mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco. Część 8: oznaczanie zawartości wolnej przestrzeni,*

W tabelach 3 i 4 przedstawiono wyniki badań parametrów objętościowych. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono ustalone składy mieszanek mineralno-asfaltowych z różną zawartością granulatu asfaltowego na warstwy podbudowy obciążone ruchem KR1-KR2, KR3-KR4 i KR5-KR6.

Tabela 3. Wyniki badań parametrów objętościowych mieszanek mineralno-asfaltowych AC 22 P 50/70 na warstwę podbudowy KR1-KR2

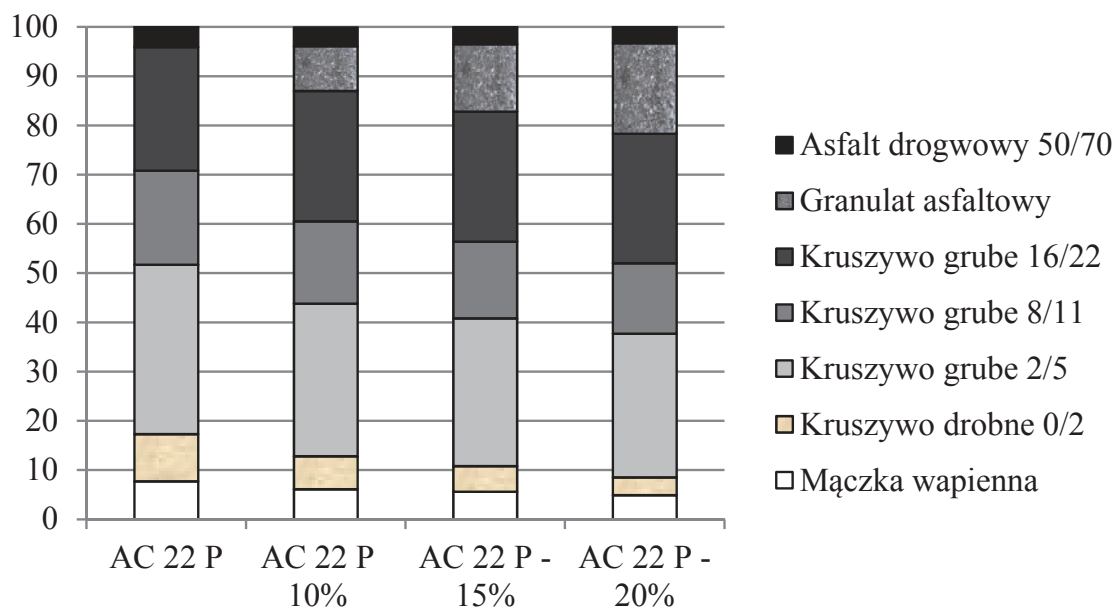
Table 3. Results of volumetric parameters AC 22 P 50/70 for base course KR1-KR2

Lp.	Właściwość	Energia lub wskaźnik zagęszczenia	Zawartość granulatu asfaltowego [%]			
			0	10	15	20
1.	Gęstość ρ_{mv} , [Mg/m ³]	2 x 75 uderzeń	2,474	2,492	2,495	2,502
2.	Gęstość objętościowa, $\rho_{b\ ssd}$, [Mg/m ³]	2 x 75 uderzeń	2,333	2,333	2,337	2,344
3.	Zawartość wolnych przestrzeni w mma V_m , [%]	2 x 75 uderzeń	5,7	6,4	6,3	6,3
4.	Wolne przestrzenie wypełnione lepiszczem VFB , [%]	2 x 75 uderzeń	63,3	57,6	55,8	54,6
5.	Zawartość wolnych przestrzeni w mm VMA [%]	2 x 75 uderzeń	15,5	15,1	14,3	14,1

Tabela 4. Wyniki badań parametrów objętościowych mieszanek mineralno-asfaltowych AC 22 P 35/50 na warstwę podbudowy KR3-KR4 i KR5-KR6

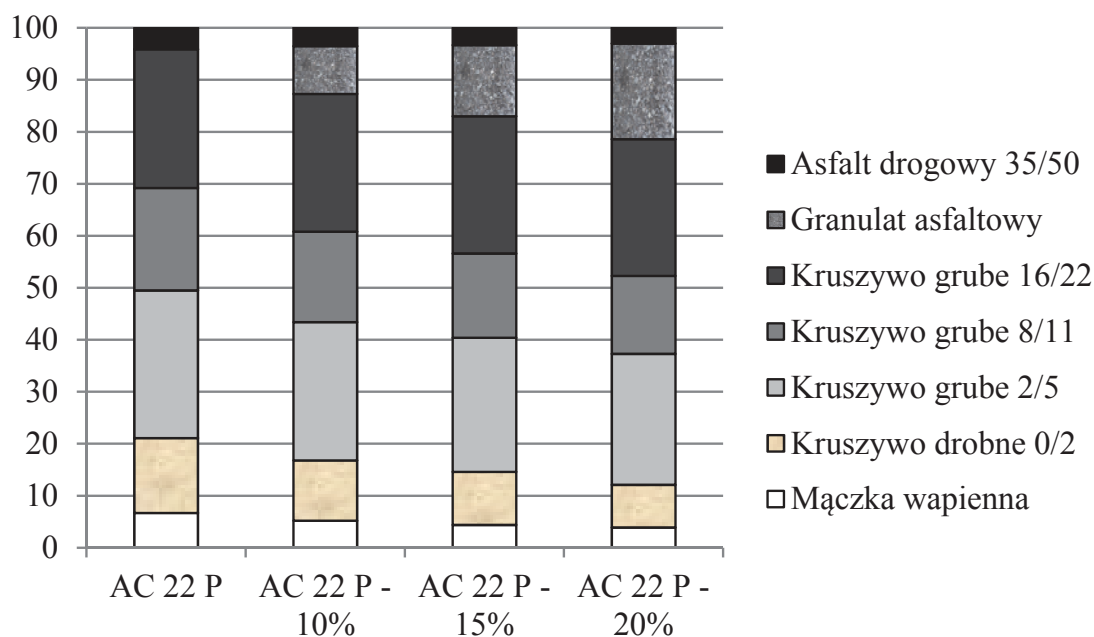
Table 4. Results of volumetric parameters AC 22 P 35/50 for base course KR3-KR4 and KR5-KR6

Lp.	Właściwość	Energia lub wskaznik zagęszczenia	Zawartość granulatu asfaltowego [%]			
			0	10	15	20
1.	Gęstość ρ_{mv} , [Mg/m ³]	2 x 75 uderzeń	2,494	2,506	2,511	2,504
2.	Gęstość objętościowa, $\rho_{b\ ssd}$, [Mg/m ³]	2 x 75 uderzeń	2,373	2,376	2,375	2,380
3.	Zawartość wolnych przestrzeni w mma V_m , [%]	2 x 75 uderzeń	4,8	5,2	5,4	4,9
4.	Wolne przestrzenie wypełnione lepiszczem VFB , [%]	2 x 75 uderzeń	66,3	61,8	58,7	59,4
5.	Zawartość wolnych przestrzeni w mm VMA , [%]	2 x 75 uderzeń	14,4	13,6	13,1	12,2



Rys. 6. Składy mieszanek mineralno-asfaltowych z różną zawartością granulatu asfaltowego na warstwę podbudowy KR1-KR2

Fig. 6. The compositions of asphalt mixture with difference amount of RAP for base course KR1-KR2



Rys. 7. Składy mieszanek mineralno-asfaltowych z różną zawartością granulatu asfaltowego na warstwę podbudowy KR3-KR4 i KR5-KR6

Fig. 7. The compositions of asphalt mixture with difference amount of RAP for base course KR3-KR4 and KR5-KR6

3.3. Ocena właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych z granulatem asfaltowym

Odporność na działanie wody

W tabelach 5–6 przedstawiono wyniki badań *ITSR* mieszanek mineralno-asfaltowych z różną zawartością granulatu asfaltowego 22,4 RA 0/16 przeznaczonych podbudowy obciążonej ruchem KR1-KR2, KR3-KR4 i KR5-KR6.

Zgodnie z kryteriami zamieszczonymi w *WT-2:2010* mieszanki mineralno-asfaltowe przeznaczone na warstwę podbudowy powinny odznaczać się wartością *ITSR* nie mniejszą niż 70%. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że mieszanki mineralno-asfaltowe spełniają określone w normie wymagania. Analizując otrzymane wyniki badania stwierdzono spadek wartości *ITSR* wraz ze wzrostem dodatku granulatu asfaltowego. Szczególnie istotne różnice zarejestrowano w przypadku mieszanek na warstwę podbudowy nawierzchni obciążonej ruchem kategorii: KR3-KR4, KR5-KR6. Ma to związek ze spadkiem wytrzymałości na rozciąganie pośrednie *ITS* mieszanek z zestawu mokrego, które były poddane kondycjonowaniu. Na rysunkach 8–9 przedstawiono zakres zmienności wytrzymałości na rozciąganie pośrednie *ITS* mieszanek mineralno-asfaltowych zestawu suchego i mokrego z różną zawartością granulatu asfaltowego.

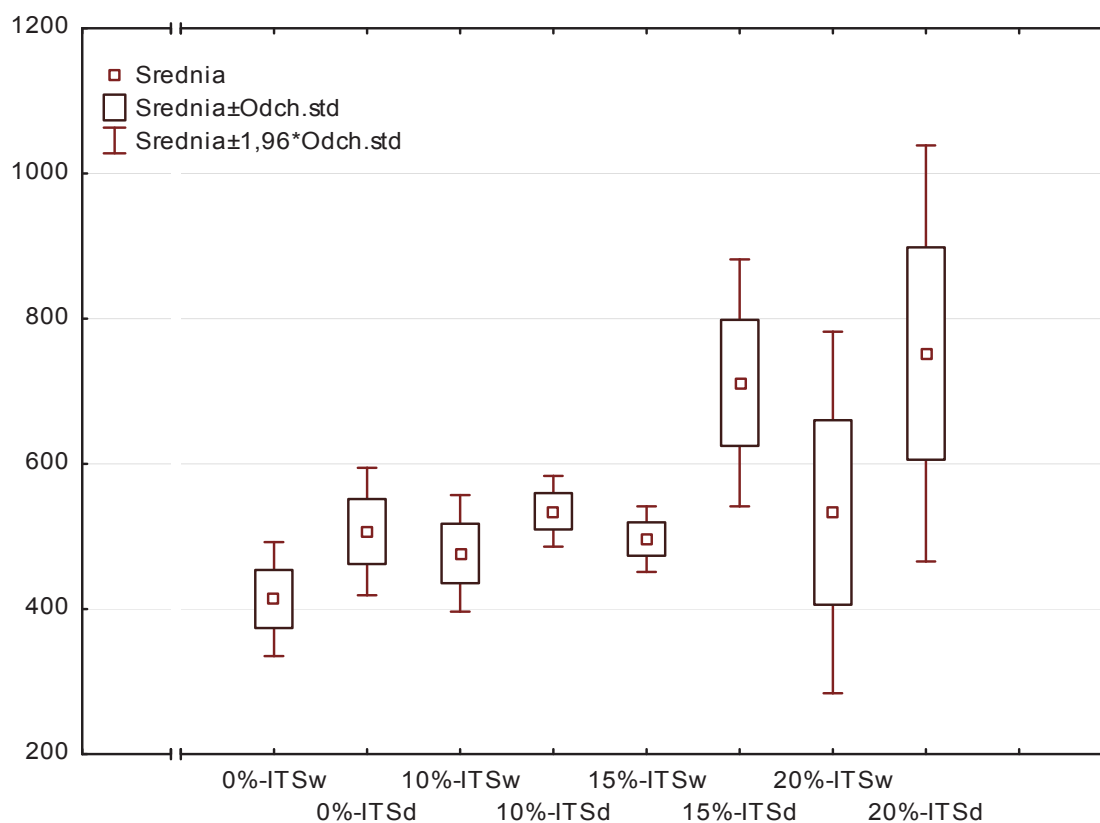
Tabela 5. Wyniki *ITSR* mieszanek AC 22 P 50/70 na warstwę podbudowy KR1-KR2

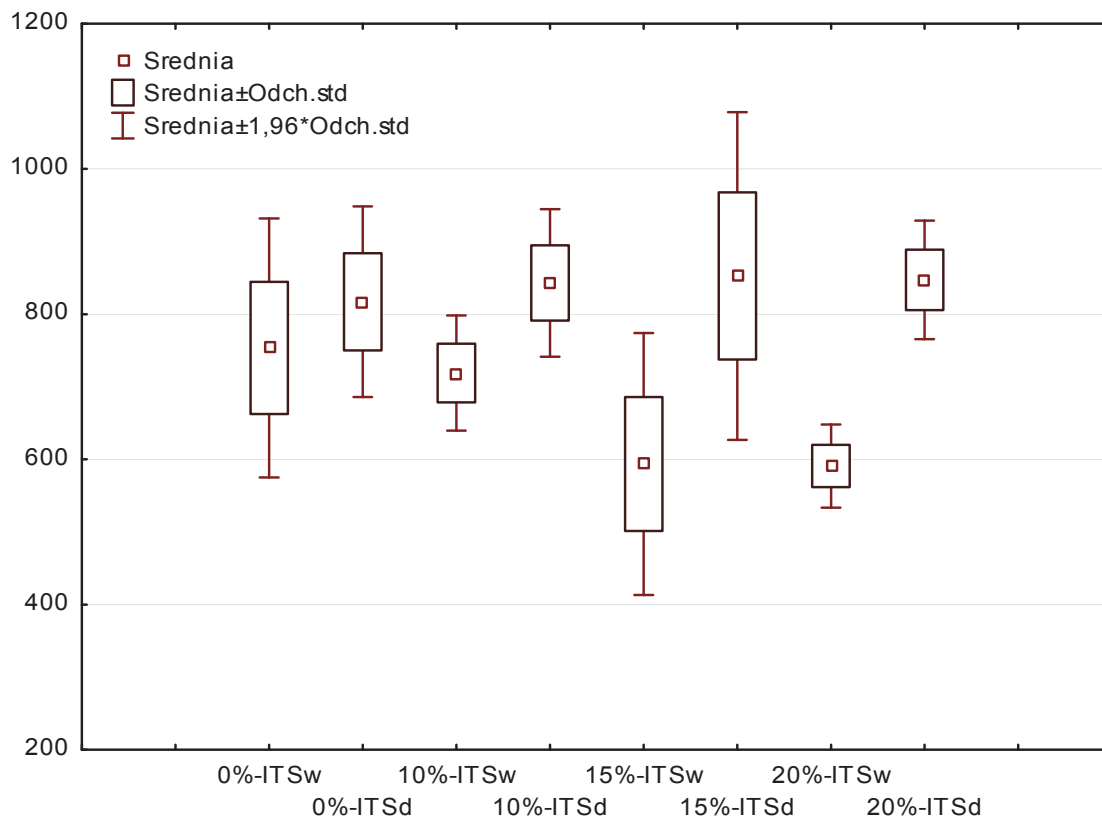
Table 5. Results of *ITSR* of AC 22 P 50/70 base course KR1-KR2

Nr próbki	Zawartość granulatu asfaltowego [%]							
	0		10		15		20	
	<i>ITS_w</i>	<i>ITS_d</i>	<i>ITS_w</i>	<i>ITS_d</i>	<i>ITS_w</i>	<i>ITS_d</i>	<i>ITS_w</i>	<i>ITS_d</i>
1	405	529	492	509	526	563	539	540
2	429	445	487	509	471	787	747	828
3	422	477	531	541	485	740	476	929
4	352	527	427	549	515	750	418	768
5	461	556	446	565	485	718	485	695
Średnia	414	507	477	535	496	712	533	752
<i>ITSR</i> [%]	82		89		70		71	

Tabela 6. Zestawienie wyników *ITSR* mieszanek AC 22 P 35/50 na warstwę podbudowy KR3-KR4, KR5-KR6**Table 6.** Results of *ITSR* of AC 22 P 35/50 base course KR3-KR4, KR5-KR6

Nr próbki	Zawartość granulatu asfaltowego [%]							
	0		10		15		20	
	<i>ITSw</i>	<i>ITS_d</i>	<i>ITSw</i>	<i>ITS_d</i>	<i>ITSw</i>	<i>ITS_d</i>	<i>ITSw</i>	<i>ITS_d</i>
1	639	724	758	816	722	844	589	810
2	863	852	743	827	521	702	550	823
3	696	837	743	922	650	1004	584	831
4	747	777	674	863	501	796	631	915
5	822	895	676	787	574	917	600	857
Średnia	753	817	719	843	594	853	591	847
<i>ITSR</i> [%]	92		85		70		70	

**Rys. 8.** Zakres zmienności wytrzymałości na rozciąganie pośrednie *ITS* – AC 22 P 50/70 na warstwę podbudowy KR1-KR2**Fig. 8.** The range of variability of *ITS* – AC 22P 50/70 base course KR1-KR2



Rys. 9. Zakres zmienności wytrzymałości na rozciąganie pośrednie *ITS* AC 22 P 35/50 na warstwę podbudowy KR3-KR4 i KR5-KR6

Fig. 9. The range of variability of *ITS* – AC 22P 35/50 base course KR3-KR4 and KR5-KR6

W przypadku mieszank przeznaczonych na podbudowę nawierzchni obciążonych ruchem kategorii ruchu KR1-KR2 istotne różnice zaobserwowano pomiędzy mieszankami z 0% i 10%, a 15 i 20% zawartością granulatu asfaltowego. Pomimo, że wartości wytrzymałości na rozciąganie pośrednie *ITS* mieszank z 15% i 20% granulatem były wyższe niż przy zawartości 0% i 10%, różnice otrzymane pomiędzy zestawem suchym i mokrym miały wpływ na wartość *ITSR*.

Analizując mieszanki na podbudowę o kategorii ruchu KR3-KR4 i KR5-KR6 nie otrzymano istotnych różnic w wartościach wytrzymałości na rozciąganie *ITS* mieszank z różną zawartością granulatu, które nie były poddane kondycjonowaniu (zestawy suche). W przypadku mieszank poddanych procesowi kondycjonowania istotne różnice są pomiędzy mieszankami z 0% i 10%, a 15% i 20% zawartością granulatu.

Odporność na koleinowanie

W tabeli 7 przedstawiono wyniki badań odporności na koleinowanie mieszanek na warstwę podbudowy z różną zawartością granulatu asfaltowego.

Tabela 7. Wyniki koleinowania – AC 22 P na warstwę podbudowę KR3-KR4 i KR5-KR6

Table 7. Results of rutting – AC 22P 35/50 base course KR3-KR4 and KR5-KR6

Parametr	Zawartość granulatu asfaltowego [%]			
	0	10	15	20
RD_{AIR} [mm]	2,8	3,8	2,7	3,3
PRD_{AIR} [%]	4,6	6,2	4,5	5,4
WTS_{AIR} [mm/10 ³ cykli obciążenia]	0,08	0,15	0,07	0,10

Zgodnie z kryteriami podanymi w *WT-2:2010* mieszanki mineralno-asfaltowe przeznaczone na warstwę podbudowy nawierzchni obciążonej ruchem kategorii KR3-KR4 powinny odznaczać się wartością nachylenia wykresu koleinowania WTS_{AIR} nie wyższą niż 1, natomiast dla KR5-KR6 – 0,6. Stwierdzono, że w przypadku mieszanek do podbudowy wyniki badań są bardzo korzystne i mogłyby spełnić wymagania stawiane warstwie wiążącej KR5-KR6.

Analiza wykresów głębokości koleiny w funkcji liczby cykli, świadczą o bardzo małych przyrostach koleiny w mieszankach z granulatem asfaltowym 22,4 RA 0/16. Wyniki badania wykazały, że dodatek granulatu asfaltowego nie ma wpływu na pogorszenie odporności mieszanki na koleinowanie.

Moduły sztywności

W tabeli 8 przedstawiono wyniki badania modułów sztywności sprężystej mieszanek AC 22 P 35/50 z różną zawartością granulatu asfaltowego.

W wymaganiach określających przydatność mieszanek do poszczególnych warstw konstrukcji nawierzchni drogowej brak jest określonych wymagań w odniesieniu do wartości modułów sztywności sprężystej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dodatek gra-

mulatu asfaltowego powoduje korzystny wzrost wartości modułu sztywności. Wyższa wartość sztywności warstwy w konstrukcji nawierzchni drogowej wpływa na zmniejszenie naprężeń rozciągających (kryterium spękań zmęczeniowych warstw asfaltowych) oraz zmniejszenie wartości osiadań podłoża gruntowego (kryterium deformacji strukturalnej podłoża gruntowego) wywołanych obciążeniem od ruchu drogowego. Przeprowadzone badania sztywności dowodzą, że wzrost zawartości granulatu w mieszankach mineralno-asfaltowych powoduje proporcjonalny wzrost wartości modułu sztywności. Nie zarejestrowano istotnych różnic w wynikach pomiędzy mieszanką bez granulatu i mieszanką z 10% zawartością. Natomiast najwyższy wzrost modułu sztywności wykazała mieszanka z 20% granulatem asfaltowym w odniesieniu do mieszanki bez granulatu.

Tabela 8. Wyniki modułów sztywności mieszanek AC 22 P 35/50 na podbudowę KR5-KR6

Table 8. Results of stiffness modules AC 22P 35/50 base course KR3-KR4 and KR5-KR6

Nr próbki	Moduły sztywności [MPa]			
	Zawartość granulatu [%]			
	0	10	15	20
1	16038	15176	17018	17157
2	14368	15867	15722	19097
3	16769	15758	16715	17743
4	15356	15490	17041	18038
5	13373	14278	17106	18021
$S_{\bar{s}r}$	15181	15314	16720	18011

Odporność na zmęczenie

Zestawienie wyników badań odporności na zmęczenie mieszanek AC 22 P 35/50 na podbudowę z różną zawartością granulatu przedstawiono w tabelach 9 i 10.

Tabela 9. Wyniki badań odporności na zmęczenie – AC 22 P 35/50 na podbudowę KR5-KR6**Table 9.** Results of fatigue life AC 22P 35/50 base course KR3-KR4 and KR5-KR6

Nr próbki	Moduł sztywności S_0 [MPa] (100 cykl obciążenia)	Moduł sztywności S_{end} [MPa] (max.1 mln cykl obciążenia)	Spadek modułu sztywności [MPa] (1-2)	50% modułu sztywności S_0 [MPa] (50%·1)	Szkoda zmęczenia[%] (3/4)	Średnia wartość szkody zmęczeniowej D [%]
	1	2	3	4	5	
Zawartości granulatu – 0%						
1	15460	11309	4151	7730	54	78
2	14809	7396	7413	7404	100	
3	16001	7984	8017	8001	100	
4	15743	7859	7884	7871	100	
5	14104	11167	2937	7052	42	
Zawartość granulatu – 10%						
1	14996	10899	4097	7498	55	91
2	16066	7965	8101	8033	100	
3	17608	8759	8849	8804	100	
4	15512	7733	7779	7756	100	
5	14376	7158	7218	7188	100	
Zawartość granulatu – 15%						
1	15343	7654	7689	7672	100	90
2	17907	8894	9013	8953	100	
3	16353	8161	8192	8177	100	
4	17401	8686	8715	8700	100	
5	17108	12808	4300	8554	50	
Zawartość granulatu – 20%						
1	16762	14124	2638	8381	31	77
2	17760	13399	4361	8880	49	
3	17998	8983	9015	8999	100	
4	18122	9046	9076	9061	100	
5	16266	8059	8207	8133	100	

Tabela 10. Ilość cykli obciążenia do utraty 50% modułu sztywności S_0 (max. 1 mln cykl obciążenia)

Table 10. Number of cycles for 50% loss modulus S_0 (max.1 million load cycle)

Nr próbki	Zawartość granulatu [%]			
	0	10	15	20
1	1 000 000	1 000 000	704 952	1 000 000
2	837 889	367 352	229 959	1 000 000
3	816 653	765 041	558 324	932 291
4	635 512	220 763	767 101	599 080
5	1 000 000	881 039	1 000 000	519 339
Średnia	858 011	646 839	652 067	810 142

W wymaganiach określających przydatność mieszanek do poszczególnych warstw konstrukcji nawierzchni drogowej brak jest określonych kryteriów uwzględniających trwałość zmęczeniową. Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że najwyższą trwałością zmęczeniową charakteryzują się mieszanki z 20% dodatkiem granulatu (77%) i bez dodatku granulatu (78%). Mieszanki z 10% i 15% dodatkiem granulatu asfaltowego charakteryzowały się relatywnie niską wartością odporności na zmęczenie, szkoda zmęczeniowa wynosiła odpowiednio 91% i 90%. Należy jednak podkreślić, że o uzyskanych rezultatach trwałości zmęczeniowej decydują w dużej mierze uzyskane trwałości zmęczeniowe przy maksymalnie zakładanej liczbie cykli obciążenia wynoszącej 1 milion. Po 2 próbki z mieszanki z 0% i 20% zawartością granulatu asfaltowego osiągnęły 1 mln cykli obciążenia do utraty 50% modułu sztywności S_0 , natomiast mieszanki z 10% i 15% granulatu jedynie po 1 próbce. Ilość cykli obciążenia do utraty 50% modułu sztywności początkowego danej próbki wpływa na uzyskaną wartość szkody zmęczeniowej. Najwyższą trwałością zmęczeniową charakteryzuje się mieszanka bez dodatku granulatu – średnia wartość obciążenia 858 011 cykli.

Analizując wyniki badań stwierdzono, że ilości dodatku granulatu asfaltowego nie ma wpływu na trwałość zmęczeniową analizowanych mieszanek mineralno-asfaltowych. Uwzględniając zawartość wolnej przestrzeni w mieszance mineralno-asfaltowej w poszczególnych mieszankach można zauważyć, że wartość ta ma wpływ na trwałość zmęczeniową.

Stwierdzono, że na trwałość zmęczeniową mieszanek mineralno-asfaltowych większy wpływ mogą mieć parametry objętościowe ustalane przy projektowaniu składów mieszanek mineralno-asfaltowych niż dodatki granulatu.

4. Ekonomiczny aspekt wykorzystania granulatu asfaltowego

Wykorzystanie granulatu asfaltowego w mieszankach mineralno-asfaltowych w budowywanych w konstrukcję nowych nawierzchni, oprócz ochrony środowiska, prowadzi do pewnych oszczędności kruszyw naturalnych i asfaltu, materiałów które pochodzą z źródeł nieodnawialnych. W tabeli 11 przedstawiono ilości asfaltu dozowanego do mieszanki mineralno-asfaltowej, ilości asfaltu zawartego w granulacie asfaltowym oraz zawartość całkowitą asfaltu w mieszankach mineralno asfaltowych AC 22P do warstwy podbudowy kategorii ruchu KR1-KR2, KR3-KR4 i KR5-KR6 bez dodatku i z dodatkiem 10%, 15% i 20% granulatu asfaltowego.

Tabela 11. Zestawienie ilości asfaltu dozowanego, asfaltu zawartego w granulacie asfaltowym oraz zawartości całkowitej asfaltu w poszczególnych mieszankach mineralno-asfaltowych

Table 11. The amounts dispensed asphalt, asphalt from RAP and asphalt content into each asphalt mixtures

Ilość granulatu asfaltowego [%]	Ilość asfaltu dozowanego [%]	Ilość asfaltu zawartego w granulacie asfaltowym [%]	Zawartość całkowita asfaltu w mieszance mineralno-asfaltowej [%]
AC 22P 50/70 KR1-KR2			
0	4,3	0,0	4,3
10	3,8	0,5	4,3
15	3,5	0,8	4,3
20	3,3	1,0	4,3
AC 22 P 35/50 KR3-KR4 i KR5-KR6			
0	4,1	0,0	4,1
10	3,6	0,5	4,1
15	3,3	0,8	4,1
20	3,1	1,0	4,1

Podane wartości wskazują, że 10% dodatek granulatu asfaltowego pozwala zaoszczędzić od 12% do 16% asfaltu dozowanego do mieszanki mineralno-asfaltowej. Natomiast przy dodatku 15% obniżenie asfaltu wynosi od 17 do 22%, a w przypadku 20% – od 21% do 26%. Oznacza to, że producent mieszanek mineralno-asfaltowych „na gorąco”, dozując 20% granulatu asfaltowego do betonu asfaltowego AC 22 P, jest w stanie z 1 tony zakupionego asfaltu 50/70 lub 35/50 wyprodukować o $\frac{1}{4}$ więcej mieszanki mineralno-asfaltowej w odniesieniu do mieszanki bez dodatku destruktu asfaltowego. Przy tym, zużycie kruszyw naturalnych (kruszyw drobnych, grubych i wypełniacza) zmniejszy się o około 20%.

5. Wnioski

Wykorzystanie granulatu asfaltowego do mieszanek mineralno-asfaltowych „na gorąco” wpisuje się w zadania realizowane w ramach polityki zrównoważonego rozwoju. Doświadczenia innych krajów dowiodły, że produkcja mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco z dodatkiem granulatu asfaltowego jest rozwiązaniem, które pozwala uzyskać korzyści ekonomiczne zarówno dla wykonawców, inwestorów oraz użytkowników dróg. Natomiast niewymierną korzyścią z jego wbudowania do nawierzchni drogowych jest ochrona naturalnych, nieodnawialnych złóż surowców do produkcji materiałów drogowych jakim są lepiszcza asfaltowe i kruszywa naturalne.

Na podstawie przeprowadzanych badań i analiz sformułowano następujące wnioski:

1. Granulat po odpowiednim przetworzeniu destruktu asfaltowego jest pełnowartościowym materiałem, który może być wykorzystywany do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych w budowywanych w konstrukcje nowych nawierzchni.
2. Na podstawie dokonanej oceny jednorodności granulatu asfaltowego 22,4 RA 0/16 składowanego w Hryniewiczach stwierdzono, że może on być stosowany do mieszanek mineralno-asfaltowych do warstwy podbudowy dróg obciążonych ruchem samochodowym kategorii od KR1 do KR6.
3. Mieszanki mineralno-asfaltowe typu beton asfaltowy AC 22 P 50/70 do podbudowy nawierzchni drogowych obciążonych ruchem KR1-KR2 z dodatkiem 10%, 15% i 20% granulatu asfaltowego spełniają stawiane wymagania określone w WT-2:2010 wobec parametrów objętościowych oraz odporności na działanie wody.

4. Mieszanki mineralno-asfaltowe typu beton asfaltowy AC 22 P 35/50 do podbudowy nawierzchni drogowych obciążonych ruchem KR3-KR4 i KR5-KR6 z dodatkiem 10%, 15% i 20% granulatu asfaltowego spełniają stawiane wymagania określone w *WT-2:2010* wobec odporności na działanie wody i na koleinowanie.
5. Zarówno betony asfaltowe z dodatkiem jak i bez dodatku granulatu spełniają wymagania określone w *WT-2:2010*. Oznacza to, że dodatek granulatu asfaltowego nie wpływa negatywnie na właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych.
6. Dodatek 10% granulatu asfaltowego prowadzi do zmniejszenia ilości asfaltu dozowanego do mieszanki mineralno-asfaltowej od 12% do 16%, a przy 20% dodatku oszczędności te wynoszą od 21 do 26%. Zmniejszy się przy tym o około 20% zużycie kruszyw stosowanych do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych do nowych nawierzchni.

Literatura

1. **Ma B., Wang H., Wei D.:** *Performance of RAP in the system of cold in-place recycling of asphalt pavement*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 26, 1211–1214 (2011).
2. **Buraczewska-Sadowska B.:** *Betony z użyciem kruszywa recyklingowego wysokiej wytrzymałości – dziedzina zrównoważonego rozwoju*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 2175–2184 (2013).
3. **Judycki J., Dołycki B., Hunik K., Stienss M.:** *Weryfikacja zasad projektowania mieszanek mineralno-cementowo-emulsyjnych*. Opracowanie na potrzeby GDDKiA. Politechnika Gdańska 2006.
4. **Koźlarek P.:** *Granulat asfaltowy jako pełnowartościowy składnik mieszanek mineralno-asfaltowych*. Budownictwo i Architektura. 13(4), 145–152 (2013).
5. **Łapko A., Grygo R.:** *Effectiveness of the use of recycling aggregate concrete for sustainable building structures*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 16, 627–638 (2014).
6. **Mangiafico S., Benedetto H. Di, Sauzéat C., Olard F., Pouget S., Dupriet S., Planque L., Van Rooijen R. :** *Statistical analysis of the influence of RAP and mix composition on viscoelastic and fatigue properties of asphalt mixes*. Materials and Structures 2013, DOI:10.1617/s11527-013-0225-z.

7. **Michalski W., Danowski M.:** *Granulat asfaltowy – czy jesteśmy przygotowani?* Nawierzchnie asfaltowe. 2, 16–19 (2014).
8. **Tabaković A., Gibney A., McNally C., Gilchrist M.G.:** *Influence of Recycled Asphalt Pavement on Fatigue Performance of Asphalt Concrete Base Courses.* Journal of Materials in Civil Engineering. 22(6), 643–650 (2010).
9. **West R.C.:** *Reclaimed asphalt pavement management – best practices.* National center for asphalt technology, Auburn University 2010.
10. *Increased use of recycled Asphalt pavement technology.* Aggregates Business Europe 11/12 (2011).
11. *Recommended use of Reclaimed Asphalt Pavement in the Superpave Mix design method: Technical's Manual.* NCHRP Report 452. Transportation Research Board, National Research Council, Washington D.C. 2001.
12. Załącznik do zarządzenia nr 102 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 19 listopada 2010r.: *Nawierzchnie asfaltowe na drogach krajowych. Wymagania techniczne WT-2:2010.*
13. Załącznik do zarządzenia nr 102 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 19 listopada 2010r.: *Kruszywa do mieszanek mineralno-asfaltowych i powierzchniowych utrwaleń na drogach krajowych. Wymagania techniczne WT-1:2010.*

Use of Reclaimed Asphalt Pavement to Asphalt Concrete Base Course

Abstract

Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) is an asphalt pavement material which is acquired from removed or reconstructed asphalt roadways. When properly crushed and screened, RAP consists of high-quality, well-graded aggregates coated by asphalt cement. A study done showed that the use of RAP in asphalt mixture, guarantees the required pavement durability with reduced cost of asphalt mixtures production. European product standards and Polish technical guidelines contain all relevant regulations and requirements regarding hot asphalt mixtures. There are two main methods to introduce the RAP into asphalt mixtures at the asphalt mixing plant: cold and hot method. The most popular method in Poland is the cold method, where the cold RAP is added directly to the mixer. In many European countries maximum amount of RAP is 30% in cold method. Polish technical guidelines WT- 2:2010 reduce also the maximum amount of RAP in HMA without taking into consideration the technical capabilities of asphalt mixing plants. It may be used only a maximum of 15% to asphalt mixture according to the WT-2:2010 .

The paper presents the research results of asphalt mixtures with 10%, 15% and 20% addition of RAP stored on the square of the asphalt plant near Białystok. In the first stage of the study the amount of foreign impurities in the RAP, granulation of aggregates and asphalt content was performed. It was found that, despite the large heterogeneity tested RAP meets the standard requirements. Positive results have enabled the design of the initial composition of asphalt mixtures to base course, namely Asphalt Concrete (AC) for different categories of road traffic. AC prepared with 10%, 15% and 20% addition of the RAP and without the addition of RAP were tested on water resistance, rutting, fatigue life and stiffness modulus. The research results showed that RAP is a valuable material that can be used for the production of asphalt concrete designed for the base course for all categories of road traffic. It was found that the addition of RAP can reduce the amount of asphalt in asphalt mix up to 26% and the consumption of natural aggregate by approximately 20%. It should be noted the influence of RAP on the performance and the durability of the asphalt mixtures as compared to virgin asphalt mixtures (without RAP).

Słowa kluczowe:

Granulat asfaltowy, nawierzchnia drogowa, podbudowa,

Keywords:

Reclaimed Asphalt Pavement, Road Pavement, Base Course.



Analiza możliwości zagospodarowania osadów z wód dołowych kopalni węgla kamiennego

Andrzej Gruchot, Ewelina Zajac, Jan Zarzycki
Uniwersytet Rolniczy, Kraków

1. Wstęp

Podziemna eksploatacja węgla kamiennego wymaga ciągłego odwadniania wyrobisk górniczych. Wielkość i jakość wód dopływających do kopalń wynika między innymi z budowy geologicznej złoża, jego litologii, wodoprzepuszczalności oraz możliwości zasilania górotworu przez wody powierzchniowe. Wody podziemne pochodzą z różnych poziomów wodonośnych, a więc mają zróżnicowaną mineralizację, dotyczy to głównie chlorków i siarczanów. Wody te są również zanieczyszczone mechaniczne, głównie ziarnami skały płonnej i węgla, pochodzącymi z procesów górniczych. Szacuje się, że koncentracja tych zanieczyszczeń znacznie przekracza poziom $30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [3]. Część tych zanieczyszczeń, głównie grubsza frakcja wytrąca się i pozostaje w chodnikach. Natomiast wody z najdrobniejszą frakcją są odprowadzane do osadników powierzchniowych i tam oczyszczane, a następnie odprowadzane do cieków powierzchniowych [13, 15]. Eksploatowane osadniki ziemne zajmują znaczne powierzchnie terenu i wymagają oczyszczania. Materiał zdeponowany w osadnikach stanowi w niektórych przypadkach potencjalne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego i wymaga odpowiednich badań pozwalających na określenie możliwości ich wykorzystania.

Obowiązujące przepisy prawne, w tym ustawa o odpadach [23] oraz ustawa o odpadach wydobywczych [22], obligują posiadaczy odpadów do poddania ich w pierwszej kolejności odzyskowi, a dopiero w przypadku gdy z przyczyn technologicznych, ekologicznych lub ekonomicznych nie jest to możliwe, należy je unieszkodliwiać poprzez skła-

dowanie w odpowiadającym wymogom ochrony środowiska obiekcie unieszkodliwiania odpadów. W świetle takich przepisów ważnym staje się rozpoznanie możliwości różnych form odzysku i zagospodarowania osadów wód dołowych.

Celem przeprowadzonych badań było określenie możliwości zagospodarowania osadów wód dołowych jednej z kopalń węgla kamiennego Katowickiego Holdingu Węglowego S.A., w rozwiązaniach geotechnicznych oraz w rekultywacji terenów zdegradowanych przez działalność wydobywczą lub przemysłową. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów z dnia 27 września 2001 roku [16] osady z obiegu wodno-mułowych kopalni stanowią odpad o kodzie 19 13 06 tj. „Szlamy z oczyszczania wód podziemnych inne niż wymienione w 19 13 05”.

2. Materiały i metodyka badań

Ocenę właściwości geotechnicznych, fizycznych i chemicznych osadów wód dołowych przeprowadzono na średniej próbce osadu pobranego na wlocie rury dolotowej do osadnika wód dołowych z okresu 2 miesięcy (sierpień–wrzesień 2013 rok). Badania podstawowych właściwości geotechnicznych przeprowadzono metodami standardowymi. Wilgotność naturalną oznaczono metodą suszarkową w temperaturze 105°C, skład granulometryczny metodą analizy sitowej i areometrycznej, gęstość właściwą metodą kolby miarowej w wodzie destylowanej, a zawartość części organicznych metodą prażenia w temperaturze 550°C. Parametry zagęszczalności to jest wilgotność optymalną i maksymalną gęstość objętościową szkieletu oznaczono w standardowym aparacie Proctora w cylindrze o objętości 1,0 dm³ przy energii zagęszczania 0,59 J·cm⁻³.

Współczynnik filtracji oznaczono w edometrach wyposażonych w oprzyrządowanie do pomiarów wodoprzepuszczalności, na próbkach o średnicy 6,5 cm i wysokości 2,0 cm formowanych przy wilgotności optymalnej do uzyskania wskaźnika zagęszczenia $I_s = 0,90, 0,95$ i 1,00. Przygotowane próbki umieszczono w edometrach, a następnie przykładano obciążenie o wartości 12,5 kPa. Pomiar filtracji rozpoczęto po całkowitym przepływie wody przez próbkę i polegały one na pomiarze przepływu wody z dołu do góry próbki w warunkach zmiennego spadku hydraulicznego. Badania polegały na rejestracji zmian poziomu wody

w rurce aparatu w jednostce czasu. Współczynnik filtracji (k_T) obliczono w oparciu o równanie [12, 24]:

$$k_T = \frac{a \cdot l}{A \cdot (t_2 - t_1)} \ln \frac{h_1}{h_2} \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (1)$$

gdzie:

a – powierzchnia pola przekroju rurki szklanej, m^2 ,

l – wysokość próbki, m,

A – pole powierzchni próbki, m^2 ,

$(t_2 - t_1)$ – różnica czasu pomiędzy dwoma kolejnymi odczytami wysokości słupa wody w rurce szklanej, s,

h_1, h_2 – początkowa i końcowa wysokość słupa wody w rurce, m.

Uzyskaną wartość współczynnika filtracji przeliczono w odniesieniu do umownej temperatury 10°C ze wzoru:

$$k_{10} = \frac{k_T}{0,7 + 0,03T} \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2)$$

gdzie:

T – temperatura wody, $^\circ\text{C}$.

Analizę właściwości chemicznych osadów ukierunkowano na sprawdzenie ich wpływu na środowisko. Zakres badań obejmował oznaczenie:

- składu chemicznego z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego,
- zawartości C_{og} , S_{og} , N_{og} analizatorem TruMac firmy Leco,
- odczynu (pH w 1M KCl, H_2O , 30% H_2O_2) metodą elektrometryczną w proporcji 1:5; pH w H_2O i H_2O_2 oznaczono po 1 i 7 dobach,
- zawartości węglanów metodą Scheiblera,
- kwasowości hydrolitycznej metodą Kappena,
- zawartości wymiennych form Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} w wyciągu 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ metodą ICP OES,
- pojemności sorpcyjnej na podstawie kwasowości hydrolitycznej i sumy zasad z sumowania oznaczonych kationów wymiennych,
- przewodności elektrycznej właściwej (EC) metodą konduktometryczną w proporcji 1:5,
- zawartości pierwiastków śladowych metodą ICP OES: Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Mn,

- zawartości składników pokarmowych dla roślin (Ca, Mg, Na, K, P) rozpuszczalnych w 0,05 M HCl metodą ICP OES,
- stężenia składników rozpuszczalnych w wyciągu wodnym (formy jonowe metodą chromatografii jonowej, formy całkowite metodą ICP OES).

Wyniki badań odniesiono do właściwości naturalnych gleb oraz ich jakości określonej w stosownych aktach prawnych cytowanych w niniejszej pracy.

Ponadto dokonano oceny rekultywacji obniżenia terenu znajdującego się w pobliżu przedmiotowych osadników z wykorzystaniem osadów pochodzących z ich oczyszczania i pogłębiania. Podstawą oceny były badania właściwości fizycznych i chemicznych gruntów podłoża oraz składu gatunkowego i stanu roślinności porastającej zrekultywowany teren. Rekultywację przeprowadzono w latach 1999–2002 i polegała ona na niwelacji obniżenia terenu o głębokości od 2 do 3 m i powierzchni około 1 ha powstałego na skutek szkód górniczych. Osady ze względu na znaczną wilgotność nie były zagęszczane, a ich deponowanie prowadzono w sposób niekontrolowany. Osuszenie osadów przebiegało w sposób naturalny, powstające odcieki w większości były odprowadzane rowami otwartymi poza rekultywowany teren, a w nieznacznej części wsiąkały w podłoże zbudowane z utworów piaszczystych. Kolejnym etapem prac wykonanych po około 3 miesięcznym okresie osuszania osadu było jego przykrycie izolacyjną warstwą mineralnego gruntu rodzimego o miąższości od 0,5 do 1,0 m (średnio 0,8 m).

W celu rozpoznania budowy podłoża na zrekultywowanym terenie wykonano dwa otwory badawcze do głębokości 2,1 oraz 2,5 m odpowiadającej poziomowi zalegania gruntu rodzimego. Z wyróżnionych poziomów pobrano próbki gruntu do oznaczenia podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych. Oceny stanu szaty roślinnej dokonano na podstawie inwentaryzacji gatunków roślinności zielnej i drzewiastej na wyznaczonych czterech powierzchniach badawczych o wymiarach 10 × 10 m. Udział poszczególnych gatunków w warstwie zielnej oceniano przy użyciu sześciostopniowej skali Brauna-Blanqueta [1], przeliczonej następnie na wartości procentowe. Zmierzono także pierśnicę wszystkich drzew o średnicy ponad 1 cm.

3. Wyniki badań i dyskusja

Właściwości geotechniczne

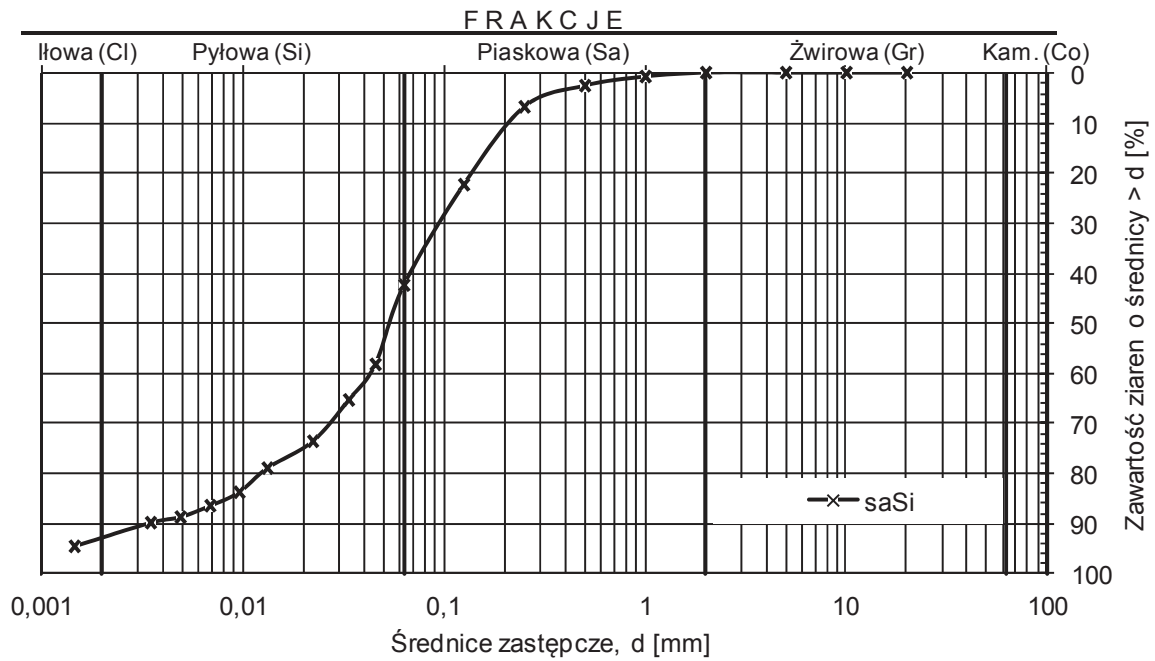
Pod względem geotechnicznym osady pobrane na wlocie do osadnika odpowiadały wielofrakcyjnym pyłom piaszczystym z nieznaczną przewagą frakcji pylastej, której było 50% w stosunku do frakcji piaskowej (42,5%), natomiast frakcji ilastej było 7,5% (rys. 1). Wilgotność naturalna wynosiła ponad 45%, przy gęstości właściwej $2,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i zawartości części organicznych – 42% (tab. 1).

Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu wynosił $1,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, przy wilgotności optymalnej 20,3%. Współczynnik filtracji przy wzroście zagęszczenia od $I_s = 0,90$ do 1,00 co odpowiadało gęstości objętościowej od $1,43$ do $1,60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ zmniejszył się od $4,94\cdot 10^{-8}$ do $1,28\cdot 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (rys. 2) i odpowiadał gruntom mineralnym nieprzepuszczalnym [11].

Tabela 1. Charakterystyka geotechniczna osadów

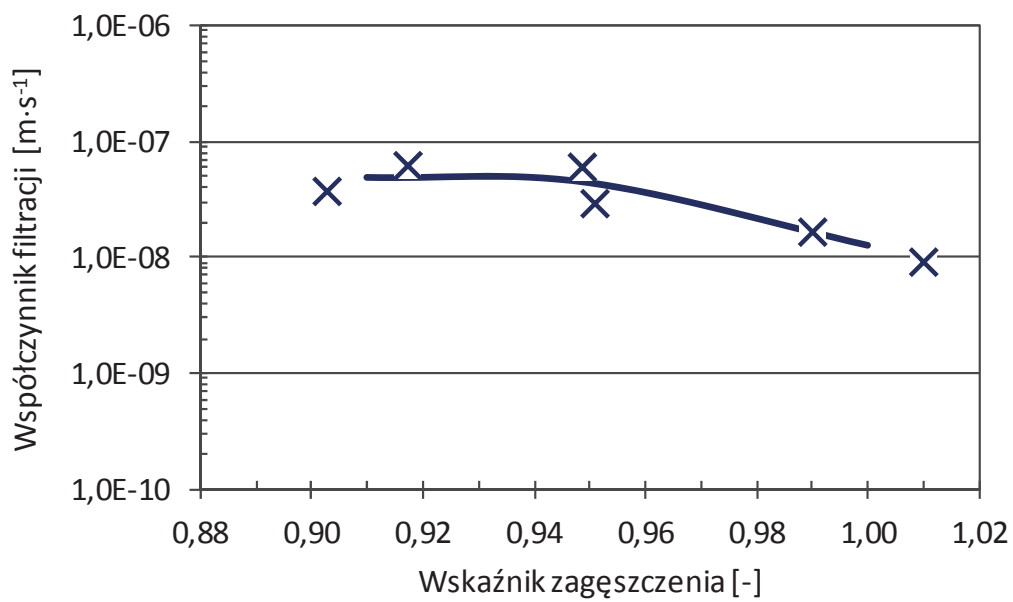
Table 1. Geotechnical properties of sediments

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość	
Zawartość frakcji [%]				
▪ piaskowa ($2 \div 0,063 \text{ mm}$)	Sa	%	42,5	
▪ pyłowa ($0,063 \div 0,002 \text{ mm}$)	Si		50,0	
▪ iłowa ($< 0,002 \text{ mm}$)	Cl		7,5	
Nazwa wg [14]	saSi pył piaszczysty			
Średnice miarodajne	d_{10}	-	0,004	
	d_{30}		0,027	
	d_{60}		0,069	
Wskaźnik różnoziarnistości	C_U	-	19,2	
Wilgotność naturalna	w_n	%	45,15	
Gęstość właściwa szkieletu	ρ_s	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,03	
Wilgotność optymalna	w_{opt}	%	20,25	
Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu	ρ_{ds}	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,32	
Zawartość części organicznych	I_{om}	%	41,9	
Współczynnik filtracji przy wskaźniku zagęszczenia I_s [-]	0,90	k_{10}	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$4,94\cdot 10^{-8}$
	0,95			$4,46\cdot 10^{-8}$
	1,00			$1,28\cdot 10^{-8}$



Rys. 1. Krzywa uziarnienia osadów

Fig. 1. Particle size distribution curve of sediments



Rys. 2. Zależność współczynnika filtracji osadów od zagęszczenia

Fig. 2. Relationship between the permeability coefficient index of sediments and the compaction index

Właściwości chemiczne

W składzie chemicznym osadów dennych (tab. 2) dominującymi składnikami były krzemionka (SiO_2) oraz tlenki żelaza i glinu (Al_2O_3 , Fe_2O_3) stanowiące około 80% masy próby. W osadzie występowała znaczna zawartość tlenków wapnia i magnezu (CaO , MgO), a ich suma (ponad 10%) przewyższała zawartość sodu i potasu (ponad 4%). Podwyższona zawartość żelaza i siarki w odpadach górniczych jest często związana z obecnością pirytu (FeS_2), którego wietrzenie powoduje zakwaszenie podłoża [21].

Tabela 2. Skład chemiczny osadów

Table 2. Chemical composition of sediments

Składnik	Zawartość [% s.m.]
SiO_2	50,68
Al_2O_3	25,82
Fe_2O_3	4,50
TiO_2	1,14
CaO	6,68
MgO	3,59
K_2O	3,13
Na_2O	0,96
SO_3	3,09

Odczyn badanego materiału mierzony w H_2O i KCl był zasadowy (tab. 3). Ze względu na dużą zawartość siarki w osadach pomiar pH wykonano również w H_2O_2 po 1 i 7 dobach, w celu oceny możliwości utleniania pirytu oraz zdolności buforowych materiału [20]. Uzyskane wyniki pomiarów pH tak w H_2O oraz H_2O_2 wykazały, że badany materiał posiadał duże zdolności buforowe – odczyn z zasadowego zmienił się w obojętny. Ważnym czynnikiem neutralizującym kwas siarkowy powstający podczas utleniania siarczków była obecność węglanów (CaCO_3) w badanym materiale (tab. 3). O jego zdolnościach buforowych decydowała również wysoka zawartość kationów wymiennych o charakterze zasadowym (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), których sumaryczna zawartość wynosiła blisko 16 me 100 g^{-1} . Procentowy udział kationów zasadowych w kompleksie sorpcyjnym przekracza 96%. Biorąc pod uwagę najbardziej korzystne dla gleb zawartości poszczególnych kationów można

stwierdzić, że udział Ca^{2+} był optymalny, natomiast udział Mg^{2+} i K^+ nieco za niski, a Na^+ za wysoki (tab. 3) [25]. Przewodność właściwa materiału mieściła się w górnym zakresie podawanym dla gleb lekko zasolonych, zgodnie z klasami zasolenia gleb według zaleceń FAO tj. 0,8–1,6 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ [7]. Przy takim poziomie zasolenia gleb obserwuje się wyraźny spadek plonów większości roślin.

Tabela 3. Właściwości chemiczne osadów
Table 3. Chemical properties of sediments

Parametr		Jednostka	Wartość
Węgiel całkowity (C_c)		%	29,58
Azot ogólny (N_{og})		%	0,48
Siarka całkowita (S_c)		%	0,91
Węglany (CaCO_3)		%	8,70
Przewodność właściwa		$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	1,55
pH w KCl		-	7,34
pH po 1 dobie	w H_2O	-	7,61
	w H_2O_2	-	6,15
pH po 7 dobach	w H_2O	-	7,70
	w H_2O_2	-	6,79
Kationy zasadowe	Ca^{2+}	$\text{me}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$	12,59
	Mg^{2+}		1,69
	Na^+		1,44
	K^+		0,19
Udział kationów zasadowych		%	96,26
Kwasowość hydrolityczna		$\text{me}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$	0,62
Pojemność sorpcyjna		$\text{me}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$	16,54
Składniki pokarmowe	Ca^{2+}	$\text{mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$	1155,10
	Mg^{2+}		343,30
	Na^+		40,86
	K^+		13,99
	P^+		0

W porównaniu do typowych gleb mineralnych osad wykazywał niższą gęstość właściwą ($2,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), co związane było ze znaczną zawartością części organicznych (tab. 1). Jego uziarnienie zgodnie z podziałem utworów glebowych na grupy i podgrupy granulometryczne odpowiadało glinom ilastym [8]. Zawartość azotu ogólnego (N_{og}) w bada-

nej próbie dochodziła do 0,5% (tab. 3). Tak wysokie wartości spotykane są w mułach węglowych i związane są z wysoką zawartością węgla utleniającego [21]. Materiał był zasobny w wapń i magnez, a nieco uboższy w potas, przy braku fosforu. Zawartość sodu była prawie 3-krotnie wyższa niż potasu.

Analiza zawartości metali ciężkich w osadach nie wykazała przekroczeń stężeń dopuszczalnych dla grupy gruntów B (tab. 4). Wskaźniki nieujęte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [17], również nie odbiegają od wartości obserwowanych w naturalnych glebach mineralnych [6]. Zawartość żelaza była zbliżona do wartości spotykanych w powierzchniowych poziomach gleb Polski (0,8–1,8%), natomiast zawartość manganu nie przekraczała wartości dopuszczalnej w glebach uprawnych, czyli 1500–3000 mg·kg⁻¹ s.m.

Tabela 4. Stężenie pierwiastków śladowych w wyciągu wodnym osadów
Table 4. Concentration of trace elements in sediments water solution

Lp.	Pierwiastek śladowy	Stężenie [mg·kg ⁻¹ s.m.]	Stężenie dopuszczalne w gruntach grupy B ¹⁾ dla zakresu głębokości [m ppt]		
			0,0–0,3	0,3–15,0	
				do	poniżej
				współczynnika filtracji 1·10 ⁻⁷ m·s ⁻¹	
1	Nikiel (Ni)	10,37	100	50	100
2	Kadm (Cd)	1,97	4	5	6
3	Miedź (Cu)	11,06	150	100	100
4	Cynk (Zn)	178,01	300	350	300
5	Ołów (Pb)	85,78	100	100	200
6	Chrom (Cr)	6,82	150	150	190
7	Żelazo (Fe)	6672,39	nn ²⁾	nn	nn
8	Mangan (Mn)	508,79	nn	nn	nn

¹⁾ obszar sklasyfikowany zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [17], jako grunty zaliczone do użytków rolnych z wyłączeniem gruntów pod stawami i gruntów pod rowami, grunty leśne oraz zadrzewione i zakrzewione, nieużytki

²⁾ nn – nie normowane

Dokonując oceny właściwości chemicznych badanych osadów odniesiono się do opracowań dotyczących gleb, gdyż rozpatrywana jest możliwość ich wykorzystania do tworzenia mieszanek stanowiących substytut gleb, które mogłyby zostać wykorzystane m.in. w biologicznej rekultywacji terenów zdegradowanych.

Stężenia poszczególnych wskaźników w wyciągu wodnym osadów (tab. 5) były przeważnie wielokrotnie niższe niż dopuszczalne wartości dla oczyszczonych ścieków przemysłowych [19]. Wyjątek stanowił nikiel, którego dopuszczalna wartość została przekroczona 2-krotnie.

Tabela 5. Stężenie składników rozpuszczalnych w wyciągu wodnym osadów
Table 5. Concentration of dissolved elements in sediments water extract

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Stężenie w ekstrakcie wodnym próbki	Dopuszczalna wartość dla pozostałych ścieków przemysłowych ¹⁾
1	pH	-	7,20	6,5–9,0
2	Przewodność właściwa	mS·cm ⁻¹	0,595	-
3	Azot amonowy	mg N _{NH4} ·l ⁻¹	0,364	10
4	Azot azotanowy	mg N _{NO3} ·l ⁻¹	0,14	30
5	Fosfor ogólny	mg P·l ⁻¹	0,0087	3
6	Chlorki	mg Cl·l ⁻¹	36,10	1000
7	Siarczany	mg SO ₄ ·l ⁻¹	50,12	500
8	Sód	mg Na·l ⁻¹	41,78	800
9	Potas	mg K·l ⁻¹	5,94	80
10	Żelazo ogólne	mg Fe·l ⁻¹	0,013	10
11	Cynk	mg Zn·l ⁻¹	0,014	2
12	Chrom ogólny	mg Cr·l ⁻¹	<0,01	0,5
13	Nikiel	mg Ni·l ⁻¹	1,071	0,5
14	Ołów	mg Pb·l ⁻¹	<0,01	0,5

¹⁾ Zał. nr 4. Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla ścieków przemysłowych do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Tabela II. Najwyższe dopuszczalne wartości dla pozostałych wskaźników zanieczyszczeń [19]

Ocena rekultywacji z wykorzystaniem osadów

Na podstawie przeprowadzonych badań wyodrębniono w profilu wierceń 3 grupy utworów o dużej zawartości części organicznych, których uziarnienie i właściwości fizyczno-chemiczne omówiono pod względem klasyfikacji geotechnicznej i gleboznawczej.

Warstwę izolacyjną do głębokości około 0,7 m w otworze 1 i 0,5 m w otworze 2 stanowił pod względem geotechnicznym pył piaszczysty [12] o wilgotności wahającej się od około 8 do blisko 19% (tab. 6). Gęstość właściwa wynosiła od 2,52 do 2,61 g·cm⁻³ i była niższa niż dla gruntów mineralnych o podobnym uziarnieniu. Wynikało to z dużej, bo od 8 do ponad 22% zawartości części organicznych, spowodowanej użyciem do wykonania tej warstwy, gleby leśnej pozyskanej w trakcie prac przygotowawczych o znacznej domieszce ściółki. Według klasyfikacji gleboznawczej utwór ten posiadał uziarnienie piasków gliniastych [8] o odczynie od lekko kwaśnego do kwaśnego.

Niżej do głębokości 2,00 m (otwór 1) i 1,60 m (otwór 2) zalegają w głównej mierze łył pylasto piaszczyste oraz w otworze 1 stwierdzono występowanie warstw gruntów ilasto żwirowo-piaszczystych oraz łył pylastych (tab. 6). Na podstawie analizy makroskopowej w utworach tych wyróżniono śladowe lub nieliczne części organiczne w postaci korzeni i liści, jak również laminacje piasku pylastego i drobne ziarna odpadów powęglowych. Gęstość właściwa gruntów wahała się od 2,24 do 2,32 g·cm⁻³, a objętościowa od 1,40 do 1,52 g·cm⁻³ przy wilgotności od około 47 do 76%. Zawartość części organicznych wynosiła od około 26 do 31%. Poniżej do głębokości 2,5 m w otworze 1 zalegały pyły ilasto-piaszczyste oraz łył piaszczysto-żwirowe, a w otworze 2 do głębokości 2,1 m łył pylasto-piaszczyste. Pod względem makroskopowym grunty te sklasyfikowano jako osady denne o barwie czarnej lub szaro czarnej. Gęstość właściwa gruntów wahała się od 2,26 do 2,52 g·cm⁻³, a objętościowa od 1,42 do 1,70 g·cm⁻³ przy wilgotności od około 29 do 60%. Zawartość części organicznych wynosiła od około 15% w przypadkach gruntów w otworze 1 do 25 i 30% w otworze 2. Pod względem gleboznawczym [8] utwory zalegające poniżej nadkładu mineralnego wykazywały uziarnienie odpowiadające generalnie utworom gliniastym z domieszką frakcji żwirowej. Odczyn mierzony w H₂O i KCl w poszczególnych poziomach był obojętny lub zasadowy, natomiast po 7 dobach w H₂O₂ obniżał się do lekko kwaśnego.

Analizując rozkład zasolenia w obydwu profilach gruntowych stwierdzono wyraźne zróżnicowanie przewodności właściwej (tab. 6). Na głębokości około dwóch metrów wartości przewodności były najniższe i wskazywały na lekkie zasolenie. Następnie stopniowo rosły ku górze, a na głębokości około jednego metra wynosiły powyżej $3,2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Zgodnie z zaleceniami FAO [7] świadczy to o wysokim zasoleniu, które jest tolerowane wyłącznie przez rośliny odporne na takie warunki. Natomiast w nadkładzie mineralnym, stanowiącym warstwę izolacyjną nie stwierdzono zasolenia. Taki rozkład przewodności właściwej w profilu jest najprawdopodobniej wynikiem wysokiego poziomu wód gruntowych (około 1,4 m) i występującego podsiąku kapilarnego.

Należy zaznaczyć, że zgodnie z aktualnym stanem prawnym, a więc Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 21 marca 2006 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwiania odpadów poza instalacjami i urządzeniami [18], odpady o kodzie 19.13.06 mogą być wykorzystane jedynie w podziemnych technikach górniczych.

Na zrehabilitowanym terenie z diaspor zawartych w warstwie nadkładu mineralnego oraz migrujących z terenów sąsiednich, spontanicznie wykształciło się zbiorowisko roślinne. Roślinność ta została wykorzystana jako wskaźnik istniejących warunków siedliskowych. Po 12 latach zbiorowisko stanowi stadium seralne we wtórnej sukcesji leśnej.

Warstwa zielna jest dobrze rozwinięta i pokrywała od 90 do 100% powierzchni. Stwierdzono występowanie 40 gatunków roślin, jednak tylko pięć z nich pokrywało ponad 10% powierzchni (tab. 7). Na podstawie składu gatunkowego roślinności zielnej oraz wyliczonych średnich liczb wskaźnikowych Ellenberga i in. [4] dla wilgotności ($F = 6,3$), odczynu ($R = 6,0$) i żyzności ($N = 6,8$), można stwierdzić, że przeważają rośliny siedlisk silnie wilgotnych, o glebie obojętnej i zasobnej w związki azotowe. Pod względem fitosocjologicznym większość gatunków reprezentuje podklasę *Galio-Urticenea*, a więc naturalnych i półnaturalnych nitrofilnych zbiorowisk typu okrajkowego na żyznych siedliskach świeżych, wilgotnych i mokrych, w różnym stopniu zacienionych [10]. Pod wieloma względami, np. występowania turzycy drżączkowatej, siedlisko to zbliżone jest do zdegenerowanych lasów powszechnych na Wyżynie Śląskiej [2].

Tabela 6. Właściwości fizyczno-chemiczne podłoża na zrekultywowanym obiekcie

Table 6. Physical and chemical properties of the substratum on reclaimed area

Otwór	Głębokość poboru [m]	Zawartość frakcji [%]				Nazwa gruntu wg [12]	Gęstość właściwa [g·cm ⁻³]	Wilgotność naturalna [%]	Gęstość objętościowa [g·cm ⁻³]	Straty prażenia [%]	pH H ₂ O	pH H ₂ O ₂	pH KCl	Przewodność właściwa [mS cm ⁻¹]
		Gr	Sa	Si	Cl									
1	Warstwa izolacyjna													
	0,0–0,3							11,8		22,43	5,57		5,35	0,18
	0,5–0,6										6,10		6,06	0,20
	Osad													
	0,7–0,9	34,8	23,0	29,5	12,7	sagrcIS	2,24	38,9	1,54	27,72	7,50 7,33 ¹⁾	7,16 7,12 ¹⁾	7,25	1,75
	0,9–1,0	8,4	20,9	46,7	24,0	sasiCl	2,33	49,9	1,52	26,55	7,02 7,10 ¹⁾	6,48 6,70 ¹⁾	6,77	3,40
	1,4–1,5	8,9	30,0	45,8	15,3	sasiCl	2,31	47,3	1,51	27,36	7,37 7,26 ¹⁾	6,58 6,88 ¹⁾	7,07	1,48
	2,0–2,05	1,4	39,7	52,0	6,8	sacISi	2,52	47,3	1,52	15,28	7,52 7,32 ¹⁾	6,36 6,67 ¹⁾	7,23	1,24
	2,4–2,5	24,3	31,1	32,5	12,1	grsaCl	2,45	29,2	1,70	15,19	7,62 7,34 ¹⁾	6,89 7,15 ¹⁾	7,26	1,10
¹⁾ wartości oznaczone po 7 dobach Opis frakcji: Gr – żwirowa, Sa – piaskowa, Si – pyłowa, Cl – ilasta														

Tabela 6. cd
Table 6. cont.

Otwór	Głębokość poboru [m]	Zawartość frakcji [%]				Nazwa gruntu wg [12]	Gęstość właściwa [g·cm ⁻³]	Wilgotność naturalna [%]	Gęstość objętościowa [g·cm ⁻³]	Straty prążenia [%]	pH H ₂ O	pH H ₂ O ₂	pH KCl	Przewodność właściwa [mS cm ⁻¹]
		Gr	Sa	Si	Cl									
2	Warstwa izolacyjna													
	0,0–0,1	0	73,8	21,8	4,4	saSi	2,52	18,7		8,22	5,99		5,20	0,64
	0,1–0,3	0	80,9	17,6	1,5	saSi	2,61	11,3			5,56		4,93	0,48
	0,4–0,5							7,7			6,23		6,16	0,25
	Osad													
	0,5–0,7	1,9	19,3	59,9	18,9	sasiCl	2,25	48,7	1,48	30,92	7,56 7,39 ¹⁾	7,36 7,20 ¹⁾	7,26	1,80
	1,0–1,05	8,9	25,4	49,2	16,5	sasiCl	2,32	52,9	1,43	26,44	7,46 7,42 ¹⁾	7,11 7,07 ¹⁾	7,37	3,95
	1,3–1,4	10,3	20,7	51,4	17,6	sasiCl	2,22	49,3	1,48	30,3	7,38 7,18 ¹⁾	6,62 6,95 ¹⁾	7,22	2,10
	1,6–1,7	6,3	19,2	58,1	16,4	sasiCl	2,26	59,4	1,42	30,44	7,34 7,22 ¹⁾	6,83 6,98 ¹⁾	7,13	1,70
	2,0–2,1	10,1	23,6	51,8	14,5	sasiCl	2,33	59,9	1,51	24,19	7,41 7,27 ¹⁾	6,70 6,95 ¹⁾	7,08	1,62
¹⁾ wartości oznaczone po 7 dobach Opis frakcji: Gr – żwirowa, Sa – piaskowa, Si – pyłowa, Cl – ilasta														

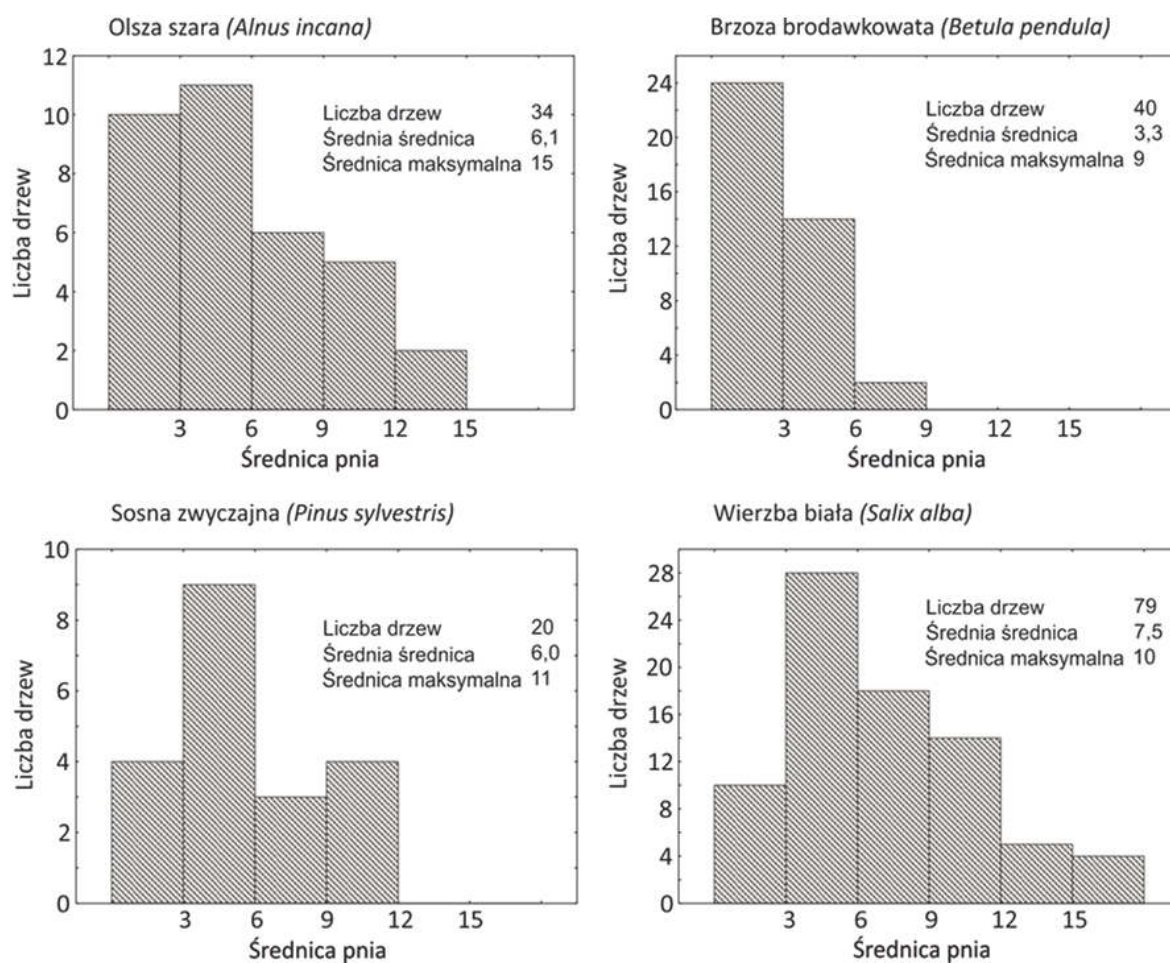
Tabela 7. Dominujące gatunki w warstwie roślin zielnych**Table 7.** Dominant species in herbaceous plants layer

Gatunek		Średnie pokrycie powierzchni [%]
Pokrzywa zwyczajna	<i>Urtica dioica</i>	44
Turzyca drżączkowata	<i>Carex brizoides</i>	39
Nawłóć późna	<i>Solidago gigantea</i>	24
Trzcina pospolita	<i>Phragmites Australis</i>	14
Sadziec konopiasty	<i>Eupatorium cannabinum</i>	13
Kuklik pospolity	<i>Geum urbanum</i>	5
Gwiazdnica gajowa	<i>Stellaria nemorum</i>	3
Trybula leśna	<i>Anthriscus sylvestris</i>	2

W drzewostanie występują cztery gatunki: olsza szara (*Alnus incana*), brzoza brodawkowata (*Betula pendula*), sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris*) i wierzba biała (*Salix alba*) (rys. 2). Dominującym gatunkiem była wierzba biała – 79 osobników i brzoza brodawkowata – 40 osobników łącznie na czterech powierzchniach. Także pod względem średniej i maksymalnej pierśnicy najwyższe wartości stwierdzono dla wierzby białej. Wśród wszystkich gatunków przeważały drzewa o średnicy do 6 cm. Przeciętna wysokość drzew nie przekraczała 8 m. Skład gatunkowy drzewostanu był typowy dla wczesnych faz sukcesji i stanowiły go gatunki przedplonowe [5].

Analizując średnicę pnia osobników poszczególnych gatunków można stwierdzić, że większość z nich mieściła się w klasie grubości do 6 cm (rys. 2), co według Łukaszewicza [9] odpowiada w dużym przybliżeniu drzewom 10 letnim.

W przypadku olszy szarej i wierzby białej występowały drzewa o większej średnicy, co wynika z obecności w zastosowanym w trakcie rekultywacji nadkładzie pędów lub korzeni tych rozmnażających się wegetatywnie gatunków. Występująca na zrehabilitowanym obszarze roślinność, zarówno zielna jak i drzewiasta nie wykazuje widocznych zaburzeń morfologicznych czy fizjologicznych. Rozwijają się podobnie jak na otaczających obiekt siedliskach.



Rys. 2. Liczba i średnica pnia gatunków roślinności drzewiastej

Fig. 2. Number and mean trunk diameter of arborescent vegetation

4. Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań wskazują, że przedmiotowe osady pod względem geotechnicznym odpowiadały mało przepuszczalnemu pyłom piaszczystem o dużej zawartości części organicznych. Charakteryzowały się niską zawartością składników ekotoksycznych. Stężenia metali ciężkich nie przekraczały wartości dopuszczalnych dla grupy gruntów B, a więc gruntów rolnych, leśnych oraz terenów zadrzewionych i zakrzewionych [17]. Test wymywalności wykazał, że jedynie nikiel podlega w pewnym stopniu wymywaniu. Pozostałe parametry nie przekraczały dopuszczalnych wartości określonych dla oczyszczonych ścieków przemysłowych [19]. Zasolenie, choć dość wysokie, jest jednak czynnikiem ustępującym z czasem pod wpływem przemywania przez wody opadowe.

Standardy jakości gleby i ziemi [17] nie określają w tym przypadku dopuszczalnego poziomu.

Badania przeprowadzone na zrehabilitowanym terenie wykazały, że po około 12 latach od zakończenia rekultywacji spontaniczna roślinność zielna i drzewiasta porastająca teren i korzeniąca się w warstwie izolacyjnej nie wykazuje zaburzeń morfologicznych czy fizjologicznych i rozwija się podobnie jak na otaczających obiekt siedliskach.

Problematyka związana z możliwościami odzysku osadów zgromadzonych w osadnikach wód dołowych jest słabo rozpoznana i opisana w literaturze. Przeprowadzone badania pozwoliły na analizę możliwości modyfikacji właściwości osadów pod kątem ich wykorzystania do tworzenia substytutów gleb wzbogaconych odpowiednimi dodatkami. Jako potencjalne składniki mieszanek stanowiących substytut glebowy można rozpatrywać łupki przywęglowe pochodzące z wydobycia węgla kamiennego, osad ściekowy, wapno lub popiół lotny ze spalania węgla kamiennego. Wykorzystując osady do niwelacji terenu, należałoby zastosować dodatek spoiwa hydraulicznego w postaci wapna, czy cementu w celu zmniejszenia ich wilgotności, a także zwiększenia wartości parametrów wytrzymałościowych.

Należy jednak zaznaczyć, że w celu pełnej oceny przydatności osadów wód dołowych do zagospodarowania, zaleca się każdorazowo przeprowadzić badania materiału zdeponowanego w osadniku, ponieważ zawarty w nim osad może ulegać przemianom fizycznym i chemicznym.

Literatura

1. **Braun-Blanquet J.:** *Plant Sociology*. 3 Aufl. Springer Verl. Wien 1964.
2. **Chmura D., Sierka E.:** *The invasibility of deciduous forest communities after disturbance: A case study of Carex brizoides and Impatiens parviflora invasion*. *Forest Ecology and Management*. 487–495 (2007).
3. **Dyduch F., Aleksa H.:** *Oczyszczanie wód z zanieczyszczeń mechanicznych w osadnikach dołowych*. *Inżynieria Mineralna*. Polskie Towarzystwo Przeróbki Kopalni, Kraków, 2(6), 35–47 (2002).
4. **Ellenberg H., Weber H., E., Düll R., Wirth V., Werner W., Paulißen D.:** *Zeigerwerte von Pflanzen in Mitteleuropa*. *Scripta Geobot.* 18: 1–258 (1992).
5. **Jaworski A.:** *Ekologiczne podstawy projektowania składu gatunkowego odnowień. Zagadnienia wybrane*. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Krakowie 1988.

6. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** *Biochemia pierwiastków śladowych.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 1999.
7. **Karczewska A.:** *Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych.* Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu 2008.
8. Klasyfikacja Uziarnienia Gleb PTG 2008. Uchwała Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego z dnia 5 marca 2008.
9. **Łukaszewicz J.:** *Szacowanie obwodów pni drzew 10-letnich na potrzeby zieleni miejskiej.* Rocznik Polskiego Towarzystwa Dendrologicznego. 61, 87–95 (2013).
10. **Matuszkiewicz W.:** *Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski.* Wydawnictwo Naukowe PWN 2012.
11. **Pazdro Z.:** *Hydrogeologia ogólna.* Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1983.
12. **Piekarski J.:** *Numeryczne modelowanie procesu filtracji i sorpcji.* Monografia, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej 2009.
13. **Piekarski J., Piecuch T., Malatyńska G.:** *Filtracja przy stałym przepływie mieszanin tworzących osady o małej ściśliwości.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 16, 239–359 (2014).
14. PN EN-ISO-14688-2:2006. Badania geotechniczne. Oznaczanie i klasyfikowanie gruntów. Część 2: Zasady klasyfikacji.
15. **Policht-Latawiec A., Kapica A.:** *Wpływ kopalni węgla kamiennego na jakość wody rzeki Wisły.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 2640–2651 (2013).
16. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów z dnia 27 września 2001 r. [Dz.U. z 2001 r., nr 112, poz.1206].
17. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [Dz.U. z 2002 r., nr 165, poz. 1359].
18. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 marca 2006 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwiania odpadów poza instalacjami i urządzeniami [Dz.U. z 2006 r., nr 49, poz. 356].
19. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 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 2014 r., poz. 1800].
20. **Strzyszczyński Z.:** *Verwitterungsprozesse und Verwitterungsprognostik in Bergbau-Halden für die Rekultivierung.* Mitt. Deut.Boden. Ges. 43, 897–901 (1985).
21. **Strzyszczyński Z.:** *Ocena przydatności i zasady stosowania różnych odpadów do rekultywacji zwałowisk oraz terenów zdegradowanych działalnością przemysłową.* Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 2004.

22. Ustawa z dnia 10 lipca 2008 r. o odpadach wydobywczych [Dz.U. z 2008 r., nr 138 poz. 865] z późniejszymi zmianami [Dz.U. z 2012 poz. 1513].
23. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach [Dz.U. z 2013 r., poz. 21].
24. **Wilun Z.:** *Zarys geotechniki*. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 2003.
25. **Zawadzki S.:** *Gleboznawstwo*. PWRiL, Warszawa 1999.

Analysis of Possibilities for Management of Hard Coal Mine Water Sediments

Abstract

The aim of this study was to determine possibilities for management of hard coal mine water sediments in geotechnical solutions and reclamation of lands degraded by mining and industrial activities. The mean sample of sediment collected at settling tank inlet was examined to assess geotechnical, physical and chemical properties of this material. Furthermore the effect of reclamation of subsidence trough where the mine water sediment were used was evaluated. Evaluation was carried out on the basis of substratum properties and examination of spontaneous vegetation (species composition and condition) overgrowing the reclaimed area. Survey results revealed that in geological respect water mine sediments responded to sandy silt of low permeability and high organic parts content. It also showed low contamination level. Heavy metals concentration did not exceed threshold limit values for group of grounds B, which were farmlands, forest lands and trees and shrubs covered lands. The washout test discovered that only nickel concentration was exceeded. The stated salinity was rather high, but would be possible to reduce by washing through the profile e.g. by precipitation. Survey of spontaneous vegetation that had developed on the reclaimed area indicated that after 12 years trees and herbaceous plants rooted in the isolation mineral layer did not show any morphological or physiological disorders and it developed similar to vegetation in neighbouring natural habitats. Preliminary studies show that some modifications of mine water sediments properties should be applied to use it e.g. for levelling the ground or soil substitutes production. The mixtures that would be managed as soil substitutes potential ingredients could be e.g. hard coal shales, sewage sludge, lime or fly-ash produced from burning of hard coal.

Słowa kluczowe:

osady wód dołowych, właściwości fizyczno-chemiczne, rekultywacja

Keywords:

mine water sediments, physical and chemical properties, reclamation



Ocena wybranych elementów gospodarki wodno-ściekowej i obciążenia użytków rolnych makroelementami ze ścieków bytowych w wybranych gospodarstwach Wielkopolski

*Jerzy Mirosław Kupiec, Anna Oliskiewicz-Krzywicka,
Piotr Stachowski
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*

1. Wstęp

Wraz ze wzrostem liczby ludności i stopnia wzrostu potrzeb człowieka, intensywność korzystania ze środowiska systematycznie się zwiększa. Działalność ludzka powoduje powstanie nie tylko oczekiwanych produktów, ale także wytwarzanie mniejszej lub większej ilości produktów ubocznych zwanych odpadami i ściekami. Stwarzają one poważne zagrożenie dla środowiska a ich ilość jest wprost proporcjonalna do poziomu stopy życiowej. Obecnie ponad jedna trzecia ludności w Polsce mieszka na wsiach [9]. Pomimo nowych technologii, wieś polska posiada słabo rozwiniętą infrastrukturę techniczną. W szczególności odnosi się to do obiektów i urządzeń gospodarki wodno-ściekowej oraz systemu zagospodarowania odpadów. Przyczyną tej sytuacji jest rozproszony charakter zabudowy obszarów wiejskich, niska świadomość ekologiczna mieszkańców oraz wysokie koszty inwestycji na obszarach nieurbanizowanych. Prawidłowe zagospodarowanie odpadów czy ścieków wpływa na polepszenie warunków sanitarno-bytowych ludności oraz środowiska [3, 5]. Ścieki powstające w obrębie gospodarstw rolnych mają różny skład i charakter. Są to przede wszystkim ścieki bytowe, odchody zwierzęce, wody odciekowe z miejsc przechowywania nawozów naturalnych, pasz soczystych, czy wody spływające z pól i gospodarstw wiej-

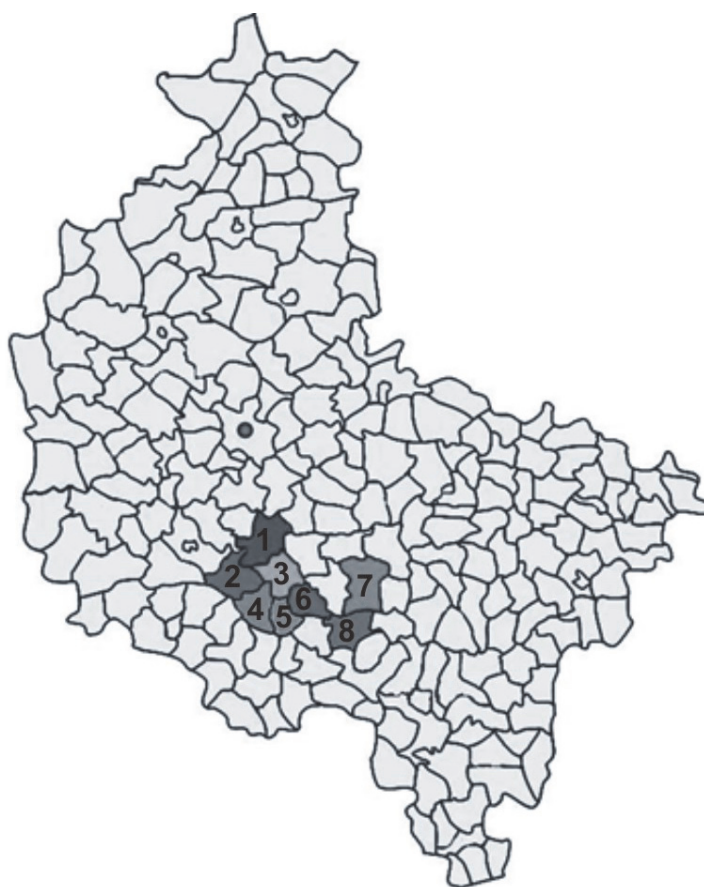
skich [4, 6, 21]. Problemem mogą być również ścieki opadowe-deszczowe i roztopowe, oraz wody infiltracyjne i drenażowe, odpływające z gruntów, na których prowadzone były zabiegi melioracyjne. W gospodarstwach rolnych mogą powstawać także ścieki z mycia pomieszczeń gospodarskich czy placów utwardzonych oraz ścieki z mycia maszyn rolniczych.

Zaopatrzenie obszarów nieurbanizowanych w wodę do picia i na potrzeby gospodarcze jest jednym z podstawowych warunków rozwoju produkcji rolnej i zwierzęcej oraz poprawy poziomu życia i higieny ludności wiejskiej. Ciągły rozwój wsi skutkuje wzrostem zapotrzebowania i zużycia wody oraz zwiększeniem ilości ścieków. W 2004 roku w Polsce z sieci wodociągowej korzystało 85,5% mieszkańców, w tym w miastach 94,4% a na wsi 71,3%. W 2012 r. w kraju, 87,9% mieszkańców korzystało z sieci wodociągowej, w tym 95,4% w miastach i 76,2% na obszarach wiejskich [10]. Aż 60% zabudowy wsi w Polsce to zabudowa rozproszona, gdzie odległość pomiędzy sąsiednimi posesjami przekracza 45 m. Jest to zabudowa niekorzystna do budowy zbiorowych urządzeń wodociągowych i kanalizacyjnych [27, 12].

Celem pracy była ocena wybranych elementów gospodarki wodno-ściekowej oraz oszacowanie obciążenia gruntów makroelementami NPK, wynikającego z rolniczego wykorzystania ścieków bytowych w gospodarstwach rolnych wybranych gmin Wielkopolski.

2. Materiał i metody

Do badań wytypowano 72 gospodarstwa konwencjonalne zlokalizowane w ośmiu gminach Wielkopolski (rysunek 1). Dane uzyskano na podstawie przeprowadzonej ankietyzacji. Część danych, dotyczących gospodarki wodno-ściekowej została uzyskana w Wojewódzkim Ośrodku Doradztwa Rolniczego w Poznaniu oraz w urzędach analizowanych gmin. W niniejszej pracy dokonano analizy systemu zaopatrzenia w wodę, sposobu odprowadzania ścieków bytowych, a także wykonanie pryzmy kiszonkowej. Dodatkowo obliczono obciążenie gruntów ornych w gospodarstwach rozlewających ścieki bytowe na polach. Ponieważ badano realne obciążenie gruntów rolnych ściekami bytowymi, dlatego nie brano pod uwagę gruntów wydzierżawionych, nieużytkowanych przez danego rolnika.



1 – Śrem, 2 – Krzywiń, 3 – Dolsk, 4 – Gostyń, 5 – Piaski,
6 – Borek Wlkp., 7 – Jarocin, 8 – Koźmin Wlkp.

Rys. 1. Lokalizacja badanych gmin na terenie województwa wielkopolskiego
Fig. 1. Localization of analysed communities of Wielkopolska voivodeship

Badania obejmowały również analizy laboratoryjne na zawartość składników pokarmowych NPK w pobranych próbkach ścieków bytowych, odprowadzanych do szamb przydomowych, powstających w domostwach rolników. Ścieki pobrano w 16 gospodarstwach zlokalizowanych w 13 miejscowościach: Gorzyce Wielkie, Dalki, Dłoń, Jastrzębniki, Kobylniki, Kołczewo, Łąd, Marwice, Słocin, Zdziechowa, Żychlin, Żylisce, Pyzdry. Miejscowości, w których pobrano próbki ścieków do analiz chemicznych położone były w obrębie 12 gmin i 3 województw (gm. Blizanów, Gniezno, Grodzisk Wlkp., Łądek, Obrzycko, Ostrów Wlkp., Stare Miasto, Rawicz – woj. wielkopolskie; Lubiszyn – woj. lubuskie; Wolin – woj. zachodniopomorskie). Pobór próbek prowadzony był później aniżeli zbiór danych w 72 analizowanych gospodarstwach, dlatego pobrano je w gospodarstwach innych aniżeli analizowane. Analizy che-

miczne na zawartość składników (NPK) w ściekach bytowych zostały wykonane w Stacji Chemiczno-Rolniczej w Poznaniu. Na podstawie średniego stężenia składników pokarmowych (NPK) w badanych próbkach, obliczono ilość składników w powstających ściekach bytowych wytwarzanych w analizowanych 72 gospodarstwach oraz obciążenie gruntów składnikami pokarmowymi. Ilość wyprodukowanych ścieków obliczono na podstawie ilości wody zużywanej na potrzeby bytowe w gospodarstwach domowych rolników. Wyniki uzyskano w ramach projektu badawczego nr N N305 372238 [17]. Obciążenie użytków rolnych makroelementami obliczono w dwóch etapach:

Etap I:

$$O_G = \frac{S}{Z_w}$$

gdzie:

O_G – obciążenie gospodarstwa makroelementem (N lub P lub K),

S – stężenie składnika (N lub P lub K) w ściekach,

Z_w – zużycie wody w gospodarstwie.

Etap II:

$$O_{UR} = \frac{O_G}{P_{UR}}$$

gdzie:

O_{UR} – obciążenie użytków rolnych składnikiem (N lub P lub K) pochodzącym ze ścieków bytowych,

O_G – obciążenie gospodarstwa makroelementem (N lub P lub K),

P_{UR} – powierzchnia użytków rolnych w gospodarstwie.

Charakterystyka obszaru badań

Gminy, w których zlokalizowane były analizowane gospodarstwa objęte badaniami są gminami miejsko-wiejskimi, z wyjątkiem gminy Piaski, która jest gminą wiejską. Jest to region o charakterze typowo rolniczym z przewagą gruntów ornych i niewielką ilością terenów zielonych. Wytypowane gospodarstwa zlokalizowane były w 18 miejscowościach (Rusocin, Mszczyszyn, Dolsk, Potarzyca, Sikorzyn, Kosowo, Pijanowice, Huby Pijanowskie, Michałowo-Drogoszewo, Godurowo, Mórka, Mościszki, Wyrębin, Pogorzałki, Skoków, Nowa Obra, Siedmioro-

gów Pierwszy, Zimnowoda-Głogonin) i charakteryzowały się dużym zróżnicowaniem pod względem wielkości i specjalizacji.

Charakterystyka analizowanych gospodarstw

Spośród 72 badanych gospodarstw 8 prowadziło wyłącznie produkcję roślinną. W pozostałych gospodarstwach oprócz produkcji roślinnej utrzymywano zwierzęta inwentarskie, głównie bydło i trzodę. Charakterystykę gospodarstw przedstawiono w tabelach nr 1 i 2.

Tabela 1. Elementy charakterystyki analizowanych gospodarstw rolnych
Table 1. Characteristics of the analysed farms

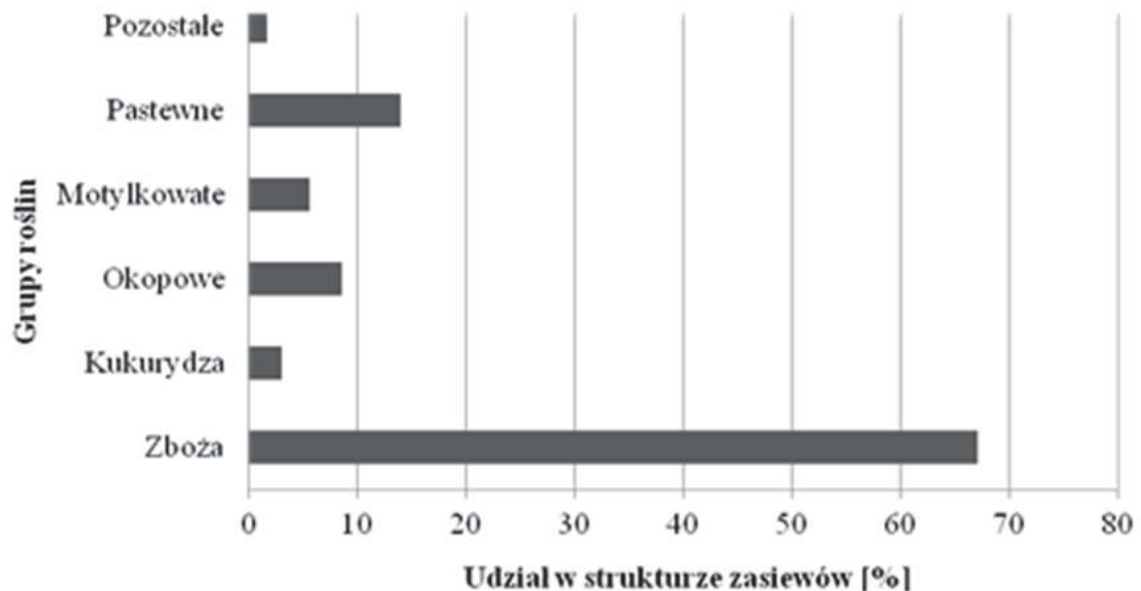
Parametr	Jednostka	Zakres	Średnio
Powierzchnia gospodarstwa	[ha]	0,4*–659,6	26,2
Grunty orne	[ha]	0,3*–592,7	24,0
	[%]	55,6–100	90,7
Trwałe użytki zielone	[ha]	0,0–51,5	1,8
	[%]	0,0–44,4	7,8
Inne grunty	[ha]	0,0–2,0	0,1
	[%]	0,0–8,2	0,5
Inwentarz – sumarycznie	[DJP]	0,0–482,9	28,4
	[DJP·ha ⁻¹]	0,0–4,8	1,4
Bydło	[DJP]	0,3–452,2	18,7
	[DJP·ha ⁻¹]	0,0–4,3	0,8
Trzoda chlewna	[DJP]	0,0–77,3	9,7
	[DJP·ha ⁻¹]	0,0–2,8	0,6
Inne zwierzęta	[DJP]	0,0–0,8	0,03
	[DJP·ha ⁻¹]	0,00–0,02	0,001

* – bez gruntów wdzierżawionych

Tabela 2. Grupy obszarowe badanych gospodarstw rolnych
Table 2. Group of the farms area

Przedziały [ha]	≤10	11–30	31–50	51–100	>100
Udział gospodarstw [%]	28	63	4	4	1

W strukturze zasiewów dominowały monokultury zbożowe (rysunek 2). Zajmowały one 67% powierzchni zasiewów. Udział pozostałych grup w zasiewach był nieznaczny.



Rys. 2. Struktura zasiewów w analizowanych gospodarstwach rolnych
Fig. 2. Sowing structure in analysed farms

2. Wyniki i dyskusja

2.1. Zaopatrzenie w wodę

Spośród 72 gospodarstw objętych badaniami, 83% korzystało z możliwości pobierania wody pitnej z sieci wodociągowej. 17% analizowanych gospodarstw dodatkowo wspomagała się wodą z innych źródeł, jak wodociąg zagrodowy czy studnia kopana (tabela 3). Woda pobierana ze studni i wodociągów zagrodowych bardzo często ze względu na złą jakość nie jest zdatna do picia, a więc nie jest wykorzystywana na potrzeby bytowe. Rolnicy wykorzystują ją do celów gospodarczych, takich jak podlewanie roślin, czyszczenie maszyn lub pojenie zwierząt, celem zmniejszenia kosztów produkcji.

Tabela 3. Sposób zaopatrzenia w wodę w analizowanych gospodarstwach
Table 3. The way of water supply in the analysed farms

Sposób zaopatrzenia	Udział gospodarstw [%]
wodociąg sieciowy	83
wodociąg zagrodowy	6
studnia kopana	11
więcej niż jedno źródło	17

2.2. Zawartość makroelementów w ściekach bytowych

Wyniki analiz wykazują dość duże zróżnicowanie stężeń badanych składników (tabela 4). Wahania parametrów fizyczno-chemicznych w ściekach często zależą od pory roku, miesiąca a nawet doby. Im bardziej nowoczesna i rozwinięta infrastruktura, tym ilość ścieków przypadająca na jednego mieszkańca będzie większa, a skład bardziej zróżnicowany [16]. W przeprowadzonych analizach zawartość azotu w fekałiach wahała się w granicach od 0,008 do 0,084% obj. ś.m. Średnio w 16 próbkach ilość azotu wyniosła 0,027% obj. ś.m. ($\approx 266 \text{ mg N} \cdot \text{dm}^3$). Dla porównania wg Kutery [18] i Królikowskiego [15] stężenia azotu w ściekach wiejskich jak i miejskich kształtowały się na jednakowym poziomie, wynoszącym $58 \text{ mg N} \cdot \text{dm}^3$. Jak wykazują niektórzy badacze, stężenie azotu w ściekach bytowych z obszarów wiejskich może wahać się w szerokim zakresie (tabela 5).

Fosfor w badanych próbkach wykazywał najmniejszą zmienność, jeśli chodzi o jego stężenie w ściekach. Wartości dla tego składnika oscylowały w granicach od 0,0006 do 0,010% obj. ś.m. (średnio 0,006% obj. ś.m. $\approx 64 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{dm}^3$). Z analiz Kutery [18] i Królikowskiego [15] wynika, że średnie stężenie fosforu w ściekach bytowych mieszkańców miast wynosi 18 mg a mieszkańców wsi $52 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{dm}^3$. Jak pokazują badania innych autorów również stężenia fosforu mogą wahać się w szerokim zakresie (tabela 5).

Potas w badanych próbach wykazywał dużą zmienność. Zakres wyników uzyskanych dla tego pierwiastka wahał się w granicach od 0,003 do 0,144% obj. ś.m. (średnio 0,037% obj. ś.m. $\approx 366 \text{ mg K}_2\text{O} \cdot \text{dm}^3$). Różnice między skrajnymi wynikami dochodziły do 0,141% obj. ś.m. Największe zróżnicowanie koncentracji wszystkich trzech analizowanych składników, ale przede wszystkim potasu, można zaobserwować w próbkach nr 9, 10, 11 oraz 16 (tabela 4).

Tabela 4. Zawartość makroelementów (NPK) w analizowanych próbkach ścieków bytowych

Table 4. The content of macronutrients (NPK) in the analysed samples of domestic sewage

Liczba porządkowa	Składnik badany [% objętości świeżej masy]		
	N _{og}	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	0,020	0,008	0,006
2	0,035	0,008	0,007
3	0,021	0,006	0,005
4	0,024	0,008	0,005
5	0,021	0,007	0,004
6	0,022	0,006	0,004
7	0,011	0,007	0,003
8	0,021	0,007	0,006
9	0,008	0,008	0,125
10	0,011	0,0006	0,124
11	0,013	0,007	0,123
12	0,042	0,010	0,012
13	0,032	0,004	0,004
14	0,022	0,004	0,005
15	0,039	0,005	0,008
16	0,084	0,007	0,144
Średnio	0,027	0,006	0,037

Może to wynikać z faktu, że w gospodarstwach, w których zostały pobrane próbki ścieków, do szamba odprowadzano również płynne nawozy naturalne, co jest nierzadko praktykowane na wsiach. Stąd stężenie potasu było znacznie wyższe niż w pozostałych próbkach. Wyniki stężeń tego makroelementu w ściekach bytowych uzyskane przez Kutere [18] i Królikowskiego [15] wyniosło średnio 27 mg dla mieszkańców wsi i 43 mg K₂O·dm³ dla mieszkańców miast.

Makroelementy zawarte w ściekach bytowych, mogą być wykorzystane jako substancje nawozowe, nie zagrażające biologicznej równowadze odbiornika [19]. Muszą jednak spełniać określone normy. Badania prowadzone w Skandynawii wykazały, że populacja 4,5 mln Norwegów, wytwarza w ściekach ekwiwalent równoważny 15% zużytych w rolnictwie nawozów sztucznych [25, 2]. Wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2014 r. [23] najwyższe dopuszczalne wartości azotu

w ściekach bytowych lub komunalnych wprowadzanych do wód lub do ziemi nie powinny przekraczać $30 \text{ mg N} \cdot \text{dm}^3$. We wszystkich badanych w pracy próbkach ścieków, normy te zostały znacznie przekroczone. W przypadku fosforu ogólnego maksymalna dopuszczalna wartość wg ww. Rozporządzenia MŚ [23] nie powinna przekraczać $11 \text{ mg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{dm}^3$ ($5 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^3$). Analizując uzyskane wyniki tylko jedna z 16 prób ścieków spełniała normę ze względu na ten parametr. Normy dla pozostałych zanieczyszczeń, w tym potasu, zostały ustalone w załączniku nr 4 Rozporządzenia MŚ z 2014 r. [23]. Wyznaczone dopuszczalne wartości dla tego makroelementu nie powinny przekraczać $96 \text{ mg K}_2\text{O} \cdot \text{dm}^3$ ($80 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^3$). Spośród badanych 16 próbek, w 5 zaobserwowano przekroczenie dozwolonej normy.

Tabela 5. Porównanie wyników badań z wartościami analizowanych makroelementów uzyskanymi przez innych autorów

Table 5. Comparison of own research results with the analysed macroelements values obtained by the other authors

Źródło	Wskaźnik			
	Azot ogólny [$\text{mg N} \cdot \text{dm}^3$]		Fosfor ogólny [$\text{mg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{dm}^3$]	
	zakres	średnio	zakres	średnio
Łomotowski i Szpindor [20]	30–140	–	14–52	–
Henze i in. [8]	20–80	50	14–52	36
Tchobanoglous i in. [26]	20–70	40	9–24	16
Błażejowski [1]	40–60	50	18–91	55
Heidrich i Witkowski [7]	67–80	–	30–45	–
Kaczor [13]	19–181	74	5–84	25
Badania własne	80–840	266	6–100	64

Azot i fosfor uznawane są za główny czynnik sprawczy eutrofizacji wód. W tabeli 5 przedstawiono porównanie wyników badań uzyskanych w pracy z wynikami innych autorów. Jak można zaobserwować stężenia obu pierwiastków były znacznie wyższe w analizowanych próbkach aniżeli wskazują różni badacze. Przyczyn znacznej różnicy w wynikach można doszukiwać się we wzroście standardu życia mieszkańców wsi w ostatnich latach. Wyniki wzięte do porównań pochodzą z okresu kilkunastu lat (przed wejściem Polski w struktury UE oraz po akcesji), a więc mogły w tym zakresie nastąpić duże zmiany. Większe zużycie

środków myjących, piorących czy czyszczących powoduje wzrost udziału poszczególnych składników w ściekach. Wyniki świadczą o dużej zmienności chemicznej ścieków, a tym samym różnym stopniu zagrożenia ze strony gospodarstw wykorzystujących ścieki rolniczo.

2.3. Zużycie wody i potencjalna ilość biogenów w ściekach

Wykorzystanie wody w gospodarstwie domowym na potrzeby bytowe jest w wielu przypadkach trudne do oszacowania, ponieważ rolnicy korzystają bardzo często z tego samego licznika i ujęcia, wykorzystując wodę na potrzeby bytowe, jak i produkcyjne (pojenie zwierząt, opryski, podlewanie roślin i inne). W analizowanych gospodarstwach uzyskano dane o ilości wykorzystywanej wody tylko na potrzeby bytowe. Średnio w powyższej grupie w pojedynczym gospodarstwie zużyto ok. 358 m³ wody rocznie. Ilość wody zużywanej w gospodarstwach zależała przede wszystkim od ilości osób zamieszkujących poszczególne gospodarstwa oraz potrzeb indywidualnych. Wielkości powstających ścieków zależą od poziomu wykorzystania wody. Obliczony ładunek makroelementów (NPK) zawarty w ściekach, w przeliczeniu na gospodarstwo kształtował się średnio na poziomie $O_G = 95$ kg N, 23 kg P₂O₅ oraz 131 kg K₂O na 1 ha użytków rolnych (tabela 8).

2.4. Zagospodarowanie ścieków bytowych

Wg danych GUS z 2013 roku [24] w analizowanych gminach udział ludności korzystającej z wodociągów wyniosła średnio 92,4%. Najgorzej sytuacja wyglądała w gminie Koźmin Wlkp. gdzie udział ludności był o 7,7% mniejszy od średniej dla gmin (tabela 6). Stopień skanalizowania gmin różnił się dość znacznie. Najlepiej pod tym względem wypadły gminy Śrem, Gostyń i Jarocin, gdzie udział ludności korzystającej z tego typu instalacji przekraczał 80%. Liczba zbiorników bezodpływowych była różna w poszczególnych gminach. Najwięcej takich budowli zanotowano w gminie Krzywiń i Koźmin Wlkp. Z kolei ilość przydomowych oczyszczalni w badanych gminach wahała się w szerokim zakresie od 6 do 196.

Na podstawie własnych analiz wynika, że przyłączenie badanych gospodarstw do sieci kanalizacyjnej nie jest zadowalająca. Jak wykazały badania tylko 7% respondentów odprowadza ścieki do zbiorczej kanalizacji sanitarnej (tabela 7). Zdecydowana większość (49%) deklaruje wy-

lewanie nieczystości bezpośrednio na pola. 13% badanych gospodarstw jako sposób utylizacji ścieków wskazało szambo, czyli zbiornik bezodpływowy, który powinien spełniać określone normy oraz być opróżniany przez specjalistyczne służby komunalne. Rolnicy nie deklarowali jednak co się dzieje ze ściekami dalej. Można więc przypuszczać, że albo wywożą ścieki na pola, albo też są one wylewane w miejscach niedozwolonych. Spośród 72 badanych gospodarstw tylko jedno było wyposażone w przydomową oczyszczalnię ścieków.

Tabela 6. Charakterystyka wybranych elementów gospodarki wodno-ściekowej w analizowanych gminach w 2013 r.

Table 6. Characteristics of selected elements of water and sewage management in the analysed communities in 2013

Gmina	Ogół ludności korzystającej z instalacji [%]		Liczba osób korzystających z oczyszczalni	Zbiorniki bezodpływowe [ilość]	Oczyszczalnie przydomowe [ilość]
	Wodociąg	Kanalizacja			
Śrem	96,0	86,8	87,3	1145	85
Krzywiń	92,3	20,5	28,9	1633	196
Dolsk	89,9	20,7	27,5	688	74
Gostyń	95,8	81,9	87,3	373	12
Piaski	92,8	50,8	44,3	310	26
Borek Wlkp.	92,2	48,4	52,2	713	6
Jarocin	95,1	80,8	95,8	684	46
Koźmin Wlkp.	84,7	35,4	49,4	1600	9
Średnio	92,4	53,2	59,1	893	57

Źródło: [24]

Ze względu na brak odpowiedniej infrastruktury oraz możliwości alternatywnego zagospodarowania i unieszkodliwiania ścieków bytowych ankietowani rolnicy bardzo często wywozili ścieki bezpośrednio na pola. Z jednej strony jest to źródło makroelementów, przede wszystkim azotu i potasu. Z drugiej strony ze względu na ich parametry fizyczno-chemiczne i biologiczne mogą stanowić poważne zagrożenie dla środowiska glebowego i wodnego, ale także jakości i bezpieczeństwa higie-

nicznego ziemiopłodów do bezpośredniego spożycia lub takich, których części użytkowe, mają bezpośredni kontakt z glebą. Nadmierna ilość składników pokarmowych, spowodowana nieuwzględnieniem tego źródła w bilansach biogenów, może prowadzić do przenawożenia roślin, nadmiernej koncentracji składników w glebie i ich wymycia. W gospodarstwach, które wykorzystywały ścieki rolniczo ilość składników wywożonych ze ściekami na pola (O_{UR}) mogła osiągać wysokie wartości (tabela 8). Średnio rolnicy wywozili ok. 12 kg N, 3 kg P_2O_5 i 16 kg K_2O przeliczeniu na 1 ha UR.

Tabela 7. Sposób zagospodarowania ścieków bytowych w analizowanych gospodarstwach

Table 7. Management of domestic waste in the analysed farms

Sposób postępowania	Udział gospodarstw [%]
Rolnicze wykorzystanie	49
Odbierane przez służby komunalne	11
Oczyszczalnia	19
Szambo	13
Kanalizacja	7
Oczyszczalnia przydomowa	1

Tabela 8. Potencjalne ilości składników pokarmowych w ściekach bytowych wykorzystanych rolniczo w analizowanych gospodarstwach rolnych

Table 8. Potential quantity of nutrients in domestic waste water used in analysed farms

Wartość	N	P_2O_5	K_2O
O_G [kg·gospodarstwo]			
Min.	11	3	15
Maks.	266	64	366
Średnio	95	23	131
s	51	12	70
O_{UR} [kg·ha ⁻¹ UR]			
Min.	1,7	0,4	2,3
Maks.	113,5	27,3	155,8
Średnio	11,6	2,8	16,0
s	19,1	4,6	26,3

s – odchylenie standardowe

2.5. Analiza postępowania z sokami kiszonkowymi

W grupie 72 badanych gospodarstw 48 wykonywało kiszonki i sianokiszonki. Spośród nich aż 56% wykonywało przyzmy bezpośrednio na ziemi (tabela 9). Mogło stwarzać to poważne zagrożenie dla jakości wód ze względu na powstające odcieki. Rolnicy wykonujący przyzmy na betonowej podsadzce lub w silosach nie wyposażyli tych budowli w zbiornik na odcieki. Podczas sporządzania i przechowywania kiszonek powstają wycieki soków kiszonkowych. Ich przyczyną jest duża wilgotność zakiszanej masy. Wycieki stanowią poważne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego. Soki kiszonkowe są odpadem bardzo agresywnym o dużej toksyczności. Ich skład chemiczny jest zbliżony do składu gnojowicy. Z jednej tony zielonki wycieka przeciętnie 0,2 m³ soków kiszonkowych [11]. W soku odpływającym z 25 ton zakiszanej masy zielonej znajduje się do 14 kg azotu [14].

Tabela 9. Sposób wykonania przyzmy kiszonkowej w analizowanych gospodarstwach

Table 9. The method of making silage piles in analysed farms

Sposób sporządzania kiszonki	Udział gospodarstw [%]
na ziemi	56
na betonowej podsadzce w silosach	33
Baloty	40
na ziemi odizolowanej folią	17
więcej niż jeden sposób przygotowania kiszonki	33

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. [22], wszystkie pasze soczyste, w tym i kiszonki produkowane w gospodarstwie, powinny być przechowywane w specjalnych zbiornikach lub na płytach. Dodatkowo powinny być one usytuowane w odpowiedniej odległości od zabudowań i granicy zagrody wiejskiej. Odległość ta wynika z wymagań prawa budowlanego. W konstruowaniu przyzmy kiszonkowej ważne jest aby zabezpieczyć grunt przed przedostaniem się powstałych soków kiszonkowych poprzez wybetonowanie lub odizolowanie folią. Aby zapobiec zanieczyszczeniu gleby i wody soki kiszonkowe powinny być odprowadzane do zbiorników stanowiących integralną część składową silosów. Zbiorniki te powinny być szczelne, aby uniemożliwić wyciek soków. Zgromadzone w zbiornikach soki należy rozlewać na pola lub łąki, z których pochodziła masa roślinna do zakiszania.

3. Wnioski

1. Udział badanych gospodarstw pod względem dostępności do wodociągu jest znacznie mniejszy aniżeli wskazują dane GUS dla analizowanych gmin. Dużo gorsza jest też dostępność do kanalizacji. Taki stan potwierdza nadal słabe zainwestowanie wsi w tym zakresie w badanym regionie.
2. Spośród analizowanych prób ścieków bytowych żadna nie spełniała norm dotyczących jakości ścieków wprowadzanych do wód lub gleb, jeśli chodzi o azot, jedna próba spełniała normy w przypadku fosforu i 11 biorąc pod uwagę potas. Wyniki dotyczące stężeń azotu i fosforu niekiedy znacznie przekraczały stężenia uzyskane przez innych autorów. Biorąc pod uwagę, że niemal połowa rolników wykorzystywała ścieki bytowe rolniczo, ryzyko skutków środowiskowych mogło być znaczne.
3. Pod względem ilości składników wywożonych wraz ze ściekami na pola, w 3% gospodarstw były to wartości bardzo wysokie – ponad 79 kg N, 19 kg P₂O₅ i 109 kg K₂O w przeliczeniu na 1 ha UR. Są to dawki znacznie przekraczające potrzeby nawozowe niektórych roślin uprawnych.
4. Ponad połowa przyzmy kiszonkowych w badanych gospodarstwach była przygotowywana niezgodnie z zaleceniami. Grunt nie został zabezpieczony przed ewentualnym wyciekami soków kiszonkowych, umożliwiając migrację makroelementów i innych substancji do gleby a w konsekwencji do wód powierzchniowych czy nawet podziemnych.

Literatura

1. **Błajejewski R.:** *Kanalizacja wsi*. PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2003.
2. **Dąbek Z.:** *Wpływ wybranych czynników na rozdział fazowy ścieków bytowych w separatorze z efektem Coandy*. Rozprawa doktorska, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, maszynopis, (2008).
3. **Dolata M., Lira J.:** *Sieć kanalizacyjna na obszarach wiejskich*. Miesięcznik Ogólnopolski Wodociągi i Kanalizacja. Wyd. Abrys Sp. z o.o. Poznań: 5(63), 62–64 (2009).
4. **Dymaczewski Z., Sozański M.:** *Wodociągi i kanalizacja w Polsce: tradycja i współczesność*. Wyd. Polska Fundacja Ochrony Zasobów Wodnych. Poznań-Bydgoszcz: 935–952 (2002).

5. **Gajewska M., Kopeć Ł., Obarska-Pempkowiak H.:** *Operation of a Small Wastewater Treatment Facilities in a Scattered Settlement*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 207–226 (2011).
6. **Gutry P., Zajkowski J., Wierzbicki K.:** *Czy można taniej oczyszczać ścieki na obszarach wiejskich?* Wiadomości Melioracyjne i Łąkarskie. Wyd. SiTWM. Warszawa: 3, 132–135 (2009).
7. **Heidrich Z., Witkowski A.:** *Urządzenia do oczyszczania ścieków*. Wyd. „Seidel-Przywecki” Sp. z o.o., Warszawa, (2005).
8. **Henze M., Harremoës P., Jansen J., Arvin E.:** *Oczyszczanie ścieków*. Procesy biologiczne i chemiczne. Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2002.
9. *Infrastruktura komunalna w 2010r.* Wyd. GUS. Warszawa: <http://stat.gov.pl>, (2011).
10. *Infrastruktura komunalna w 2012r.* Wyd. GUS. Warszawa: <http://stat.gov.pl>, (2013).
11. **Januś E.:** *Oddziaływanie na środowisko intensywnej produkcji mleka*. Hodowca bydła. Wyd. Pro Agricola Sp. z o.o. Gietrzwałd: 7, 10, (2009).
12. **Kaca E.:** *Infrastruktura wodno-ściekowa na wsi na przełomie wieków*. Problemy Inżynierii Rolniczej. Wyd. IBMER. Warszawa: 1, 42–44, (2007).
13. **Kaczor G.:** *Stężenia zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z wiejskich systemów kanalizacyjnych województwa małopolskiego*. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. 9, 97–104, (2009).
14. *Kodeks Dobrej Praktyki Rolniczej*. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Ministerstwo Środowiska. (Red.) I. Duer, M. Fotyma, A. Madej. Warszawa. 112 (2004).
15. **Królikowski A.:** *Gospodarka wodno-ściekowa na obszarach niezurbanizowanych*. Biuro Badań i Wdrożeń Ekologicznych. Białystok: 32–37, (1994).
16. **Krzywy E., Iżewska A.:** *Gospodarka ściekami i osadami ściekowymi*. Wyd. AR w Szczecinie: 186, (2004).
17. **Kupiec J., Zbierska J., Staniszewski R.:** *System szybkiej identyfikacji gospodarstw dla oceny zagrożenia jakości wód na obszarach szczególnie narażonych na azotany ze źródeł rolniczych oraz regionach intensywnej produkcji rolnej*. Raport z projektu badawczego KBN nr N N305 372238 (2010-2011): Poznań, (2011).
18. **Kutera J.:** *Wykorzystanie ścieków w rolnictwie*. Wydanie II. Wyd. PWRiL, Warszawa, 509 (1988).
19. **Londong J.:** *Strategien fuer die Siedlungsentwaesserung*. KA Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, 47(10), 1434–1443 (2000).

20. **Łomotowski J., Szpindor A.:** *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Wyd. Arkady, Warszawa 1999.
21. **Pawęska K., Kuczewski K.:** *The Small Wastewater Treatment Plants—Hydrobotanical Systems In Environmental Protection*. Archives Of Environmental Protection. 39(1), 3–16 (2013).
22. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie szczegółowych wymagań, jakim powinny odpowiadać programy działań mających na celu ograniczenie odpływu azotu ze źródeł rolniczych (Dz. U. poz. 278 nr 54), (2002).
23. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 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. 2014 poz. 1800). <http://isa.p.sejm.gov.pl/DetailsSerwlet?id=WDU20140001800>.
24. *Statystyczne Vademecum Samorządowca*. Urząd Statystyczny w Poznaniu. BDL. www.stat.gov.pl/bdl, (2014).
25. **Szewczyk K.W.:** *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2005.
26. **Tchobanoglous G., Burton F., Stensel D.:** *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. Metcalf& Eddy, McGraw-Hill Companies Inc, (2003).
27. **Wierzbicki K., Gromada O.:** *Związek między klasą wsi i jej infrastrukturą kanalizacyjną*. Wiadomości Melioracyjne i Łąkarskie. Wyd. SiTWM Warszawa: (43)2, 79–83 (2000).

Assessment of Selected Elements of Water and Sewage Management and Load of Farmlands with Macroelements from Domestic Sewage in Selected Farms of Wielkopolska

Abstract

The aim of this study was to evaluate selected elements of the management of domestic and production sewage and an estimate of amount of macroelements NPK in domestic sewage, used on fields in selected farms of Wielkopolska voivodeship. The main sources of data were special designed questionnaires taken in selected farms. The data were combined with information obtained in The Agricultural Advisory Center in Poznań and communities and included the period 2004–2010. The study area was covered by eight communities situated in the central part of Wielkopolska region - Borek Wielkopolski, Dolsk, Gostyń, Jarocin, Koźmin Wielkopolski, Krzywiń, Piaski

and Śrem. 72 conventional farms, diversified in terms of their size, specialization, crop and animal production were also chosen. The examined farms were subjected to detailed characterization in terms of their sphere of production. Domestic wastewater management, using the method of preparation of silage, and the degree of risk to the environment due to the risk of leakage into the soil silage juice were analyzed. Content of nitrogen, phosphorus and potassium in samples taken from 16 different farms was analyzed. Quantity of nutrients in domestic wastewater and which could be possibly applied to the field were calculated.

The study shows that 83% of the analyzed farms had access to water supply. Due to the lack of proper infrastructure and the possibility of alternative wastewater management and disposal of domestic waste, farmers often applied sewage directly into the fields. 49% of produced sewage is poured directly into the fields. None of the 16 domestic sewage samples meets permitted standards for nitrogen concentration. Only one because of phosphorus and 11 due to potassium the predetermined limits of nutrient concentration in domestic sewage introduce into the soil or water does not exceed. On average with wastewater farmers brought in the agricultural land 12 kg of N, 3 kg of P₂O₅ and 16 kg of K₂O per 1 ha. The problem there is also the method of preparation silage piles. As many as 56% of farmers prepares piles directly on the ground, without isolation, with the risk of penetration of pollutants into groundwater and surface water.

Słowa kluczowe:

ścieki bytowo-gospodarcze, rolnicze zagospodarowanie ścieków, biogeny w ściekach

Keywords:

domestic and production sawage, agricultural sewage management, nutrients in the wastewater



Efektywność oczyszczania ścieków przy zastosowaniu reaktora membranowego

Krystyna Konieczny
Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wstęp

Wprowadzanie coraz bardziej restrykcyjnych wymagań dotyczących jakości ścieków oczyszczonych odprowadzanych do wód wymusza stosowanie nowych rozwiązań technologicznych w celu uzyskania lepszej efektywności oczyszczania ścieków, niż w układach konwencjonalnych.

W ostatnich latach nastąpił spadek kosztów inwestycyjnych membran, co zaowocowało wzrostem liczby sprzedawanych urządzeń [5]. Technologie membranowe spośród wielu zastosowań są wykorzystywane między innymi do oczyszczania ścieków przemysłowych i komunalnych oraz uzdatniania wód [1, 5, 9]. Uważa się, że są to najlepsze z dostępnych metod (BAT – Best Available Technology). Na wybór metody separacji wpływają przede wszystkim realność technicznego wykonania oraz jak to zwykle bywa aspekty ekonomiczne. Procesy membranowe mogą być wykorzystane na trzy sposoby: do oczyszczania (usuwanie zanieczyszczeń z rozpuszczalnika), do zateżnienia (usunięcie rozpuszczalnika z roztworu), do frakcjonowania (rozdzielenie roztworu na składniki). Transport cząsteczek zostaje wywołany różnicą potencjału chemicznego po obu stronach membrany, a separacja masy zachodzi dzięki różnicy w szybkości transportu substancji (składników roztworów lub mieszanin) [2]. W zależności od wielkości porów membrany (zakres 5 rzędów wielkości, od 10 μm do 0,0001 μm) wyróżniamy procesy: mikro-, ultra-, nanofiltrację i odwróconą osmozę. Taka rozbieżność w wielkościach zatrzymywanych cząsteczek wymaga zastosowania membran o różnej strukturze oraz ciśnienia transmembranowego o coraz to więk-

szych wartościach. Wraz ze zmniejszaniem się wielkości porów membrany, wzrasta opór hydrauliczny dla strumienia zasilającego dla poszczególnych procesów. Technika ultrafiltracji (UF) daje możliwość separowania cząsteczek o masie molowej większej niż 500 Da, czyli o rozmiarach w przedziale 2–20 nm. UF posiada szerokie zastosowanie przede wszystkim w oczyszczaniu wód i ścieków, stanowiąc rozwiązanie alternatywne dla metod konwencjonalnych [2].

Wykorzystanie UF jest jednak ograniczone tzw. foulingiem. Jest to proces odkładania się substancji na powierzchni i/lub w porach, przez co wydajność hydrauliczna membrany spada. Jeżeli układ membranowy pracuje przy stałej wydajności permeatu, wówczas następuje wzrost ciśnienia. Jeśli z kolei instalacja pracuje przy stałym ciśnieniu, skutkuje to spadkiem wydajności pracy układu. Fouling jest zjawiskiem charakterystycznym dla wszystkich ciśnieniowych technik membranowych, ale przede wszystkim dla technik wykorzystujących membrany porowate (MF,UF). Zjawisko foulingu może mieć charakter zarówno odwracalny jak i nieodwracalny. Odwracalny jest wtedy, kiedy istnieje możliwość przywrócenia pierwotnej wydajności membrany poprzez całkowite usunięcie osadu. Czasem jednak mimo podjęcia działań czyszczenia mechanicznego, a nawet chemicznego nie da się przywrócić początkowej wydajności membrany. Wówczas mamy do czynienia z foulingiem nieodwracalnym [2]. Sposobem na zmniejszenie zjawiska foulingu jest przeprowadzanie płukania wstecznego (ang. backflushing) o częstotliwości wg zapotrzebowania. Proces polega na przepływie permeatu w przeciwnym kierunku niż w trakcie normalnej pracy instalacji. Nowszą metodą jest tak zwane płukanie z użyciem powietrza (ang. airflushing) lub płukanie typu powietrze/woda [1, 2].

Technologia z wykorzystaniem reaktorów membranowych jest rozwinięciem i unowocześnieniem metody osadu czynnego. Podstawową różnicą jest zastąpienie osadników wtórnych, występujących w klasycznej metodzie osadu czynnego, systemem mikroporowych (najczęściej mikro- lub ultrafiltracyjnych) membran filtracyjnych umieszczonych bezpośrednio w napowietrzanej komorze osadu czynnego lub jako urządzenie wydzielone w osobnym zbiorniku.

Połączenie ciśnieniowych technik membranowych (UF lub MF) z metodą biologicznego oczyszczania (np. metoda osadu czynnego, złoża biologicznego lub zaimmobilizowanych enzymów) potocznie nosi nazwę

bioreaktorów membranowych (MBR). Występują dwie zasadnicze konfiguracje MBR; moduł membranowy może być zanurzony w reaktorze biologicznym, wówczas stanowi jedną całość. Mogą również stanowić odrębne urządzenia. Różnica polega na tym, że w pierwszym przypadku gdy membrana zespolona jest z reaktorem – wypływa tylko permeat, ponieważ osad czynny pozostaje w reaktorze. Natomiast, kiedy moduł membranowy jest oddzielony od reaktora, wówczas powstaje również retentat, który zwracany jest do reaktora [14]. Główną rolą modułu membranowego jest separacja osadu czynnego od oczyszczonych ścieków, który spełnia więc funkcję klasycznego osadnika wtórnego. Poza tym membrana poprzez nagromadzenie się na jej powierzchni warstwy osadu czynnego przyczynia się do usuwania zanieczyszczeń (spadek ChZT, BZT₅, część soli biogenych). Z powodu zatrzymywania przez membranę związków wielkocząsteczkowych i dłuższego czasu przebywania osadu czynnego w reaktorze, następuje także możliwość usuwania mikrozanieczyszczeń trudno biodegradowalnych jak: pestycydy, substancje hormonalne czy farmaceutyki. Bowiern długi wiek osadu w reaktorze sprzyja rozwojowi specyficznych wolno namnażających się bakterii zdolnych do usuwania tych związków [15].

Biologiczne reaktory membranowe (MBR) posiadają wiele zalet w porównaniu z konwencjonalnymi reaktorami osadu czynnego, z których najważniejsze to: bardzo wysoka efektywność separacji faz i jakość (mikrobiologiczna i fizykochemiczna) ścieków oczyszczonych oraz możliwość usuwania specyficznych mikrozanieczyszczeń (np. farmaceutyki), mniejsza objętość reaktora z uwagi na stosowane wyższe stężenie osadu a także mniejsza ilość produkowanego osadu nadmiernego [1, 4, 5, 8, 9]. Obecnie w instalacjach membranowych stosuje się stężenie osadu czynnego przeciętnie od 10–15 g s.m/l, a czas przetrzymywania ścieków od 10–20 dni. Takie parametry są optymalne dla pracy membrany. Zjawisko blokowania membran jest wtedy mniejsze, a tym samym spadają koszty związane z czyszczeniem membrany [14]. Występują również reaktory w których stężenie osadu jest dużo wyższe, nawet do 50 g s.m/l [6] a wiek osadu mieści się w przedziale od 25 do 3500 dni [15].

W literaturze przedmiotu występuje dużo danych dotyczących efektywności oczyszczania ścieków w reaktorach membranowych o różnej przepustowości [4, 5, 8, 9]. Brak jest jednak danych dotyczących eksploatacji krajowych oczyszczalni z reaktorami membranowymi.

Z informacji uzyskanych od eksploatatorów kilku komunalnych oczyszczalni wynika, iż nie zawsze pracują one prawidłowo. Problemy pojawiające się w eksploatacji tego typu obiektów wymagają dogłębnej analizy. Konieczne jest więc zebranie większej liczby danych eksploatacyjnych i przeanalizowanie działających w kraju małych i średnich oczyszczalni ścieków z reaktorami membranowymi w celu ich porównania z „oczyszczalniami klasycznymi” pod względem technologicznym, energetycznym i eksploatacyjnym.

2. Obiekt badań

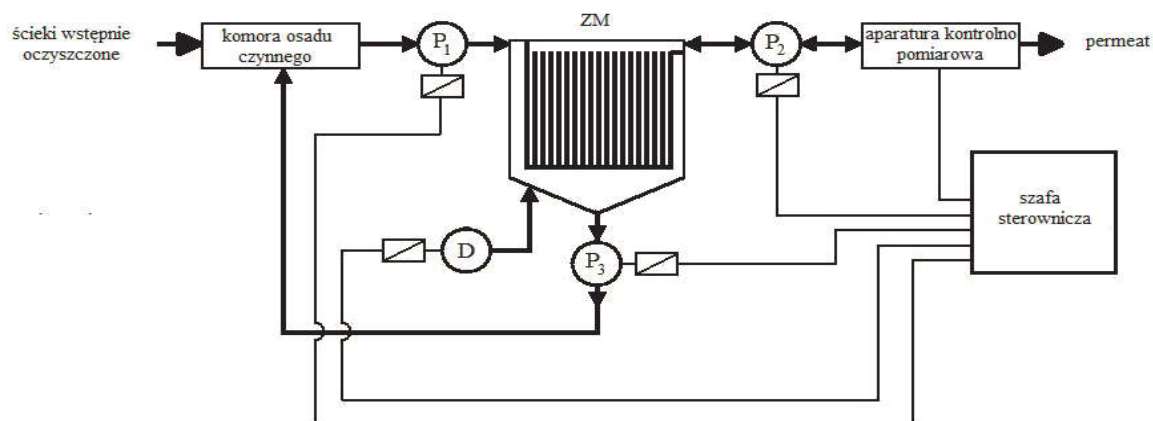
Badania przeprowadzono na dwóch oczyszczalniach ścieków w Polsce nr 1 (COŚ) oraz nr 2 (ZOŚ). Wykorzystywana technologia oczyszczania ścieków w COŚ (nr 1) oparta jest na procesach mechanicznych i biologicznych z możliwością chemicznego wspomaganie w zakresie usuwania fosforu. Przyjęta technologia zapewnia spełnienie zarówno norm polskich jak i warunków ujętych w Dyrektywie Rady Wspólnot Europejskich Nr 91/271/EWG z dnia 21 maja 1991. COŚ została zaprojektowana na przepustowość 51 tys. m³/d, przy czym obecnie przyjmuje ok. 34 tys. m³/d. Oczyszczalnia jest zautomatyzowana, z możliwością sterowania urządzeniami zarówno zdalnie jak i na miejscu przez operatora. Oczyszczalnia jest przyjazna dla środowiska, dlatego, że część osadów w komorach fermentacyjnych ulega procesowi fermentacji, którego produktem jest biogaz wykorzystywany do produkcji energii elektrycznej i ciepła, a pozostała część osadów i inne odpady wywożone są z oczyszczalni na bieżąco. Istnieje również możliwość odzysku lekkich kwasów tłuszczowych (LKT) z osadów wstępnych [3]. W COŚ okresowo została uruchomiona instalacja w skali ¼ technicznej, spełniająca rolę osadnika wtórnego, wyposażona w moduły membranowe BIO-CEL[®] firmy Microdyn Nadir.

Zbiorcza Oczyszczalnia Ścieków (ZOŚ) nr 2. została rozbudowana przez zastosowanie reaktorów MBR (Membrane Biological Reactor) w miejsce reaktorów z osadem czynnym o działaniu cyklicznym typu SBR (Sequencing Batch Reactor). Oczyszczalnia została zaprojektowana na przepustowość dobową średnią $Q_{d\text{sr}} = 484 \text{ m}^3/\text{d}$ i maksymalną $Q_{d\text{max}} = 675 \text{ m}^3/\text{d}$ oraz równoważną liczbę mieszkańców RLM = 3800. Została ona przewidziana do usuwania zanieczyszczeń organicznych oraz zawiesiny. Do oczyszczalni dopływają ścieki bytowe od mieszkańców oraz

ścieki dowożone przez samochody asenizacyjne. Do wstępnego mechanicznego oczyszczania zastosowano zblokowane urządzenie – sitopiasownik z napowietrzaniem. Po wstępnym mechanicznym oczyszczeniu ścieki są retencjonowane i oczyszczane biologicznie w dwóch ciągach reaktorów z zanurzonymi modułami membranowymi BIO-CEL[®] firmy Microdyn Nadir.

3. Aparatura i metodyka

Instalacja membranowa typu BIO-CEL[®] – BC 10-10 (rysunek 1 i 2) zastosowana w oczyszczalni COŚ umieszczona została przy komorze osadu czynnego [7]. Stanowisko badań składało się z siedmiu głównych elementów: zbiornika z membraną (ZM), szafy sterowniczej, pompy nadawcy (P₁), pompy permeatu (P₂), pompy osadu nadmiernego (P₃), dmuchawy (D), aparatury kontrolno pomiarowej (AKP).



Rys. 1. Schemat blokowy układu reaktor biologiczny – instalacja membranowa w COŚ

Fig. 1. The scheme of the system biological reactor – membrane installation in COŚ treatment plant

Moduł z membraną został wykonany przez niemiecką firmę Microdyn Nadir GmbH, która jest wiodącym producentem na rynku, membran i modułów do procesów mikro-, ultra- i nanofiltracji. Parametry i dane operacyjne instalacji użytej do badań w COŚ nr 1, zostały podane w tabeli 1 [7].



Rys. 2. Zdjęcie instalacji membranowej stosowanej do badań w COŚ
Fig. 2. The photo of the membrane installation used in the COŚ treatment plant

Proces oczyszczania w instalacji realizowano cyklicznie. Ścieki z komory osadu czynnego były kierowane do zbiornika z modułem membranowym gdzie następował proces filtracji membranowej, w wyniku której zachodziła separacja osadu czynnego od oczyszczonych ścieków. Jeden pełny cykl filtrowania trwał 10 minut, na który składa się kolejno: filtracja właściwa: 8,5 minuty, pauza: 0,5 minuty, płukanie wsteczne: 0,5 minuty, druga pauza: 0,5 minuty. W momencie, kiedy poziom ścieków w zbiorniku membranowym spadał do wysokości 1,7 m, następowało automatyczne zasysanie kolejnej porcji ścieków przy równoczesnej dalszej jego pracy. Ocenę skuteczności procesu oczyszczania ścieków w COŚ rozpoczynano, gdy stężenie osadu czynnego w reaktorze membranowym (RM) wzrosło do ok. 9 g/l, a następnie gdy stężenie osiągnęło wartość ok. 16 g/l, określano cechy osadu informujące o jego pracy oraz przeprowadzono oględziny mikrobiologiczne, aby zaobserwować ewentualne zmiany zachodzące w osadzie. Pracę instalacji podzielono na trzy etapy: **I etap** – wpracowanie instalacji, **II etap** – praca okresowa instalacji, **III etap** – praca w trybie online (24 h/doba).

Tabela 1. Parametry membrany i dane operacyjne instalacji COŚ
Table 1. Membrane parameters and COŚ installation operational data

Parametry	Wartość
Powierzchnia membrany, m ²	10
Wartość cut off, kDa	150
Rozmiar porów, μm	0,04
Max. przepływ powietrza, m ³ /h	6
Max. zawartość zawiesin (SS), g/l	12
Max. ciśnienie transmembranowe podczas filtracji, mbar	400
Max. ciśnienie transmembranowe podczas płukania wstecznego, mbar	150
Max. temperatura pracy, °C	40
Min. temperatura pracy, °C	5
Zakres pH	2–11
Odporność na chlor, ppmh	100

Zbiorecza Oczyszczalnia Ścieków (ZOŚ) nr 2 realizowała oczyszczanie ścieków po wstępnym mechanicznym oczyszczeniu, które były retencjonowane i oczyszczane biologicznie w dwóch ciągach reaktorów MBR z zanurzonymi modułami membranowymi BIO-CEL[®] firmy Microdyn Nadir zbudowanymi z membran płytowych UP 150 o wielkości porów 0,05 μm (150kDa) wykonanych z hydrofilowego polietylenosulfonu (PES). W każdym reaktorze zamontowano po 2 moduły BC 400 o całkowitej powierzchni filtracyjnej 1600 m² (rysunek 3). Praca modułu odbywała się cyklicznie i składała się z następujących faz: filtracji, przerwy, płukania wstecznego ściekami oczyszczonymi (permeatem), przerwy. Czasy trwania poszczególnych faz pracy podano w tabeli 2 [12]. Membrany były płukane przy maksymalnym ciśnieniu 150 mbar. Po przekroczeniu ciśnienia filtracji 400 mbar zalecane jest chemiczne czyszczenie membran podchlorynem sodu i kwasem cytrynowym.

Ścieki oczyszczone odprowadzane są do wód powierzchniowych płynących. Osad nadmierny stabilizowany tlenowo w reaktorze jest gromadzony w zbiorniku osadu nadmiernego. Schemat technologiczny oczyszczalni przedstawiono na rysunku 3 a parametry pracy podano w tabeli 3 [12].

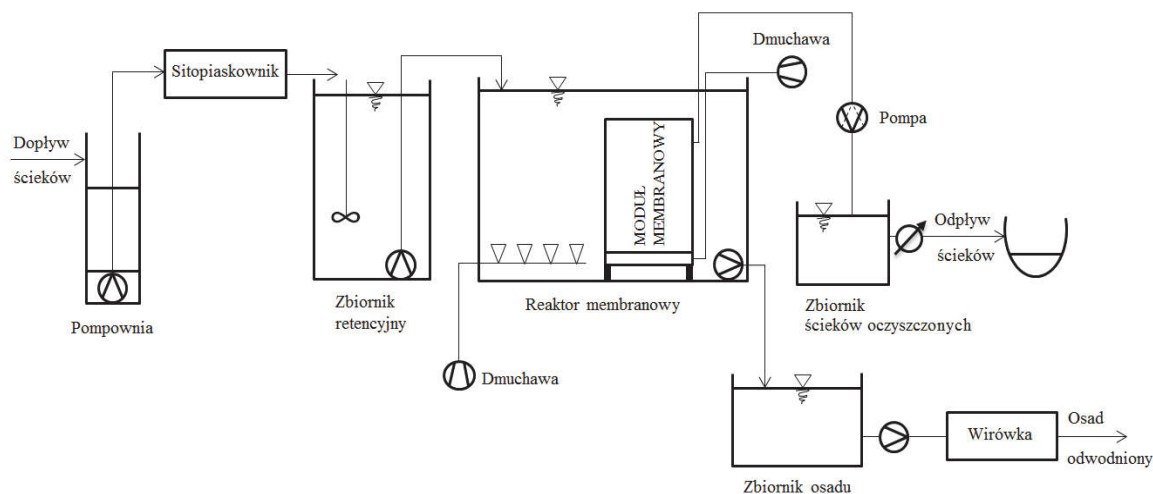
Tabela 2. Parametry pracy membran filtracyjnych w ZOŚ**Table 2.** Parameters of membrane filtration in ZOŚ treatment plant

Cykl filtracji, min	10
Czas fazy filtracji, min	8,5
Przerwa, spoczynek, min	0,5
Płukanie wsteczne, min	0,5
Przerwa, spoczynek, min	0,5
Średni przepływ ścieków, m ³ /h	24,2
Czas trwania filtracji, min/h	51
Średnia wydajność membrany, l/m ² h	15,2

Tabela 3. Zestawienie parametrów eksploatacyjnych analizowanej oczyszczalni ścieków ZOŚ**Table 3.** Process parameters of the analyzed ZOŚ sewage treatment plant

Parametr	Wartość projektowa	Wartość rzeczywista
Ilość ścieków, m ³ /d	484	250
RLM	3800	1430
Obciążenie osadu ładunkiem, g BZT ₅ /g*d	0,065	0,03
Wiek osadu, doba	25	> 40
Pojemność reaktora biologicznego – 2 ciągi	350 m ³	
Stężenie osadu, kg/m ³	10	8–10
Stężenie tlenu w komorze napowietrzania, mg O ₂ /dm ³	2,0	1,5–2,0

Jednostkowy wskaźnik zainstalowanej mocy w oczyszczalni wynosi 17,6 W/RLM i 138 W/m³/d i jest porównywalny do wskaźników oczyszczalni z osadem czynnym o działaniu cyklicznym SBR o podobnej przepustowości.



Rys. 3. Schemat blokowy układu reaktor biologiczny – instalacja membranowa w ZOŚ

Fig. 3. The scheme of the system biological reactor – membrane installation in ZOŚ treatment plant

W trakcie prowadzenia badań w oczyszczalni COŚ, regularnie rejestrowano zmiany następujących parametrów: ciśnienie filtracji permeatu, przepływ permeatu, wysokość poziomu ścieków w komorze membran, czas pracy pompy nadawy i permeatu oraz stężenie osadu czynnego. Poza tym regularnie pobierano próbki ścieków surowych, permeatu i ścieków oczyszczonych z osadnika wtórnego, w których oznaczano: indeks chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT_5), stężenie azotu ogólnego (N_{og}), stężenie fosforu ogólnego (P_{og}), zawiesinę, mętność, przewodność właściwą w 25°C . Do obliczeń skuteczności oczyszczania ścieków surowych, a więc określania stopnia usuwania w ściekach oczyszczonych, wykorzystywano wartości uśrednione z tych samych dwóch dni.

Ze względu na możliwość zakażenia ludzi przez wodę, konieczne jest przeprowadzanie analizy mikrobiologiczno-sanitarnej dla wód pitnych oraz wód oczyszczonych odprowadzanych do zbiorników powierzchniowych [10]. W trakcie badań w COŚ wykonywano analizy takie jak dla wody do picia, co miało na celu określenie czy permeat pod względem mikrobiologicznym nie stanowi zagrożenia i sprawdzenie czy spełnia wymogi zawarte w Rozporządzeniu Ministra [13]. Przeprowadzenie analizy miało również na celu określenie skuteczności filtracji

instalacji. W permeacie oznaczano zarówno obecność bakterii chorobotwórczych (*E.Coli* i Enterokoki) jak i innych bakterii, np. grupy *coli* i bakterii pozostałych.

Celem przeprowadzonych analiz w drugiej oczyszczalni ZOŚ, było określenie efektywności oczyszczania ścieków po jej modernizacji mającej na celu zwiększenie przepustowości oraz niezawodności usuwania materii organicznej oraz zawiesin. Badania prowadzono w warunkach pracującej oczyszczalni ścieków przy rzeczywistym obciążeniu hydraulicznym i obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń, które stanowiło ok. 50% obciążenia projektowego. Badania technologiczne prowadzone były w latach 2013–2014. Wykonywano pomiary ilości ścieków dopływających oraz analizowano jakość ścieków dopływających oraz ścieków oczyszczonych, odpływających z reaktora biologicznego (permeatu) [12] dla podstawowych wskaźników zanieczyszczeń (BZT₅, ChZT, zawiesina ogólna), a także dla związków biogennych (azot ogólny i fosfor ogólny).

4. Wyniki badań

4.1. Oczyszczanie ścieków w COŚ

Wyniki analiz fizykochemicznych oraz analiz mikrobiologicznych dla ścieków surowych oraz ścieków oczyszczonych przez oba porównywane układy (reaktor biologiczny RB) (reaktor membranowy RM) zostały podane dla I-go, II-go i III-ciego etapu badań w tabelach 4–9.

Jakość ścieków oczyszczonych opuszczających RM zależy zarówno od pracy osadu czynnego w reaktorze biologicznym, jak i warunków panujących w zbiorniku membranowym. Na dobre oczyszczenie ścieków po III-ciej serii badań, z pewnością wpłynęła ciągłość pracy instalacji. Krótsze przebywanie ścieków w komorze napowietrzania spowodowało obniżenie zawartości azotu azotanowego powstałego w wyniku nitryfikacji. Poprzez ulepszenie sposobu natleniania ścieków w komorze, nie dochodziło do pojawiania się długotrwałych warunków beztlenowych, a tym samym do uwalniania fosforu przez bakterie fosforanowe.

Tabela 4. Właściwości fizyczno-chemiczne ścieków surowych i oczyszczonych w I-szym etapie badań**Table 4.** Physico-chemical properties of raw and treated wastewater in the 1st of the study

Parametr	Ścieki surowe	Oczyszczone ścieki z RM					Oczyszczone ścieki z RB				
Dzień badań	Próbka śr.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
ChZT, mg O ₂ /l	915	42	35	25	22	34	73	45	32	29	34
BZT ₅ , mg O ₂ /l	334	–	–	6	7,5	8,3	–	–	9,5	6,6	7,5
N _{og} , mg N/l	85,5	9,95	7,19	18,9	9,9	20,8	13,6	12,0	6,81	7,75	6,68
P _{og} , mg P/l	10,1	27,3	19,6	0,77	0,10	1,78	1,45	0,82	0,18	0,16	0,19
Zawiesina, mg/l	447	3,31	0,51	0,25	0,61	0,48	20,2	5,44	2,52	3,25	3,11
Przewodność μS/cm	–	1430	1467	1511	1488	1494	1434	1571	1561	1599	1576

Tabela 5. Wyniki analizy mikrobiologicznej ścieków oczyszczonych w I-szym etapie badań**Table 5.** The results of the microbiological analysis of wastewater obtained in treated the 1st of the study

Parametr, jtk/1ml	Oczyszczone ścieki z RB			Oczyszczone ścieki z RM		
Dzień badań	1			1	2	3
Liczba kolonii mikroorganizmów, 36°C po 48h	2x10 ⁵			2x10 ³	2x10 ³	2,2x10 ³
Liczba kolonii mikroorganizmów, 22 °C po 72h	12x10 ⁷			4x10 ⁴	1x10 ⁴	-
Bakterie grupy <i>coli</i>	1,1x10 ⁵			4,6x10 ³	1,2x10 ²	1x10 ²
<i>Escherichia coli</i>	0,74x10 ³			0	0	0
Enterokoki (paciorkowce kałowe)	0,36x10 ³			0	0	0

Tabela 6. Właściwości fizyczno-chemiczne ścieków surowych oraz oczyszczonych w II-gim etapie badań**Table 6.** Physico-chemical properties of raw and treated wastewater in the 2nd stage of the study

Parametr	Ścieki surowe	Oczyszczone ścieki z RM					Oczyszczone ścieki z RB				
	Próbka śr.	6	7	8	9	10	6	7	8	9	10
ChZT, mg O ₂ /l	915	31	30	31	29	29	35	33	35	32	42
BZT ₅ , mg O ₂ /l	334	–	–	2,96	2,93	4,33	–	–	5,7	5,35	6,7
N _{og} , mg N/l	85,5	23,3	6,20	14,3	16,7	6,59	6,96	9,28	6,39	6,48	9,53
P _{og} , mg P/l	10,1	2,73	5,89	2,26	1,03	12,1	0,28	0,23	0,22	0,30	0,54
Zawiesina, mg/l	447	0,4	0,7	0,1	0,2	2,0	7,7	6,5	4,9	9,0	18
Przewodność μS/cm	–	1413	1385	1538	1331	1440	1428	1449	1544	1170	1133

Tabela 7. Wyniki analizy mikrobiologicznej permeatu w II-gim etapie badań**Table 7.** The results of the microbiological analysis of the permeate obtained in the 2nd stage of the study

Parametr, jtk/1ml	Oczyszczone ścieki z RM		
Dzień badań	6	7	8
Liczba kolonii mikroorganizmów, w 36 °C po 48h w 1 ml	2,5x10 ⁴	1,76x10 ⁴	1,5x10 ⁴
Liczba kolonii mikroorganizmów, w 22 °C po 72h w 1 ml	3x10 ⁵	5,3x10 ⁴	-
Bakterie grupy <i>coli</i>	2,1x10 ³	4,6x10 ²	1,2x10 ²
<i>Escherichia coli</i>	0	0	0
Enterokoki (paciorkowce kałowe)	0	0	0

Tabela 8. Właściwości fizyczno-chemiczne ścieków surowych oraz oczyszczonych w III-cim etapie badań**Table 8.** Physico-chemical properties of raw and treated wastewater in the 3rd stage fo the study

Parametr	Ścieki surowe Próbka średnio- dobowa	Oczyszczone ścieki z RM		Oczyszczone ścieki z RB	
		14	15	14	15
ChZT, mg O ₂ /l	969±77	27±1	29±2	37±2	43±3
BZT ₅ , mg O ₂ /l	386±69	0,62	0,54	2,88	1,29
N _{og} , mg N/l	92,2	2,01	3,48	6,07	5,22
P _{og} , mg P/l	10,8±1,1	0,14	2,2	0,17	0,18
Zawiesina, mg/l	605±36	0,2	0,8	3,6±0,2	4,6±0,3
Mętność, NTU		0,08	0,91	0,99	1,7
Przewodność, µS/cm	–	1463	1357	1468	1471

Tabela 9. Wyniki analizy mikrobiologicznej permeatu w III-cim etapie badań**Table 9.** The results of the microbiological analysis of the permeate obtained in the 3rd stage of the study

Parametr, jtk/1ml	Ścieki oczyszczone z RM	
	11	12
Dzień badań	11	12
Liczba kolonii mikroorganizmów w 36 °C po 48h w 1 ml	>300	>300
Liczba kolonii mikroorganizmów w 22 °C po 72h w 1 ml	>300	-
Bakterie grupy coli	1,4x10 ³	1,4x10 ³
Eschericha coli	0	0
Enterokoki (paciorkowce kałowe)	0	0

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że na efektywność usuwania azotu oraz fosforu, duże znaczenie ma obecność tlenu. Zbyt długie przetrzymanie ścieków w warunkach tlenowych powodowało powstawanie azotanów w procesie nityfikacji. Według badaczy efektywnemu usuwaniu związków azotu sprzyja stężenie tlenu o wartości zaledwie 0,5 mg O₂/l. Z kolei warunki deficytu tlenu były przyczyną gwałtownego uwalniania fosforu przez bakterie fosforowe. W celu bardziej efektywnego usuwania związków biogenych koniecznym byłoby wprowadzenie automatycznego sterowania stężeniem dozowanego tlenu.

Efektom zastosowania membrany – jako separatora biomasy jest częściowa dezynfekcja oczyszczanych ścieków. Niektóre bakterie, w tym bakterie typu kałowego i enterokoki, które stanowią w wodzie poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi, są przez membranę ultrafiltracyjną całkowicie zatrzymywane. Natomiast bakterie *coli* i bakterie pozostałe częściowo przechodzą do filtratu, jednak ich liczba jest zdecydowanie mniejsza ($1,4 \times 10^3$) w porównaniu ze ściekami pobranymi z osadnika wtórnego ($1,1 \times 10^5$).

Stwierdzono, że w dwóch pierwszych etapach badań, (kiedy instalacja nie miała ciągłości pracy), jakość permeatu pod względem mikrobiologicznym się pogarsza. Po wprowadzeniu ciągłości pracy instalacji, jakość oczyszczanych ścieków uległa znacznej poprawie. Uzyskane rezultaty spełniają wartości dopuszczalne, a oczyszczone ścieki mogą być odprowadzane do odbiornika.

Praca okresowa instalacji powoduje duże wahania jakości oczyszczonych ścieków. Nie są one związane z pracą membrany, ale z obecnością osadu czynnego. Dlatego, aby uzyskać jak najbardziej efektywną pracę układu MBR, instalacja powinna pracować w trybie ciągłym.

Należy obserwować zmiany parametrów pracy instalacji (ciśnienie filtracji permeatu, przepływ permeatu) po płukaniu wstecznym, w celu dostosowania odpowiedniej częstotliwości czyszczenia membran i nie tracić niepotrzebnie uzyskanego produktu oczyszczania oraz nie podwyższać zużycia energii elektrycznej.

4.2. Oczyszczanie ścieków w ZOŚ

Wyniki badań realizowanych w oczyszczalni ścieków ZOŚ z wykorzystaniem technik membranowych w dwóch ciągach reaktorów z zanurzonymi modułami membranowymi BIO-CEL[®] firmy Microdyn Nadir,

podano w tabeli 10. Ilość ścieków dopływających do oczyszczalni wynosi średnio 250 m³/d, przy czym w okresie opadów wzrasta.

W tabeli 10 podano zakres oraz średnie wartości stężeń zanieczyszczeń w ściekach dopływających i oczyszczonych po reaktorze membranowym wykonane przez akredytowane laboratorium oraz analizy wykonane w badaniach własnych [12].

Tabela 10. Jakość ścieków surowych i oczyszczonych
Table 10. Quality indicators of raw wastewater and the effluent

Wskaźniki jakości	Zakres/średnia		
	Badania w laboratorium firmowym		
	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Stopień usuwania
BZT ₅ , gO ₂ /m ³	343	0,6–7,0/3,7	99,0%
ChZT, gO ₂ /m ³	954	17–26/22	97,6%
Zawiesina ogólna, g/m ³	448	<2–10,0/5,7	98,7%
Wskaźniki jakości	Badania własne		
	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Stopień usuwania
	ChZT, gO ₂ /m ³	684–882/752	49,8–45,3/48,1
Zawiesina ogólna, g/m ³	450–467/457	1,28–1,33/1,3	99,7%
Azot ogólny, gN/m ³	101	47–70/61	39,6%
Fosfor ogólny, gP/m ³	7,4	5,6–5,7/5,67	23,0%

Analizy jakości ścieków dopływających do oczyszczalni wskazują, że średnie stężenia zanieczyszczeń dla podstawowych wskaźników zanieczyszczeń oraz fosforu są wysokie, szczególnie stężenie azotu ogólnego co jest charakterystyczne dla ścieków z małych oczyszczalni [11].

Na podstawie jakości ścieków oczyszczonych stwierdzono wysoką efektywność oczyszczania w badanej oczyszczalni z biologicznym reaktorem membranowym. Ścieki oczyszczone odpływające do odbiornika w każdym przypadku były bezbarwne, bezwonne i klarowne. We wszystkich analizowanych próbkach dla wskaźników opisujących materię organiczną: BZT₅, ChZT i zawiesinę ogólną, stężenia zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do odbiornika były dużo niższe od dopusz-

czalnych wartości według aktualnego pozwolenia wodnoprawnego i Rozporządzenia Ministra Środowiska [13]. Efektywność usuwania BZT₅ w oczyszczalni wynosiła 99,0%, a ChZT ponad 93,6%. Efektywność usuwania zawiesiny ogólnej wynosiła ok. 99,7%. Średni stopień usuwania azotu wyniósł prawie 40%, a fosforu 23,0%.

Uzyskane wyniki usuwania zanieczyszczeń, wyrażonych wskaźnikami: BZT₅, ChZT i zawiesiny ogólnej są porównywalne z wynikami badań uzyskanymi na innych obiektach [5,8,9]. Efektywność usuwania substancji biogenych jest typowa jak dla układów konwencjonalnych zaprojektowanych bez usuwania biogenów.

5. Wnioski

1. Stężenia zanieczyszczeń dopływających do badanych oczyszczalni COŚ i ZOŚ, były zbliżone.
2. Porównując efektywność oczyszczania ścieków w MBR w skali ćwierćtechnicznej (COŚ) i pełnej skali technicznej (ZOŚ), stwierdzono wysokie usunięcie podstawowych zanieczyszczeń, mieszczące się w przedziale 93–99%.
3. Stopień usuwania onalizowanych zanieczyszczeń jest zdecydowanie wyższy od uzyskiwanego w klasycznych ciągach oczyszczalni biologicznych, oraz od wymagań określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [13].
4. Istotnym osiągnięciem wynikającym z badań w COŚ jest ustalenie faktu, że jakość permeatu w dużym stopniu zależy od ilości dostarczanego tlenu do zbiornika osadu czynnego i do zbiornika z modulem membranowym.
5. Najbardziej efektywną pracę układu MBR uzyskano dla instalacji pracującej w trybie ciągłym.

Literatura

1. **Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.:** *Techniki membranowe w ochronie środowiska*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
2. **Bodzek M., Konieczny K.:** *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*. Wydawnictwo Projprzem-EKO, Bydgoszcz, Wydanie I. 2005.
3. **Ćwikła J., Konieczny K.:** *Treatment of Sludge Water with Reverse Osmosis*. Environmental Protection Engineering. 37(4), 21–34 (2011).

4. **Hermanowicz S.W.:** *Membrane Bioreactors: Past, Present and Future?* Water Resources Collections and Archives, University of California, Berkeley 2011.
5. **Judd S., Judd C.:** *The MBR Book. Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment.* Second Edition, Elsevier 2011.
6. **Łobos E., Bodzek M.:** *Wpływ zastosowania technik membranowych w bioreaktorach na zwiększoną biodegradację zanieczyszczeń.* Monographs of Env. Eng. Committee PAN, „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”. Warszawa-Gliwice, 22, 623–629 (2004).
7. **Konieczny K., Ćwikła J., Szoltysek M.:** *The application of the membrane reactor to separation processes at a wastewater treatment plant.* Monographs of Envi. Eng. Committee PAN, „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”. Warszawa-Gliwice, 119, 79–92 (2014).
8. **Melin T., Jefferson B., Bixio D., Thoeye De Wilde W., De Koning J., van der Graaf J., Winntgens T.:** *Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse.* Desalination, 187, 271–282 (2006).
9. *Membrane Bioreactors.* WEF Manual and Practice 36, 2011, ISBN 978-0-07-175366-1.
10. **Mrozowska J. (red.):** *Laboratorium z mikrobiologii ogólnej i środowiskowej,* Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
11. **Mucha Z., Mikosz J.:** *Analysis of unit pollution loads for small wastewater treatment plants.* E. Plaza, E. Levlin, Report No 15, Research and application of new technologies in Ukraine, Sweden and Poland, Stockholm 2010, 63–66, ISBN 978-91-7415-412-2
12. **Mucha Z.:** *Preliminary operating experience at the sewage treatment plant with membranę biological reactors,* Monograph of Envi. Eng. Committee PAN, „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”. Warszawa-Gliwice, 119, 71–77 (2014).
13. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 roku 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. Nr 137 z 2006 poz. 984*
14. **Szewczyk K.:** *Bioreaktory membranowe w ochronie środowiska.* Wodociągi i Kanalizacja, 39(5), 61–63 (2007).
15. **Witkowska E.:** *Usuwanie azotu w biologicznych reaktorach membranowych – doświadczenia zagraniczne i badania własne.* Gaz, woda i technika sanitarna, 7–8, 37–40 (2009).

Effectiveness of Wastewater Treatment with the Use of the Biological Membrane Reactors

Abstract

The paper compares the effectiveness of MBR reactor working on the pilot scale in the COŚ sewage treatment plant (No 1) with MBR in treatment plant ZOŚ (No 2) working on the full technical scale.

In the COŚ wastewater treatment plant reactor was working in hybrid system: biological reactor with classical treatment – ultrafiltration (**RM**). It was compared the purification effectiveness of the classical biological reactor with secondary settling tank (**RB**), with purification effects obtained using membrane module (**RM**) fulfilling the role of secondary settling tank. Membrane installation **BIO-CEL®-BC 10** type has been placed outside the activated sludge reactor. In the study the PES membrane (area 10 m²), made by the German company Microdyn-Nadir GmbH, has been used. In the first stage of the work, the results of physico-chemical analyses for raw and purified sewage for both systems, has been presented. The following pollutants indexes were determined: chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅), the concentration of total nitrogen (N_{og}), the concentration of total phosphorus (P_{og}), suspension content, turbidity and conductivity at 25°C. In addition, for the determination of the filtration effectiveness, microbiological tests were carried out to check if permeate can poses a threat in terms of people health.

In the second part of the publication, the preliminary results of effectiveness of the wastewater treatment for the full technical scale in the sewage treatment plant ZOŚ (No 2) have been presented. For small bulk treatment plant with biological membrane reactors (MBR), exploitation conditions are given. Analyzed treatment plant, as a result of modernization, consists of a compact device for mechanical wastewater treatment and activated sludge reactor. Biological reactor applied PES ultrafiltration membranes made, as in the case COŚ, by Microdyn-Nadir GmbH. Membrane module fulfilled the same role as the classic secondary clarifier and served to separate purified wastewater from activated sludge. Analysis of wastewater quality confirmed high removal efficiency of organic pollutants (an average of 99% for BOD₅ and above 97% for COD) and suspended solids (average 99%) in the studied sewage treatment plant.

Comparing the efficiency of wastewater treatment in COŚ and ZOŚ sewage treatment plants, in which MBR has been installed, respectively in the pilot and full technical scale, removal degree of impurities was very high, in the range of 93–99%. The level of contaminants in both tested plants was similar. Obtained very high removal degrees of all determined pollutants, were definite-

ly higher than that obtained in the classical biological treatment plants and definitely higher than the requirements given in regulation of the Environmental Minister [13]. An important achievement resulting from the research in COŚ treatment plant, supported by the results, is statement that permeates quality largely depends on the amount of oxygen delivered to the activated sludge tank and to the tank with membrane module. The best results were obtained for MBR system working in the continuous mode.

Słowa kluczowe:

biologiczne oczyszczanie ścieków, ultrafiltracja, biologiczne reaktory membranowe (MBR)

Keywords:

biological wastewater treatment, ultrafiltration, membrane biological reactors (MBR)



Redukcja emisji metanu i węglowodorów aromatycznych ze składowisk odpadów w biofiltrze – badania polowe

Magdalena Zdeb
Politechnika Lubelska

1. Wstęp

Dyskusja nad przeciwdziałaniem efektowi cieplarnianemu koncentruje się wokół problematyki redukcji emisji CO₂, pochodzącego ze spalania paliw kopalnych. Podejmowane działania ogniskują się więc na ograniczeniu spalania paliw kopalnych, w szczególności węgla kamiennego, co w przypadku Polski, która opiera sektor energetyczny na węglu, staje się poważnym problemem [1]. Jednostronne skupienie uwagi na konieczności redukcji emisji CO₂ z procesów spalania oraz niepełna Analiza Cyklu Życia (LCA) paliw alternatywnych produkowanych z biomasy, uwzględniająca jedynie końcowy etap cyklu i zakładająca, że w czasie spalania biopaliwa wyemitowane zostanie tyle CO₂, ile wcześniej roślina, z której wyprodukowano biopaliwo, pobierze z atmosfery, doprowadziły do podjęcia decyzji o promowaniu biopaliw. Jednak uwzględnienie w analizie nakładów energetycznych niezbędnych do uprawy, zbioru i przerabiania roślin na biopaliwo doprowadziło do stwierdzenia, że ich produkcja jest nieopłacalna, a koszt środowiskowy związany z emisją CO₂, zanieczyszczeniem gleb i wód jest wysoki [2]. Analiza LCA wskazuje, że upowszechnienie biopaliw doprowadzi do wzrostu emisji CO₂. W dyskusji zapomina się często, że w wywoływaniu efektu cieplarnianego równie ważną rolę odgrywają inne gazy, takie jak CH₄ i N₂O, których emisja w niewielkim stopniu wiąże się ze spalaniem paliw kopalnych, przy czym ich potencjał tworzenia efektu cieplarniane-

go jest wielokrotnie wyższy niż CO_2 , np. w przypadku metanu ok. 25-cio krotnie. Metan plasuje się na drugim miejscu na liście substancji odpowiedzialnych za powstawanie efektu cieplarnianego. Uwzględnienie w działaniach zapobiegających globalnym zmianom klimatycznym redukcji emisji metanu mogłoby w znacznym stopniu wpłynąć na poprawę jakości powietrza atmosferycznego.

Ocenia się, że w atmosferze znajduje się 2970 ± 45 mln ton CCH_4 , a roczny przyrost jego ilości kształtuje się na poziomie 17 ± 9 mln ton CCH_4/rok . Emisja metanu może mieć związek z działalnością człowieka, ale zachodzi również w ekosystemach naturalnych. Według danych IPCC do głównych źródeł antropogennych należą procesy wydobywania, transportu i przetwarzania paliw kopalnych ($85\text{--}105$ mln ton CCH_4/rok), hodowla bydła ($87\text{--}94$ mln ton CCH_4/rok), pola ryżowe ($33\text{--}40$ mln ton CCH_4/rok) i procesy unieszkodliwiania odpadów ($67\text{--}90$ mln ton CCH_4/rok). W sumie źródła te generują od 492 do 783 mln ton CCH_4/rok . Wśród źródeł naturalnych do najważniejszych należą: tereny podmokłe (177 do 284 mln ton CCH_4/rok), wulkany ($33\text{--}75$ mln ton CCH_4/rok), zbiorniki wód lądowych ($8\text{--}75$ mln ton CCH_4/rok), termity ($2\text{--}22$ mln ton CCH_4/rok), hydraty metanu ($2\text{--}9$ mln ton CCH_4/rok) [3]. Badania satelitarne wykazały, że podwyższone stężenia CH_4 w powietrzu występują nad obszarami bagiennymi i mokradłami oraz nad obszarami gęsto zaludnionymi [4].

O tym, że za przyrost stężenia metanu w atmosferze odpowiedzialne są głównie źródła antropogenne może świadczyć fakt, że zjawisko to zaczęło się nasilać w latach rewolucji technicznej. Od rozpoczęcia tej rewolucji w roku 1750 stężenie metanu rosło osiągając wartość 1650 ppb w połowie lat 80. XX wieku, aż do wartości 1803 ppb w 2011 roku [3].

Metan, który dostał się do atmosfery, może być z niej usunięty w drodze naturalnych procesów, takich jak utlenianie przez rodniki OH^\bullet w stratosferze ($16\text{--}84$ mln ton CCH_4/rok), utlenianie przez rodniki OH^\bullet w troposferze ($454\text{--}617$ mln ton CCH_4/rok), utlenianie przez chlor w troposferze ($13\text{--}37$ ton CCH_4/rok) i mikrobiologiczne utlenianie w środowisku glebowym ($9\text{--}47$ mln ton CCH_4/rok). Najważniejszymi mechanizmami usuwania CH_4 z atmosfery jest jego utlenianie przez rodniki OH^\bullet i chlor, które odpowiadają za usunięcie metanu w 93 do 96%. Ocenia się, że całkowita ilość usuwanego z atmosfery metanu w ciągu roku wynosi od 492 do 785 mln ton CCH_4/rok [3]. Ilość ta jest niemal identyczna

z wielkością emisji ze źródeł antropogenicznych. Wszystkie dane ilościowe dotyczące emisji metanu są jednak szacowane z dużym przybliżeniem.

Pomimo, iż ograniczenie emisji metanu z niektórych rodzajów źródeł jest niemożliwe lub mało prawdopodobne, to jednak istnieją pewne techniczne możliwości zmniejszania emisji metanu do atmosfery. Nie wchodzi w grę ograniczanie emisji z bagien, wulkanów, czy upraw ryżu, który jest podstawą wyżywienia znacznej części rosnącej populacji ludzkiej. Niewielkie są też szanse na ograniczenie emisji z hodowli przeżuwaczy, które przeznaczone są głównie na mięso, choć można podejmować próby zastępowania wołowiny bardziej neutralną z punktu widzenia wpływu na efekt cieplarniany hodowlą trzody i drobiu. Dostrzegalny jest więc konflikt pomiędzy ograniczeniem emisji gazów cieplarnianych a produkcją żywności [5,6]. Technicznie możliwe wydają się redukcje emisji metanu z procesów wydobywania i przetwarzania paliw kopalnych. Likwidacja wycieków gazu ziemnego czy zmniejszenie emisji ze spalania to drogi prowadzące do tego celu. Z drugiej strony intensyfikacja eksploatacji gazu łupkowego, która budziła początkowo duże nadzieje na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, może przyczynić się do nasilenia efektu, właśnie w wyniku zwiększonej emisji metanu, zarówno podczas procesu wydobywania, jak i transportu gazu [7, 8].

Wydaje się więc, że największe możliwości techniczne zmniejszania emisji metanu do atmosfery istnieją w dziedzinie unieszkodliwiania odpadów. Przemiany zachodzące podczas beztlenowego rozkładu materii organicznej zawartej w odpadach komunalnych, przemysłowych, czy w osadach ściekowych generują duże ilości metanu, który często uwalnia się do atmosfery. Jednak większa część tego gazu mogłaby zostać ujęta i zutylizowana. Najkorzystniejszym sposobem postępowania jest odzysk metanu i jego wykorzystanie do celów energetycznych. Ten sposób utylizacji jest opłacalny tylko w przypadku dużych składowisk odpadów, czy oczyszczalni ścieków. Ponadto, na składowiskach jest możliwy tylko przez pewien czas. Jednak także na małych obiektach istnieje możliwość ograniczenia emisji metanu poprzez jego spalanie w pochodni. Metody oparte na procesie spalania napotykać na ograniczenia w sytuacji niskiego stężenia metanu w gazie. Z tego względu coraz większego znaczenia nabierają metody biochemiczne polegające na utlenianiu metanu w odpowiednio ukształtowanych nadkładach składowiska lub specyficznych rodzajach bioreaktorów, w których mikroorga-

nizmy zasiedlające powierzchnię materiału porowatego wypełniającego urządzenie usuwają zanieczyszczenia z gazu przepływającego przez złoża filtracyjne. Urządzenia takie stosowane w procesach oczyszczania strumienia zanieczyszczonego gazu nazywane są biofiltrami [9–11]. Metody te są tanie i nie stwarzają dodatkowego obciążenia dla środowiska, płynącego z konieczności zagospodarowania produktów odpadowych procesu [12]. Można więc uznać, że wychodzą one naprzeciw wyzwaniom stawianym obecnym pokoleniom, w kwestii dbałości o potrzeby przyszłych pokoleń. Są więc w zgodzie z założeniami, by nie pozbawiać przyszłych pokoleń możliwości zapewniania ich własnych potrzeb [13, 14].

Zaletą biofiltracji metanu jest również możliwość równoczesnego usuwania innych zanieczyszczeń biodegradowalnych zawartych w gazie składowiskowym, w tym lotnych związków organicznych. Stężenie poszczególnych lotnych związków organicznych w gazie składowiskowym mieści się zwykle w przedziale od 10 do 250 mg m⁻³ [15–18], choć w przypadku niektórych górne granice bywają znacznie przekroczone. Częste przekroczenia dotyczą na przykład jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, takich jak: benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny (m,p,o-ksyleny). Ze względu na właściwości toksyczne i kancerogenne oraz udział w reakcjach smogu fotochemicznego redukcja emisji tych związków jest wskazana.

Celem badań była ocena skuteczności zastosowania biofiltracji w procesie ograniczania emisji metanu i wybranych węglowodorów aromatycznych ze składowisk odpadów. Badania prowadzono w warunkach polowych w okresie 10 miesięcy, od wczesnego lata do wczesnej wiosny. Biofiltr pracował przy zmiennym natężeniu dopływu gazu oraz w zmiennych warunkach klimatycznych. Ze względu na niskie ciśnienie gazu w złożu odpadów zastosowano zasysanie gazu do biofiltra, co spowodowało rozcieńczanie gazu powietrzem atmosferycznym.

2. Metodyka badań

2.1. Obiekt badawczy

Badania prowadzono na zamkniętej w 2006 r. roku niecce składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne „Wilcze Doły” w Kraśniku, woj. lubelskie. Składowisko ulokowane jest w głębokim wąwozie erozyjnym i ma charakter przyskarpowy. Około 75% wypełnie-

nia stanowią odpady komunalne niesegregowane, zaś pozostała część to odpady pochodzące głównie z oczyszczalni ścieków oraz odpady z obróbki skał. Jako przesypka technologiczna stosowana była ziemia lub piasek. Na składowisku zdeponowano ok. 251 500 Mg odpadów, zajmujących objętość 350 000 m³. Miąższość warstwy odpadów waha się od 8 do 14 m.

Składowisko zostało zrehabilitowane. Zakres rekultywacji technicznej obejmował wykonanie odgazowania składowiska w formie pionowych studni zbudowanych z perforowanych rur PEHD (φ110), które włączono w sieć rur poziomych PEHD (φ80). Gaz składowiskowy spalany jest w pochodni o wydajności 50–250 m³/h. Ponadto uformowano wierzchowinę i skarpy składowiska oraz wykonano nasyp rekultywacyjny o miąższości 1,2 m. Zakres rekultywacji biologicznej obejmował zagospodarowanie ławkowe powierzchni składowiska (użytek zielony).

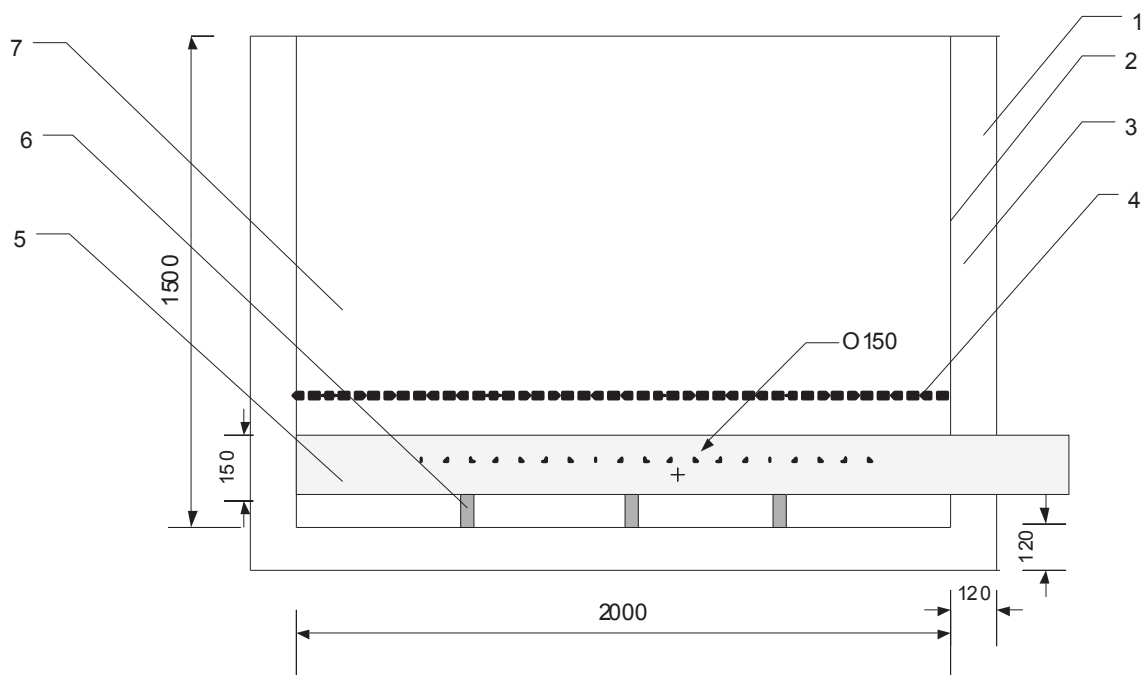
2.2. Biofiltr polowy

Badania prowadzone były w biofiltrze otwartym wykonanym z PCV, o grubości ścianki 2,5 mm, o wymiarach zewnętrznych: dł./szer./wys.: 2,3 m×2,3 m×1,5 m (fot. 1). Biofiltr posadowiony był w bezpośrednim sąsiedztwie instalacji pochodni, na podstawie betonowej, na wysokości ok. 20 cm nad powierzchnią gruntu.



Fot. 1. Stanowisko badań biofiltracji gazu składowiskowego w skali polowej (fot. M. Zdeb)

Photo 1. Experimental setup for assessment of landfill gas biofiltration



Rys. 1. Przekrój pionowy biofiltra polowego. Oznaczenia: (1) ściana zewnętrzna, (2) ściana wewnętrzna, (3) ocieplenie z wełny mineralnej, (4) przegroda pozioma, (5) przewód perforowany $\phi 150$, (6) elementy podporowe, (7) złożo filtracyjne

Fig. 1. Scheme of filed biofilter: a) vertical section, b) horizontal section. Specification: (1) external wall, (2) internal wall, (3) mineral wool isolation, (4) horizontal partition, (5) internal perforated tube $\phi 150$, (6) reinforcing elements, (7) filter bed

Gaz składowiskowy pobierany był z bocznego odejścia gazociągu poziomego, będącego elementem instalacji pochodni do spalania gazu. Gaz, po przejściu przez miernik przepływu gazu GCR-B9KS-BS30 Vögtlin, kierowany był do biofiltra systemem przewodów wykonanych z PVC. Ciągły dopływ gazu do biofiltra zapewniony był przez turbinę Systemair, typ EX 140-2C, która zastosowana została w celu zasysania gazu ze studzienek. Główny przewód doprowadzający gaz, o średnicy zewnętrznej $\phi 200$ i długości ok. 2 m, na którym zamontowana została turbina, wyposażony został dodatkowo w gumowy korek, stanowiący port do poboru próbek gazowych. Przewód ten przed wejściem do dolnej części biofiltra rozdzielał się na dwa równoległe przewody, każdy o średnicy $\phi 150$, umieszczone w odległości 50 cm od siebie. Na odcinku we wnętrzu biofiltra wzdłuż każdego z przewodów nawiercone zostały 3

równoległe rzędy otworów ($\phi 6$). W celu ocieplenia biofiltra pomiędzy jego ściankami umieszczono warstwę wełny mineralnej, o grubości 12 cm. Na wysokości 15 cm od dna komory biofiltra umieszczono перегородę zbudowaną z perforowanej płyty PVC (średnica otworów: $\phi 20$, gęstość: 1600 otworów m^{-2}), którą przykryto plastikową siatką. Jej zadaniem było zabezpieczenie przed wydostawaniem się właściwego materiału filtracyjnego z biofiltra wraz z odciekami. Schemat budowy biofiltra przedstawiono na rysunku 1.

2.3. Wypełnienie biofiltra polowego

Wypełnienie biofiltra stanowiła mieszanina kompostu i keramzytu budowlanego w stosunku objętościowym 1:1. Do badań użyto kompostu pochodzącego z Zakładu Zagospodarowania Odpadów KOM-EKO Sp. z o. o. w Lublinie. Kompost ten został wyprodukowany z frakcji podsitowej ($<\phi 70$) odpadów komunalnych, w wyniku kilkumiesięcznego kompostowania w warunkach naturalnych w pryzmach nienapowietrzanych. Jego podstawowe właściwości przedstawiono w tabeli 1. Wypełnienie składało się z dwóch warstw: dolnej, drenażowej, zbudowanej z keramzytu budowlanego o granulacji ziaren od 8 do 20 mm, której funkcją było umożliwienie równomiernego dopływu gazu do całej powierzchni biofiltra i ułatwienie odcieku wody, oraz górnej filtracyjnej, zbudowanej z mieszaniny kompostu i keramzytu budowlanego, która pełniła rolę nośnika dla rozwoju błony biologicznej. Wysokość warstwy drenażowej wynosiła 0,15 m, zaś warstwy filtracyjnej 0,5 m. Całkowita wysokość wypełnienia biofiltra wynosiła 0,65 m. Nadmiar wody odprowadzany był na zewnątrz biofiltra przez warstwę drenażową i syfon spustowy.

Drugim składnikiem mieszaniny wypełniającej biofiltr był keramzyt budowlany o uziarnieniu 8–20 mm. Keramzyt charakteryzował się zasadowym odczynem (pH 8,73) oraz zawartością węglanów wynoszącą 0,4% wag. Gęstość nasypowa mieszaniny kompostu i keramzytu wynosiła $0,53 \text{ g/cm}^3$, gęstość fazy stałej $2,39 \text{ g/cm}^3$, porowatość 78,7%. Jej całkowita retencja wodna oscylowała wokół wartości 29%, a współczynnik dyfuzji tlenu wynosił $0,0769 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tabela 1. Właściwości kompostu z odpadów komunalnych użytego jako komponent wypełnienia biofiltra

Table 1. Properties of municipal solid waste compost used as component of biofilter filling material

Parametr/wskaźnik	Jednostka	Wartość
Wilgotność	%	30,20
Sucha masa	%	69,80
Sucha masa organiczna	%	25,30
Sucha masa mineralna	%	74,7
Węgiel organiczny	% suchej masy	13,20
Azot Kjeldahla	%	0,97
Stosunek C:N	-	13,6
Fosfor ogólny	mg/kg	0,85
Odczyn	-	8,34

2.4. Metody analityczne i obliczeniowe

Stężenia CH₄ i CO₂ mierzone były przy użyciu przenośnego analizatora gazu GFM 430 firmy Gas Data, wyposażonego w detektor podczerwieni (oznaczanie CH₄ i CO₂) oraz czujniki elektrochemiczne do pozostałych gazów (O₂, H₂, NO₂, NO, NH₃). Do pomiaru stężeń gazów śladowych wykorzystana została metoda SPME (mikroekstrakcja do fazy stałej), a następnie chromatografia gazowa. Pobór prób gazowych przy zastosowaniu SPME polegał na 15-minutowej ekspozycji włókien PDMS firmy Supelco (100 μm Polydimethylsiloxane) na badaną mieszaninę gazową. Stężenie substancji zdesorbowanych z włókien PDMS analizowano przy użyciu chromatografu gazowego Trace GC Ultra Thermo Scientific z detektorem FID i TCD, wyposażonego w kolumnę chromatograficzną, wypełnioną polimerem porowatym: nonpolar DVB o średnicy ziaren 10 μm. Temperatura pracy detektora wynosiła 100°C, a kolumny zmieniała się od 35°C do 95°C. Gazem nośnym był hel.

Do wyznaczania profili wilgotności i temperatury zastosowana została stacja iMetos ECO D2 z czujnikami wilgotności TDR DecagonEcho Probes oraz czujnikami temperatury SAR 2, firmy Pessl Instruments, umieszczonymi na trzech głębokościach biofiltra: 10, 25 i 40 cm, pracującymi w systemie on-line. Odczytywane wartości wilgotności objętościowej przeliczano na wilgotność wagową bazując na wykonanej krzywej kalibracyjnej.

Do wykonania oceny ilościowej mikroorganizmów zasiedlających złożę biofiltra zastosowano metodę płytkową. Do kolby Erlenmeyera zawierającej 90 ml roztworu soli fizjologicznej dodawano 10 g mieszaniny kompostu i keramzytu pobranej z biofiltra polowego. Zawartość kolby wytrząsano z prędkością 200 obrotów/min. przez 60 min. Z otrzymanej zawiesiny przygotowano seryjne rozcieńczenia. Z każdego rozcieńczenia pobierano po 1 cm³ próbki i przenoszono na płytki Petriego, a następnie zalewano upłynnionym i schłodzonym do około 45°C podłożem wzrostowym (PCA do określenia ogólnej liczby bakterii, CN do określenia liczby bakterii z rodzaju *Pseudomonas* i podłoże Sabourauda do określenia liczby grzybów). Badania prowadzono w trzech powtórzeniach. Po zestaleniu podłoża, hodowle umieszczano w cieplarkach i inkubowano. Analizę mikrobiologiczną przeprowadzono przed umieszczeniem materiału w biofiltrze (próba kontrolna) oraz kilkakrotnie w trakcie prowadzenia eksperymentu. Materiał z biofiltra pobierany był z głębokości ok. 10 cm.

Skuteczność usuwania poszczególnych związków z biogazu w procesie biofiltracji obliczono na podstawie wzoru:

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \cdot 100 [\%]$$

gdzie:

η – skuteczność biofiltracji [%],

C_{in} – stężenie substancji w gazie wchodzącym do biofiltra [g m⁻³],

C_{out} – stężenie substancji w gazie wychodzącym z biofiltra [g m⁻³].

3. Wyniki badań

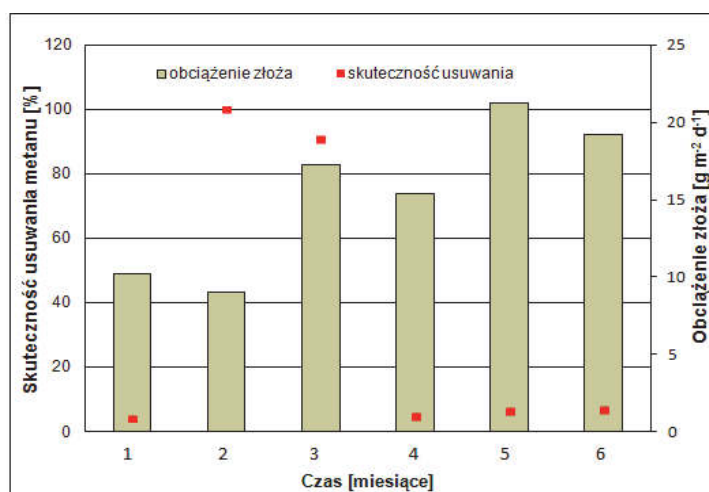
3.1. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w biofiltrze

Stężenia metanu i ditlenku węgla w gazie wprowadzanym do biofiltra były kilkadziesiąt razy niższe od tych, które zazwyczaj są mierzone w gazie składowiskowym (tabela 2). Powodem tego było rozcieńczenie doprowadzanego gazu składowiskowego powietrzem. W efekcie, obserwowano bardzo niskie obciążenia złoża metanem (rys. 2). W analizie nie uwzględniono danych z miesięcy od grudnia do marca, ze względu na zaobserwowany w tym okresie spadek temperatury złoża poniżej 0°C. Skuteczność usuwania metanu zawierała się w bardzo szerokim zakresie: od 4,3 do 100%.

Tabela 2. Stężenia [% obj.] głównych komponentów gazu składowiskowego wchodzących i wychodzących z biofiltra

Table 2. Concentration [% vol.] of main components of landfill gas, measured in inlet and outlet of biofilter

Stężenie gazu [% obj.]	Miesiące									
	czerwiec		lipiec		sierpień		wrzesień		październik	
	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze
Powietrze	97,736	97,788	97,558	98,158	97,390	98,700	97,027	97,076	96,506	96,650
Metan	1,520	1,455	1,169	-	2,155	0,200	2,055	1,958	2,613	2,443
Ditlenek węgla	0,744	0,757	1,273	1,847	0,455	1,100	0,918	0,966	0,881	0,907
Stężenie gazu [% obj.]	Miesiące									
	listopad		grudzień		styczeń		luty		marzec	
	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze
Powietrze	96,946	97,004	96,156	96,236	96,543	-	97,103	-	96,345	-
Metan	2,125	1,982	2,132	1,997	1,876	-	1,267	-	1,756	-
Ditlenek węgla	0,929	1,014	1,712	1,767	1,581	-	1,630	-	1,899	-



Rys. 2. Zmiany obciążenia złoża i skuteczności usuwania metanu w czasie eksperymentu. Oznaczenia: 1 – czerwiec, 2 – lipiec, 3 – sierpień, 4 – wrzesień, 5 – październik, 6 – listopad

Fig. 2. Changes in methane loading rate and methane removal efficiency during the experiment. Numbers mean the following months of the experiment:

1 – June, 2 – July, 3 – August, 4 – September, 5 – October, 6 – November

Stężenia poszczególnych BTEX w gazie były ok. 10-krotnie niższe w porównaniu do wartości mierzonych w gazie powstającym na składowiskach. Sięgały maksymalnie $24,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (tabela 3).

Tabela 3. Stężenia BTEX i p-cymenu [$\mu\text{g m}^{-3}$] w gazie składowiskowym wchodzącym i wychodzącym z biofiltra

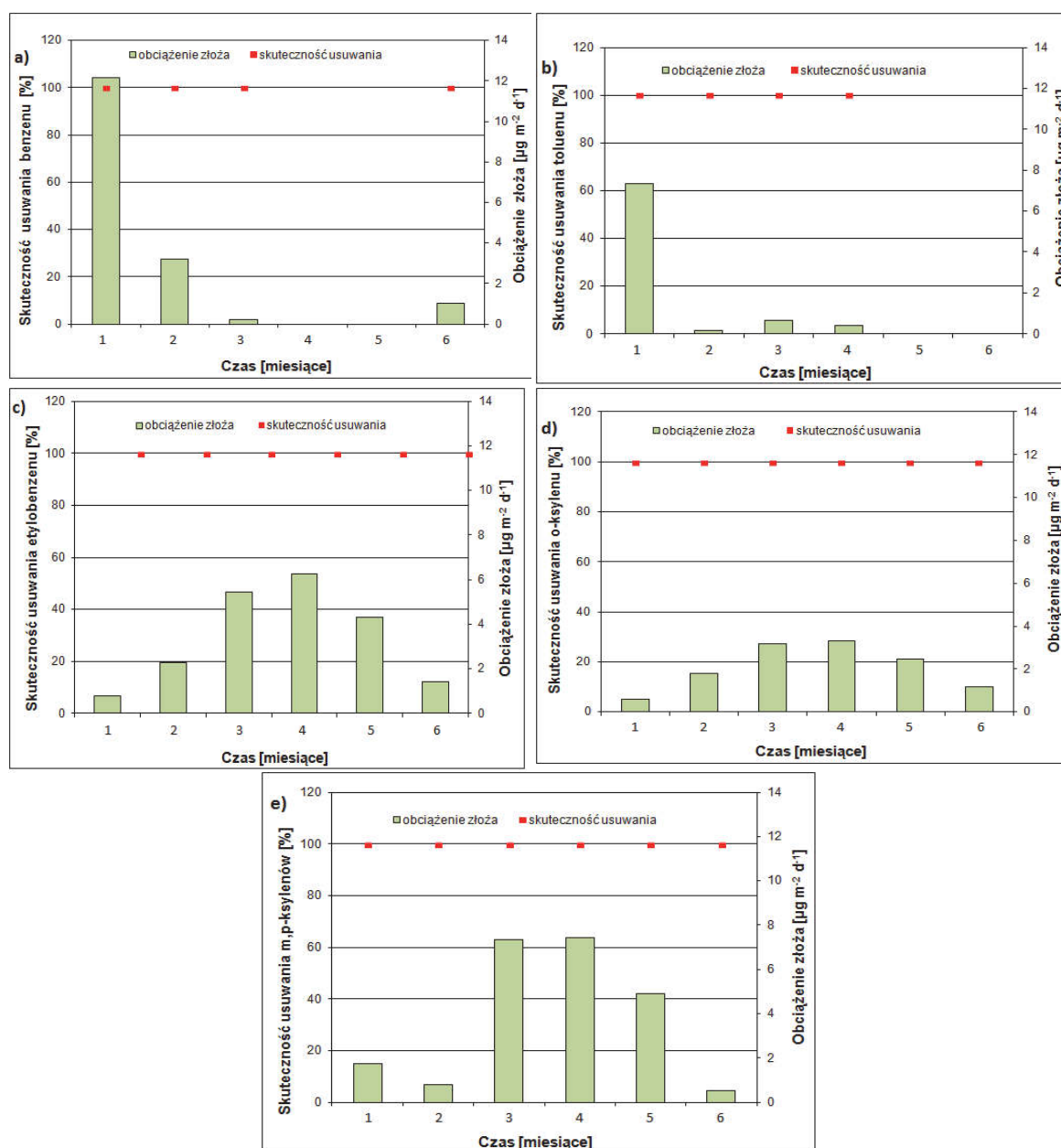
Table 3. Concentration of BTEX and p-cymene [$\mu\text{g m}^{-3}$] in landfill gas, measured in inlet (I) and outlet (O) of biofilter

	Miesiące									
	czerwiec		lipiec		sierpień		wrzesień		październik	
	I	O	I	O	I	O	I	O	I	O
benzen	12,98	<d.l.	2,97	<d.l.	0,21	<d.l.	0	<d.l.	0	<d.l.
toluen	7,83	<d.l.	0,14	<d.l.	0,60	<d.l.	0,37	<d.l.	<d.l.	<d.l.
etylo-benzen	0,83	<d.l.	2,13	<d.l.	4,86	<d.l.	5,99	<d.l.	3,79	<d.l.
o-ksylen	0,64	<d.l.	1,68	<d.l.	2,86	<d.l.	3,16	<d.l.	2,18	<d.l.
m, p-ksyleny	1,84	<d.l.	0,74	<d.l.	6,57	<d.l.	7,12	<d.l.	4,32	<d.l.
p-cymen	24,78	<d.l.	13,83	<d.l.	0,32	<d.l.	7,30	<d.l.	7,23	<d.l.
	Miesiące									
	listopad		grudzień		styczeń		Luty		marzec	
	I	O	I	O	I	O	I	O	I	O
benzen	0,81	<d.l.	2,14	1,76	6,73	<d.l.	<d.l.	<d.l.	6,90	<d.l.
toluen	<d.l.	<d.l.	2,29	<d.l.	7,82	<d.l.	<d.l.	<d.l.	5,20	<d.l.
etylo-benzen	1,13	<d.l.	22,57	<d.l.	24,50	<d.l.	0,82	<d.l.	21,80	<d.l.
o-ksylen	0,93	<d.l.	9,60	2,31	10,20	<d.l.	1,11	0,33	18,60	<d.l.
m, p-ksyleny	0,43	<d.l.	20,76	0,65	23,00	<d.l.	1,35	<d.l.	9,10	<d.l.
p-cymen	6,78	<d.l.	5,73	<d.l.	7,10	0,68	7,9	<d.l.	0,96	<d.l.

<d.l. – poniżej poziomu detekcji

Obciążenia i skuteczności usuwania BTEX w miesiącach od czerwca do listopada przedstawiono na rysunku 3. Wyniki dla miesięcy od grudnia do marca nie zostały pokazane ze względu na ich małą wiarygodność, wynikającą z zamarzania biofiltra.

Na skutek zmiennych warunków klimatycznych (głównie temperatury i ciśnienia), zarówno obciążenia złoża, jak i szybkości usuwania poszczególnych BTEX wahały się w szerokim zakresie. Wszystkie BTEX w miesiącach od czerwca do listopada usuwane były ze 100% efektywnością, czego powodem były zapewne bardzo niskie stężenia BTEX w gazie wprowadzanym do biofiltra.



Rys. 3. Zmiany obciążenia złoża i skuteczności usuwania benzenu (a), toluenu (b), etylobenzenu (c), o-ksylenu (d) i m,p-ksylenów (e) w czasie eksperymentu. Oznaczenia: 1 – czerwiec, 2 – lipiec, 3 – sierpień, 4 – wrzesień, 5 – październik, 6 – listopad

Fig. 3. Changes in benzene (a), toluene (b), ethylbenzene (c), o-xylene (d) m,p-xylenes (e) loading rate and its removal efficiency during the experiment. Numbers mean the following months of the experiment: 1 – June, 2 – July, 3 – August, 4 – September, 5 – October, 6 – November

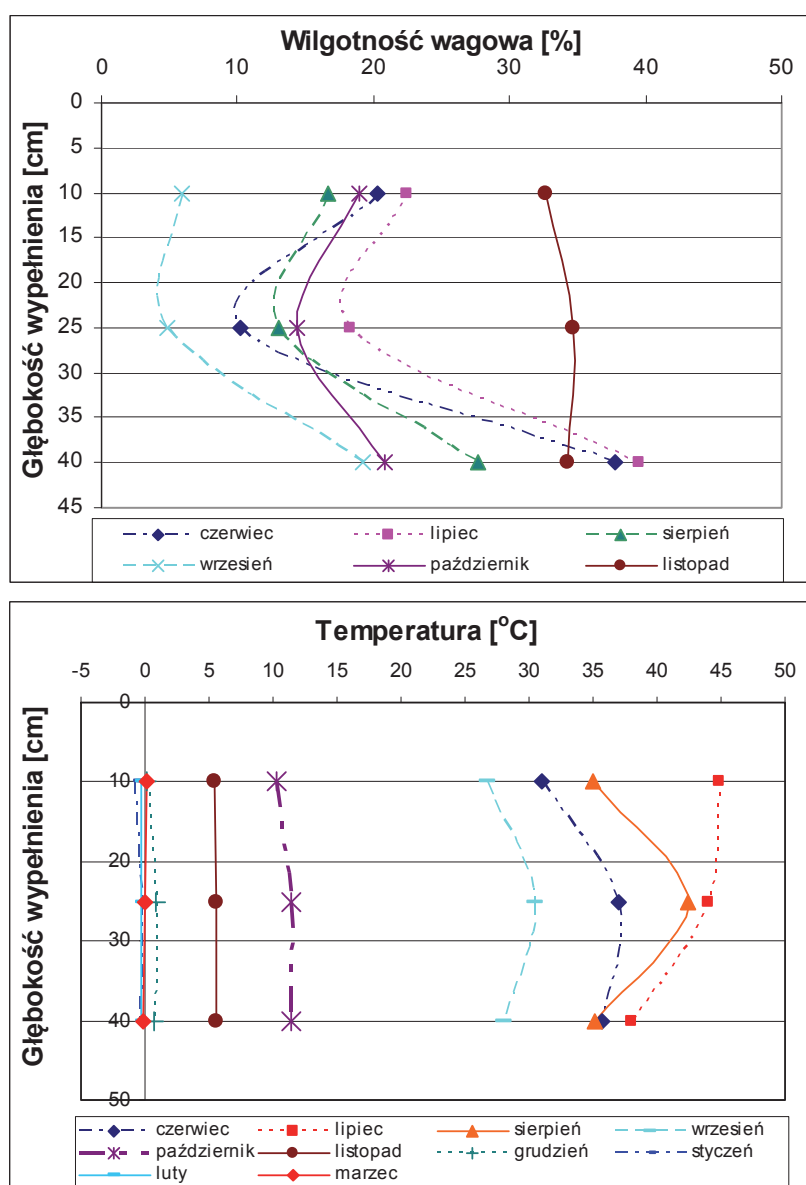
3.2. Zmiany parametrów złoża filtracyjnego

W trakcie eksperymentu analizowano wilgotność i temperaturę w profilu złoża. Od czerwca do września najniższą średnią wilgotność w profilu obserwowano na głębokości 25 cm (wartości wahały się od 3,4 do 18,3%), najwyższą zaś na głębokości 40 cm (wartości wahały się od 19,2 do 39,6%). W listopadzie najwyższą wartość odnotowano w środkowej strefie wypełnienia (rys. 4.a). Profile wilgotności z miesięcy zimowych (grudzień–marzec) nie zostały przedstawione, gdyż w tym czasie woda zawarta w wypełnieniu zamarzała, zmieniając w sposób istotny warunki prowadzenia pomiarów wilgotności metodą TDR.

Średnia temperatura złoża na wszystkich głębokościach wypełnienia wzrastała od czerwca do lipca, a od sierpnia do końca doświadczenia obniżała się (rys. 4.b). W miesiącach od czerwca do września średnia temperatura górnej i dolnej warstwy wypełnienia była zbliżona, podczas gdy najwyższe jej wartości (30,5 do 44°C) obserwowano na głębokości 25 cm (wyjątkiem był lipiec, kiedy najwyższą temperaturę odnotowano na głębokości 10 cm, a najniższą na głębokości 40 cm). Od października do końca trwania eksperymentu średnia temperatura na wszystkich trzech analizowanych głębokościach złoża przyjmowała zbliżone wartości, zaś od grudnia do marca na wszystkich głębokościach wypełnienia biofiltra obserwowano spadek temperatury poniżej 0°C.

3.3. Zmiany ilościowe w zbiorowiskach mikroorganizmów w biofiltrze

Ogólna liczba bakterii w wypełnieniu przed umieszczeniem go w biofiltrze (w próbie kontrolnej) wyniosła średnio $108,01 \times 10^4$ CFU g⁻¹ suchej masy, zaś liczba komórek grzybów była niższa, i sięgała 34×10^2 CFU g⁻¹ suchej masy. Ilość komórek bakterii w materiale wzrosła w trakcie prowadzenia eksperymentu. Największą liczbę bakterii ($214,2 \times 10^6$ CFU g⁻¹ suchej masy) zaobserwowano w 8 miesiącu trwania eksperymentu. Później zaczęła się ona stopniowo obniżać, co wytłumaczyć można spadkiem temperatury złoża w miesiącach zimowych.



Rys. 4. Zmiany wilgotności wagowej i temperatury wypełnienia biofiltra w profilu

Fig. 4. Changes in water content and temperature through the biofilter profile

Liczba komórek grzybów nie wzrastała tak wyraźnie, jak liczba bakterii. Największą liczbę komórek grzybów, wynoszącą $133,75 \times 10^3$ CFU g^{-1} suchej masy, zanotowano po 3 miesiącach trwania eksperymentu. Później utrzymywała się ona na niższym poziomie, wahaając się w przedziale $14,2 \times 10^2$ do 50×10^3 CFU g^{-1} suchej masy. Natomiast liczba bakterii z rodzaju *Pseudomonas*, do którego zalicza się wiele ga-

tunków zdolnych do biodegradacji lotnych związków organicznych, w tym BTEX, zmieniała się w trakcie trwania badań, od 0 do $61,5 \times 10^3$ CFU g_{s.m.}⁻¹, podczas gdy w próbie kontrolnej stwierdzono $16,77 \times 10^2$ CFU g⁻¹ suchej masy.

4. Dyskusja

Wyniki badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych wskazują, że proces usuwania węglowodorów aromatycznych prowadzony jest zarówno przez mikroorganizmy wykorzystujące te związki jako podstawowy substrat niezbędny do wzrostu, jak również na drodze ko-metabolicznej [16, 19]. Mikroorganizmami, które są zdolne do pobierania węgla lub energii z tych związków, są m.in. bakterie z rodzaju *Pseudomonas*. Prowadzony przez nie proces rozkładu jest złożony i może mieć różny przebieg, w wyniku którego powstają takie produkty pośrednie jak katechol, lub metylokatechol. Węglowodory aromatyczne mogą być także częściowo rozkładane przez metanotrofy, czyli mikroorganizmy, dla których źródłem węgla i energii jest metan. W wyniku działania metanotrofów związki te stają się bardziej podatne na biodegradację przez inne mikroorganizmy. Jednak same metanotrofy niczego w tym procesie nie zyskują. Obecność bakterii z rodzaju *Pseudomonas* w złożu biofiltra została potwierdzona podczas badań laboratoryjnych, co sugeruje, że ta ścieżka rozkładu BTEX była aktywna. Świadczyć o tym może również widoczny przyrost liczby bakterii należących do tego rodzaju w trakcie trwania eksperymentu.

Zasysanie gazu składowiskowego z warstwy odpadów w celu zapewnienia ciągłego jego dopływu do biofiltra było przyczyną rozcieńczenia gazu składowiskowego powietrzem dostającym się przez nie-szczelności w układzie doprowadzenia gazu ze składowiska, co kształtowało warunki operacyjne procesu. Skutkiem tego stężenie metanu w dopływie było niskie i zawierało się w przedziale od 1,27 do 2,61% obj. Niskie było również stężenie węglowodorów niemetaanowych w gazie wchodzącym do biofiltra, które dla poszczególnych BTEX mieściło się w przedziale od 0 do 13 μg m⁻³. W konsekwencji niskie były również obciążenia biofiltra ładunkiem poszczególnych gazów.

Procesy utleniania zanieczyszczeń w złożu porowatym mogą być limitowane przez wiele czynników różnej natury. Mogą one wiązać się

z oddziaływaniem warunków klimatycznych lub wynikać ze składu chemicznego, uziarnienia i innych właściwości materiału stanowiącego wypełnienie biofiltra. Do głównych czynników zewnętrznych zalicza się temperaturę i opady. W przypadku analizowanego biofiltra otwartego, który poddany był działaniu czynników klimatycznych w różnych porach roku, stwierdzono istotny wpływ temperatury na skuteczność biofiltracji. W miesiącach od kwietnia do listopada skuteczność działania biofiltra była wysoka pomimo, że temperatura złoża wahała się w szerokim zakresie od 5,5 do 42,3°C, wykraczając poza wartości z zakresu uznawanego za optymalny dla rozwoju większości gatunków wykorzystywanych w biofiltracji, a naturalnie rozwijających się w środowisku. Inhibujący wpływ temperatury zaznaczył się dopiero w miesiącach zimowych, w których temperatura złoża spadała poniżej 0°C. Skutkowało to zamrożeniem wody zawartej w porach materiału filtracyjnego, w efekcie czego następowało zatrzymanie migracji gazu przez złożę oraz wzrost ciśnienia w przestrzeni pod biofiltrem i w przewodach doprowadzających gaz. Wiązało się to z niekontrolowaną ucieczką gazu z biofiltra, która powodowała uciążliwość zapachową w jego otoczeniu. Z podobnym problemem zetknęli się także Gebert i Gröngröft [20] podczas badań prowadzonych na wielowarstwowym biofiltrze polowym umieszczonym na składowisku w Hamburgu (Niemcy). Obserwowali oni zamrożenie powierzchniowej strefy wypełnienia biofiltra, do głębokości 20 cm. Całkowity zanik procesu utleniania metanu lub jego znaczące obniżenie obserwowali również Zeiss [21] i Einola i in. [22] w bionadkładach składowisk w strefie borealnej. W celu rozwiązania tego problemu Zeiss [22] sugerował potrzebę doprowadzenia ciepła do biofiltra. Jak wskazują badania Kettunena i in. [23] dla zapewnienia procesu utleniania metanu wystarczy dogrzać złożę do temperatury kilku stopni Celsjusza, gdyż proces metanotroficzny w warstwie złożonej z kompostu z osadów ściekowych zmieszanego z odpadami papierniczymi i korą lub piaskiem obserwowany był już w temperaturach 4–6°C.

W miesiącach letnich (od czerwca do września) najwyższe średnie miesięczne temperatury odnotowano na głębokości 25 cm. Zróżnicowanie temperatur w profilu w tym okresie może świadczyć o zwiększonej aktywności mikroorganizmów utleniających związki zawarte w gazie składowiskowym w środkowej warstwie złoża. W pozostałych miesiącach nie obserwowano wyraźnych zmian temperatur w profilu złoża.

Począwszy od grudnia aż do marca temperatura na wszystkich badanych głębokościach spadała poniżej 0°C. Zróżnicowanie temperatur w złożu obserwowali również Gebert i Gröngröft [20] w biofiltrze polowym na składowisku w Niemczech. Jednak w badanym przez nich złożu najwyższe temperatury w miesiącach letnich zanotowano w warstwie powierzchniowej do głębokości 5 cm, zaś w miesiącach zimowych w strefie dolnej biofiltra. Spadek temperatury poniżej 0°C miał miejsce tylko w warstwie powierzchniowej. Inny rozkład temperatury w profilu złoża w porównaniu do wyników uzyskanych w badaniach własnych mógł być spowodowany budową złoża filtracyjnego, które składało się z kilku warstw o zróżnicowanym składzie granulometrycznym i zawartości materii organicznej. Parametry te determinują właściwości cieplne, takie jak pojemność cieplna, czy przewodnictwo ciepła. Inną przyczyną może być posadowienie biofiltra badanego przez Gebert i Gröngröft [20] bezpośrednio na powierzchni składowiska, a nie nad jego powierzchnią, jak to miało miejsce w przypadku badań własnych.

5. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że czynnikiem limitującym proces usuwania metanu i jednopierścieniowych węglowodorów BTEX w warunkach rzeczywistych była temperatura złoża, która w miesiącach zimowych spadała poniżej 0°C w całym profilu biofiltra. Skutkiem tego było zamarzanie wody zawartej w porach wypełnienia, co uniemożliwiało przepływ gazu przez biofiltr. W pozostałych porach roku, w których średnia temperatura złoża wahała się od 5,5 do 42,3°C, biofiltr działał ze 100% skutecznością usuwania BTEX, przy średnim obciążeniu złoża ich sumarycznym ładunkiem wynoszącym $26,75 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ oraz sięgającą średnio 42% skutecznością usuwania metanu, przy średnim obciążeniu złoża jego ładunkiem wynoszącym $14,6 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń można tłumaczyć rozcieńczeniem gazu oraz zasysaniem powietrza do wnętrza biofiltra wraz z gazem składowiskowym. Ze względu na tak wysoką skuteczność niemożliwa była ocena wpływu stężenia BTEX lub obciążenia powierzchni złoża na skuteczność procesu w warunkach polowych oraz wyliczenie szybkości ich usuwania w odniesieniu do jednostkowej powierzchni złoża.

Badania były finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, w ramach realizacji projektu badawczego nr N N523 741340, pt: „Usuwanie wybranych lotnych związków organicznych z gazu składowiskowego metoda biofiltracji”.

Literatura

1. **Gawłowski S., Listowska-Gawłowska R., Piecuch T.:** *Bezpieczeństwo energetyczne kraju*. Koszalin 2010.
2. **Piementel D.:** *Energy production from maize*, Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development. 7(2), 15–22 (2012).
3. **Ciais P., C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, C. Jones, C. LeQuéré, R.B. Myneni, S. Piao, P. Thornton:** *Carbon and Other Biogeochemical Cycles*. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. IPCC 2013, IPCC Assessment Report, Chapter 6, Carbon and other Biochemical Cycles 2013.
4. **Frankenberg C., Aben I., Bergamaschi P., Dlugokencky E.J., van Hees R., Houweling S., van der Meer P., Snel R., Tol P.:** *Global column-averaged methane mixing ratios from 2003 to 2009 as derived from SCIAMACHY: Trends and variability*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 116(D4) (2011), DOI: 10.1029/2010JD014849
5. **Krajewski P.:** *Food safety and sustainable development*, Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development. 9(2), 79–86 (2014).
6. **Bielińska E.J., Futa B., Baran S., Pawłowski L.,** *Eco-energy anthropopressure in the agricultural landscape*, Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development. 9(1), 99–111 (2014).
7. **Siemek S., Nagy S., Siemek P.:** *Challenges for Sustainable Development: The Case of Shale Gas Exploitation in Poland*. Problemy Ekorozwoju /Problems of Sustainable Development. 8(1), 91–104 (2013).
8. **Mazurczak M., Sówka I., Zwoździak J.:** *Wybrane aspekty środowiskowe i technologiczne związane z rozpoznaniem i wydobywaniem gazu ziemnego z łupków*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 2496–2509 (2013).
9. **Huber-Humer M., Gebert J., Hilger H.:** *Biotic systems to mitigate landfill methane emissions*. Waste Manage. Res. 26, 33–46 (2008).

10. **Pawłowska M.:** *Rola biofiltracji w kontroli emisji gazu składowiskowego w świetle zaleceń dyrektywy UE w sprawie składowania odpadów.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 303–314 (2011).
11. **Staszewska E. Pawłowska M.:** *Control of landfill gases emission with particular emphasis on BTEX.* Ecological Chemistry and Engineering. 19(2), 239–248 (2012).
12. **Pawłowska M., Stępniewski W.:** *Biochemical reduction of methane emission from landfills.* Environmental Engineering Science. 23(4), 666–672 (2006).
13. **Cao Y., Piecuch I.:** *The Role of the State in Achieving Sustainable Development in Human Capital, Technology and Environmental Protection.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 14, 314–328 (2012).
14. **Udo V., Pawłowski A.:** *Human progress towards equitable sustainable development – part II, Empirical exploration of sustainable development.* Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development. 6(2), 33–62 (2011).
15. **Schweigkofler M., Niessner R.:** *Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC–MS/AES analysis.* Environmental Science and Technology. 33, 3680–3685 (1999).
16. **Schuetz C., Bogner J., Chanton J., Blake D., Morcet M., Kjeldsen P.:** *Comparative oxidation and net emissions of methane and selected non-methane organic compounds in landfill cover soils.* Environmental Science and Technology. 37(22), 5150–5158 (2003).
17. **Kim K.H., Shonb Z.H., Kim M.Y., Sunwoo Y., Jeon E.C., Honge J.H.:** *Major aromatic VOC in the ambient air in the proximity of an urban landfill facility.* Journal of Hazardous Materials. 150, 754–764 (2008).
18. **Tassi F., Montegrossi G., Vaselli O., Liccioli C., Moretti S., Nisi B.:** *Degradation of C2-C15 Volatile organic compounds in a landfill cover soil.* Science of the Total Environment. 407, 4513–4525 (2009).
19. **Pawłowska M.:** *Mitigation of Landfill Gas Emission.* CRC Press, Taylor&Francis Group 2014.
20. **Gebert J., Gröngröft A.:** *Performance of a passively vented field-scale biofilter for the microbial oxidation of landfill methane.* Waste Manage. 26, 399–407 (2006).
21. **Zeiss C.A.:** *Accelerated methane oxidation cover systems to reduce greenhouse gas emission from MSW landfills in cold-semi arid regions.* Water Air Soil Poll. 176, 285–306 (2006).

22. **Einola J-K., Kettunen R.H., Rintala J. A.:** *Responses of methane oxidation to temperature and water content in cover soil of a boreal landfill.* Soil Biol. Biochem. 39(5), 1156–1164 (2007).
23. **Kettunen R., Einola J-K. M., Rintala J.A.:** *Landfill methane oxidation in engineered soil columns at low temperature.* Water, Air Soil Poll. 177, 313–334 (2006).

Minimization of Methane and Selected Aromatic Hydrocarbons Emissions from Municipal Landfill in Biofilters – a Field Study

Abstract

Discussion on counteracting the greenhouse effect focused on the reduction of CO₂ emissions mainly from the fossil fuel burning. There is often forgotten that the important role in greenhouse effect play other gases, such as methane, but its production is weakly associated with the combustion of fossil fuels. The global warming potential for methane is approx. 25-fold higher than that of CO₂. Methane is located at second place on the list of the substances responsible for rising the temperature of the Earth' atmosphere. Taking into account the global action towards prevention the climate changes, a reduction of methane emissions should be enhanced. It could significantly improve the atmospheric air quality.

The aim of the study was to evaluate the efficiency of bio-oxidation of methane and selected aromatic hydrocarbons emitted from municipal solid waste landfills. The research was carried out under field scale for 10 months, from early summer to early spring. An open type biofilter worked at variable loading rate of landfill gas and under different climatic conditions. Due to the low gas pressure inside the waste body, the gas suction was applied to provide a continuous gas flow to the biofilter. This was resulted in landfill gas dilution by atmospheric air migrating through the leakiness in the gas supply system.

The study showed that the temperature was limiting factor in the processes of bio-oxidation of methane and monoaromatic hydrocarbons such as BTEXs in field scale biofilter. During winter season the realbed temperature fall below 0°C throughout the whole profile of the biofilter. This led to the freezing of the water contained in the soil pores, which prevented the flow of gas along the biofilter. In other seasons, where the average bed temperature ranged from 5.5 to 42.3°C, biofilter worked reaching the 100% efficiency of BTEXs removal, at average mass loading rate of 26.75 ug BTEXs m⁻² d⁻¹, and 42% efficiency

of methane removal at average mass loading rate of $14.6 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. High efficiencies of volatile organic compounds (VOCs) removal from landfill gas can be explained by dilution of gas stream entering the biofilter with the atmospheric air. Calculation of elimination capacity of particular VOCs and the evaluation of the impact of VOCs concentration on removal efficiencies was impossible due to their total oxidation in the biofilter.

Słowa kluczowe:

biofiltracja, BTEX, metan, składowiska odpadów,

Keywords:

biofiltration, BTEXs, methane, municipal solid waste landfill



Wpływ lokalizacji składowisk odpadów na jakość wód podziemnych

Małgorzata E. Wysocka
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

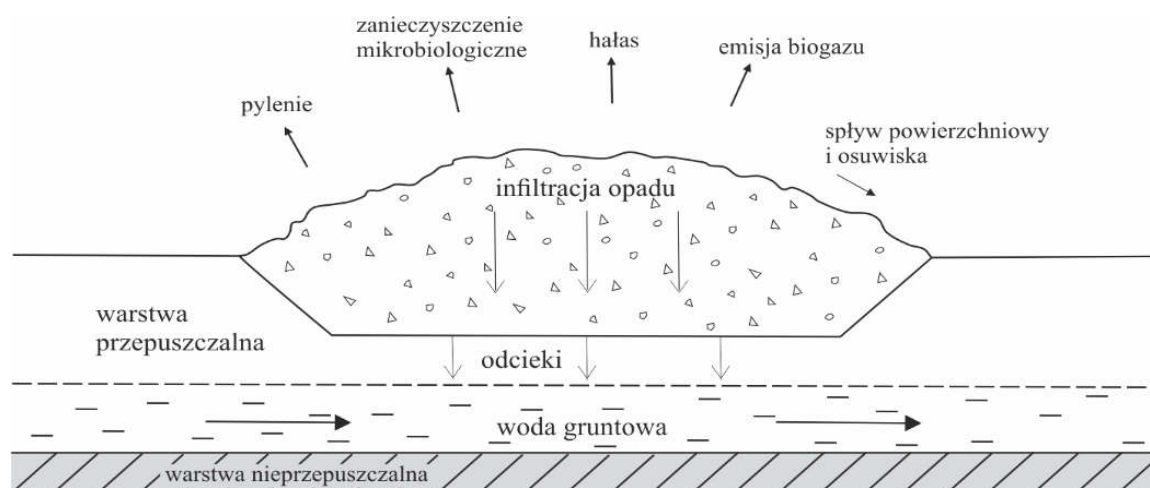
Deponowanie odpadów na powierzchni terenu jest w naszym kraju dominującym sposobem na ich unieszkodliwianie. Faktem jest, iż dopiero od kilkunastu lat w Polsce rozpoczęto działania w kierunku poprawy stanu gospodarki odpadowej. Przez wiele lat w Polsce składowiska odpadów były lokalizowane, budowane i eksploatowane bez wyraźnych wytycznych i uregulowań prawnych. Jeszcze do niedawna rolę składowisk odpadów pełniły najczęściej wyrobiska po eksploatacji kruszywa, bez jakichkolwiek zabezpieczeń.

Pierwszym aktem prawnym dotyczącym zasad usuwania, wykorzystywania i unieszkodliwiania odpadów było Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 października 1998 r. [12]. Dotyczyło ono jedynie składowisk odpadów niebezpiecznych. Wcześniej, tj. w roku 1993, zostały wydane wytyczne Ministra Gospodarki Przestrzennej i Budownictwa „Zbiór zaleceń do programowania, projektowania i eksploatacji wysypisk odpadów komunalnych” [7]. Jednak w rzeczywistości dopiero rozporządzenie z roku 2003 [13], które zostało znowelizowane w 2009 r. [16], uregulowało stan prawny w tym zakresie. Obecnie dokumentem prawnym, który określa szczegółowe wymagania dotyczące lokalizacji, budowy i prowadzenia składowisk odpadów, jakim odpowiadają poszczególne typy składowisk odpadów oraz zakres, czas i częstotliwość oraz sposób i warunki prowadzenia monitoringu składowiska odpadów jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów [20].

Celem artykułu jest wskazanie elementów, które powinny być bezwzględnie wzięte pod uwagę podczas przygotowania projektu budowy bądź rozbudowy składowisk odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne. Szczególną uwagę poświęcono tu warunkom gruntowo-wodnym, tj. warunkom geologicznym i hydrogeologicznym. W celu zobrazowania wagi tematu przedstawiono kilka przykładów niewielkich gminnych składowisk odpadów, które zostały zlokalizowane w miejscach o niekorzystnych warunkach geologicznych. Pokazano wpływ składowiska na jakość wód podziemnych w określonych warunkach hydrogeologicznych.

2. Lokalizacja składowisk a warunki gruntowo-wodne

Nieprawidłowa lokalizacja i eksploatacja składowisk oddziałuje negatywnie na środowisko naturalne, w tym gleby, wody podziemne i powierzchniowe oraz powietrze. Odpady zdeponowane w miejscu składowania, w zależności od ich składu chemicznego i mineralnego, podlegają w wyniku reakcji z elementami środowiska różnym przeobrażeniom, co powoduje powstanie kolejnych, wtórnych zanieczyszczeń [22]. Powstałe niebezpieczne substancje migrują poza teren składowiska, wnikając w grunt podścielający składowisko, a następnie przedostając się do warstw wodonośnych. Odpady zdeponowane w miejscu składowania podlegają różnym procesom chemicznym wytwarzając różnorodnego rodzaju emisje [3], co pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat oddziaływania nieszczelnego składowiska na środowisko [3]
Fig. 1. The scheme of the impact of leaky landfill on the environment [3]

Rodzaj oraz intensywność uciążliwości zależą w znacznym stopniu od czynników wewnętrznych związanych z budową składowiska, właściwościami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi odpadów, technologii składowania oraz czynników zewnętrznych związanych z otoczeniem, między innymi, topografią terenu, warunkami klimatycznymi oraz charakterem bariery ochronnej [6].

Z punktu widzenia środowiska przyrodniczego nie ma dobrej lokalizacji dla składowisk odpadów. Prawidłowy wybór i usankcjonowania prawne dla lokalizacji składowiska to najtrudniejsze zadania w całości kształcie gospodarki odpadami bytowymi. Szczególne wymagania stawiane są warunkom lokalizacyjnym składowisk, które mogą powodować znaczne pogorszenie warunków przyrodniczych w sąsiedztwie i utrudniać korzystanie z terenu [9]. Najważniejszym jest wybranie takiej lokalizacji, która ograniczy do minimum nieuniknione skutki ekologiczne, jak również wielkość nakładów ponoszonych na takie urządzenie składowisk, aby jego wpływ na środowisko był jak najmniejszy [24].

Rozporządzenie do Ustawy o odpadach z roku 2013 [20], jak również wcześniej obowiązujące z 2003 r. [13], jasno określają zasady lokalizacji składowisk odpadów oraz warunki geologiczne, hydrogeologiczne, hydrologiczne, jakie powinny być spełnione przy ich potencjalnym usytuowaniu. Przed wydaniem decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu dla składowisk odpadów należy w rejonie potencjalnego terenu pod składowisko wykonać szereg badań w zakresie hydrologii, hydrogeologii i geologii inżynierskiej, aby zredukować do minimum rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń w głąb powierzchni ziemi. Podstawą jest wykonanie wierceń (ich liczba uzależniona jest od wielkości składowiska odpadów), które mają za zadanie przybliżyć budowę geologiczną terenu [18–20, 23]. Ich głębokość powinna być wystarczająca do zbadania warstwy wodonośnej i warstwy izolującej. Do dokładnej analizy terenu, w obrębie, którego ma powstać składowisko odpadów, istotnym jest też posłużenie się otworami archiwalnymi w pobliżu projektowanej inwestycji, jak również mapami topograficznymi, geologicznymi i hydrogeologicznymi. Podczas wykonywania otworów wiertniczych należy pobrać próby gruntu do wykonania analizy uziarnienia oraz laboratoryjnego oznaczenia współczynnika filtracji k z każdej warstwy stanowiącej wydzielenie litologiczne. Bada się także pojemność sorpcyjną gruntu. Należy również przeprowadzić obserwacje hydrogeologiczne i wykonać polowe pomiary współczynnika filtracji dla warstw

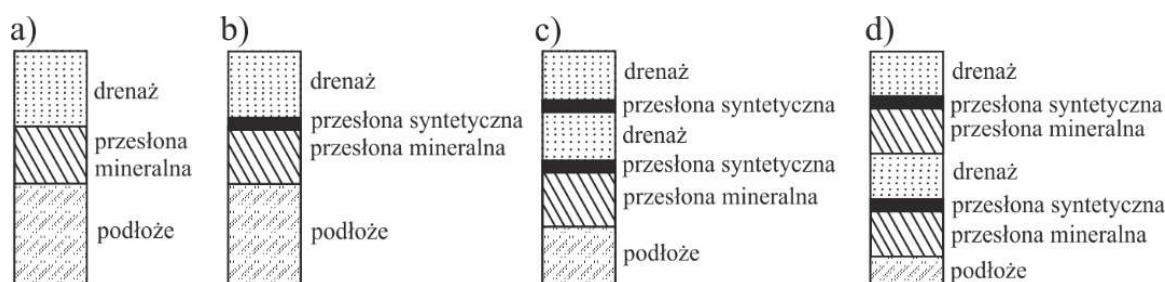
wodonośnych [21]. Przy skomplikowanych warunkach geologicznych dodatkowo wykonuje się rozpoznanie budowy górotworu metodami geofizycznymi, a w szczególności metodą elektrooporową lub sejsmiczną.

Składowisko najlepiej jest sytuować tak, aby miało naturalną barierę geologiczną, która będzie uszczelnieniem podłoża, jak i ścian bocznych. Dla składowisk odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne minimalna miąższość naturalnej bariery geologicznej nie powinna być mniejsza niż 1,0 m, a wartość współczynnika filtracji gruntu budującego naturalną barierę to $k \leq 1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s. Bariera powinna mieć rozciągłość poziomą przekraczającą obszar projektowanego składowiska odpadów. Ważnym kryterium lokalizacji składowisk jest zapewnienie, aby przewidywany najwyższy piezometryczny poziom wód podziemnych był położony, co najmniej 1 m poniżej poziomu projektowanego wykopu dna składowiska. W warunkach naturalnych trudno jest znaleźć teren, który charakteryzowałby się zalecanymi warunkami geologicznymi, dlatego też stosowane są sztuczne bariery o minimalnej miąższości 0,5 m, które zapewniają przepuszczalność nie większą niż w przypadku bariery naturalnej. Dodatkowo, do barier naturalnych czy sztucznych stosuje się izolację syntetyczną, która powinna być zaprojektowana przy uwzględnieniu składu chemicznego odpadów i warunków geotechnicznych składowania [20].

Głównym zadaniem uszczelnienia podstawy i skarp jest stworzenie nieprzepuszczalnej bariery uszczelniającej ochraniającej podłoże gruntowe przed przenikaniem odcieków i gazów składowiskowych do niższych warstw podłoża i wód gruntowych, a także odprowadzenie powstałego odcieku do systemu oczyszczania [26]. Sposób wyboru i wykonania uszczelnienia zależy przede wszystkim od rodzaju składowiska, budowy geologicznej i hydrogeologicznej podłoża oraz od rodzaju składowanych odpadów [2]. Na rysunku 2 podano zalecane układy warstw uszczelniających w podstawie składowiska.

Zaleca się zróżnicowanie doboru warstw uszczelnienia konstrukcji składowanych odpadów komunalnych w zależności od stwierdzonych warunków geologicznych podłoża oraz gabarytów składowiska. Brandl [1] zaznacza, że w przypadku odpadów niebezpiecznych, uszczelnienie podstawy powinno być wielowarstwowe. Zabezpieczenia te są konieczne z uwagi na to, iż uszkodzenia geomembrany są bardzo częste i mogą powstać podczas jej produkcji, transportu, rozkładania na składowisku, czy też w trakcie samej eksploatacji samego składowiska. Uszkodzenie takiej geomembrany powoduje rozszczelnienie całej konstrukcji, dlatego też

umieszczenie mineralnej warstwy uszczelniającej poniżej geomembrany minimalizuje przeciek przez otwór. Prędkość przepływu odcieku, a co za tym idzie zanieczyszczeń jest znacznie mniejsza przez uszczelnienie mieszane niż przez geomembranę lub warstwę mineralną stosowaną osobno [11, 26]. Najczęściej stosowanymi materiałami, które służą do budowy mineralnych warstw uszczelniających są ility i gliny zwałowe, doszczelnione bentonitem, spoiwami hydraulicznymi lub krzemionką.



Rys. 2. Proponowane do stosowania w Polsce profile uszczelnień podstawy składowisk odpadów [5]: a) pojedyncze, wyłącznie mineralne, b) pojedyncze-złożone, mineralno-syntetyczne, c) podwójne, w wielu różnych możliwych wariantach konstrukcji; zasadą są tu dwie warstwy drenażowe, d) podwójne-złożone

Fig. 2. Profile landfill base seals proposed for use in Poland [5]: a) single, only mineral, b) single-complex, mineral and synthetic, c) double, many different possible variants of the structure; there are two drainage layers as a principle, d) double-complex

Mimo stosowania sztucznych barier, składowiska odpadów, powinny być lokalizowane w miejscach, gdzie ich negatywny wpływ na warunki gruntowo-wodne będzie jak najmniejszy. Najlepszymi terenami byłyby, więc obszary gdzie warstwa wodonośna zalega głęboko, a ponad nią występują utwory słabo lub praktycznie nieprzepuszczalne w postaci gruntów spoistych. Taka sytuacja geologiczna i dodatkowo wykonana bariera sztuczna byłyby czynnikami w bardzo dużym stopniu minimalizującymi wpływ składowanych odpadów na wody podziemne.

3. Badania własne wpływu składowisk na wody podziemne

3.1. Obiekty badawcze

Obiektami badawczymi są gminne składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, położone w województwie podlaskim.

Zgodnie z Wojewódzkim Planem Gospodarki Odpadami na lata 2009–2012 [8], składowiska te zostały zamknięte ze względu na brak niezbędnego, wymaganego wyposażenia przewidzianego w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 23 marca 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk [13]. Do analizy wzięto pod uwagę 3 składowiska i nazwano je *składowisko A*, *składowisko B*, *składowisko C*. Składowisko A eksploatowane było od roku 1989 do 2009, składowisko B od roku 1990 do 2011, zaś składowisko C od roku 2000 do 2011. Składowiska A i B mają charakter podpoziomo-nadpoziomowy, a składowisko C występuje w formie naziemnego zwałowiska, tzw. hałdy nasypowej.

Na składowiskach deponowane były głównie niesegregowane odpady komunalne wytwarzane w gospodarstwach domowych i pochodzące z terenu gmin. W widocznej masie zgromadzonych odpadów przeważały odpady typowo wiejskie, z przewagą odpadów nieorganicznych, takie jak: opakowania z tworzyw sztucznych, szkło, ceramika, popiół, gruz.

Każde z omawianych składowisk zajmuje powierzchnię do 1 ha, a dobową ilość przyjmowanych odpadów kształtowała się tam poniżej 10 ton/dobę. Na składowiskach brak było urządzeń wodociągowych, kanalizacyjnych, elektroenergetycznych, drenarskich (systemu rowów drenażowych i zbiornika na odcieki), właściwego zaplecza sanitarnego i wyposażenia technicznego – brak wagi samochodowej oraz brodzika do mycia i dezynfekcji kół pojazdów opuszczających składowiska. Nie były również prowadzone badania monitoringowe. Piezometry zostały wykonane dopiero przed zamknięciem składowisk. Deponowanie odpadów odbywało się w byłych wyrobiskach po wyeksploatowanych gruntach piaszczysto-żwirowych bez żadnych zabezpieczeń sztucznych.

3.2. Budowa geologiczna i warunki hydrogeologiczne terenu pod poszczególnymi składowiskami

Wszystkie badane składowiska leżą w rejonie zalegania pokrywy czwartorzędowej zalegającej do głębokości ok. 150–180 m. Budowa geologiczna utworów czwartorzędowych związana jest genetycznie z działalnością denudacyjną, akumulacyjną i erozyjną, zachodzącą w czasie kolejnych transgresji i regresji lądolodu skandynawskiego w okresie zlodowacenia środkowopolskiego. Z uwagi na zakres tematu skupiono się tu na przypowierzchniowej budowie geologicznej.

Składowisko A

Utwory przypowierzchniowe występują tu, jako grunty piaszczysto-żwirowe z przewarstwieniami pylastymi do głębokości ok. 12 m. W spągu występuje seria utworów gliniastych do głębokości ok. 25 m. W strefie głębokości od 25 do ok. 67 m zalega miąższy kompleks utworów zastoiskowych w postaci serii pylasto-ilastej, pod którym występuje użytkowy nawodniony poziom wodonośny związany z utworami fluwioglacjalnymi różnej granulacji. Z gruntami piaszczysto-żwirowymi związana jest przypowierzchniowa warstwa wodonośna o swobodnym zwierciadle kształtującym się na głębokości 7,3–7,6 m poniżej terenu. Warstwa ta nie jest odizolowana od powierzchni terenu gruntami spoistymi. Pod względem morfologicznym, składowisko zlokalizowane jest na lokalnym wyniesieniu ze spadkiem terenu w kierunku północno-zachodnim, w stronę pobliskiego cieku, przepływającego w odległości ok. 500 m na zachód od badanego terenu. Ciek ten stanowi lokalną bazę drenażową dla wód przypowierzchniowych. Główny użytkowy poziom wód podziemnych występuje pod miąższym kompleksem utworów zastoiskowych na głębokości ok. 67 m.

Składowisko B

Pierwsza przypowierzchniowa warstwa wodonośna związana jest z utworami piaszczystymi i piaszczysto-żwirowymi częściowo zaglinionymi. Warstwa ta częściowo przykryta jest płatami utworów gliniastych. Kierunek spływu wód przypowierzchniowych w nawierconej warstwie wodonośnej określony został na NE, zgodnie z kierunkiem spływu wód pobliskiej rzeki mającej swe źródła w odległości ok. 1000 m na SE. Warstwa wodonośna ma charakter swobodnego, jak i napiętego zwierciadła. Ciśnienie hydrostatyczne spowodowane jest wyżej leżącymi gruntami spoistymi. Główny użytkowy poziom wodonośny wykorzystywany do zbiorowego zaopatrzenia w wodę mieszkańców gminy, występuje poniżej głębokości 55 m i jest odizolowany od wód przypowierzchniowych kompleksem słabo przepuszczalnych glin zwałowych o miąższości ponad 30 m.

Składowisko C

Utwory przypowierzchniowe stanowią pokłady piaszczyste i piaszczysto-żwirowe o miąższości od ok. 3 do ok. 15 m, z przewarstwieniami pylastymi. W ich spągu występuje seria utworów gliniastych zalegających do głębokości ok. 50 m, pod którymi występuje użytkowy nawodniony poziom wodonośny związany z utworami fluwioglacjalnymi, tj. piaskami różnej granulacji. Z niespoistymi gruntami powierzchniowymi

związana jest warstwa wodonośna o swobodnym zwierciadle zalegającym na głębokości 0,8–1,2 m. Warstwa nie jest odizolowana od powierzchni terenu utworami słabo przepuszczalnymi. Wody te są w kontakcie hydraulicznym ze źródłiskami pobliskiej rzeki znajdującej się w odległości ok. 90 m na północny-wschód, która stanowi lokalną bazę drenażową. Generalnie kierunek spływu wód przypowierzchniowych jest skierowany na SE, tj. zgodnie ze spadkiem terenu, w kierunku pobliskiej rzeki. Główny użytkowy poziom wodonośny wykorzystywany do zbiorowego zaopatrzenia w wodę mieszkańców gminy, występuje poniżej głębokości 50 m i jest przykryty zwartym, mięszszym kompleksem glin zwałowych stanowiących naturalną izolację dla tych wód przed potencjalnymi zanieczyszczeniami ze strony składowiska.

Tabela 1. Klasyfikacja właściwości filtracyjnych gruntów na podstawie [25]
Table 1. Classification of filtration properties of soils based on [25]

Rodzaj skał	Filtracja pozioma		Filtracja pionowa		
	k [m/s]	Klasa przepuszczalności	k [m/s]	Klasa	
				izolacyjność	przeiękalność
Żwiry, żwiry piaszczyste	$>10^{-3}$	bardzo wysoka (bardzo dobrze przepuszczalne)	$> 10^{-6}$	nie-izolujące	bardzo dobra
Piaski grubo- i różnoziarniste	$10^{-4}-10^{-3}$	wysoka (dobrze przepuszczalne)			
Piaski drobnoziarniste jednorodne, różnoziarniste niejednorodne	$10^{-5}-10^{-4}$	średnia (średnio przepuszczalne)			
Piaski pylaste i gliniaste, pyły piaszczyste	$10^{-6}-10^{-5}$	słaba (słabo przepuszczalne)			
Gliny piaszczyste, iły piaszczyste	$10^{-8}-10^{-6}$	niska (bardzo słabo przepuszczalne)	$10^{-8}-10^{-6}$	bardzo słabo izolujące	dobra
Gliny pylaste, iły piaszczyste	$10^{-12}-10^{-8}$	bardzo niska (pół-przepuszczalne)	$10^{-10}-10^{-8}$	słabo izolujące	średnia
Iły			$10^{-12}-10^{-10}$	dobrze izolujące	słaba

Objaśnienia: k – współczynnik filtracji.

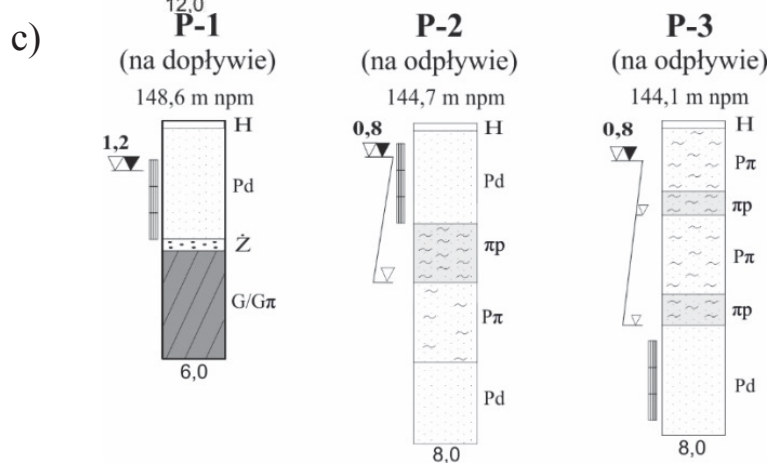
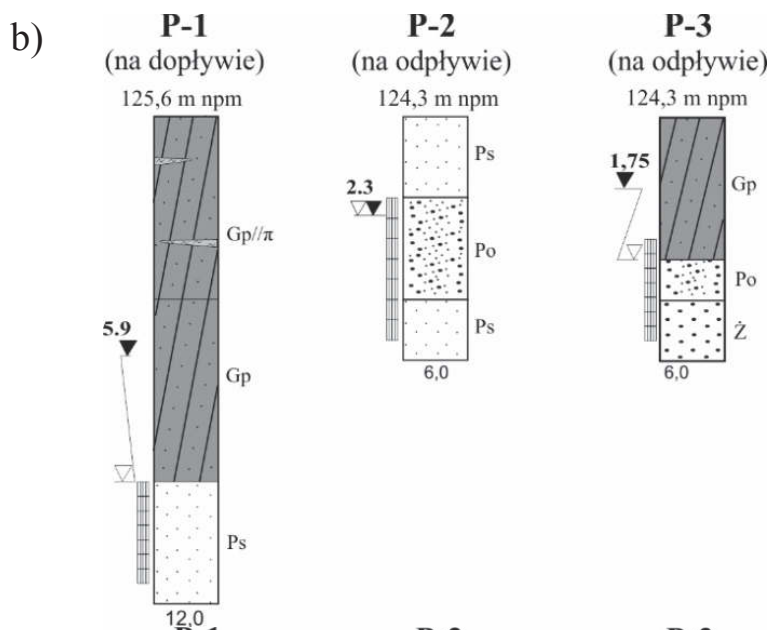
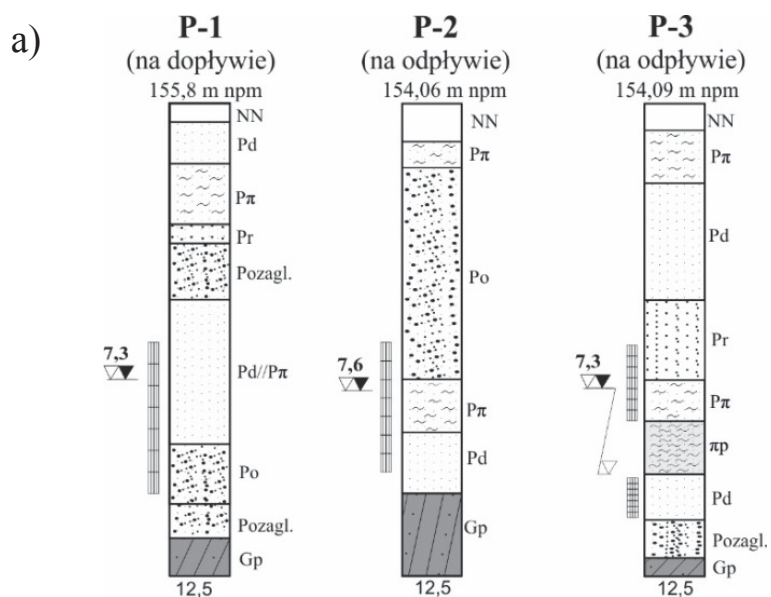
Podsumowując, składowiska odpadów zostały usytuowane bezpośrednio na gruntach piaszczystych i piaszczysto-żwirowych o wysokich współczynnikach filtracji, których wartości średnie podano w tabeli 1 według [25]. Poniżej składowanych odpadów zalega przypowierzchniowa

niowa warstwa wodonośna, która nie jest odizolowana od ognisk zanieczyszczeń, jakim są składowane odpady, a więc odcieki wytworzone przez odpady swobodnie migrują do wód tej warstwy i mogą być przenieszone na dalsze odległości wraz z ich spływem. Jedynie w rejonie składowiska B częściowo od powierzchni terenu występują utwory słabo przepuszczalne o niewielkiej miąższości. Pozytywnym faktem jest to, iż użytkowe poziomy wodonośne wykorzystywane do zbiorowego zaopatrzenia w wodę mieszkańców poszczególnych gmin odizolowane są od powierzchni terenu kilkudziesięciometrowym nakładem utworów słabo lub praktycznie nieprzepuszczalnych. Niestety, przy składowaniu odpadów w miejscach gruntów o wysokiej przepuszczalności, doprowadzono do degradacji wód przypowierzchniowych, z których niewątpliwie korzystają gospodarstwa domowe (w postaci studni kopanych). Unormowania prawne i wytyczne Unii Europejskiej sprawiły, iż aktualnie takie składowiska są zamykane i rekultywowane, co niewątpliwie będzie przyczyniało się do poprawy stanu środowiska.

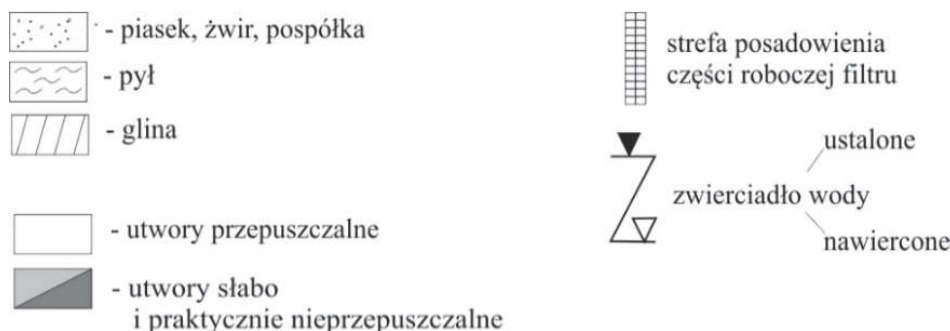
3.3. Monitoring badanych składowisk odpadów

Składowiska odpadów komunalnych, podczas ich eksploatacji i jeszcze przez lata po jej zakończeniu, stanowią potencjalne ogniska zanieczyszczeń. Zgodnie z wytycznymi [20], składowiska odpadów powinny być objęte kontrolą odnoszącą się do wód podziemnych. Podczas eksploatacji poziom oraz skład wód podziemnych należy kontrolować co 3 miesiące. W fazie poeksploatacyjnej, tzn. po zamknięciu składowiska, pomiary należy wykonywać co 6 miesięcy przez kolejne 30 lat, zaś w fazie przedeksploatacyjnej pomiar należy wykonać jednorazowo w celu poznania tła hydrogeochemicznego, które to stanowi ocenę stanu wyjściowego. Próby wody do badań fizyko-chemicznych należy pobierać z otworów obserwacyjnych, tzw. piezometrów.

Na badanych składowiskach odpadów otwory obserwacyjne zostały wykonane dopiero przed samym ich zamknięciem. Wiercenia wykonano po obwodzie składowisk, przy czym jeden został zlokalizowany na dopływie wód podziemnych w rejon składowiska, a dwa pozostałe na odpływie tych wód. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki wierceń w postaci profili geologicznych, obejmujących litologię oraz zaleganie przypowierzchniowych warstw wodonośnych dla poszczególnych składowisk odpadów. Na każdym składowisku piezometr P-1 został zlokalizowany na dopływie wód podziemnych, zaś otwory P-2, P-3 na odpływie tych wód.



OBJAŚNIENIA:



G – glina, Gp – glina piaszczysta, π – pył, $\pi\pi$ – pył piaszczysty, P π – piasek pylasty, Pd – piasek drobnoziarnisty, Ps – piasek średnioziarnisty, Pr – piasek gruboziarnisty, Po – pospółka, Ż – żwir, H – gleba, NN – nasyp niebudowlany

Rys. 3. Wykonane otwory badawcze: a) składowisko A, b) składowisko B, c) składowisko C

Fig. 3. Made drill holes: a) landfill A, b) landfill B, c) landfill C

Analizę jakości wód podziemnych w rejonie składowisk przeprowadzono na podstawie badań monitoringowych. Obejmowały one pomiar odczynu pH, przewodności elektrolitycznej właściwej, zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO), sumy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i metali ciężkich takich jak: cynk (Zn), miedź (Cu), ołów (Pb), kadm (Cd), chrom (Cr), rtęć (Hg). Wyniki badań porównano z wartościami granicznymi wskaźników, jakości wody wg klas jakości określonych Rozporządzeniem Ministra Środowiska [15] oraz w porównaniu z wytycznymi Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [14, 17], które zostały przedstawione w tabeli 2.

Podwyższone zawartości tych związków pochodzą z nagromadzonych w masie odpadowej wód odciekowych. Wody opadowe infiltrujące do wnętrza składowiska, jak również woda dostarczana wraz z odpadami i powstająca podczas biochemicznych przemian odpadów, stanowią źródło powstawania odcieków. Wody odciekowe są roztworem wielu substancji, produktów wielu różnych procesów zachodzących w złożu odpadów, m.in. ługowania, rozkładu, fermentacji, syntezy i wymiany [4]. Największe ilości odcieków są uwalniane przez składowisko w okresie eksploatacji, a krótko po jego zamknięciu ilość wytwarzanych odcieków spada aż do całkowitego zaniku.

Tabela 2. Wartości graniczne dla wskaźników jakości wody według klas oraz dla wody przeznaczonej do spożycia

Table 2. Limit values for water quality indicators by grades and also for drinking water

Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Wartości graniczne					
		Klasy jakości wód podziemnych [15]					Wody przeznaczone do spożycia [14, 17]
		I	II	III	IV	V	
Odczyn	pH	6,5–9,5			<6,5 lub >9,5		6,5–9,5
Przewodność	μS/cm w 25°C	700	2500	2500	3000	>3000	2500
OWO	mg/l	5	10	10	20	>20	5
Cynk	mg/l	0,05	0,5	1	2	>2	-
Miedź	mg/l	0,01	0,05	0,2	0,5	>0,5	2,0
Ołów	mg/l	0,01	0,025	0,1	0,1	>0,1	0,025
Chrom	mg/l	0,01	0,05	0,05	0,1	>0,1	0,05
Rtęć	mg/l	0,001	0,001	0,001	0,005	>0,005	0,01(mg/l)
WWA	mg/l	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	>0,0005	0,001

Wyniki badań monitoringowych jakości wód przedstawiono w tabelach 3–5.

Z przeprowadzonej analizy wyników wody pobranej z piezometrów na **składowisku A** (tab. 3) wynika, iż wody pobierane z otworu obserwacyjnego nr 3 zlokalizowanego na odpływie wód podziemnych są w najgorszym stanie jakościowym. Zaznacza się podwyższoną przewodność elektrolityczną oraz zawartość ogólnego węgla organicznego, jak również podwyższoną zawartość WWA w stosunku do wód pobieranych z P-2 i P-1. W wodach pobranych jeszcze w trakcie eksploatacji składowiska zaobserwowano wyższą zawartość cynku i ołowiu w porównaniu do lat późniejszych. Na uwagę zwraca dość intensywnie rosnąca w czasie (nawet po zamknięciu składowiska) ilość WWA, która w 2007 r. zawierała się w zakresie < 1–6 ng/l, a w roku 2013 r. – w zakresie od 82,16 do 106,7 ng/l. Na rys. 4 przedstawiono na przykładzie piezometru P-3 (na odpływie) wykres zależności zmian WWA w czasie. Związki WWA są powszechne na starych składowiskach odpadów, z uwagi na fakt depozycji tu popiołów i żużli z palenisk domowych. Ze względu na mutagenne oddziaływanie stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi, dlatego ich zawartość w wodzie pitnej musi być kontrolowana [10].

Zauważono również podwyższone OWO oraz przewodność elektrolityczną, które cechują się zmienną zawartością w czasie.

Tabela 3. Wyniki badań jakości wody podziemnej na składowisku A

Table 3. Results of groundwater quality tests at the landfill A

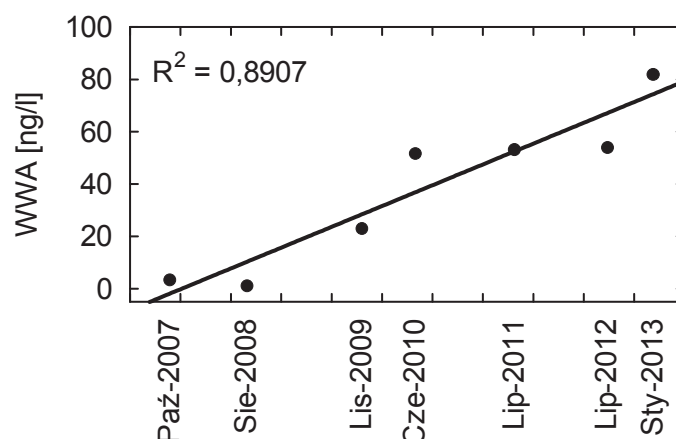
Rodzaj oznaczenia	Jednostka	październik 2007r.	lipiec 2008r.	listopad 2009r.	maj 2010r.	lipiec 2011r.	lipiec 2012r.	styczeń 2013r.
Piezometr P-1 (na dopływie)								
Odczyn	pH	6,54	6,7	7,0	6,7	6,2	6,7	6,4
Przewodność	μS/cm w 25°C	1250	1600	1119	1026	268	421	436
OWO	mg/l	2,9	7,8	23,8	2,04	1,92	1,50	2,4
Cynk	mg/l	0,26	0,025	0,04	0,027	0,017	0,027	0,042
Miedź	mg/l	0,011	0,018	<0,01	<0,01	0,015	<0,01	<0,01
Ołów	mg/l	0,041	<0,01					
Chrom	mg/l	<0,01						
Rtęć	mg/l	<0,005						
WWA	ng/l	6	4,18	11,4	72,27	61,59	39,92	106,7
Piezometr P-2 (na odpływie)								
Odczyn	pH	7,03	7,2	7,0	7,0	7,0	7,1	7,1
Przewodność	μS/cm w 25°C	520	587	625	556	644	652	614
OWO	mg/l	1,4	<2	<2	4,6	1,25	1,14	2,21
Cynk	mg/l	0,139	<0,01	0,04	0,045	<0,01	0,017	0,034
Miedź	mg/l	0,013	<0,01					
Ołów	mg/l	0,072	<0,01					
Chrom	mg/l	-	<0,01					
Rtęć	mg/l	0,007	<0,005					
WWA	ng/l	<1,0	1,09	10,4	46,8	48,8	50,42	91,13
Piezometr P-3 (na odpływie)								
Odczyn	pH	6,9	6,6	6,7	6,6	6,9	7,0	6,6
Przewodność	μS/cm w 25°C	1390	2130	1383	1216	1412	1490	1936
OWO	mg/l	2,6	9,63	7,61	3,8	6,21	5,71	10,4
Cynk	mg/l	0,189	0,029	0,044	0,054	0,014	0,029	0,041
Miedź	mg/l	<0,01	0,011	<0,01	<0,01	0,012	<0,01	<0,01
Ołów	mg/l	0,071	0,071	<0,01				
Chrom	mg/l	-	0,017	<0,01				
Rtęć	mg/l	0,003	0,003	<0,005				
WWA	ng/l	3,0	1,06	22,6	51,38	53,34	53,67	82,16

Tabela 4. Wyniki badań jakości wody podziemnej na składowisku B
Table 4. Results of groundwater quality tests at the landfill B

Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Piezometr P-1 (na dopływie)			Piezometr P-2 (na odpływie)			Piezometr P-3 (na odpływie)		
		listopad 2011r.	wrzesień 2012r.	kwiecień 2013r.	listopad 2011r.	wrzesień 2012r.	kwiecień 2013r.	listopad 2011r.	wrzesień 2012r.	kwiecień 2013r.
Odczyn	pH	6,9	7,3	7,23	7,1	6,8	6,87	6,9	6,8	6,86
Przewodność	μS/cm w 25°C	749	453	427,8	675	589,3	576,8	3276	978,6	986,3
OWO	mg/l	5,59	<3	<3	7,48	3,28	<3	29,3	3,54	3,3
Cynk	mg/l	<0,1	<0,05	0,07	<0,1	0,13	0,10	0,1	0,09	0,09
Miedź	mg/l	<0,05	<0,05	0,07	<0,05	<0,05	0,08	0,15	<0,05	0,08
Ołów	mg/l	<0,01			<0,01			<0,01		
Chrom	mg/l	<0,01			<0,01			<0,01		
Rtęć	mg/l	0,0067	<0,005		0,0091	<0,005		0,0075	<0,005	
WWA	ng/l	-	20	20	-	40	20	<20	<20	<20
Azotany	mg/l	18,1	-	-	34,9	-	-	45,6	-	-

Tabela 5. Wyniki badań jakości wody podziemnej na składowisku C
Table 5. Results of groundwater quality tests at the landfill C

Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Piezometr P-1 (na dopływie)				Piezometr P-2 (na odpływie)				Piezometr P-3 (na odpływie)			
		listopad 2011r.	lipiec 2012r.	grudzień 2012r.	kwiecień 2013r.	listopad 2011r.	lipiec 2012r.	grudzień 2012r.	kwiecień 2013r.	listopad 2011r.	lipiec 2012r.	grudzień 2012r.	kwiecień 2013r.
Odczyn	pH	6,9	7,0	6,5	6,8	6,6	6,2	6	6,2	7,2	6,5	6,4	6,2
Prze- wodność	μS/cm w 25°C	705	315	378	284	1030	121	129	176	917, 5	1120	1226	1486
OWO	mg/l	5,4	4,2	4,8	3,3	8,7	4,3	4,5	3,3	11	11,5	11,8	13,7
Cynk	mg/l	<0,05				<0,05				<0,05			
Miedź	mg/l	<0,05				<0,05				<0,05			
Ołów	mg/l	<0,1				<0,1				<0,1			
Chrom	mg/l	<0,01				<0,01				<0,01			
Rtęć	mg/l	<0,005				<0,005				<0,005			
WWA	ng/l	-	57	36	36	-	<57	<36	36	<2	57	36	<36
Azotany	mg/l	8,5	-	-	-	19,3	-	-	-	45,6	-	-	-



Rys. 4. Zależność zmian zawartości WWA w czasie w wodach pobranych z piezometru P-3 (składowisko A)

Fig. 4. Relationship of the WWA content changes in time for water from the piezometer P-3 (landfill A)

Analiza (tab. 4) wykazała, iż woda pobrana z otworu P-3 i P-2, usytuowanych na odpływie wód podziemnych z rejonu **składowiska B**, charakteryzuje się gorszymi parametrami niż woda pobierana z piezometru P-1. Szczególnie widoczne jest to w pierwszym przeprowadzonym badaniu, wykonanym jeszcze w trakcie eksploatacji składowiska, bezpośrednio po wykonaniu otworów obserwacyjnych. Zaobserwowano wtedy przede wszystkim podwyższoną przewodność oraz wyższe zawartości węgla organicznego (OWO) i miedzi, jak również podwyższone zawartości azotanów. Wody pobrane z piezometru P-3 z uwagi na przewodność elektrolityczną oraz zawartość ogólnego węgla organicznego zaliczone zostały do V klasy jakości. Na uwagę zwraca fakt, iż po zamknięciu i zrekultywowaniu składowiska odpadów powyższe parametry uległy polepszeniu, jedynie zawartość miedzi w wodzie w niewielkim stopniu nadal rośnie.

Dane z tabeli 5 wskazują przede wszystkim na podwyższone zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) oraz wyższą przewodność elektrolityczną wody pobieranej z piezometru na odpływie wód podziemnych P-3 z rejonu **składowiska C**. Wartości tych wskaźników rosną wraz z upływem czasu: OWO w zakresie od 11 do 13,7 mg/l, a przewodność w zakresie 917,5–1486 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Wody pobrane z piezometrów P-1 i P-2 jeszcze w trakcie eksploatacji składowiska miały wyższe wartości przewodności i zawartości OWO niż w kolejnych latach po zamknięciu skła-

dowiska. Pozostałe badane parametry są poniżej wartości granicznych dla I klasy jakości. Zaznacza się, iż badanie przeprowadzone bezpośrednio po odwierceniu piezometrów, tj. w trakcie składowania odpadów, wykazało podwyższone występowanie azotanów w wodach z piezometru P-3. Obecnie wody z rejonu piezometru P-1 i P-2 zaliczane są do I klasy jakości, zaś wody z P-3 – biorąc pod uwagę przewodność do II klasy, a ze względu na zawartość OWO – do III klasy jakości.

4. Wnioski

1. Lokalizowanie składowisk odpadów bez żadnych zabezpieczeń, bezpośrednio w obrębie utworów o wysokich współczynnikach filtracji, wpływa na zanieczyszczenie zalegającej poniżej przypowierzchniowej warstwy wodonośnej. Wody pobrane z piezometrów zlokalizowanych na odpływie wód z rejonu składowisk cechują się gorszym składem jakościowym niż wody z piezometrów usytuowanych na dopływie wód podziemnych. Szczególnie zauważa się podwyższone zawartości OWO i podwyższoną przewodność elektrolityczną. Wiąże się to niewątpliwie z procesami gnilnymi w deponowanych odpadach i infiltracją wody opadowej, ługującej związki zanieczyszczające, które są wprowadzone w ten sposób do wód podziemnych.
2. W obrębie składowiska B, którego budowa charakteryzuje się występowaniem utworów gliniastych przykrywających częściowo warstwę wodonośną, zauważono, iż nawet przy niepełnej izolacji po zaprzestaniu deponowania odpadów stan jakościowy wód w tym rejonie się poprawił, co świadczy o zatrzymywaniu zanieczyszczeń przez te utwory.
3. Składowiska A i C, których podłoże zbudowane jest wyłącznie z utworów niespoistych o wysokich współczynnikach filtracji, cechuje stale pogarszający się stan jakościowy wód.
4. W rejonie składowiska odpadów A – na odpływie wód podziemnych stwierdzono intensywny wzrost zawartości WWA, w przypadku piezometru P-3 od 3 do 82,16 ng/l. Zaobserwowano również podwyższone OWO oraz przewodność elektrolityczną. W rejonie składowiska odpadów C w piezometrze P-3 obserwuje się ciągły wzrost w czasie OWO (od 11 do 13,7 mg/l) oraz przewodności (od 917,5–1486 μ S/cm).
5. Przypowierzchniowa warstwa wodonośna jest pewnego rodzaju „wskaźnikiem” dających informację o szkodliwym oddziaływaniu składowiska odpadów i potrzebie podjęcia działań remediacyjnych w celu przywróce-

nia dobrego stanu tych wód, aby nie dopuścić do przenikania zanieczyszczeń do poziomu wgłębnego użytkowego, cechującego się dobrym składem fizyko-chemicznym. Nakaz zamykania badanych składowisk był niewątpliwie słuszny, gdyż dalsze gromadzenie odpadów z pewnością wpływałoby na dalszą degradację środowiska.

Literatura

1. **Brandl H.:** *Mineral liners for hazardous containment*. Géotechnique. 42, 57–65 (1992).
2. **Górecka A, Koda E.:** *Analiza możliwości ograniczenia zagrożeń środowiska wodno-gruntowego, wynikających z eksploatacji modernizowanego składowiska odpadów komunalnych*. Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska. 49, 48–62 (2010).
3. **Koda E.:** *Geośrodowiskowe aspekty rekultywacji składowisk komunalnych*. Inżynieria Morska i Geotechnika. 3, 134–151 (2009).
4. **Łuczak-Wilamowska B.:** *Uwarunkowania geologiczne składowania odpadów komunalnych*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego. 455, 1–142 (2013).
5. **Majer E., Wysokiński L.:** *Badania gruntów i kontrola jakości wykonanych z nich przesłon izolacyjnych na składowiskach odpadów*. Instrukcja Instytutu Techniki Budowlanej, Nr 411, Warszawa 2005.
6. **Michałkiewicz M.:** *Składowiska odpadów jako źródła skażenia mikrobiologicznego. Budowa i eksploatacja bezpiecznych składowisk odpadów*. Wydawnictwo Abrys, Gdynia 2009.
7. **Piotrowska H., Kwiatkowski-Blumhl J., Litwin B.:** *Zbiór zaleceń do programowania, projektowania i eksploatacji wysypisk odpadów komunalnych MGPIB*. Wydawnictwo OBREM, Łódź 1993.
8. *Plan gospodarki odpadami dla województwa podlaskiego*. P. Szyszkowski (red.), Urząd Wojewódzki w Białymstoku, Białystok 2009.
9. **Rosik-Dulewska C.:** *Podstawy gospodarki odpadami*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
10. **Rosik-Dulewska C., Karwowska U, Ciesielczuk T.:** *Migracja WWA z nieuszczelnionego składowiska odpadów do wód podziemnych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 9, 335–342 (2007).
11. **Rowe R. K.:** *Long-term performance of contaminant barrier system*. Géotechnique. 55, 631–678 (2005).
12. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 października 1998 r. w sprawie szczegółowych zasad usuwania, wykorzystywania i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych* (Dz.U. nr 145, poz. 942).

13. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 marca 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów. (Dz.U. nr 61, poz.549).
14. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007r w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. nr 61, poz. 417).
15. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 roku w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz.U. nr 143, poz. 896).
16. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 lutego 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów (Dz.U. nr 39, poz. 320).
17. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. nr 72, poz. 466).
18. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 grudnia 2011 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących projektów robót geologicznych, w tym robót, których wykonywanie wymaga uzyskania koncesji (Dz.U. nr 288 poz. 1696).
19. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 maja 2014 r. w sprawie dokumentacji hydrogeologicznej i dokumentacji geologiczno-inżynierskiej (Dz. U. 2014, poz. 596).
20. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów (Dz.U. nr 0 poz. 523).
21. **Selvadurai, A. P. S., Najari, M.:** *Laboratory-scale hydraulic pulse testing: influence of air fraction in cavity on estimation of permeability.* Geotechnique. 65, 126–134 (2015).
22. **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 the Environment Protection). 15, 1393–1410 (2013).
23. *Ustawa z dnia 9 czerwca 2011r „Prawo geologiczne i górnicze”* (Dz. U. Nr 163, poz. 981).
24. **Wiater J.:** *Wpływ składowisk odpadów komunalnych na jakość wód podziemnych i właściwości gleb.* Inżynieria Ekologiczna. 26, 133–145 (2011).
25. **Witczak S., Adamczyk A.:** *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania.* PIO. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994.
26. **Zabielska-Adamska K.:** *Popiół lotny jako materiał do budowy warstw uszczelniających.* Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok 2006.

Influence of Location of Landfills on Groundwater Quality

Abstract

Since recently localization, building, and exploitation of landfill sites in Poland have been taking place without any guidelines and legal regulations. As a result Poland, in comparison to other European Union countries, does not score well in this respect. Unfortunately landfills, particularly from the rural area, quite often have been stored directly on the natural grounds without any protection in excavation after the exploitation of aggregate.

The aim of this article is to indicate the elements that should be taken into account during structure design, or expansion of the landfills, by focusing particularly on the groundwater quality of the terrain. In order to stress the significance of this subject, three examples of the municipal landfills that have been located in the sites of adverse geological conditions are presented, and the effect of it on the groundwater quality was carried out. Tested landfills have been located mainly within the limits of the non-cohesive soils with high filtration coefficients without any protection. In every case, a subsurface water-bearing layer is deposited directly under the stored landfills. Observation for analyzed landfills were made just before their closing but still during the exploitation. Therefore, the analysis regards the period from the formation of the landfill monitoring wells till today when the landfills are already closed and reclaimed. In the water samples, which were collected according to the guidelines, the following indicators were taken into account and analyzed: reaction pH, proper electrolytic conductivity, total organic carbon, heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Hg), total polycyclic aromatic hydrocarbons.

In all the tested landfills was found higher concentrations of groundwater's pollution indicators in landfill monitoring wells located on the outlet of these waters than in the landfill monitoring wells located on their supply. An increased total organic carbon content and higher electrolytic conductivity and content of heavy metals such as copper and zinc was specifically observed. Increased contents of these indicators prove a negative impact of landfills on the water environment. Consequently, the order to close these landfills was justified, as further storage of these landfills would have a bad impact on the groundwater quality, as a result of which a complete degradation of the water-bearing level would take place. As a consequence of the cessation of the exploitation, the quality of water has improved within the limits of the landfills where the geological conditions were the best, namely, even a discontinuous layer of the poorly permeable formations stored above the water-bearing layer had

a positive impact and stopped the pollution, disallowing their further migration into the highly permeable formations. In the case of the landfills situated directly on the soils of high filtration coefficients, the indicators of negative influence of deposited landfills increase even after the closing of the researched landfill sites. In this case, a further analysis of monitoring research is needed in order to see after how many years after the shutdown the landfills would cease to be damaging for the waters of the subsurface water-bearing layer.

Słowa kluczowe:

nieuszczelnione składowiska odpadów, warunki geologiczne, jakość wód podziemnych, monitoring, piezometr

Keywords:

leaky landfill, geological conditions, groundwater quality, monitoring, piezometer



Badania ruchowe prototypowego reaktora zgazowania biomasy

Dariusz Wiśniewski^{}, Janusz Piechocki^{*}, Andrzej Białowiec^{**},
Jakub Pulka^{**}, Mariusz Siudak^{*}, Bogdan Jakubowski^{*},
Bartosz Myślak^{*}*

^{}Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

*^{**}Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław*

1. Wstęp

Zgazowanie jest procesem termochemicznym podczas którego paliwo stałe jest konwertowane na paliwo gazowe w wyniku reakcji czynnika zgazowującego z paliwem stałym pod wpływem wysokiej temperatury. Czynnikiem zgazowującym stanowi głównie utleniacz, który jest podawany w sposób ciągły w ilości podstechiometrycznej $\lambda < 1$. W wyniku czego tylko część paliwa zostaje utleniona na potrzeby wytworzenia wysokiej temperatury w reaktorze. Ze względów ekonomicznych i prostoty rozwiązań techniczno-technologicznych, zwłaszcza w układach niewielkiej mocy, czynnikiem zgazowującym stanowi powietrze. Jednakże w bardziej rozbudowanych układach dużej mocy wykorzystuje się takie czynniki jak:

- powietrze wzbogacone w tlen lub czysty tlen,
- mieszanina pary wodnej i tlenu,
- mieszanina pary wodnej, tlenu i CO₂,
- mieszanina pary wodnej i powietrza.

Zastosowanie czynników innych niż powietrze znacząco wpływa na podniesienie kaloryczności uzyskiwanego gazu. Typowa wartość opałowa gazu dla generatorów, gdzie czynnikiem zgazowującym jest powie-

trza waha się około 5 MJ/Nm^3 w przypadku zgazowania czystym tlenem kaloryczność uzyskiwanego gazu wzrasta do około 12 MJ/Nm^3 . Najwyższą kaloryczność gazu otrzymuje się w przypadku mieszaniny tlenu i pary wodnej, kiedy to kaloryczność gazu dochodzić może nawet do 20 MJ/Nm^3 [3]. W wyniku działania wysokiej temperatury i czynnika zgazowującego na paliwo powstaje gaz zwany syngazem, który jest mieszaniną tlenu węgla i wodoru. W procesie pirolizy powstają również węglowodory ciekłe i smoliste oraz stałe jak koksik i żużel. Podczas procesu uwęglone frakcje stałe oraz ciekłe poddawane są klasycznym reakcjom zgazowania, w wyniku których powstają gazowe składniki palne. Stosując powietrze jako czynnik zgazowujący, gazowe substancje palne w otrzymanym gazie stanowią około 40% składu molowego, zaś pozostałe 60% to część niepalna – głównie dwutlenek węgla i azot. W typowych reaktorach zgazowania powietrzem skład gazu generatorowego przedstawia tab. 1.

Tabela 1. Typowy skład gazu z reaktora dolnociągowego [2]

Table 1. Typical composition of the gas from the gasifier [2]

Parametr gazu	Wartość
CO, % vol.	10–22
H ₂ , % vol.	12–20
CO ₂ , % vol.	11–13
CH ₄ , % vol.	1–5
N ₂ , % vol.	pozostałość
Wartość opałowa, MJ/Nm^3	4,0–5,6

Najczęściej stosowane rozwiązania technologiczne prowadzą proces zgazowania w temperaturach około 900°C przy ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego z wykorzystaniem powietrza jako czynnika zgazowującego. Realizacja procesu zgazowania jest możliwa dzięki zastosowaniu specjalnie zaprojektowanych rozwiązań techniczno-technologicznych zwanych gazogeneratorami. Gazogeneratory są skonstruowane w taki sposób aby umożliwić przebieg procesu konwersji paliwa stałego do paliwa gazowego w sposób ciągły. Ciągłość procesu zgazowania jest możliwa poprzez spełnienie kryteriów szczelności pracy gazogeneratora. Rozwiązania technologiczne gazogeneratorów można podzielić na trzy grupy [3]:

- reaktory ze złożem stałym,
- reaktory ze złożem fluidalnym,
- reaktory strumieniowe.

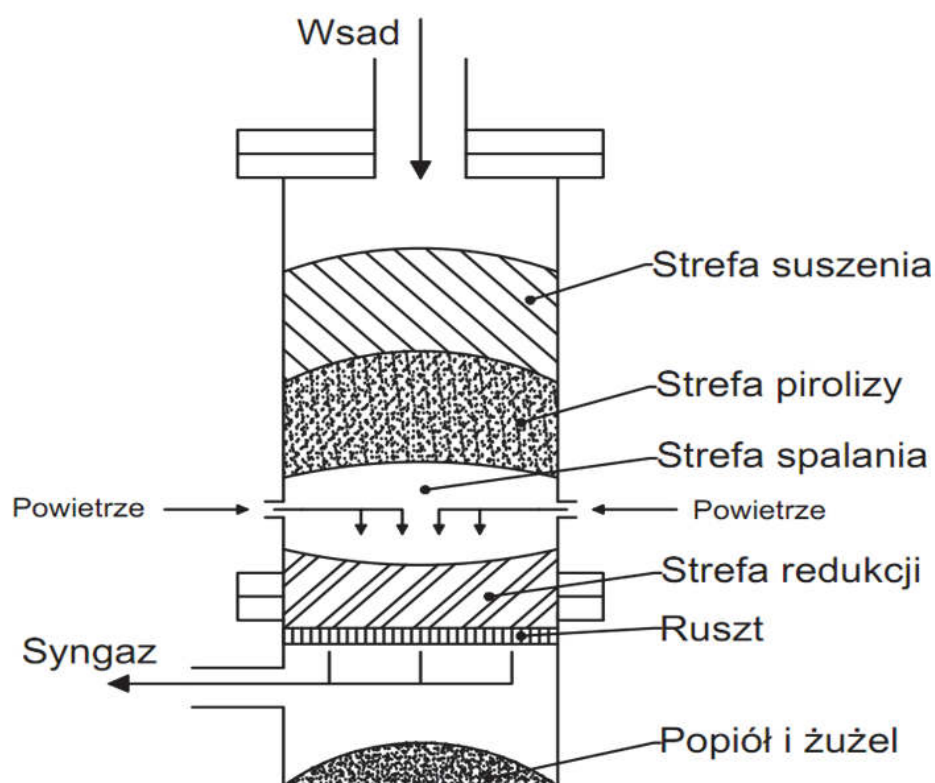
Reaktory ze złożem stałym ze względu na swoją prostotę są najczęściej wykorzystywanymi reaktorami zgazowania. W zależności od miejsca odbioru syngazu można je podzielić na reaktory dolnociągowe i górnociągowe lub też w zależności od wzajemnego kierunku przepływu masy i syngazu jako współprądowe lub przeciwaprądowe. Reaktory zgazowania ze złożem stałym charakteryzują się tym, że możliwe jest wyróżnienie czterech charakterystycznych stref reakcji. Pierwsza strefa o najniższej temperaturze to strefa suszenia, następnie poniżej strefa pirolizy, utleniania oraz strefa redukcji. W strefie suszenia usuwane są resztki wilgoci zawartej w wsadzie. W strefie pirolizy następuje termiczny rozkład wsadu i uwalniane są pod wpływem wysokiej temperatury części lotne i substancje smoliste. Strefa utleniania to strefa w której część paliwa jest utleniana w wyniku czego powstaje energia do prowadzenia procesu. W strefie redukcji zachodzą główne reakcje procesu zgazowania. Skład równowagowy oraz prędkość reakcji zależą od temperatury i ciśnienia w reaktorze [12]. Stosunek ilościowy powstających gazów jest zależny od temperatury prowadzonego procesu, czynnika zgazowującego i ciśnienia panującego w reaktorze.

W pracy prezentowane są wyniki badań nad prototypowym reaktorem dolnociągowym ze złożem stałym bez przewężenia konstrukcyjnego. Reaktor tego typu charakteryzuje się tym, że:

- wymaga niskiej zawartości wilgoci w biomasie,
- gaz na wyjściu z reaktora ma wysoką temperaturę,
- wymagany jest równomierny sortyment wsadu w złożu,
- powstaje stosunkowo czysty gaz w porównaniu do innych technologii,
- nadaje się jedynie do wybranych rodzajów i sortymentu wsadu,
- wykazuje skłonności do szlakowania (należy dobrać temperaturę procesu do wsadu),
- konwersja wsadu jest powolna w porównaniu z innymi technologiami.

Reaktory dolnociągowe są najczęściej stosowanymi reaktorami w układach wytwarzania energii elektrycznej. Wynika to głównie z niskiej zawartości zanieczyszczeń w gazie.

Najwięcej generatorów tego typu występuje do mocy ok. 3 MW (1 MW mocy elektrycznej układu), co stanowi dolny zakres mocy rozwiązań technicznych dostępnych komercyjnie. Uproszczony schemat reaktora przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Reaktor dolnociągowy bez przewężenia konstrukcyjnego

Fig. 1. Open core downward gasification reactor

Opracowanie i wykonanie algorytmu sterowania reaktora zgazowania wymaga testów i prób ruchowych takiego urządzenia. Często przed wytworzeniem reaktora zgazowania prowadzone są prace nad modelowaniem procesów w nim zachodzących. Jednakże nie są to działania służące optymalizacji konstrukcji, a dotyczące samego procesu. W literaturze można spotkać wiele prac polegających na symulacji komputerowej procesu zgazowania w programach takich jak np. Aspen Plus [3]. Tworzone są skomplikowane modele kinetyczne [5,8] czy też równowagowe

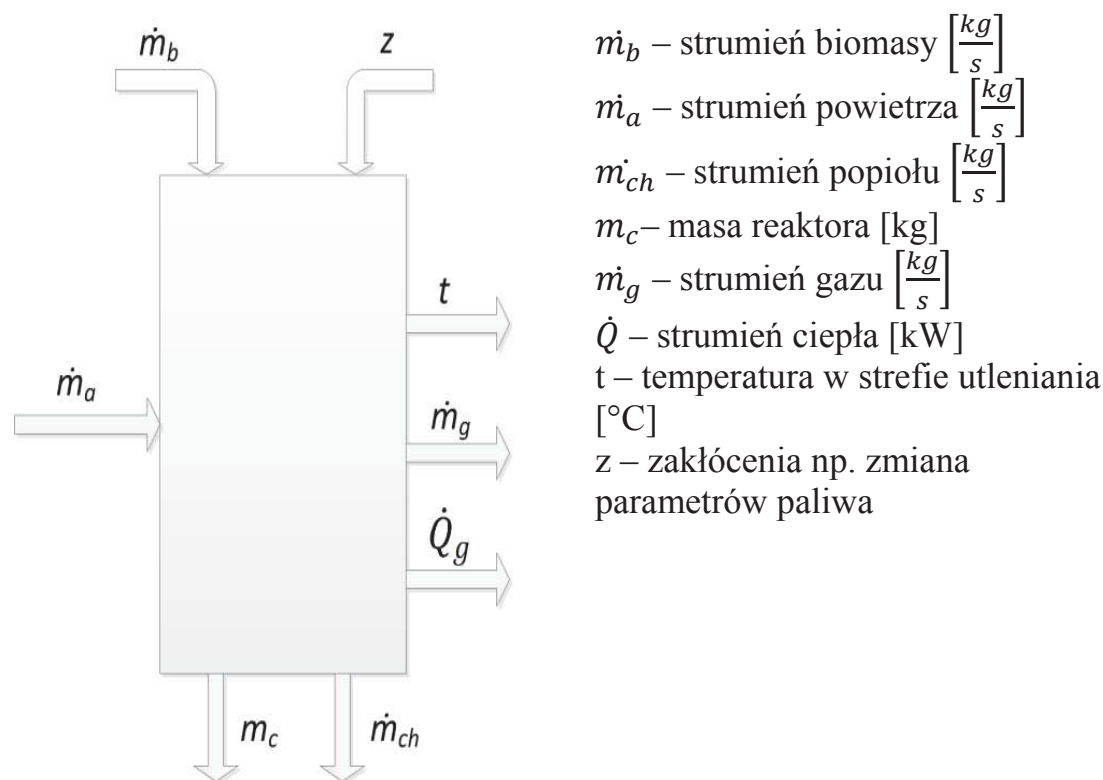
[1]. Istnieje również znaczna liczba publikacji dotyczących modelowania na potrzeby sterowania procesem gdzie model procesu na potrzeby sterowania uzyskuje się w wyniku badań identyfikacyjnych na modelu symulacyjnym procesu [11,7,10]. W pracy [9] model uzyskany jest na podstawie modelowania matematycznego reaktora doświadczalnego. W pracy [6] przedstawiono badania eksperymentalne na obiekcie rzeczywistym i na tej podstawie opracowano strategię sterowania z zastosowaniem algorytmu rozmytego.

Badania przedstawione w niniejszym artykule dotyczyły instalacji zgazowania, której prototyp w skali technicznej powstał dzięki finansowemu wsparciu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych pt. "Zaawansowane Technologie Pozyskiwanie Energii" Zadanie Badawcze nr 4 „Opracowanie zintegrowanych technologii wytwarzania paliw i energii z biomasy, odpadów rolniczych i innych”

2. Cel i zakres badań

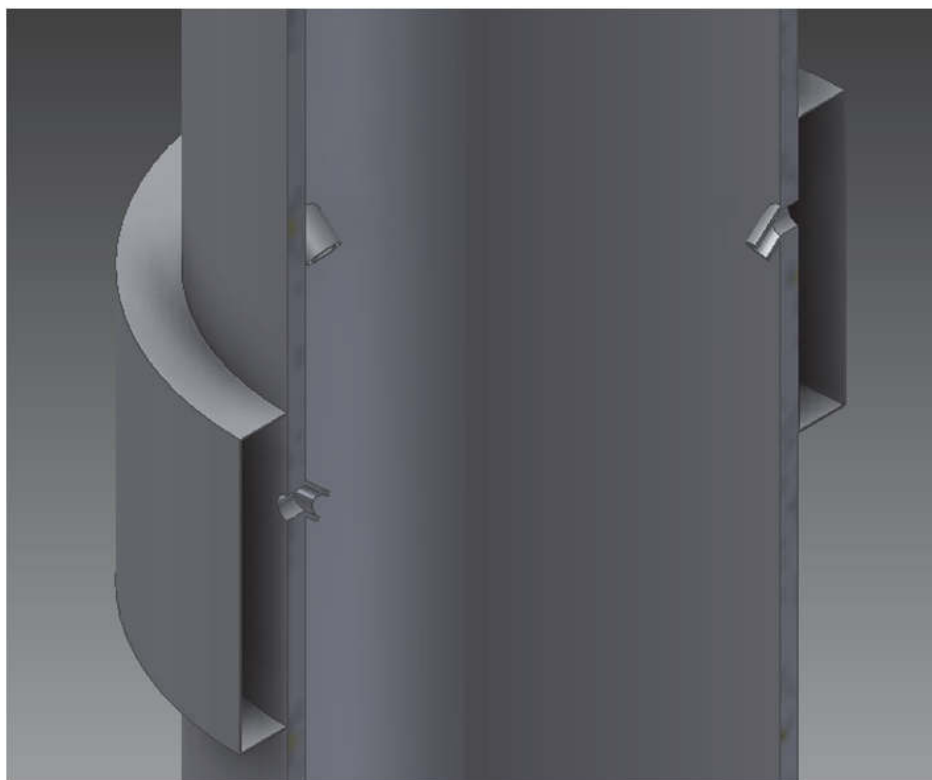
Celem prac badawczych na prototypowym reaktorze zgazowania było wyznaczenie charakterystyk ruchowych reaktora zgazowania dolnociągowego ze złożem stałym. Badania miały na celu uzyskanie wiedzy na temat możliwości automatyzacji procesu zgazowania biomasy w prototypowym reaktorze. Automatyzacja procesu wymaga przeprowadzenia serii badań, których pierwszym etapem jest wyznaczenie rodziny charakterystyk statycznych. Wyznaczenie tych charakterystyk jest podstawowym badaniem eksperymentalnym, polegającym na uzyskaniu odpowiednich wykresów, aby następnie na ich podstawie wyznaczyć parametry, które charakteryzują statyczne własności obiektu [4].

Na rysunku 2 przedstawiono schemat reaktora zgazowania jako wielowymiarowego obiektu badań. Przebiegiem procesu można manipulować poprzez zmianę strumienia podawanego czynnika zgazowującego i przez zmianę prędkości obrotowej rusztu – strumieniem popiołu opuszczającego reaktor. Badania skupiły się na analizie wpływu zmiennych wejściowych procesu na zmienne wyjściowe w warunkach ustalonych.



Rys. 2. Schemat reaktora zgazowania jako wielowymiarowego obiektu badań
Fig. 2. Gasification reactor construction as a multilevel object of research

Reaktor został zaprojektowany na moc cieplną około 200 kW co umożliwia przetworzenie około 40 kg/h paliwa o wartości opałowej około 18 MJ/kg. Badania tego typu są niezbędne dla każdego prototypowego urządzenia w celu określenia technicznie możliwych zakresów pracy urządzenia oraz opracowania na tej podstawie algorytmów sterowania procesem. Badania nad reaktorem zgazowania rozpoczęto od badań szczelności. Reaktor zgazowania jest urządzeniem przepływowym w którym zarówno czynnik zgazowujący jak i biomasa podawana jest w sposób ciągły poprzez specjalnie do tego celu zaprojektowany system dysz. Rysunek 3 przedstawia układ podawania czynnika zgazowującego poprzez system dysz rozmieszczonych po obwodzie reaktora co 90° . W celu zwiększenia entalpii czynnika zgazowującego i podniesienia sprawności całkowitej instalacji zgazowania zastosowano układ wstępnego podgrzewania czynnika zgazowującego. Układ ten został wykonany w postaci płaszcza okalającego strefę utleniania. Podgrzane w płaszczu powietrze trafia do czterech dysz umieszczonych co 90° po obwodzie reaktora.

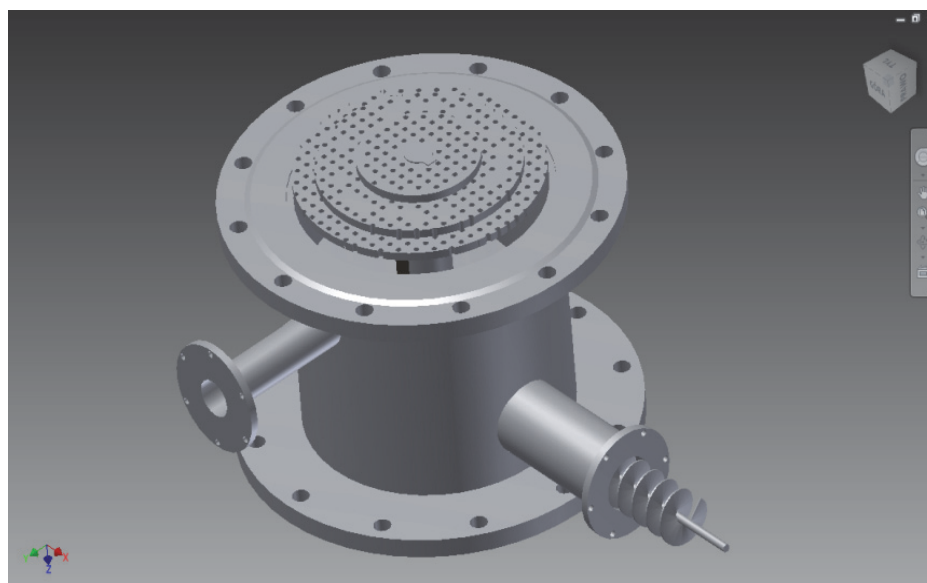


Rys. 3. Przekrój komory podgrzewania czynnika zgazowujący
Fig. 3. Cross-section of gasifying agent heating chamber

Badania strefy przepływowej podawania czynnika zgazowującego miały na celu wyznaczenie oporów przepływu czynnika przez złożę porowate i w ten sposób wyznaczenie możliwego zakresu zmian strumienia podawanego czynnika. Strumień podawanego czynnika determinuje maksymalne możliwe obciążenie cieplne reaktora.

Produkty przemian termochemicznych zachodzących w reaktorze: frakcja stała w postaci popiołu oraz frakcja lotna w postaci syngazu, muszą w sposób ciągły, z zapewnieniem szczelności opuszczać reaktor. Zgazowanie jest procesem, w którym nieszczelność reaktora może powodować dwa rodzaje zagrożenia. Pierwsze z nich to wydostanie się produktów reakcji na zewnątrz reaktora. Są to związki toksyczne i palne stanowiące zagrożenie dla osób przebywających w pobliżu reaktora. Drugim zagrożeniem jest zassanie powietrza do środka komory zgazowania i utworzenie w ten sposób mieszanki wybuchowej i w efekcie eksplozji reaktora. Biorąc pod uwagę powyższe zagrożenia konieczne było zapewnienie szczelności. Przeprowadzono próby ciśnieniowe w celu ustalenia potencjalnych nieszczelności.

Następnie przeprowadzono wstępne próby ruchowe mające na celu zdiagnozowanie możliwych usterek techniczno-technologicznych podczas pracy reaktora. Badany reaktor jest urządzeniem, w którym występują części ruchome pracujące w wysokiej temperaturze. Elementami ruchomymi badanego reaktora jest ruszt obrotowy oraz nagarniacze popiołu wraz z ślimakowym transporterem usuwającym popiół na zewnątrz reaktora. Ruszt jest typowym elementem występującym w reaktorach zgazowania czy też spalania biomasy. Jego zadaniem jest odprowadzanie popiołu ze strefy zgazowania lub spalania. Prędkość transportu masy przez ruszt zależy głównie od prędkości obrotowej, rodzaju materiału wsadowego, wysokości warstwy materiału nad rusztem, powierzchni rusztu. Dobór prędkości obrotowej rusztu przy ustalonych jego wymiarach konstrukcyjnych był jednym z głównych zadań badań wstępnych procesu zgazowania. Na rysunku 4 przedstawiono konstrukcję rusztu obrotowego wraz z układem usuwania popiołu.



Rys. 4. Konstrukcja dolnej części reaktora wraz z rusztem obrotowym

Fig. 4. The construction of bottom part of the reactor including the rotating grate

Badania ruchowe reaktora prowadzono na wsadzie modelowym pelecie drzewnym zapewniającym dużą jednorodność pod względem sortymentu oraz wilgotności ok. 15%. Zmiana wsadu wymaga korekcji charakterystyk ruchowych, a zwłaszcza wprowadzenia ograniczeń technologicznych np. ze względu na maksymalną temperaturę pracy reaktora, która najczęściej wynika z temperatury mięknięcia popiołu.

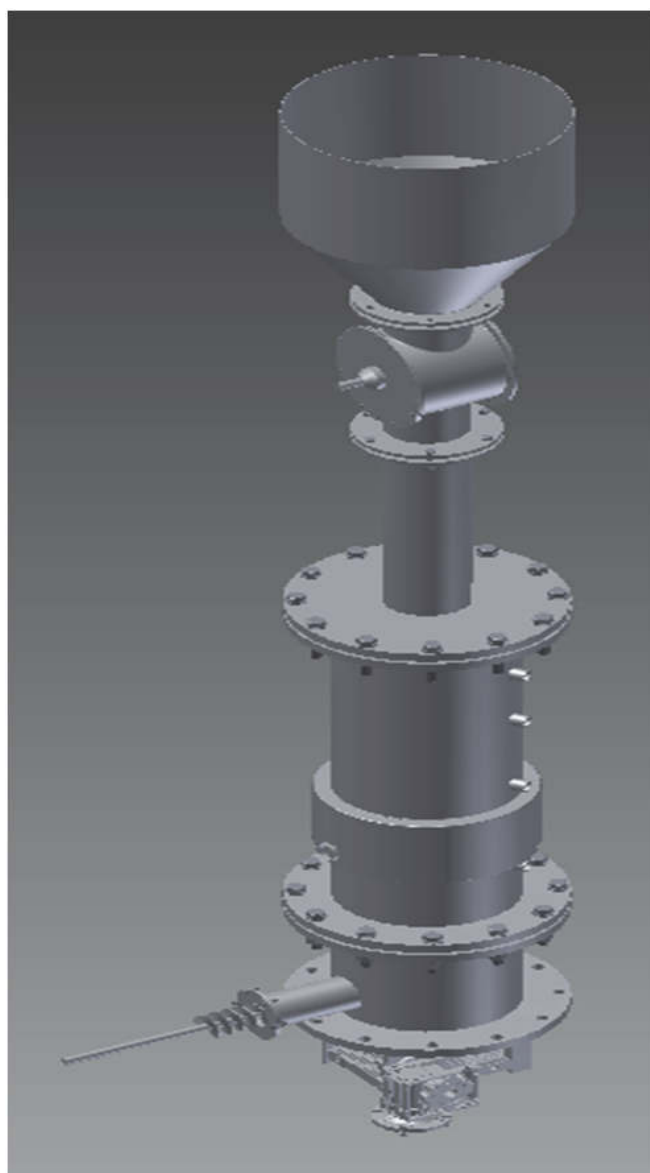
3. Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze reaktora zgazowania zostało zaprojektowane tak, aby umożliwić wyznaczenie niezbędnych charakterystyk ruchowych reaktora. Na rysunku 5 przedstawiono konstrukcję reaktora zgazowania. Konstrukcja ta składa się z kilku zespołów, które można podzielić na:

- zespół podawania czynnika zgazowującego (rys. 3),
- zespół usuwania popiołu wraz z rusztem obrotowym (rys. 4),
- zespół dozowania biomasy (rys. 5) oraz
- komorę zgazowania (rys. 5).

Reaktor zgazowania został umieszczony na konstrukcji wsporczej podpartej na tensometrach. Dzięki zastosowaniu tensometrów, podczas pracy reaktora analizowana jest w czasie rzeczywistym zmiana jego masy – czyli szybkość konwersji materiału wsadowego. Proces dozowania biomasy odbywa się z wykorzystaniem dozownika celkowego. Wirnik dozownika obracany jest za pomocą silnika elektrycznego z motoreduktorem o wysokim przełożeniu. Układ usuwania popiołu jest oddzielony wewnątrz od komory zgazowania rusztem obrotowym i połączony z nim za pomocą połączenia kołnierzewego. Komora zgazowania została wykonana bez przewężenia konstrukcyjnego. Brak przewężenia w wykonanym prototypowym reaktorze miało na celu umożliwienie przetwarzanie materiałów o różnym ciężarze nasypowym. Przewężenie powoduje blokowanie grawitacyjnego przepływu materiałów o niskim ciężarze nasypowym. W celu osiągnięcia wysokiego stopnia konwersji substancji smo-listych konstrukcję reaktora wydłużono w stosunku do średnicy tak aby zwiększyć czas przepływu gazu przez strefę gorącą. W zaprojektowanym reaktorze średnica wewnętrzna reaktora to $D = 300$ mm natomiast długość komory zgazowania $l = 1200$ mm.

Zadaniem układu podawania czynnika zgazowującego jest dostarczenie odpowiedniej podstechiometrycznej ilości powietrza. Układ podawania czynnika składa się z sprężarki bocznokanałowej, której wydajność sterowana jest za pomocą falownika, natomiast przepływ rzeczywisty kontrolowany za pomocą rotametri.



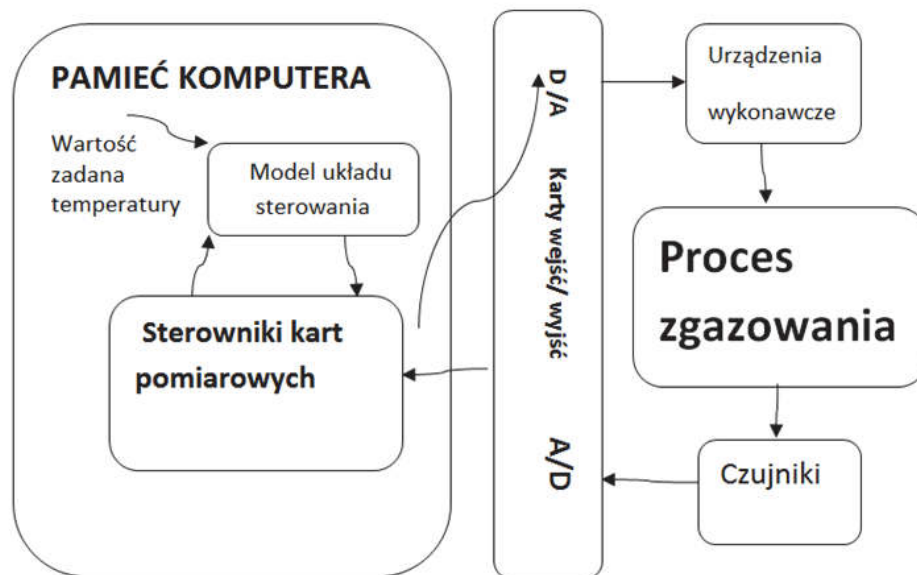
Rys. 5. Prototyp reaktora zgazowania

Fig. 5. The gasification reactor prototype

Reaktor zgazowania został wyposażony w system pomiarowy i oprogramowanie kontrolno-pomiarowe w technologii HIL. Umożliwia to szybką implementację różnych metod sterowania procesem zgazowania. Schemat funkcjonalny systemu przedstawia rysunek 6. System zapewnia pomiar następujących zmiennych procesowych:

- temperatury w czterech punktach komory zgazowania reaktora, odpowiednio w strefach: suszenia, pirolizy, utleniania i redukcji oraz temperatury syngazu na wylocie z reaktora,

- ciśnienia w komorze zgazowania,
- przepływu czynnika zgazowującego,
- masy wsadu w reaktorze,
- masy usuwanego popiołu.



Rys. 6. Schemat funkcjonalny układu sterowania i prototypowania w technologii HIL w zastosowaniu do procesu zgazowania [12]

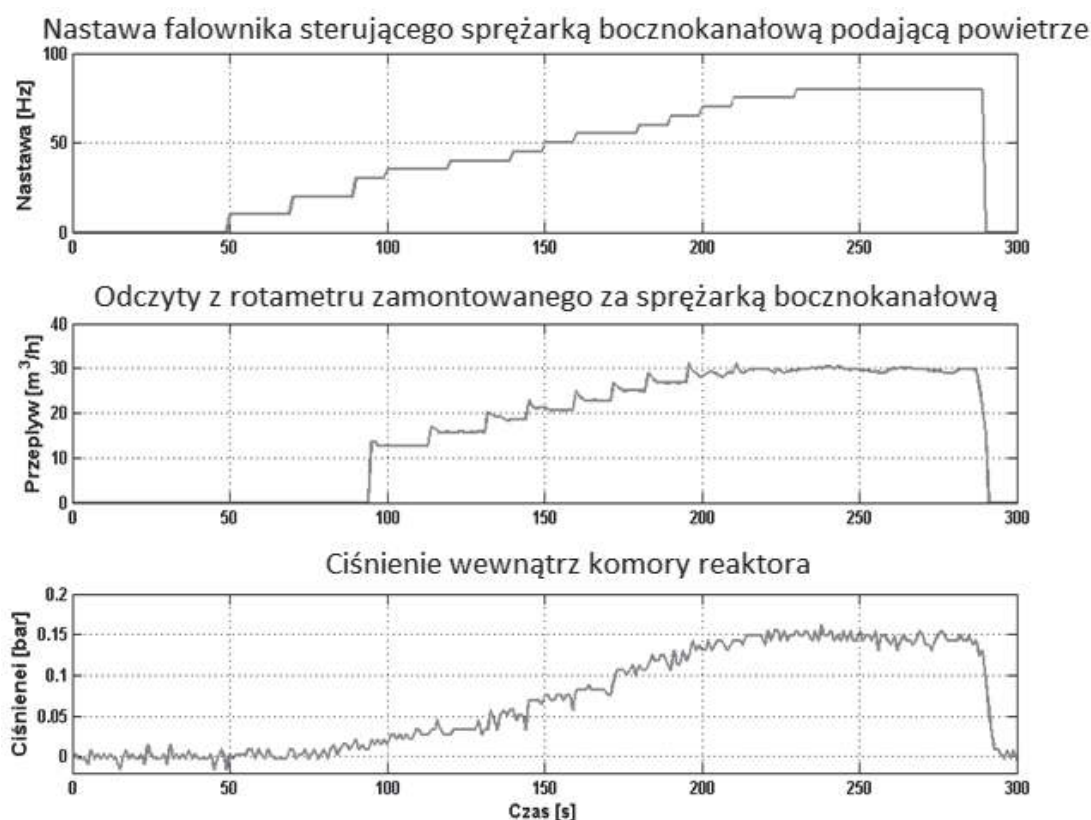
Fig. 6. Functional scheme of controlling, and prototyping system of HIL technology in application for gasification process [12]

Układ podawania czynnika zgazowującego jest układem z sprzężeniem zwrotnym umożliwiającym realizację stałowartościowego algorytmu sterowania przepływem. Masa wsadu w reaktorze mierzona jest za pomocą układu tensometrycznego z dokładnością do 100 g. Masa usuwanego popiołu mierzona jest z wykorzystaniem wagi platformowej z dokładnością do 1 g.

4. Wyniki badań

Zaprojektowany i wykonany reaktor został poddany badaniom ruchowym. Z punktu widzenia właściwości ruchowych reaktor zgazowania można zobrazować jako wielowymiarowy obiekt o kilku zmiennych wejściowych i wyjściowych i pewnym losowym niemierzalnym zakłóceniu zależnym od właściwości dozowanego paliwa.

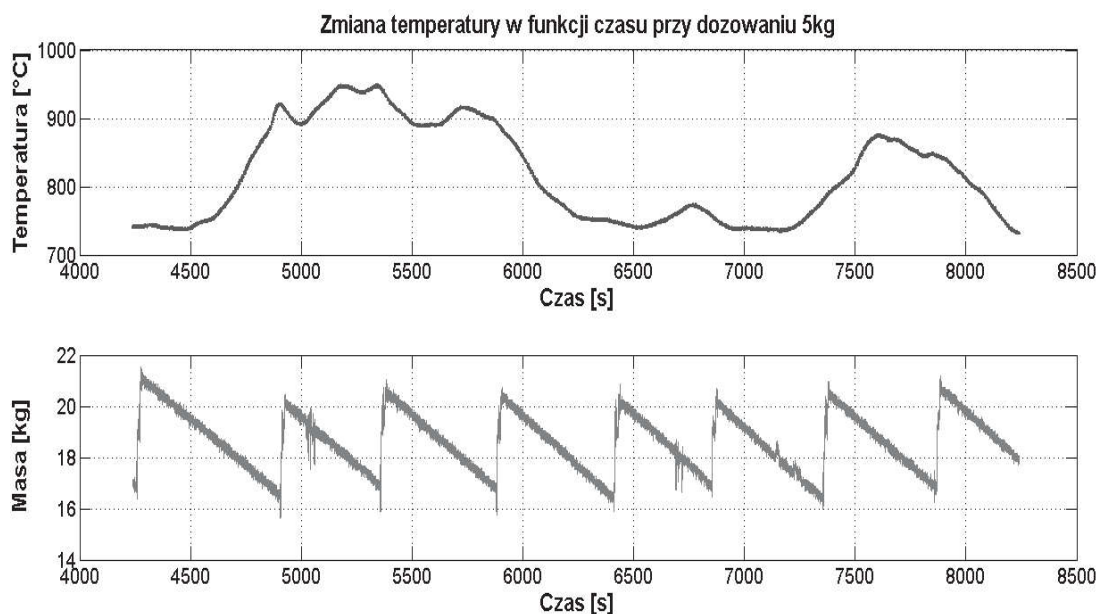
Badania nad zgazowaniem rozpoczęto od sprawdzenia szczelności części przepływowej reaktora. W tym celu uszczelniono wylot gazu generatorowego i zwiększając stopniowo przepływ badano do jakiej wartości nadciśnienia część przepływowa reaktora jest szczelna (rys. 7). Jest to niezwykle ważne badanie ze względu na niebezpieczeństwo wybuchu reaktora lub zatrucia osób pracujących przy reaktorze podczas pracy nieuszczelnej maszyny.



Rys. 7. Wyniki badań szczelności w części przepływowej reaktora zgazowania
Fig. 7. Results of tightness examination of flowing part of gasification reactor

Na rysunku 7 odpowiednio od góry – jako wymuszenie, przedstawiono liniowy wzrost nastawy falownika sterującego silnikiem sprężarki bocznokanałowej, poniżej przepływ zarejestrowany na rotametrze, a u dołu wzrost ciśnienia w reaktorze wywołany tłoczeniem powietrza do komory reaktora. W wyniku przeprowadzonego testu szczelności reaktora uzyskano szczelność konstrukcji dla ciśnienia 150 mbar, co jest w zupełności wystarczającą wartością dla reaktorów pracujących w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

Następnym etapem badań było wyznaczenie właściwości ruchomych reaktora podczas pracy z różną częstotliwością dozowania wsadu. Podczas badań wstępnych zauważono silną zależność częstotliwości dozowanego wsadu na temperaturę w strefie utleniania (rys. 8). Podczas przeprowadzania eksperymentu, generowany syngaz był spalany bezpośrednio na wylocie z reaktora zgazowania.

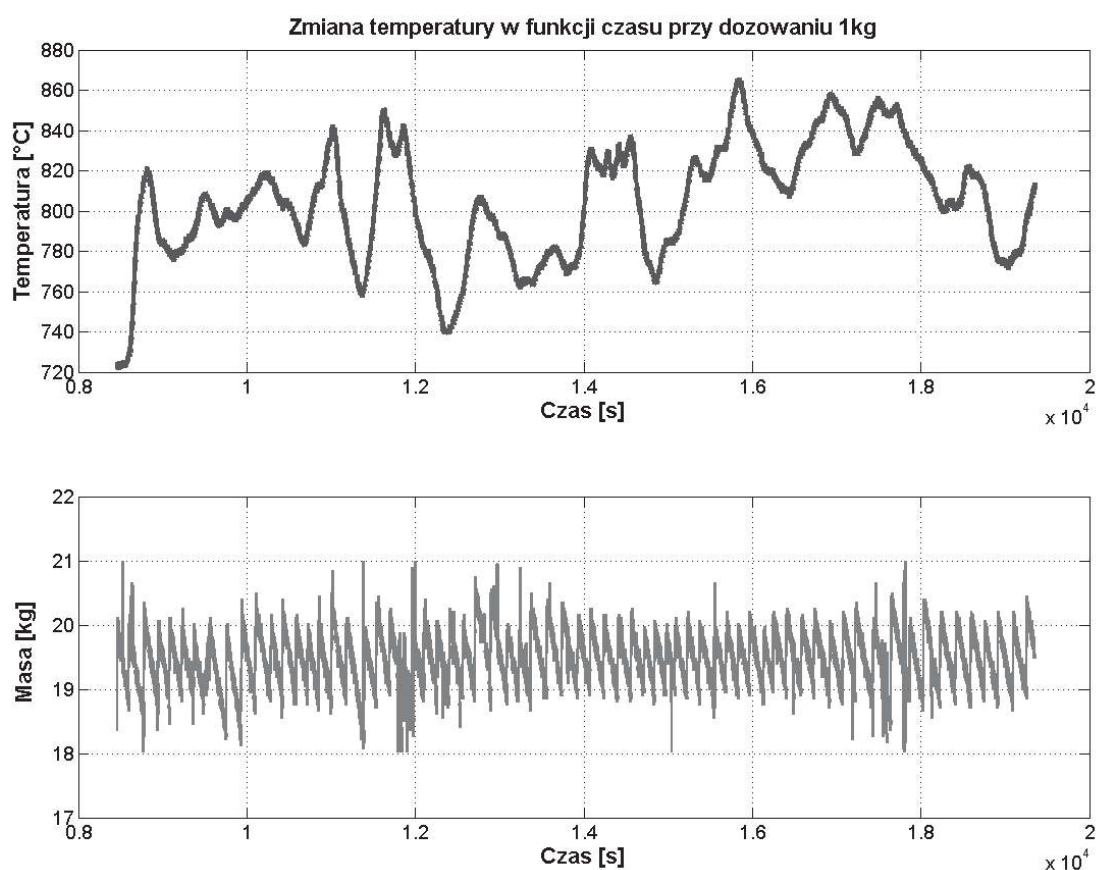


Rys. 8. Dozowanie wsadu z prędkością $\dot{m}_b = 0,01 \left[\frac{kg}{s} \right]$ w porcjach 5 kg

Fig. 8. Feedstock dosing with rate $\dot{m}_b = 0.01 \left[\frac{kg}{s} \right]$ in portions of 5 kg

Na rysunku 8 przedstawiono wyniki badań zgazowania biomasy modelowej przy podawaniu wsadu w porcjach 5kg z prędkością około $\dot{m}_b = 0,01 \text{ kg/s}$ przy zachowaniu całkowitej maksymalnej masy wsadu w reaktorze równej ok. 20 kg, a minimalnej ok. 15 kg. Próba została przeprowadzona w warunkach pracy ustalonej dla ustalonego stanu po zaniku procesów przejściowych związanych z rozruchem reaktora. Punkt pracy został ustalony dla stałego przepływu czynnika zgazowującego wynoszącego $\dot{m}_a = 0,0183 \text{ kg/s}$ i strumienia popiołu $\dot{m}_c = 0,0003 \text{ kg/s}$. Dolna część wykresu przedstawia szybkość konwersji dozowanej porcji biomasy, natomiast górna – temperaturę w strefie utleniania. Dla wyżej wymienionej porcji dozowania biomasy średnia temperatura w strefie utleniania wyniosła 817°C , a przedział zmian około 80°C . Czas trwania ekspery-

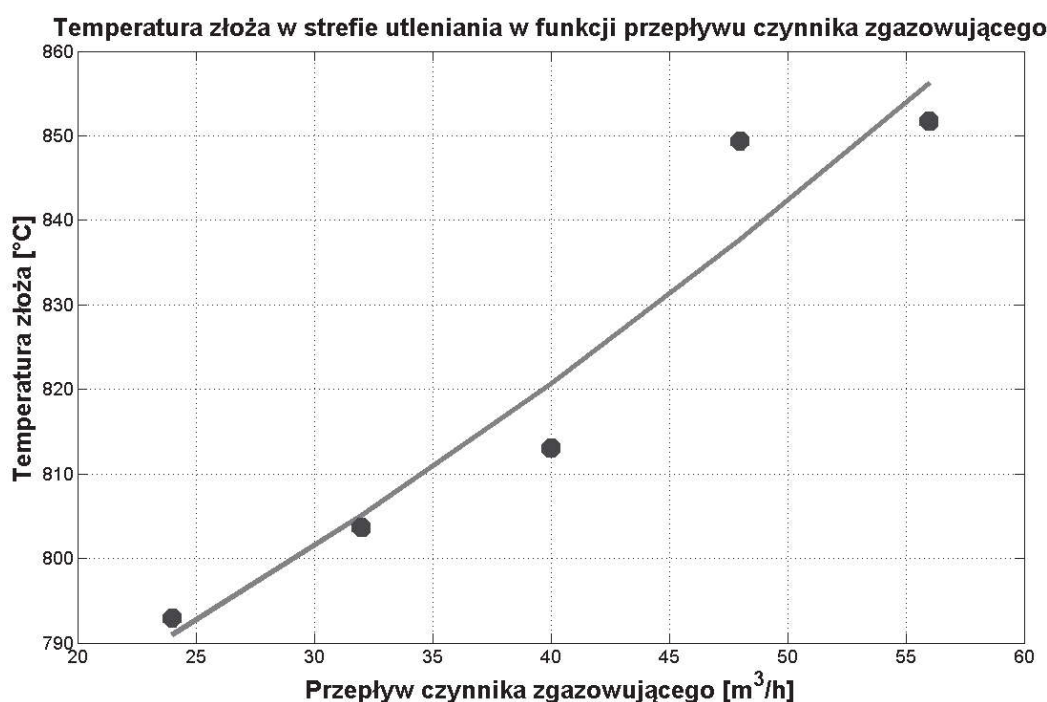
mentu, dla którego utrzymywano stałe warunki pracy reaktora to około 4500 s. W związku z tym, że temperatura w strefie utleniania jest najczęściej wykorzystywana jako zmienna procesowa regulowana, toteż wymaga się jej stabilnej wartości podczas eksploatacji. W celu ustabilizowania zmian temperatury w strefie utleniania zmniejszono wielkość porcji dozowanej z 5 kg do 1 kg przy zachowaniu stałego przepływu czynnika zgazowującego równego $\dot{m}_a = 0,0183 \text{ kg/s}$ i strumienia popiołu $\dot{m}_c = 0,0003 \text{ kg/s}$. Na rysunku 9 przedstawiono wyniki dozowania wsadu w porcjach 1 kg z wydajnością około $\dot{m}_b = 0,01 \text{ kg/s}$ przy zachowaniu całkowitej maksymalnej wartości wsadu w reaktorze ok. 20 kg, a minimalnej ok. 19 kg. Dla dozowania w porcjach 1 kg średnia temperatura w strefie utleniania wyniosła 804°C , a przedział zmian około 28°C . Czasu trwania eksperymentu dla którego utrzymywano stały punkt pracy reaktora to około 11000 s.



Rys. 9. Dozowanie wsadu z prędkością $\dot{m}_b = 0,01 \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$ w porcjach 1 kg

Fig. 9. Feedstock dosing with rate $\dot{m}_b = 0.01 \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$ in portions of 1 kg

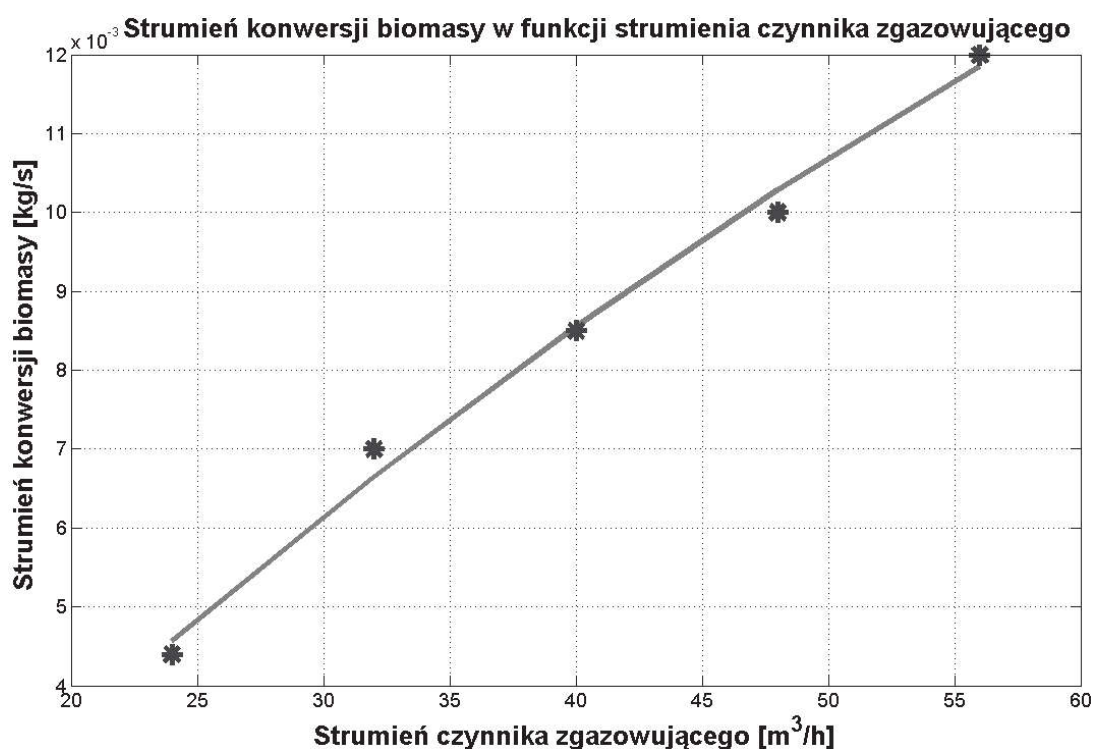
Następnym etapem badań było wyznaczenie charakterystyk statycznych temperatury w strefie utleniania w zależności od prędkości przepływu czynnika zgazowującego przy stałej wydajności usuwania popiołu $\dot{m}_c = const$. Na rysunku 10 przedstawiono zależność przepływu czynnika w funkcji temperatury złoża w strefie utleniania.



Rys. 10. Charakterystyka temperatury złoża w strefie utleniania w funkcji przepływu czynnika zgazowującego $t=f(\dot{m}_a)$ przy $\dot{m}_c = const$

Fig. 10. Bed temperature characteristics in oxidation zone in function of gasifier agent flow rate $t=f(\dot{m}_a)$ with $\dot{m}_c = const$

Przedstawiona na rysunku 10 charakterystyka statyczna dla ustalonych punktów pracy została zdjęta dla minimalnej i maksymalnej wydajności podawania czynnika zgazowującego. Minimalny przepływ wynika ze sprężu koniecznego do pokonania oporów przepływu przez złożo porowate tworzone przez wsad w reaktorze oraz oporów przepływu rotametru. Maksymalny przepływ natomiast jest ograniczony wydajnością sprężarki bocznokanałowej.

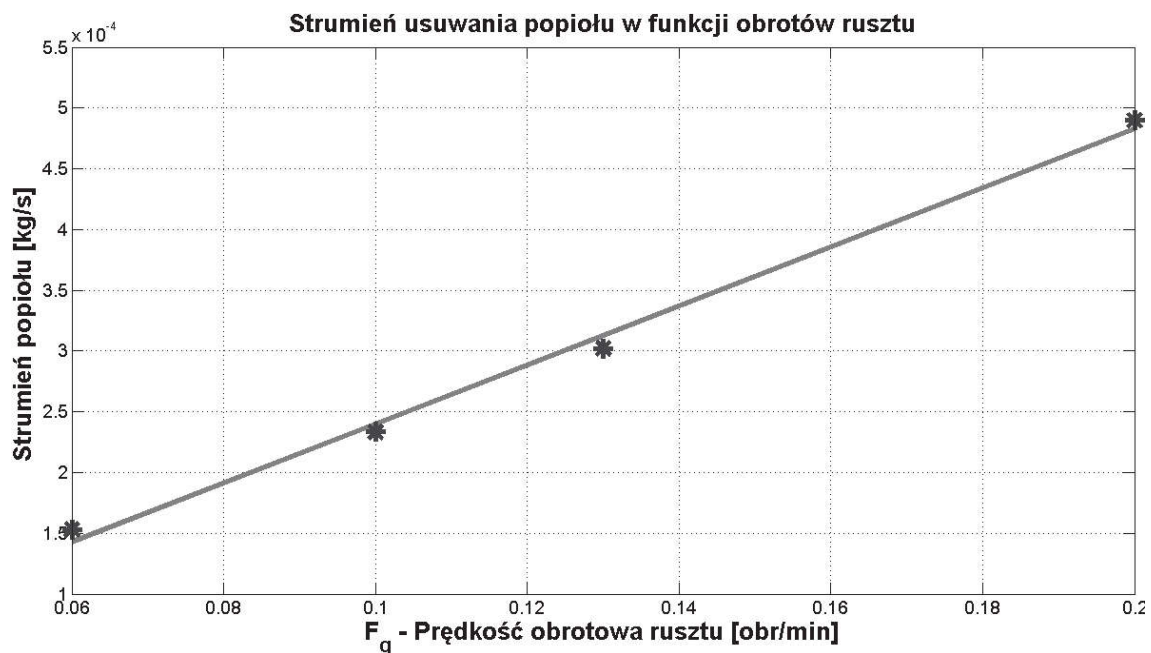


Rys. 11. Charakterystyka strumienia konwertowanej biomasy w funkcji strumienia czynnika zgazowującego $\dot{m}_b=f(\dot{m}_a)$ przy $\dot{m}_c = const$

Fig. 11. Converted biomass stream characteristics in function of gasifying agent flow rate $\dot{m}_b=f(\dot{m}_a)$ with $\dot{m}_c = const$

Przeprowadzono również badania konwersji biomasy do paliwa gazowego w zależności od strumienia czynnika zgazowującego. Rysunek 11 przedstawia charakterystykę statyczną wyznaczonej zależności dla prototypowego reaktora przy $\dot{m}_c = const$.

Kolejnym istotnym elementem badań było wyznaczenie charakterystyki usuwania popiołu w funkcji prędkości obrotowej rusztu. System sterowania rusztem polega na zadawaniu prędkości obrotowej poprzez falownik sterujący motoreduktorem napędzającym ruszt. Na rysunku 12 przedstawiono zależność strumienia usuwania popiołu w funkcji prędkości obrotowej rusztu.



Rys. 12. Charakterystyka prędkości obrotowej rusztu w funkcji prędkości usuwania popiołu $\dot{m}_c = f(F_g)$

Fig. 12. Rotation rate of grate characteristics in function of ash removal $\dot{m}_c = f(F_g)$

5. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania na prototypowym reaktorze zgazowania pozwoliły na opracowanie wstępnych charakterystyk ruchowych wielowymiarowego obiektu badawczego. Opis budowy reaktora został sprostowany jedynie do tych jego elementów, które miały bezpośrednio wpływ na kształt charakterystyk przedstawionych w artykule. Wyznaczone charakterystyki są wynikiem przyjętej na etapie projektowania strategii badania obiektu, w której założono eksperymentalny charakter badań. Opracowanie charakterystyk statycznych wymagało stabilnych przebiegów temperatur w strefie utleniania, co było trudne do uzyskania. W związku z tym system podawania czynnika zgazowującego był wielokrotnie modyfikowany, aby fluktuacje temperatury w tej strefie były jak najmniejsze. Wyznaczone w wyniku badań charakterystyki statyczne prędkości konwersji biomasy $\dot{m}_b = f(\dot{m}_a)$ przy $\dot{m}_c = \text{const}$ oraz przepływu w funkcji temperatury w strefie utleniania $T = f(\dot{m}_a)$ przy $\dot{m}_c = \text{const}$ mają charakter liniowy dla badanego zakresu zmian przepływu. Informacja ta w znacznym stopniu ułatwi projektowanie układu sterowania bo-

wiem możliwe będzie zastosowanie układów regulacji liniowej. Reaktor zgazowania wymaga dalszych badań, rozszerzonych o wpływ prędkości strumienia usuwania popiołu ze strefy redukcji na temperaturę w strefie utleniania czy też strumień konwersji biomasy. Dalsze badania będą prowadzone przede wszystkim na materiałach trudnourazodliwych wraz z analizą składu syngazu i analizą składu popiołów. Prototypowy reaktor zgazowania został już przygotowany do analizy syngazu – został wyposażony w system poboru próby. System ten zostanie opisany wraz z wynikami analizy syngazu w kolejnej publikacji. Prowadzone będą również badania dynamiki w celu określenia dominujących stałych czasowych procesu.

Literatura

1. **Alfatini C., Wander P., Baretto R.:** *Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model.* Energy Conversion and Management. 44, 2763–2777 (2003).
2. **Białowiec A., Wiśniewski D., Piechocki J.:** *Thermal gasification of waste biomass from agriculture production for energy purposes.* Sustainable Energy Solutions and Agriculture, CRC Press, March 2014.
3. **Chmielniak T.:** *Układy Energetyczne zintegrowane ze zgazowaniem biomasy.* Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008.
4. **Czemplik A.:** *Modele dynamiki układów fizycznych dla inżynierów.* WNT, Warszawa 2008.
5. **Di Blasi C.:** *Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifier.* Chemical Engineering Science. 55, 2931–2944 (2000).
6. **Gandhi A., Kannadasan T., Suresh R.:** *Biomass Downdraft Gasifier Controller Using Intelligent Techniques.* Gasification for Practical Applications 2012.
7. **Nobakhti A., Wang H.:** *A self-adaptive Differential Evolution with application on the ALSTOM gasifier.* American Control Conference 2006.
8. **Sheth P., Amita U., Babu B.:** *Combined Transport and Kinetic Modeling of Downdraft Biomass Gasifier.* Proceedings of 2010 Annual Meeting of AIChE, Salt Lake City 2010.
9. **Thijs P.:** *Modeling for control of a biomass gasifier.* Technische Universiteit Eindhoven 2005.
10. **Wang X., Wu K., Lu J., Xiang W.:** *Nonlinear Identification of Alstom Gasifier Based on Wiener Model.* Sustainable Power Generation and Supply 2009.

11. **Wilson J.A., Chew M., Jones W.E.:** *State estimation-based control of coal gasifier*. IEE 2006.
12. **Wiśniewski D., Białowiec A., Piechocki J.:** *Zagospodarowanie energetyczne trudnoutylizowalnych odpadów pochodzenia rolniczego i zwierzęcego*. in press.

Operational Studies of Prototype Biomass Gasification Reactor

Abstract

Gasification reactors are devices for thermochemical biomass treatment. In such reactors, complex of mass, and heat exchange, interphase, and chemical processes occur. Designing a mathematical models of processes occurring in such devices requires expensive research, and leads not always to satisfying results. Moreover, some authors executed complex computational simulations of gasifying process aiming to approximate calculation of: composition of generated syngas, temperatures level in the reactor, and even simulations of two-phase flow of gas enriched in pollutants. In given article the initial research of prototype downward gasification reactor feed by model feedstock – wood pellets, has been presented. The construction of the reactor has been described. Particular parts of the reactor has been shown, and the concept of reactor controlling has been given. The gasification reactor tightness has been examined by testing the generated pressure in gasification chamber. Executed research aimed on testing the correctness of particular elements of the reactor work, and determination of motion characteristic for wide range of technological parameters. Static characteristics of bed temperature in the oxidation zone, and the converted biomass stream in function of gasifying agent have been determined. Additionally, the characteristics of removed carbonizate stream in function of grate rotation rate has been determined. In the further experiments the dynamic characteristics of gasification process in the prototype reactor will be tested. The composition of syngas generated from hardly treatable waste materials will be measured. Determined characteristics will be used for further experiments on designing of process control algorithms.

Słowa kluczowe:

Zgazowanie termiczne, syngaz, biomasa, charakterystyki pracy, dolnociągowy reaktor

Keywords:

Thermal gasification, syngas, biomass, operation characteristics, downward reactor



Ocena plonowania wierzby nawożonej osadami ściekowymi

Wiktoria Sobczyk^{}, Katarzyna Sternik^{*},
Eugeniusz J. Sobczyk^{**}, Henryk Noga^{***}*

^{}AGH Akademia Górniczo-Hutnicza*

*^{**}Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*

*^{***}Uniwersytet Pedagogiczny, Kraków*

1. Wstęp

Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 roku [23] definiuje biomasę jako stałe bądź ciekłe substancje pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej, leśnej oraz z przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji, a w szczególności surowce rolnicze.

Badania nad plonowaniem roślin energetycznych prowadzono w kilku ważnych polskich ośrodkach uniwersyteckich: we Wrocławiu [7, 22], w Lublinie [10], w Koszalinie [5, 21], w Częstochowie [13], w Szczecinie [8]. Badania dotyczyły wykorzystania biomasy do pozyskiwania energii na gruntach rolniczych, efektywności energetycznej, wykorzystania osadów ściekowych do nawożenia plantacji i do oczyszczania gleb zanieczyszczonych.

Rośliny energetyczne to takie, które posiadają zdolność gromadzenia oleju lub węglowodanów jako produktu wyjściowego do wytwarzania nośników energii. W okresie wegetatywnym wykazują intensywny przyrost masy, który jest wynikiem efektywnego wykorzystania energii słonecznej. Rośliny mogą być jednoroczne, np. zboża, słonecznik, sorgo, lub wieloletnie: trzcinowate i szybko rosnące rośliny drzewiaste [20]. Posiadają dużą masę właściwą, odporność na szkodniki i choroby, niskie wymagania glebowe i klimatyczne.

Wierzba krzewiasta (*Salix viminalis*) cieszy się dużym zainteresowaniem na krajowych plantacjach energetycznych. Jest rośliną wieloletnią, szybko rosnącą. Drewno pozyskane z plantacji wierzby energetycznej ma relatywnie wysokie ciepło spalania (19.3 MJ/kg), niską zawartość popiołu (1,3%) oraz śladowe ilości siarki (0,028% suchej masy) [22]. W porównaniu z drzewami leśnymi rośnie nawet do 14 razy szybciej, a z jednego hektara plantacji wierzby można uzyskać w ciągu roku 30–40 Mg masy drzewnej, czyli 15–20 Mg w stanie suchym, co odpowiada 10–13 Mg węgla [18]. Wierzba *Salix* może być użytkowana przez okres 25–30 lat.

Dokumentem regulującym możliwość rolniczego wykorzystania komunalnych osadów ściekowych jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [16]. Komunalne osady ściekowe mogą być przekazywane rolnikowi jedynie przez wytwórcę tych osadów. Stosowane są w rolnictwie do upraw rolnych, obrotu handlowego, rekultywacji: terenów rolnych, poeksploatacyjnych kopalni siarki, składowisk odpadów komunalnych [9], jak również do upraw roślin nie przeznaczonych do spożycia przez ludzi i zwierzęta.

Wykorzystanie osadów ściekowych podlega wielu ograniczeniom. Muszą być poddane procesowi stabilizacji, a stosowane w rolnictwie nie mogą zawierać bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz żywych jaj pasożytów jelitowych: *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* Zawartość metali ciężkich nie może przekraczać wartości określonych we wspomnianym Rozporządzeniu [16], przy czym koncentracja tych metali w suchej masie osadu ściekowego wykorzystywanego w rolnictwie oraz rekultywacji gruntów na cele rolne musi być znacząco mniejsza niż w przypadku wykorzystywania osadów do rekultywacji terenów na cele nierolne [13].

2. Część badawcza

2.1. Teren i cel badań

Badania polowe przeprowadzono w Leśnictwie Brodła (woj. małopolskie) na doświadczalnej plantacji wierzby energetycznej. Plantację tworzą nasadzenia ośmiu klonów wierzby *Salix viminalis*, oznaczonych numerami: 1007, 1015, 1033, 1051, 1052, 1054, 1056, 1059. Każdy z klonów sadzony był w rzędach o szerokości ok. 4 m i długości ok.

10 m. Odległość między rzędami wynosiła 0,75 m, natomiast między kolumnami 0,33 m.

Region położony jest w umiarkowanym piętrze klimatycznym: średnia temperatura roczna wynosi 8°C , okres wegetacyjny trwa ok. 220 dni, okres bez przymrozków ok. 150 dni. Suma opadów na tym terenie w roku badawczym VI 2013 – VI 2014 wynosiła około $770 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$, więc znacząco przewyższała średnią krajową z lat 2001–2010: $719 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$ [3]. Warunki wilgotnościowe w analizowanym roku były dobre dla rozwoju biomasy.

Plantacja wierzby energetycznej usytuowana jest na nieużytku rolnym, gdzie występują gleby piaszczyste (podfrakcja: piasek drobny *ptr*, podgrupa granulometryczna: piasek gliniasty *pg*), klasy bonitacyjnej rolnej VI [14, 15]. Nie obserwowano nadmiernego zachwaszczenia, gdyż plantacja była pod stałą kontrolą pracowników Leśnictwa Brodła. Pielęgnacja gleby polegała na odchwaszczaniu powierzchni między sadzonkami, by miały one dostęp do światła i składników pokarmowych.

Doświadczenia polowe trwały od czerwca 2013 roku do czerwca 2014 roku. Wstępnym celem badań była ocena plonowania pięciu klonów wierzby wiciowej *Salix viminalis* i wybranie klonów najlepiej plonujących (o największym rocznym przyroście masy). Zasadniczy cel doświadczenia to ocena skuteczności plonowania po zastosowaniu nawożenia wybranych klonów osadami ściekowymi.

Do analizy ekologicznej wykorzystano parametry węgla kamiennego, pochodzącego z Zakładu Górniczego „Piekary”.

2.2. Przebieg badań

Wcześniejsze badania jednego z autorów [11, 18, 19] wykazały duże przyrosty grubości pędów klonów oznaczonych numerami: 1051, 1052, 1054, 1056, 1059. Największe przyrosty odnotowano w przypadku szczepów: 1056, 1059.

W czerwcu 2013 r. zmierzono wysokość oraz grubość (na wysokości 1 m) 20 pędów każdego z pięciu klonów. Do badań eksperymentalnych wybrano sadzonki dwóch klonów: 1056, 1059, o największej grubości pędów. Podlano je osadami ściekowymi w celu obserwacji przyrostu biomasy. Osady ściekowe pobrano z Oczyszczalni Ścieków Komunalnych w Krzeszowicach. Parametry wykorzystanych w eksperymencie osadów ściekowych (tab. 1) wskazywały na możliwość zastoso-

wania ich w rolnictwie. Wprowadzenie osadów do gruntu przeprowadzono metodą iniekcji, bezpośrednio wstrzykując je w głąb gleby za pomocą strzykawki o dużej pojemności (0,5 dm³). Pod każdą sadzonkę wstrzyknięto 0,5 dm³ osadów. Założono, że dawka około 13 Mg ha⁻¹ powinna spowodować dobre plonowanie wierzby.

Badania kontynuowano po roku, kiedy to ponownie zmierzono grubości pędów wierzby na wysokości 1 metra. Wyniki badań poddano analizie statystycznej.

Tabela 1. Parametry osadu przefermentowanego odwodnionego oraz porównanie z maksymalnymi wartościami dopuszczającymi osad do wykorzystania rolniczego (opracowanie własne na podstawie [2])

Table 1. Parameters of digested and dewatered sludge with the comparison of the maximum allowed sludge values for agricultural use (own study based on data from [2])

Wybrany parametr	Jednostka	Wartość w dniu 25.03.2013	Maks. wartość dopuszczająca do wykorzystania rolniczego
Odczyn pH		7,06	-
Sucha masa	%	19,01	-
Substancja organiczna	% s.m.	53,5	-
Fosfor ogólny	% s.m.	2,73	-
Wapń (Ca)	% s.m.	4,7	-
Magnez (Mg)	% s.m.	0,65	-
Zawartość azotu amonowego	% s.m.	0,96	-
Zawartość azotu ogólnego	% s.m.	4,71	-
Kadm (Cd)	mg/kg s.m.	3,36	20
Miedź (Cu)	mg/kg s.m.	136,4	1000
Nikiel (Ni)	mg/kg s.m.	15	300
Ołów (Pb)	mg/kg s.m.	51,4	750
Cynk (Zn)	mg/kg s.m.	1103,7	2500
Rtęć (Hg)	mg/kg s.m.	0,79	16
Chrom (Cr)	mg/kg s.m.	24,5	500
Bakterie chorobotwórcze z rodzaju <i>Salmonella</i>	j.t./kg osadu	brak	brak
Liczba żywych jaj pasożytów jelitowych <i>Ascaris</i> , <i>Toxocara</i> , <i>Trichuris</i>	liczba/kg s.m.	0	0

3. Dyskusja wyników badań

Klony nienawożone. Największą wysokość pędów (tab. 2) zaobserwowano w przypadku klonów 1056 oraz 1059. Średnia wysokość pędu klonu 1056 wynosiła 286,5 cm, natomiast klonu 1059: 253 cm. Sazdzonki tych klonów były znacznie wyższe (od 17% do 44%) od pozostałych sadzonek klonów 1051, 1052 oraz 1054 [por. 19]. Największą średnią grubość miały pędy klonów 1056: 11,3 mm i 1059: 10,1 mm.

Tabela 2. Średnia grubość i wysokość pędów badanych klonów (2013 r.)
Table 2. The average thickness and height of shoots of the studied clones (2013)

Klony	Średnia grubość pędu [mm]	Średnia wysokość pędu [cm]
1051	8,1	208,5
1052	5,8	191
1054	7,4	238,5
1056	11,3	286,5
1059	10,1	253

Klony nawożone. Największy średni przyrost grubości pędów odnotowano w przypadku klonów 1056 i 1059, nawożonych komunalnymi osadami ściekowymi (tab. 3). Średnice pędów przyrosły o 1,2 mm oraz 1,1 mm, czyli odpowiednio o 10,6% i 10,0%, podczas gdy klony nienawożone miały przyrost średnicy ok. 7%. Obliczono masę 20 pędów każdego z badanych klonów. Stwierdzono, że masa pędów klonu 1056 jest największa: 5,90 kg.

Tabela 3. Wyniki obliczeń średniej grubości pędów klonów 1056 i 1059 w 2014 r. oraz przyrostu grubości roślin i masy w ciągu roku
Table 3. Results of calculations of the average thickness of clones shoots 1056 and 1059 in 2014 and increase of the thickness of the plants and weight during the year

Klony	Numer klonu	Średnia grubość [mm]	Średni przyrost grubości [mm]	Średni przyrost grubości [%]	Masa 20 pędów [kg]
bez nawożenia	1056	12,1	0,8	7,1	5,57
	1059	10,8	0,7	6,9	4,45
nawożone osadami ściekowymi	1056	12,5	1,2	10,6	5,90
	1059	11,2	1,1	10,0	4,68

W dalszych badaniach nad plonowaniem wierzby autorzy zwrócą uwagę na znaczenie czynnika genetycznego, który powoduje zróżnicowaną reakcję klonów na dawkę stosowanych osadów ściekowych [por. 6].

Analiza statystyczna

Celem analizy jest sprawdzenie, czy zastosowanie nawożenia osadami ściekowymi zwiększy przyrost biomasy sadzonek wybranych klonów, a więc czy uzyska się statystycznie lepsze wyniki. Przedmiotem badań była zbiorowość statystyczna, którą stanowiły klony o największej średniej grubości pędów: 20 sadzonek szczepu 1056 i 20 sadzonek szczepu 1059. Cechy populacji na podstawie zachowania się tych cech w próbie oceniono za pomocą parametrycznego testu statystycznego. Ocenę normalności rozkładu empirycznego przeprowadzono przy pomocy testu Kołmogorowa-Smirnowa, natomiast jednorodność wariancji zbadano testem F Forsytha. W badaniu postawiono hipotezę zerową, mówiącą o braku różnicy w przyroście biomasy klonów 1056 i 1059 nie poddanych nawożeniu osadami (grupa kontrolna) i poddanych temu zabiegowi (grupa eksperymentalna): $\bar{X}_1 = \bar{X}_2$. Przeciwstawiono jej hipotezę konstruktywną, że średni poziom przyrostu biomasy w obu badanych grupach nie jest jednakowy. Wybrano test jednostronny, stwierdzający większy przyrost masy w grupie eksperymentalnej. Obliczono średnie arytmetyczne przyrostu grubości pędów, wariancje i odchylenia standardowe. Istotność pomiarów badano testami parametrycznymi dla zmiennych niepowiązanych: T i C Studenta na poziomie istotności $\alpha=0,05$. Istotność otrzymanych wyników badań opracowano na podstawie pakietu komputerowego STATISTICA [17].

Klon 1056. Stwierdzono normalność rozkładu zmiennych oraz jednorodność wariancji. Obliczona wartość testu T wynosi 20, natomiast tabelaryzowana wartość testu dla 38 stopni swobody i poziomu istotności $\alpha=0,05$: 1,684, więc $T_{obl.} > T_{tab.}$. Prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju (przy założeniu równości wariancji) p wynosi 0,000, czyli jest mniejsze niż α . Stwierdzono, że należy odrzucić hipotezę zerową o braku różnicy między zmiennymi. Porównanie wyników w grupie kontrolnej i eksperymentalnej dało istotne statystycznie różnice. Z badań wynika, że średni przyrost biomasy nawożonego klonu 1056 jest istotnie statystycznie wyższy od średniego przyrostu biomasy w grupie kontrolnej.

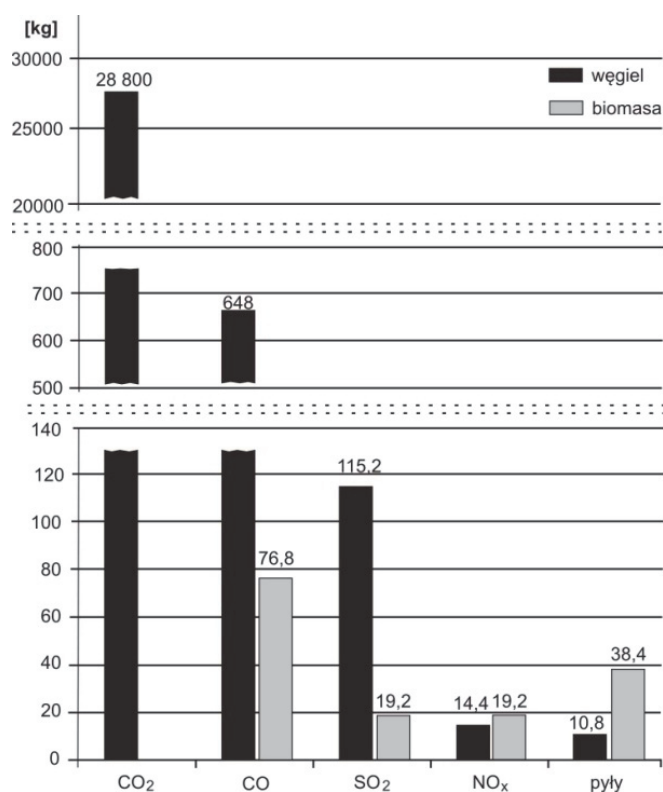
Klon 1059. Stwierdzono normalność rozkładu zmiennych oraz niejednorodność wariancji. Wybrano statystykę testową C Cochran-Coxa. Obliczona wartość testu C wynosi 12, natomiast stabelaryzowana wartość testu dla 38 stopni swobody: 1,684, tak więc $C_{obl.} > C_{tab.}$. Prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju wynosi $p=0,000$ ($p < \alpha$). Stwierdzono, że należy odrzucić hipotezę o braku różnicy między zmiennymi. Przyrost biomasy nawożonego klonu 1059 jest istotnie statystycznie wyższy od średniego przyrostu biomasy klonu nienawożonego.

4. Efekt ekologiczny i ekonomiczny

Na hipotetycznej jednohektarowej plantacji zaplanowano uprawę 26 tysięcy sadzonek klonu 1056 wierzby energetycznej (należy podkreślić, że niektórzy badacze stosują rzadkie sadzenie zrzesów: 10000 sadzonek·ha⁻¹, gdyż z czasem znacząco się rozkrzewiają [por. 22]). Pozwala to na uzyskanie w ciągu roku około 19,2 Mg suchej masy drzewnej o wartości opałowej 19,5 GJ/Mg, co pozwoli na wyprodukowanie 374 400 MJ energii. Po uwzględnieniu 70-procentowej sprawności spalania ilość otrzymanej energii wynosi 262080 MJ. Równoważna energetycznie masa węgla wynosi 14,4 Mg.

Przez efekt ekologiczny rozumie się zmniejszenie ilości zanieczyszczeń wyemitowanych do atmosfery dzięki zastąpieniu paliwa konwencjonalnego, w tym przypadku węgla kamiennego z Zakładu Górniczego „Piekary”, paliwem alternatywnym – zrębkami wierzby energetycznej. Wartość opałowa paliwa kopalnego wynosi 26 MJ/kg, zawartość popiołu 4%, a zawartość siarki 0,5%. Założono, iż sprawność odpylania wynosi 90%.

Podczas spalania 14,4 Mg węgla powstaje 28800 kg CO₂, 648 kg CO, 115,2 kg SO₂, 14,4 kg NO_x oraz 10,8 kg pyłów, natomiast podczas spalania wierzby energetycznej do atmosfery emitowane jest 76,8 kg CO, 19,2 kg SO₂, 19,2 kg NO_x, 38,4 kg pyłów (rys. 1). Jak widać, zastąpienie węgla kamiennego równoważną energetycznie ilością zrębków wierzby energetycznej przyczynia się do uniknięcia emisji bardzo dużej ilości zanieczyszczeń do atmosfery: 96 kg dwutlenku siarki, 571,2 kg tlenku węgla oraz 28 800 kg dwutlenku węgla, co oznacza, iż zapobiega się emisji 100% dwutlenku węgla, 88,15% tlenku węgla oraz 83,33% dwutlenku siarki. Podczas spalania drewna powstaje znacznie większa ilość pyłów niż podczas spalania węgla – różnica wynosi 27,6 kg. Pył ten może zostać użyty jako pełnowartościowy nawóz.



Rys. 1. Ilość zanieczyszczeń wyemitowanych do atmosfery w wyniku spalania 14,4 Mg węgla kamiennego i równoważnej energetycznie biomasy (opr. wł.)
Fig. 1. The amount of pollutants emitted into the atmosphere by burning 14.4 Mg of coal and energetically equivalent amount of biomass (own study)

Autorzy publikacji nie prowadzili rozszerzonych badań, jednak należy odnotować, że wieloletnia obserwacja plantacji daje więcej cennych informacji i pozwala na kompleksową ocenę plonowania wierzby nawożonej osadami ściekowymi [por. 1, 6]. Intensywna wymiana jonowa pomiędzy korzeniami a cząsteczkami skażonej gleby czyni ten gatunek przydatnym do fitoremediacji. W ciągu 15 lat plantacja może oczyścić glebę z metali ciężkich, takich jak: arsen, ołów, chrom, rtęć. Zanieczyszczenia gromadzą się w korzeniach roślin, nie przenikają więc do produktów spalania. Wierzba *Salix viminalis* odznacza się zdolnością pobierania związków azotu i fosforu.

Analiza ekonomiczna to bilans kosztów i zysków planowanej inwestycji. Nakłady finansowe na założenie jednohektarowej plantacji wierzby energetycznej wynoszą 7193 zł. Na koszty składają się: analiza jakości gleby, koszty użycia maszyn i narzędzi, koszty herbicydów i nawozów oraz wynagrodzenie za pracę [12]. Niemal 40% kosztów związa-

nych z zakładaniem plantacji to koszt zakupu sadzonek. W analizie przyjęto, iż plantacja zostanie obsadzona bardzo dobrymi jakościowo sadzonkami: 0,11 zł za sztukę [4]. Przy nasadzeniu 26 tysięcy sadzonek daje to nakład 2860 zł. Koszty założenia, pielęgnacji oraz likwidacji plantacji w ciągu 25 lat wynoszą 51656,3 zł. Należy pamiętać, iż nakłady te, mimo że znaczące, rozłożone są na cały okres prowadzenia plantacji i wynoszą jedynie 114,4 zł na rok. Przychody w ciągu 25 lat, uwzględniające sprzedaż zrębek wierzbowych oraz dopłaty w formie jednolitej Płatności Obszarowej, wynoszą 72750,8 zł. Analiza finansowa uprawy wierzby energetycznej wykazała, iż jednohektarowa plantacja, na której zbiór prowadzony jest co 3 lata, przynosi hipotetyczny roczny zysk w wysokości 843,78 zł. Wskaźnik opłacalności, który wyraża stopień pokrycia kosztów wartością produkcji, wynosi w przybliżeniu 140,84%, co jest zadowalającym wynikiem.

Plantacja wierzby energetycznej może służyć jako plantacja wzorcowa prezentująca nowe rozwiązania i ukazująca rolnictwo jako sektor wytwarzający energię z alternatywnych źródeł [24]. Umożliwia to osiągnięcie częściowej niezależności energetycznej. Uprawa wierzby energetycznej spełnia istotne funkcje społeczne: popularyzuje produkcję energii z alternatywnego źródła, podnosi świadomość ekologiczną oraz uaktywnia społeczność lokalne do tworzenia nowych wartości na rynku pracy oraz usług. Funkcją edukacyjną plantacji jest jej udostępnianie do zwiedzania osobom zainteresowanym: rolnikom, przedsiębiorcom, studentom i uczniom.

5. Wnioski

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Spośród badanych pięciu klonów wierzby energetycznej *Salix viminalis* (1051, 1052, 1054, 1056, 1059) najlepsze parametry morfologiczne wykazał szczep 1056. Osiągnął on największy przyrost grubości pędu (7,1%) oraz największą średnią wysokość (286,5 cm), w niektórych przypadkach o 44% większą niż inne klony.
- Zastosowanie osadów ściekowych do nawożenia wpłynęło znacząco na zwiększenie przyrostu grubości pędów klonów 1056 i 1059. W porównaniu z pędami nienawożonymi przyrost był większy o 30%. Istotność różnicy przyrostu potwierdziła analiza statystyczna.

- Jednohektarowa plantacja wierzby energetycznej (klon 1056) pozwala na uzyskanie rocznego przychodu w wysokości 843,78 zł. Efekt ekonomiczny jest wymierny.
- Dzięki założeniu jednohektarowej plantacji wierzby *Salix* i wykorzystaniu jej do celów energetycznych można zapobiec emisji znaczących ilości zanieczyszczeń, powstałych w wyniku spalania równoważnej energetycznie masy węgla kamiennego: 96 kg dwutlenku siarki, 571,2 kg tlenku węgla oraz 28 800 kg dwutlenku węgla. Efekt ekologiczny jest wymierny.

*Zrealizowano w ramach pracy statutowej w KIŚPS AGH
(umowa nr 11.11.100.482)*

Literatura

1. **Baran, S., Wójcikowska-Kapusta, A., Żukowska, G., Bik, M.:** *Właściwości sorpcyjne utworu bezglebowego rekultywowanego osadem ściekowym i węglą mineralną.* Zesz. Probl. Postęp. Nauk Rol. 533, 39–47 (2008).
2. Centralna Oczyszczalnia Ścieków Krzeszowice. *Parametry osadu prefermentowanego odwodnionego.* <http://www.kompas.inwestycji.pl/centralna-oczyszczalniasciekowwkrzeszowicach> (wejście 23 VI 2013).
3. http://www.naukowiec.org/tablice/geografia/opadyatmosferyczne-w-polsce-2011-rok-_802.html (wejście 12 III 2015).
4. <http://www.wierzbaenergetyczna.info> (wejście 1 VII 2014).
5. **Ignatowicz, M., Styszko, L.:** *Wpływ nawożenia azotem na wybrane cechy wierzby krzewiastej w czteroletnim cyklu uprawy.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection).14, 370–379 (2012).
6. **Jama, A., Nowak, W.:** *Wpływ komunalnych osadów ściekowych na plony i cechy biometryczne wybranych klonów wierzby krzewiastej (*Salix viminalis* L.).* Nauka Przyr. Technol. 6(3), 57, 1–11 (2012).
7. **Kabała, C., Karczewska, A., Kozak, M.:** *Przydatność roślin energetycznych do rekultywacji i zagospodarowania gleb zdegradowanych.* Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Rolnictwo. XCVI(576), 97–117 (2010).
8. **Kiteczak, T., Czyż, H., Kiepas-Kokot, A.:** *Wpływ sposobu i terminu stosowania osadów komunalnych na skład chemiczny gleby i runi trawników.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 12, 207–218 (2010).

9. **Klimont, K., Bulińska-Radomska, Z., Osińska, A., Bajor, P.:** *Kształtowanie się składu gatunkowego roślin wprowadzanych i spontanicznie zasiedlających użytkiwnie składowisko odpadów komunalnych*. Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin. 270, 109–123 (2013).
10. **Kościk, B., Kowalczyk-Juśko, A., Kościk, K.:** *Wstępna analiza potencjału biomasy możliwej do wykorzystania na cele energetyczne w województwie lubelskim*. Urząd Marszałkowski w Lublinie 2009.
11. **Malada, A., Sobczyk, W.:** *Uprawa roślin energetycznych jako forma aktywizacji środowisk wiejskich*. Zeszyty Naukowe Katedry Inżynierii Procesowej Uniwersytetu Opolskiego. II, 92–98 (2005).
12. **Matyka M., Kopiński J., Madej A.:** *Opracowanie koncepcji założenia plantacji wierzby energetycznej oraz określenie jej funkcji produkcyjnych i edukacyjnych*. Puławy: Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy, 2009.
13. **Ociepa-Kubicka, A., Pachura, P.:** *Wykorzystanie osadów ściekowych i kompostu w nawożeniu roślin energetycznych na przykładzie miskanta i ślazuwca*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 2267–2278 (2013).
14. **Polskie Towarzystwo Gleboznawcze.** *Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych*, 2008.
15. **Program ochrony środowiska dla gminy Krzeszowice na lata 2008–2015.**
16. **Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych.** Dz.U. 2010, nr 137, poz. 924.
17. **Sobczyk, W.:** *Metody statystyczne w badaniach świadomości ekologicznej młodzieży*. Agencja Wydawniczo-Konsultingowa Geo, Kraków 2002.
18. **Sobczyk, W.:** *Plonowanie wierzby wiciowej – w świetle badań*. Polityka Energetyczna. 10(2), 547–556 (2007).
19. **Sobczyk, W.:** *Evaluation of harvest of energetic basket willow*. TEKA Commission of Motorization and Energetics in Agriculture PAN. XI, 343–352 (2011).
20. **Sobczyk, W., Kowalska, A.:** *The techniques of producing energy from biomass*. TEKA Commission of Motorization and Energetics in Agriculture PAN. XII, 257–261 (2012).
21. **Styszko, L., Fijałkowska, D., Sztyma, M.:** *Wpływ warunków pozyskania biomasy na odrastanie pędów wierzby energetycznej w czteroletnim cyklu*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 12, 339–350 (2010).
22. **Szczukowski, S., Stolarski, M.J., Tworkowski, J., Rutkowski, P., Goliński, P., Mleczek, M., Szentner, K.:** *Plon i jakość biomasy wybranych gatunków wierzby w czteroletniej rotacji zbioru*. *Fragm. Agron.* 31(2), 107–114 (2014).

23. Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych. Dz. U. 2006, nr 169, poz. 1199.
24. **Wielewska I.:** *Ecological investment projects in the scope of activity of agribusiness enterprises – selected issues*. Roczniki Naukowe SERiA. XV(3), 373–377 (2013).

Rating of Yielding of Willow Fertilized with Sewage Sludge

Abstract

The paper presents the effect of yielding of the willow *Salix viminalis*, which is characterized by intense weight gain. Field studies were conducted in the experimental energy willow plantation in Brodła Forestry (Malopolska region of Poland).

The effect of the addition of sewage sludge on the intensity of yielding was studied. Far greater increase was noted in the thickness of the shoots of the clones no. 1056, 1059 when using fertilization. In comparison with the unfertilized clones the increase was greater than 30%. The significance of the difference of growth was supported by the data.

Among the five studied willow clones the best-yielding clone was identified (1056), which is the best for cultivation for energy purposes. It was used to establish a hypothetical one-hectare plantation of energy willow.

An economic analysis was conducted for the plantation, the environmental effect was calculated and the social outcome was determined. Calculations show that the annual profit of willow cultivation is 843.78 zł. The economic effect is significant. An ecological analysis showed, that the biomass combustion process emits far fewer pollutants than coal: 8 times less carbon oxide and 6 times less sulfur dioxide. The total carbon dioxide emissions are zero. The environmental effect is significant.

Cultivating willow promotes the production of energy from alternative sources, influences the growth of environmental awareness and enables local communities to create new value in the labor and services market.

Słowa kluczowe:

Wierzba energetyczna, klon, plonowanie, osady ściekowe

Keywords:

energetic willow, clone, yield, sewage sludge



Wykorzystanie wielowymiarowych metod statystycznych w analizie stanu fizykochemicznego wód w systemie rzeka – zbiornik retencyjny na przykładzie zbiorników retencyjnych Pakosław i Jutrosin położonych w zlewni rzeki Orli

Czesław Przybyła^{}, Piotr Kozdrój^{**}, Mariusz Sojka^{*}*

^{}Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*

*^{**}Wielkopolski Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych, Poznań,
Rejonowy Oddział, Leszno*

1. Wstęp

Realizowany w Polsce od 1995 program małej retencji wiązał się między innymi z budową małych zbiorników retencyjnych. Główny nacisk w początkowej fazie programu ukierunkowany był na ilość gromadzonej w zbiornikach wody. Z upływem czasu zaczęto zwracać uwagę na stan fizykochemiczny wód retencjonowanych w zbiornikach, który może powodować utrudnienia w ich wykorzystaniu. W wielu przypadkach jakość wody ogranicza jej społeczne, gospodarcze i rekreacyjne wykorzystanie. Zła jakość wód przynosi negatywne skutki ekologiczne, jest zagrożeniem dla zdrowia człowieka, ale również ma poważne konsekwencje ekonomiczne rosną bowiem koszty jej uzdatniania.

Piętrzenie rzek oraz budowa zbiorników retencyjnych w istotny sposób wpływa na procesy fizyczne, chemiczne, biologiczne i biochemiczne zachodzące w wodzie [6]. W wyniku piętrzenia zwiększa się powierzchnia lustra wody i głębokość, wydłuża się czas przepływu wody natomiast znacznie zmniejsza się prędkość przepływu wody [7]. W rzekach, na których istnieją liczne budowle hydrotechniczne jazy, zastawki, sztuczne zbiorniki retencyjne proces samooczyszczania prze-

biega inaczej niż w ciekach swobodnie płynących. W celu zapewnienia w zbiornikach odpowiedniej jakości wody oraz zapewnienia walorów użytkowych należy prowadzić monitoring ich stanu [8]. Wyniki monitoringu pozwalają na identyfikację istotnych problemów na terenie zlewni, a także stanowią podstawę do podejmowania działań zmierzających do ograniczenia dopływu zanieczyszczeń [13]. Ocena jakości wód prowadzona jest od początku lat sześćdziesiątych XX wieku przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska (WIOŚ). Badania te, choć prowadzone na szeroką skalę nie uwzględniają małych rzek, na których planowane są najczęściej inwestycje z zakresu „małej retencji”. Dlatego bardzo ważne znaczenie mają badania prowadzone przez ośrodki naukowe w całym kraju, szczególnie monitoring jakości wód dopływających i odpływających ze zbiorników. Realizowane badania dostarczają informacji niezbędnych do podejmowania właściwych decyzji gospodarczych, związanych z użytkowaniem retencionowanych wód i ich ochroną [29–33]. Pomiar wykonywane w ramach monitoringu są podstawą do opisu zjawisk zachodzących w skali czasu i przestrzeni, jak również kalibracji i weryfikacji modeli prognostycznych. Wyniki monitoringu dostarczają dużej ilości danych, które są trudne do analizy i jednoznacznej interpretacji. Coraz częściej do analizy dużych zbiorów wykorzystywane są wielowymiarowe statystyczne metody analizy danych takie jak analiza skupień (CA), analiza składowych głównych (PCA), analiza czynnikowa (FA) oraz analiza dyskryminacyjna (DA) [1, 4]. W literaturze można znaleźć wiele przykładów zastosowań wielowymiarowych metod statystycznych do interpretacji wyników analiz fizykochemicznych wód: opadowych [2], gruntowych [11] i powierzchniowych [3, 10, 17–19, 21–25, 34], a także ścieków [20]. Wielowymiarowe metody statystyczne znajdują też zastosowanie przy ocenie jakości wód w zbiornikach retencyjnych [1, 14, 16, 27, 28, 33, 35] oraz osadów dennych [26].

Wielowymiarowe metody statystyczne są wykorzystywane do analizy danych pochodzących z monitoringu środowiska, pozwalają na optymalizację sieci monitoringu wód w odniesieniu do liczby profili pomiarowo-kontrolnych i ilości oznaczanych parametrów jakości wody. Metody te pozwalają na przemyślaną reorganizację istniejącej i rozbudowywanej sieci monitoringu wód powierzchniowych w Polsce. Poprzez ich zastosowanie możliwe jest wskazanie punktów pomiarowo-kontrolnych, które w sposób reprezentatywny opisują stan fizykochemiczny wód. Uzyskane wyniki wskazują, że możliwe jest zmniejszenie liczby

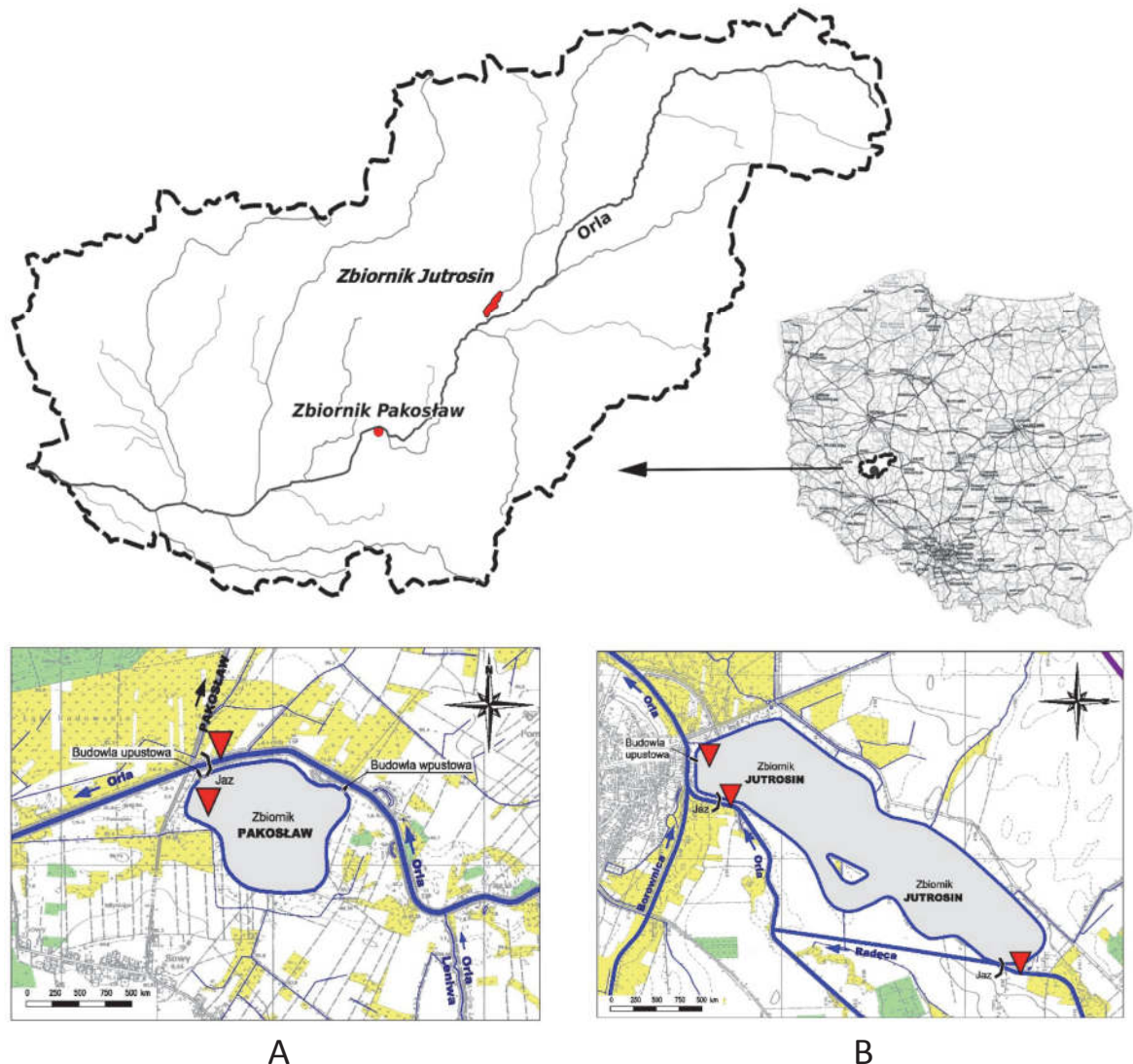
lub częstotliwości oznaczeń parametrów jakości wody o takie, które charakteryzują się małą zmiennością czasową i przestrzenną. Właściwe podejście do reorganizacji sieci monitoringu wód pozwoli na redukcję kosztów prowadzonych badań monitorujących bez obniżania jakości uzyskanych wyników.

Celem pracy było wykorzystanie wielowymiarowych metod statystycznych analizy danych do szczegółowej oceny stanu fizykochemicznego wód retencjonowanych w lateralnych zbiornikach Pakosław i Jutrosin na tle jakości wód rzek Orli i Radęcy. Do oceny podobieństw i różnic w składzie fizykochemicznym wód, identyfikacji reprezentatywnych wskaźników jakości wody do charakterystyki ich zmienności, ekspozycji ukrytych czynników objaśniających wewnętrzną strukturę danych oraz oceny wpływu naturalnych i antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń na stan fizykochemiczny wód zastosowano wielowymiarowe statystyczne metody analizy danych, tj. analizę skupień (CA), analizę składowych głównych (PCA), analizę czynnikową (FA) oraz analizę dyskryminacyjną (DA).

2. Materiał i metody badań

Analizę stanu fizykochemicznego wód rzek Orli i Radęcy oraz ich wpływu na stan wód w lateralnych zbiornikach retencyjnych Pakosław i Jutrosin dokonano na podstawie własnych pomiarów prowadzonych w okresie od czerwca 2010 r. do października 2013 r. Pomiarów obejmowały okresowy pobór prób wód z rzek Orli i Radęcy, a także z obu zbiorników z częstotliwością (3–4 razy w roku). Łącznie pobrano 20 prób wody. Próby pobierano powyżej jazów piętrzących wodę umożliwiającą napełnianie zbiorników retencyjnych Pakosław i Jutrosin (rys. 1).

Analizy laboratoryjne próbek wody obejmowały oznaczenia 14 wskaźników charakteryzujących: warunki tlenowe (tlen rozpuszczony i BZT₅), zasolenie (przewodność, siarczany, chlorki, wapń, magnez i twardość ogólną), zakwaszenie (odczyn) oraz zawartość związków biogennych (azot amonowy, azotynowy i azotanowy oraz fosforany). Analizy fizykochemiczne zostały wykonane w laboratorium Instytutu Melioracji, Kształtowania Środowiska i Geodezji (IMKŚiG) Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu zgodnie z obowiązującymi normami.



Rys. 1. Położenie obiektu badań – zbiornik Pakosław (A) i Jutrosin (B)
Fig. 1. Study site location – Pakosław (A) and Jutrosin (B) off-channel reservoir

Przed rozpoczęciem analizy zabrane dane zostały poddane szczegółowej weryfikacji statystycznej. W celu wyeliminowania błędów powstałych podczas analiz laboratoryjnych i wprowadzania danych do arkusza kalkulacyjnego oraz wykrycia obserwacji odstających zastosowano test kwartyłowy [5]. Następnie, w przypadku wyników oznaczeń azotu amonowego, azotynowego i azotanowego oraz fosforanów, które były poniżej progu oznaczalności zastosowanych metod analitycznych do dalszych obliczeń przyjęto połowę wartości progu oznaczalności. W kolejnym etapie sprawdzono zgodność rozkładu badanych parametrów jakości

wody z rozkładem normalnym na poziomie istotności $p_{\alpha}=0,05$ przy pomocy testu W (Shapiro-Wilka). Przeprowadzone analizy wykazały, że przewodność, odczyn, twardość ogólna, chlorki, wapń, tlen rozpuszczony oraz wartości BZT_5 miały rozkłady zbliżone do rozkładu normalnego. Wartości pozostałych wskaźników poddano normalizacji przy zastosowaniu następujących funkcji transformujących: $\log_{10}(x)$, $x^{0,25}$ i $x^{0,125}$ [12]. Przygotowany w ten sposób zbiór danych poddano skalowaniu przedziałowemu [12], a następnie analizie przy wykorzystaniu czterech wielowymiarowych metod statystycznych tj.: analizy skupień (CA), analizy składowych głównych (PCA), analizy czynnikowej (FA) i analizy dyskryminacyjnej (DA). Analizę skupień (CA) wykonano metodą Warda w celu zobrazowania podobieństw i różnic pomiędzy stanem fizykochemicznym wód rzecznych i retencjonowanych w zbiornikach. Metody PCA i FA zastosowano do opisu procesów zachodzących w wodach powierzchniowych oraz identyfikacji źródeł zasilania i pochodzenia substancji kształtujących skład fizykochemiczny wód [9, 17, 22, 23].

3. Charakterystyka obszaru badań

Zbiorniki Pakosław i Jutrosin położone są w zlewni rzeka Orli, która jest rzeką III rzędu, prawym dopływem rzeki Baryczy. Sumaryczna powierzchnia zlewni wynosi 1601,32 km². Według podziału Polski na regiony fizycznogeograficzne [8] zlewnia rzeki Orli położona jest na Nizinie Środkowopolskiej (318), na skraju południowo-zachodniej części Wysoczyzny Kaliskiej (318.12), która z kolei stanowi część Niziny Południowo-wielkopolskiej (318.1). Natomiast południową część zlewni zajmuje Kotlina Żmigrodzka (318.33) wchodząca w skład Obniżenia Milicko-Głogowskiego (318.3).

Źródło rzeki Orli znajduje się około 13 km na wschód od Koźmina Wlkp., rzeka uchodzi do Baryczy w miejscowości Wąsosz w km 34+600. Całkowita jej długość wynosi 95,11 km. Największymi dopływami Orli są rzeki: Masłówka, Dąbrocznia (Dąbroczna), Radęca (Rdęca), Żydowski Potok, Stara Orla, Borownica i Rów Graniczny.

Zbiorniki Pakosław i Jutrosin są zbiornikami lateralnymi, które zostały oddane do eksploatacji odpowiednio w latach 2007 i 2011. Powierzchnia zalewu przy normalnym poziomie piętrzenia (NPP) zbiornika Pakosław wynosi 26,6 ha, a zbiornika Jutrosin 90,5 ha. Podstawowe pa-

rametry morfometryczne zbiorników oraz charakterystyczne poziomy piętrzenia przedstawiono w tabeli 1. Zbiornik Pakosław położony jest na wysokości 32 km biegu rzeki Orli, a zbiornik Jutrosin na wysokości 46 km (rys. 1).

Tabela 1. Podstawowe parametry zbiorników retencyjnych Jutrosin i Pakosław
Table 1. Morphometric characteristic of Jutrosin and Pakosław off-channel Reservoirs

Parametr	Jednostka	Jutrosin	Pakosław
Powierzchnia zlewni	km ²	504,6	792,40
Klasa budowli	-	IV	IV
Rzędna MPP	m n.p.m.	99,00	94,45
Rzędna NPP	m n.p.m.	98,75	92,40
Poj. przy MPP	mln m ³	2,10	1,01
Poj. przy NPP	mln m ³	1,90	0,33
Poj. przeciwpowodziowa stała	mln m ³	0,20	0,68
Pow. zalewu przy MPP	ha	91,40	29,80
Pow. zalewu przy NPP	ha	90,50	26,60
Średnia głębokość przy MPP	m	2,35	3,40
Średnia głębokość przy NPP	m	2,10	1,30
Długość zbiornika	m	2 160	720

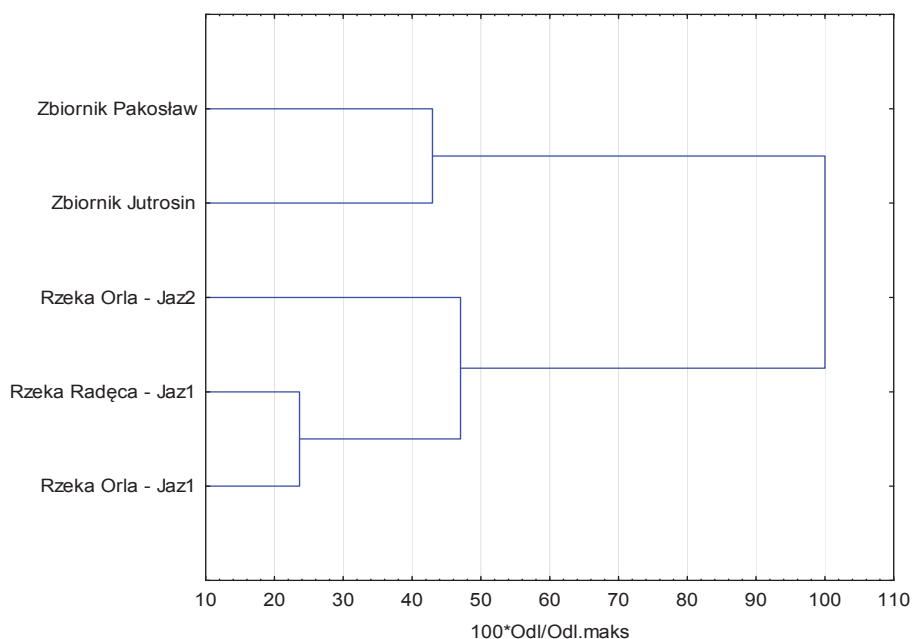
Omawiane zbiorniki wpływają korzystnie na bilans wodny rzeki Orli. Oba obiekty należą do zakresu przedsięwzięć melioracji podstawowych i z punktu widzenia zadań gospodarki wodnej, retencjonują nie tylko wodę dla potrzeb rolnictwa, ale także przyczyniają się do poprawienia warunków wodnych w glebie w zasięgu ich oddziaływania. Stwarzają także warunki rozwoju flory i fauny związanej z ekosystemem jeziornym.

W zlewni rzeki Orli wyznaczono Obszar Szczególnie Narażony (OSN) na zanieczyszczenia związkami azotu pochodzącymi ze źródeł rolniczych o powierzchni 1165,61 km², szczegółowy wykaz obrębów geodezyjnych został przedstawiony w Rozporządzeniu 4/2012 dyrektora RZGW we Wrocławiu w sprawie określenia wód powierzchniowych i podziemnych wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych oraz obszarów szczególnie narażonych, z których odpływ azotu ze źródeł rolniczych do wód należy ograniczyć.

4. Wyniki badań i dyskusja

Szczegółowa ocena stanu fizykochemicznego wód rzek Orli i Radęcy oraz w zbiornikach Jutrosin i Pakosław była przedmiotem wcześniejszej publikacji [15]. W pracy tej przeanalizowano szczegółowo jakość wód w lateralnych zbiornikach Pakosław i Jutrosin w pierwszych latach ich funkcjonowania na tle jakości wód rzek Orli i Radęcy.

Przeprowadzona analiza skupień wykazała, że wody retencjonowane w zbiornikach miały inny stan fizykochemiczny oraz charakteryzowały się inną zmiennością czasową od wód zasilających ich rzek (rys. 2). Ze względu na zróżnicowane jakości wód w rzekach i zbiornikach retencyjnych wynikające z charakteru procesów w nich zachodzących dalszą analizę statystyczną przy wykorzystaniu wielowymiarowych metod statystycznych przeprowadzono niezależnie dla wód stojących i płynących.

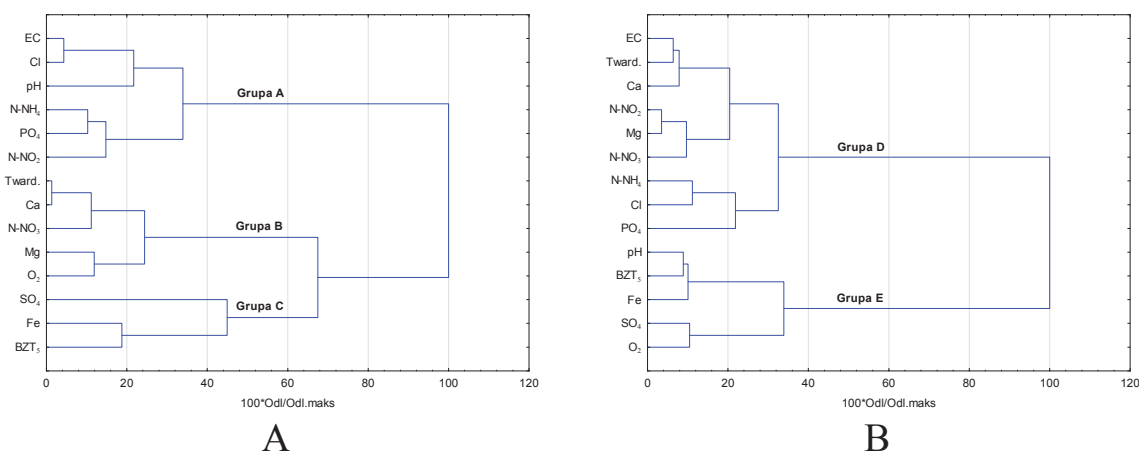


Rys. 2. Podział badanych punktów pomiarowo-kontrolnych na grupy za pomocą analizy skupień (CA)

Fig. 2. Location of control points division with groups for cluster analysis (CA)

Analiza skupień przeprowadzona w odniesieniu do badanych wskaźników jakości wody potwierdziła, że istnieje wyraźna różnica w składzie wód rzecznych i retencjonowanych w zbiornikach. Analiza

skupień pozwoliła na podział badanych wskaźników jakości oznaczanych w wodach rzek Orli i Radęcy na trzy grupy (rys. 3A). Największym podobieństwem charakteryzowały się stężenia wapnia, magnezu, azotu azotanowego oraz zawartość tlenu rozpuszczonego i twardości ogólnej – Grupa B.



Rys. 3. Podział wskaźników jakości wody na grupy o podobnej zmienności w wodach rzek Orli i Radęcy (A) oraz zbiornikach Jutrosin i Pakosław (B)

Fig. 3. Water quality factors division with similar groups for Orla and Radeca Rivers (A) due to Jutrosin and Pakoslaw Reservoirs (B)

Nieco mniejszym podobieństwem charakteryzowały się zmienności stężeń azotu azotanowego, amonowego, fosforanów chlorków oraz wartości pH i przewodnictwa – Grupa A. Występowanie tych związków w wodach rzecznych może być związane z punktowymi źródłami zanieczyszczeń. Zaobserwowano, że zależności wewnątrzgrupowe pomiędzy badanymi wskaźnikami jakości wody były silniejsze w wodach zbiorników niż w wodach rzek. Wskaźniki oznaczane w wodach retencjonowanych w zbiornikach podzielono na dwie grupy (rys. 3B). W grupie pierwszej (Grupa D) znajdowały się wskaźniki, które w wodach rzecznych zakwalifikowano głównie do Grup A i B. Średnie zawartości tych związków były w zbiornikach retencyjnych niższe niż w wodach rzecznych, lecz charakteryzowały się większą zmiennością. Większa zmienność składu fizykochemicznego wód w zbiornikach wynika z ich lokalizacji i specyficznej konstrukcji. Zbiorniki lateralne zasilnie są wodami rzek okresowo. W okresie napełniania stan fizykochemiczny wód zbiorników zbliżony jest do stanu wód rzecznych, następnie zbiornik funkcjonuje

prawie niezależnie od rzeki, wody pobierane są tylko do utrzymania NPP. W zbiornikach zachodzą procesy samooczyszczania, sedymentacji zawiesiny, a w okresie wegetacyjnym pobieranie związków biogennych przez plankton i makrofity. Analizowane zbiorniki lateralne są zbiornikami młodymi i znajdują się w początkowej fazie funkcjonowania, przez co są jeszcze bardzo niestabilne.

Analiza czynnikowa (FA) umożliwiła zredukowanie zbioru 14 wskaźników jakości wody używanych pierwotnie do ich charakterystyki do czterech czynników wzajemnie ortogonalnych. Wyeksponowane czynniki mają wartości własne wyższe od jeden i objaśniają 79 i 90% wewnętrznej struktury danych pierwotnych odpowiednio w przypadkach wód rzecznych i tych retencjonowanych w zbiornikach (tab. 2). W pracy przyjęto założenie według [10], że gdy ładunki czynnikowe mają wartości od 0,5 do 0,75 oraz od 0,76 do 1,0 istnieje odpowiednio przeciętna lub silna zależność pomiędzy badanymi wskaźnikami jakości wody, a wyeksponowanymi czynnikami. W przypadku wód rzecznych pierwszy czynnik objaśnia około 31% zmienności zbioru danych pierwotnych i jest dodatnio skorelowany ze stężeniami tlenu rozpuszczonego, wapnia, magnezu, azotu azotanowego i twardością (tab. 2). Występowanie w wodach rzecznych wysokich stężeń wapnia, magnezu, a przede wszystkim azotu azotanowego, w równowadze z wysokimi stężeniami tlenu rozpuszczonego można wiązać ze spływami powierzchniowymi ze zlewni. Z drugim czynnikiem objaśniającym około 25% zmienności danych pierwotnych, dodatnio skorelowane były stężenia azotu amonowego, azotu azotynowego, fosforanów, chlorków oraz wartości pH i przewodnictwa (rys. 4A). Występowanie tych pierwiastków w równowadze w rzekach można wiązać z ich pochodzeniem ze źródeł punktowych.

Wody zbiorników charakteryzowały się inną dynamiką. Z pierwszym czynnikiem, wyjaśniającym aż 44% wewnętrznej struktury danych dodatnio skorelowane były stężenia azotu azotanowego, azotynowego, magnezu i tlenu rozpuszczonego, a ujemnie stężenia żelaza i wartości BZT₅. Z drugim czynnikiem skorelowane były dodatnio wartości przewodnictwa i twardość oraz stężenia azotu azotanowego i wapnia, a ujemnie pH oraz stężenia siarczanów i tlenu rozpuszczonego (rys. 4B). Występowanie innych związków pomiędzy oznaczanymi wskaźnikami jakości wody w zbiornikach a wyeksponowanymi czynnikami w odniesieniu do wód rzecznych ale przede wszystkim kierunku związków, może świadczyć

o odmiennym przebiegu procesu samooczyszczania: sedymentacji zawieszin, uwalnianiu pierwiastków z osadów dennych czy biosorpcja.

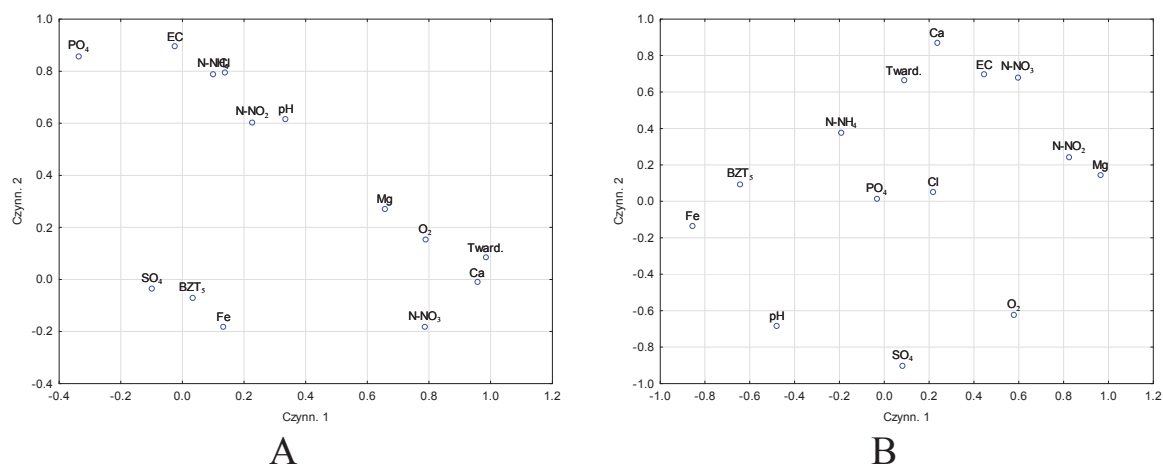
Tabela 2. Wyniki analizy czynnikowej rzek Orli i Radęcy (A) oraz zbiorników retencyjnych Jutrosin i Pakosław (B)

Table 2. The results of factor analysis of Orla and Radeca Rivers (A) due to Jutrosin and Pakoslaw Reservoirs (B)

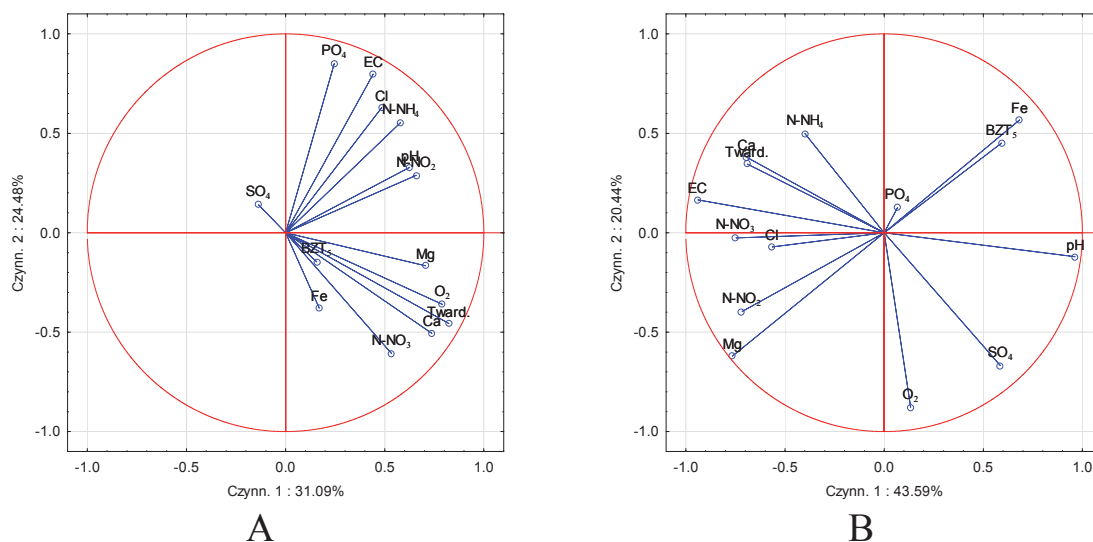
Parametr	A (Orla – Radęca)				B (Jutrosin – Pakosław)			
	Czynnik				Czynnik			
	1	2	3	4	1	2	3	4
EC [μS]	-0,02	0,90	-0,12	0,25	0,45	<u>0,70</u>	-0,00	-0,49
pH [-]	0,33	<u>0,62</u>	0,08	0,08	-0,48	<u>-0,68</u>	-0,11	0,49
Tward. [mg CaCO ₃]	0,98	0,08	-0,00	0,05	0,09	<u>0,66</u>	<u>0,6</u>	-0,41
N-NH ₄ [mg dm ⁻³]	0,10	0,79	0,21	-0,11	-0,19	0,38	-0,48	<u>-0,68</u>
N-NO ₂ [mg dm ⁻³]	0,23	<u>0,60</u>	<u>0,62</u>	-0,12	0,82	0,24	-0,47	-0,17
N-NO ₃ [mg dm ⁻³]	0,79	-0,18	-0,04	-0,23	<u>0,60</u>	<u>0,68</u>	0,07	0,16
SO ₄ [mg dm ⁻³]	-0,10	-0,04	0,23	0,92	0,08	-0,90	0,10	0,12
Cl [mg dm ⁻³]	0,14	0,79	-0,32	0,13	0,22	0,05	0,30	-0,89
PO ₄ [mg dm ⁻³]	-0,34	0,86	0,03	-0,20	-0,03	0,01	-0,98	0,02
Ca [mg dm ⁻³]	0,96	-0,01	-0,01	0,13	0,24	0,87	0,04	0,06
Mg [mg dm ⁻³]	<u>0,66</u>	0,27	0,08	-0,16	0,96	0,15	0,08	-0,16
Fe [mg dm ⁻³]	0,13	-0,18	<u>0,52</u>	<u>-0,68</u>	-0,85	-0,13	-0,27	0,12
O ₂ [mg dm ⁻³]	0,79	0,15	0,33	-0,15	<u>0,58</u>	<u>-0,63</u>	0,20	0,21
BZT ₅ [mg dm ⁻³]	0,03	-0,07	0,92	0,14	<u>-0,64</u>	0,09	0,32	<u>0,63</u>
Wart. własne	4,35	3,43	1,82	1,43	6,10	2,86	2,13	1,57
Wariancja	31,1	24,5	13,0	10,2	43,6	20,4	15,2	11,2
Skumul. wariancja	31,1	55,6	68,6	78,8	43,6	64,0	79,2	90,4

Celem analizy składowych głównych była transformacja oznaczonych wskaźników jakości wody we wzajemnie ortogonalne nowe zmienne, które tworzą teoretyczny model opisujący strukturę zależności między nimi. Przeprowadzona analiza wykazała, że w przypadku wód rzecznych z pierwszą składową dodatnio związane były stężenia tlenu rozpuszczonego, wapnia i magnezu oraz twardość. Natomiast z drugą składową związane były stężenia chlorków i fosforanów oraz przewodnictwo (rys. 5A). Łącznie składowe te wyjaśniają 55% wewnętrznej struktury danych. W przypadku wód retencyjnych dwie pierwsze składowe objaśniają łącznie około 66% wewnętrznej struktury danych. Z pierwszą składową dodatnio związane były stężenia żelaza i pH a ujemnie stężenia magnezu, wapnia, azotu azotanowego i azotynowego oraz przewodnictwo. Natomiast z drugą

składową związane były ujemnie stężenia tlenu rozpuszczonego, magnezu i siarczanów (rys. 5B). Występowanie innych związków pomiędzy oznaczanymi wskaźnikami jakości wody w rzekach i zbiornikach a wykspionowanymi składowymi świadczy o wyraźnym zróżnicowaniu ich stanu fizykochemicznego.



Rys. 4. Wykres rozrzutu ładunków czynnikowych względem dwóch pierwszych czynników dla wód rzek Orla i Radęcy (A) oraz zbiorników Jutrosin i Pakosław (B)
Fig. 4. Scatter plot of factor loadings with respect to the first two factors for Orla and Radeca Rivers (A) and Jutrosin and Pakoslaw Reservoirs (B)



Rys. 5. Wyniki analizy składowych głównych dla wód rzek Orla i Radęcy (A) oraz zbiorników Pakosław i Jutrosin (B)
Fig. 5. The results of principal components analysis for Orla and Radeca (A) Rivers due to Pakoslaw and Jutrosin Reservoirs (B)

W końcowym etapie na podstawie danych surowych przeprowadzono analizę dyskryminacyjną. Celem analizy dyskryminacyjnej było wskazanie wskaźników jakości wody, które najlepiej opisują różnice pomiędzy wodami rzeczными (Grupa A), a tymi retencjonowanymi w zbiornikach (Grupa B). Wyniki analizy dyskryminacyjnej DA wykonanej metodą standardową, krokową postępującą i krokową wsteczną zostały przedstawione w tabeli 3. Analiza dyskryminacyjna wykonana metodą standardową pozwoliła na zbudowanie funkcji dyskryminacyjnej (DF) wykorzystującej wszystkie 14 wskaźników jakości wody. Pozwoliło to na prawidłową klasyfikację wód rzecznych i wód w zbiornikach retencyjnych na poziomie 79.2%. Zdecydowanie lepsze wyniki klasyfikacji na poziomie około 96% uzyskano metodą krokową wsteczną natomiast przy pomocy metody krokowej postępującej klasyfikacja była możliwa na poziomie 100%. Funkcje dyskryminacyjne DFs w metodzie krokowej postępującej i wstecznej zostały zbudowane na podstawie odpowiednio dziewięciu (EC, Fe, Cl, BZT₅, SO₄, Tward., Mg, O₂, PO₄) i dwóch (EC i Fe) wskaźników jakości wody.

Tabela 3. Wyniki analizy dyskryminacyjnej; A – rzeki Orla i Radęca, B – Zbiorniki retencyjne Jutrosin i Pakosław

Table 3. Classification matrix for discriminate analysis of spatial variation of water quality parameters; A – Orla and Radęca Rivers, B – Jutrosin and Pakosław Reservoirs

Metoda klasyfikacji	% poprawnych	Typ wód	
		A	B
Metoda standardowa			
A	75,0	75,0	25,0
B	83,3	16,7	83,3
Średnia	79,2	-	-
Metoda krokowa postępująca			
A	100,0	100,0	0
B	100,0	0	100,0
Średnia	100,0	-	-
Metoda krokowa wsteczna			
A	100,0	100	0
B	91,7	91,7	8,3
Średnia	95,8	-	-

5. Wnioski

1. Przeprowadzona analiza skupień wykazała, że istnieje wyraźna różnica w składzie wód rzecznych i retencjonowanych w zbiornikach.
2. Woda retencjonowana w zbiornikach lateralnych charakteryzowała się większą zmiennością składu fizykochemicznego niż wody rzeczne wykorzystywane do ich zasilania. Wynika to z lokalizacji i specyficznej konstrukcji zbiorników oraz sposobu ich eksploatacji.
3. W okresie napełniania zbiorników stan fizykochemiczny ich wód zbliżony jest do stanu wód rzecznych, następnie zbiorniki zaczynają funkcjonować niezależnie od rzeki, a stan ich wód ulega wyraźnej zmianie.
4. Analiza czynnikowa umożliwiła zredukowanie zbioru 14 wskaźników jakości wody wykorzystywanych pierwotnie do ich charakterystyki do czterech wzajemnie ortogonalnych czynników. Charakter i kierunek zależności pomiędzy analizowanymi wskaźnikami jakości wody, a wyeksponowanymi czynnikami, świadczy o odmiennym przebiegu procesu samooczyszczania wód w zbiornikach.
5. Analiza składowych głównych potwierdziła wyraźną różnicę stanu fizykochemicznego wód rzecznych i retencjonowanych w zbiornikach.
6. Analiza dyskryminacyjna wykazała, że najbardziej reprezentatywnymi wskaźnikami jakości wody do oceny różnic w jakości wód rzecznych i retencjonowanych w zbiornikach są: EC, Fe, Cl, BZT₅, SO₄, Tward., Mg, O₂ i PO₄.

Literatura

1. **Akin B. S., Atici T., Katircioglu H. Keskin F.:** *Investigation of water quality on Gökçekaya dam lake using multivariate statistical analysis, in Eskişehir.* Environmental Earth Sciences. 63(6), 1251–1261 (2011).
2. **Astel A., Mazerski J., Polkowska Ż., Namieśnik J.:** *Application of PCA and time series analysis in studies of precipitation in Tricity (Poland).* Advances in Environmental Research. 8, 337–349 (2004).
3. **Boyacioglu H., Boyacioglu H.:** *Detection of seasonal variations in surface water quality using discriminant analysis.* Environmental monitoring and assessment. 162(1–4), 15–20 (2010).
4. **Brahman, K. D., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Naseem, S., Arain, S. S., Wadhwa, S. K., Shah, F.:** *Simultaneously evaluate the toxic levels of fluoride and arsenic species in underground water of Tharparkar and possible contaminant sources. A multivariate study.* Ecotoxicology and environmental safety. 89, 95–107 (2013).

5. **Budka, A., Kayzer, D., Pietruczuk, K., Szoszkiewicz, K.:** *Zastosowanie wybranych procedur do wykrywania obserwacji nietypowych w ocenie jakości rzek*. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. 3(II), 85–95 (2013).
6. **Dysarz T., Wicher-Dysarz J., Sojka M.:** *Two approaches to forecasting of sedimentation in the Stare Miasto reservoir*. Reservoir Sedimentation – Schleiss et al. (Eds), Taylor & Francis Group, London. 119–127 (2014).
7. **Dysarz, T., Wicher-Dysarz, J.:** *Analysis of flow conditions in the Stare Miasto Reservoir taking into account sediment settling properties*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment). 15, 584–605 (2013).
8. **Kanownik W., Kowalik T., Bogdał A., Ostrowski K., Rajda W.:** *Jakość i walory użytkowe potoku Szczyrzawy*. Zesz. Problem. Post. Nauk Rol. 561, 65–79 (2011).
9. **Kondracki J.:** *Geografia regionalna Polski*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2000.
10. **Kowalkowski T., Zbytniewski R., Szpejna J., Buszewski B.:** *Application of chemometrics in river water classification*. Water Res. 40, 744–752 (2006).
11. **Liu C.W., Lin K.H. Kuo Y.M.:** *Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease in Taiwan*. The Since of the Total Environment. 313, 77–89 (2003).
12. **Mazerski J.:** *Podstawy chemometrii*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2000.
13. **Ostrowski K., Bogdał A.:** *Ocena jakości i walorów użytkowych potoku Wolnika w aspekcie jej retencjonowania w zbiorniku wodnym „Joniny”*. Zesz. Problem. Nauk Rol. 548, 425–434 (2010).
14. **Palma P., Alvarenga P., Palma V. L., Fernandes R. M., Soares A. M., Barbosa I. R.:** *Assessment of anthropogenic sources of water pollution using multivariate statistical techniques: a case study of the Alqueva’s reservoir*. Environmental monitoring and assessment. 165(1–4), 539–552 (2010).
15. **Przybyła Cz., Kozdrój P., Sojka M.:** *Ocena jakości wód w lateralnych zbiornikach Jutrosin i Pakosław w pierwszych latach funkcjonowania*. Inżynieria Ekologiczna. 39, 123–135 (2014).
16. **Rigacci L.N., Giorgi A.D., Vilches C.S., Ossana N.A., Salibián A.:** *Effect of a reservoir in the water quality of the Reconquista River*, Environmental monitoring and assessment. 185(11), 9161–9168 (2013).
17. **Sherstha S., Kazama F.:** *Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin*. Environmental Modelling & Software. 22, 464–475 (2007).

18. **Simeonov V., Sarbu C., Massart D.L., Tasakovski S.:** *Denube river water data modeling by multivariate data analysis*. *Microchimica Acta*. 137, 243–248 (2001).
19. **Simeonov V., Stratis J.A., Samara C., Zachariadis G., Voutsas D., Anthemidis A., Sofoniou M., Kouimtzis Th.:** *Assessment of the surface water quality in Northern Greece*. *Water Res.* 37, 4119–4124 (2003).
20. **Singh K.P., Malik A., Mohan D., Sinha S., Singh V.K.:** *Chemometric data analysis of pollutants in wastewater – a case study*. *Analytical Chimica Acta*. 532, 15–25 (2005).
21. **Singh K.P., Malik A., Mohan D., Sinha S.:** *Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti Rivae (India) – a case study*. *Water Res.* 38, 3980–3992 (2004).
22. **Singh K.P., Malik A., Singh V.K.:** *Chemometric analysis of hydrochemical data of an alluvial river – a case study*. *Water, Air and Soil Pollution*. 170, 383–404 (2005).
23. **Singh K.P., Malik A., Sinha S.:** *Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques – a case study*. *Analytical Chimica Acta*. 538, 355–374 (2005).
24. **Sojka M., Murat-Błażejewska S.:** *Wykorzystanie wielowymiarowych metod statystycznych do analizy jakości wód rzecznych*. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 548(II), 513–524 (2010).
25. **Sojka M., Siepak M., Ziola A., Frankowski M., Murat-Błażejewska S., Siepak J.:** *Application of multivariate statistical techniques to evaluation of water quality in the Mała Węlna River (Western Poland)*. *Environ. Monit. Assess.* 147, 159–170 (2008).
26. **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).
27. **Varol M.:** *Dissolved heavy metal concentrations of the Kralkızı, Dicle and Batman dam reservoirs in the Tigris River basin, Turkey*. *Chemosphere*. 93(6), 954–962 (2013).
28. **Varol M., Gökot B., Bekleyen A., Sen B.:** *Spatial and temporal variations in surface water quality of the dam reservoirs in the Tigris River basin, Turkey*. *Catena*. 92, 11–21 (2012).
29. **Wiatkowski M.:** *Wyniki badań jakości wody dopływającej i odpływającej z małego zbiornika wodnego Młyny na rzece Julianpolka*. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*. 9, 297–318 (2008).
30. **Wiatkowski M.:** *Ocena jakości wody zbiornika Komorów na potoku Milikówka*. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*. 8(2), 51–64 (2010).

31. **Wiatkowski M., Czamara W., Rosik-Dulewska Cz., Frycz K.:** *Charakterystyka jakości wody cieków zasilających projektowany zbiornik Racibórz*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 10, 519–531 (2010).
32. **Wiatkowski M., Głowski R., Kasperek R., Kościański S.:** *Ocena sposobu użytkowania zbiorników zaporowych małej retencji na terenie województwa opolskiego*. Nauka Przyr. Technol. 1, 2, #33 (2007).
33. **Wiatkowski M., Rosik-Dulewska C., Opolski U., Kuczewski K., Kasperek R.:** *Water Quality Assessment of Włodzienin reservoir in the First Year of Its Operation*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 2666–2682 (2013).
34. **Yidana, S. M., Ophori, D., & Banoeng-Yakubo, B.:** *A multivariate statistical analysis of surface water chemistry data the Ankobra Basin, Ghana*. Journal of Environmental Management. 86, 80–87 (2008).
35. **Zhao Q., Liu S., Deng L., Yang Z., Dong S., Wang C., Zhang, Z.:** *Spatio-temporal variation of heavy metals in fresh water after dam construction: a case study of the Manwan Reservoir, Lancang River*. Environmental monitoring and assessment. 184(7), 4253–4266 (2012).

Application of Multivariate Statistical Methods in Water Quality Assessment of River-reservoirs Systems (on the Example of Jutrosin and Pakosław Reservoirs, Orla Basin)

Abstract

The paper presents a preliminary study of analysis water quality in the off-channel reservoirs Pakoslaw and Jutrosin using the multivariate statistical techniques. Because of high biogenic pollution in Orla and Radeca rivers, Jutrosin and Pakoslaw reservoirs were based on an innovative concept in which the reservoirs were built on areas directly adjacent to rivers. Series of studies in the off-channel reservoirs were compared with water quality of Orla and Radeca rivers. The Orla together with the water reservoirs forms a right-bank tributary of the Barycz river. The storage reservoirs, built in the year 2007 (Pakoslaw) and 2011 (Jutrosin) represents off-channel reservoirs placed outside of the water course, but in its direct neighborhood. The reservoirs are filled by the water of Orla river from the water intake localized before the weir, while the water discharge into the river bed takers place through a discharge construction localized below the weir. Area of the Pakoslaw water reservoir is 26.6 ha and Jutrosin 90.5 ha.

The multivariate statistical techniques such as cluster analysis (CA), factor analysis (FA), principal components analysis (PCA), and discriminant analysis (DA) were taken advantage to interpretation and evaluation data. The aim of the present research was to use chemometric techniques (CA, PCA, FA and DA) in order to: discover similarities and differences in the physico-chemical composition of water in off-channel reservoirs and rivers, identify water quality indicators suited to its temporal and spatial variability, expose hidden factors accounting for the structure of the data, and identify man-made sources of water pollution.

Cluster analysis (CA) showed that there is unmistakable difference between water quality in the reservoirs and rivers. More evident fluctuation in the physico-chemical composition were observed in reservoirs compared to rivers. This is the result of unique location and their maintenance. Factors of water quality during the refilling reservoirs were comparable. Afterwards the off-channel reservoirs and rivers works separately. Factor analysis (FA) confirmed different process of self-purification in reservoirs due to rivers. Typical for physico-chemical composition of water are indexes like Conductivity, Fe, Cl, BOD, SO₄, Ca, Hardness, Mg, O₂ and PO₄. This is the result of discriminant analysis (DA).

Słowa kluczowe:

wielowymiarowe metody statystyczne, rzeka Orla, zbiornik lateralny, jakość wody

Keywords:

multivariate statistical methods, Orla river, off-channel reservoir, water quality



Ocena możliwości unieszkodliwiania osadów koksowniczych w procesie kofermentacji

Bartłomiej Macherzyński, Maria Włodarczyk-Makula
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Osady ściekowe wydzielane ze ścieków w oczyszczalniach komunalnych są zróżnicowane pod względem jakościowo-ilościowym. Jakość osadów zależy od charakterystyki ścieków oraz sposobu i metody ich oczyszczania. Szacowana ilość osadów mieści się w zakresie od 1 do 3% ilości oczyszczanych ścieków [6, 19, 21, 31]. Przeróbka osadów ściekowych realizowana w oczyszczalniach ścieków to ciąg procesów jednostkowych takich jak: zagęszczanie, stabilizacja biologiczna (fermentacja metanowa, stabilizacja tlenowa), odwadnianie i suszenie. Podczas przeróbki osadów ściekowych następuje rozkład związków organicznych, zmniejszenie objętości osadów i tym samym przygotowanie do dalszej przeróbki, wykorzystania lub zagospodarowania [3, 13, 22, 28, 33].

W odniesieniu do osadów wydzielanych ze ścieków przemysłowych literatura nie jest obszerna. Dotyczy zwykle tych osadów, które zawierają składniki łatwobiodegradowalne lub użyteczne. Natomiast osady zawierające składniki trudno rozkładalne lub/i toksyczne, są w większości przypadków składowane.

Do osadów wysokoobciążonych zanieczyszczeniami trudno rozkładalnymi biologicznie można zaliczyć te, które są wydzielane ze ścieków koksowniczych. Ich ilość zależy przede wszystkim od wielkości produkcji, a tym samym od ilości węgla poddawanego obróbce. Z kolei skład osadów koksowniczych zależy od właściwości fizyczno-chemicznych oczyszczanych ścieków odpływających z procesów technologicznych

w koksowni oraz metod ich oczyszczania. Do oczyszczalni zakładowej doprowadzane są odpływy z różnych punktów procesu technologicznego. Są to wody pogazowe, do których zalicza się: odpływy z mokrego gaszenia koksu, cieczy ze skraplania benzolu i otrzymywane w trakcie procesów odzyskiwania i przeróbki ubocznych produktów odgazowania, a także cieczy z procesów chłodzenia i płukania gazu. Mieszanina tych odpływów to ścieki technologiczne, których ilość w przeliczeniu na 1 tonę węgla mieści się od 0,15 do 0,35 m³. Ścieki koksownicze są obciążone zanieczyszczeniami organicznymi takimi jak: fenole, substancje smoliste i olejowe, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, chlorowcopochodne organiczne oraz nieorganicznymi – amoniak, cyjanki, rodanki, siarkowodór, tiosiarczany, siarczany i chlorki. Ścieki te często są podczyszczane na terenie zakładu z wykorzystaniem procesów biologicznych, a wydzielane osady również obciążone są w/w zanieczyszczeniami. Dlatego ich zagospodarowanie stanowi problem trudny do rozwiązania [2, 18, 20, 25, 27].

Kofermentacja jest procesem fermentacji dwóch lub więcej substratów, przy czym jeden z nich ma charakter dominujący (>50%). W tym procesie stosowane są przede wszystkim osady komunalne z dodatkiem niektórych odpadów przemysłowych. Wśród nich można wymienić odpady: z przemysłu spożywczego, z produkcji rolniczej, wywary z gotowania mięs, zbitki z zakładów jajczarskich, wyciągi z owoców, odpady z rzeźni, przemysłu mleczarskiego oraz organicznej frakcji odpadów komunalnych (OFMW – ang. organic fractions of municipal wastes) [5, 9, 14, 24, 32]. Wspólna fermentacja w oczyszczalniach komunalnych ma duże znaczenie techniczne, gdyż wykorzystuje się już istniejące instalacje do przeróbki różnych mieszanin odpadów, uzyskuje się energię z biogazu, a ponadto uciążliwe odpady przemysłowe są unieszkodliwiane [1, 4, 10, 15]. Jednak wprowadzanie osadów przemysłowych do komunalnych w celu ich wspólnej fermentacji, wymaga utrzymania parametrów technicznych procesu na ustalonym poziomie. Podstawowe parametry fermentacji mezofilowej podano w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry fermentacji mezofilowej [17, 19, 23, 30]**Table 1.** Parameters of mesophilic fermentation process

Parametr/wskaźnik	Jednostka	Wartość optymalna	Wartość ekstremalna
Temperatura	°C	30–35	20–40
pH	–	6,8–7,4	6,4–8,2
Potencjał utleniająco-redukcyjny	mV	-520 do -530	-490 do -550
Lotne kwasy tłuszczowe	mg CH ₃ COOH/L	50–500	>2000
Zasadowość	mg CaCO ₃ /L	1500–3000	1000–5000
Czas fermentacji	d	10–15	7–30
Skład gazu: Metan,	%	65–70	60–75
Ditlenek węgla	%	30–35	25–40
Obciążenie komory fermentacyjnej ładunkiem zanieczyszczeń	kg s.m.o./m ³ d	0,5–4,8	Możliwe wyższe dla komór jajowych

2. Cel badań

Celem badań była ocena możliwości unieszkodliwiania osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych w procesie kofermentacji z osadami komunalnymi.

3. Metodyka badań

3.1. Materiał do badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów pobranych z oczyszczalni miejskiej oraz z oczyszczalni zakładowej (koksowni). W oczyszczalni miejskiej stabilizacja osadów ściekowych prowadzona jest dwustopniowo: w wydzielonych zamkniętych komorach i otwartych komorach fermentacyjnych. Do I stopnia kierowana jest mieszanina osadów surowych i nadmiernych zagęszczonych. Ustabilizowane osady są odwadniane z zastosowaniem polielektrolitu kationowego, a końcowym etapem przeróbki jest suszenie osadów. Próbkę do badań technologicznych pobierano jako chwilowe. Z oczyszczalni komunalnej pobrano następujące osady:

- surowe odprowadzane z zagęszczacza osadnika wstępnego,
- nadmierne odprowadzane z zagęszczacza osadnika wtórnego,
- przefermentowane (do zaszczepienia fermentacji) z odpływu z zamkniętych wydzielonych komór fermentacyjnych.

Osady koksownicze pobrano z osadnika wtórnego z zakładowej oczyszczalni. Ścieki koksownicze przed doprowadzeniem do biologicznej części przepływają przez filtr żwirowy, oddzielnik smoły oraz kolumnę desorpcyjną i kierowane są do zbiornika uśredniającego. Biologiczne oczyszczanie ścieków polega na połączeniu procesów nityfikacji, denityfikacji i utlenianiu związków organicznych z wykorzystaniem technologii osadu czynnego.

3.2. Badania technologiczne

Badania kofermentacji prowadzono w szklanych reaktorach porcjowych wyposażonych w króćce do pomiaru ciśnienia biogazu. Osady inkubowane były przez 16 dób bez dostępu światła w termostacie w stałej temperaturze utrzymywanej na poziomie $37\pm 2^{\circ}\text{C}$. Do badań fermentacji przygotowano następujące mieszaniny:

- osady komunalne (mieszanina surowych z nadmiernymi i dodatkiem przefermentowanych jako inokulum) (kontrolne),
- cztery mieszaniny osadów koksowniczych z komunalnymi w proporcjach odpowiednio: I, II, III, IV – 1:20, 1:10, 1:6, 1:4.

3.3. Metodyka analityczna

W celu monitorowania przebiegu procesu wykonywano oznaczenia wybranych właściwości fizyczno-chemicznych osadów. W osadach oznaczano: suchą pozostałość (S.P), pozostałość po prażeniu (P.P) oraz uwodnienie (U). W cieczach uzyskanych z odwirowania osadów oznaczano: pH, zasadowość (Z_M), chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) oraz lotne kwasy tłuszczowe (LKT). Wszystkie oznaczenia wykonywano przed procesem oraz po 16 dobach. Dodatkowo oznaczano zawartość metanu i ditlenku węgla w biogazie po 4, 8, 12 oraz 16 dobach. Oznaczenia wykonywano zgodnie z metodyką podaną przez Hermanowicza [16].

W czasie procesu kontrolowano ciśnienie atmosferyczne oraz ciśnienie biogazu. Pomiary wykonywano z wykorzystaniem manometru w odstępach 24-godzinnych. Korzystając z równania Boyle'a-Mariotta (1) wyliczano dobową objętość biogazu:

$$p_A \cdot V_A = p_B \cdot V_B \quad (1)$$

gdzie:

p_A – ciśnienie w bioreaktorze, hPa,

V_A – objętość wolnej przestrzeni w bioreaktorze, L,

p_B – ciśnienie atmosferyczne, hPa,

V_B – wyliczona objętość biogazu, L.

Analizę składu biogazu wykonano przy użyciu chromatografu ciepłno-przewodnościowego (GC-TCD) (model Agilent GC 6890). W celu analizy dobrano następujący program: piec 50°C, dozownik 100°C, temperatura detektora 250°C, gazem nośnym był azot, przepływ gazu wynosił 20 mL/min. Kalibrację chromatografu dokonano poprzez nastrzyknięcie 100 µl mieszaniny standardowej o czystości: CO – 99,9%, CO₂ – 99,99%, O₂ – 99,997%, H₂ – 99,95%, CH₄ – 99,9%. Wykorzystano gazową mieszaninę standardową o następującym składzie: CO – 0,5%, CO₂ – 28,0%, O₂ – 1,0%, H₂ – 0,5%, CH₄ – 70%. W celu oznaczenia zawartości metanu i ditlenku węgla w biogazie każdorazowo nastrzykiwano 100 µl badanego gazu.

3.4. Analiza statystyczna

Do określenia istotności zmian wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych pod względem statystycznym wykorzystano test *t-Studenta* według wzoru 2. Poziom ufności przyjęto na poziomie 0,95. Liczba określająca stopień swobody wyniosła 2 i dla tego parametru wartość teoretyczna rozkładu *t-Studenta* t_d wynosiła 4,303 [35].

$$t_d = \frac{|\bar{d}| \sqrt{n}}{\frac{n \sum d^2 - (\sum d)^2}{n(n-1)}} \quad (2)$$

gdzie:

n – liczba wyników,

d – różnica pomiędzy uzyskanymi wartościami przed i po eksperymencie

$d = x_i - y_i$,

x_i, y_i – wartości wyników odpowiednio przed i po badaniach,

\bar{d} – średnia z d .

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Właściwości fizyczno-chemiczne osadów ściekowych

W osadach koksowniczych pobranych z zakładowej oczyszczalni ścieków stężenie suchej masy wynosiło 17,5 g/L, z czego 70% stanowiły substancje organiczne. Wartość ChZT w cieczach nadosadowych wynosiła 1510 mg O₂/L. Zasadowość była na poziomie 1100 mg CaCO₃/L, a pH wynosiło 7,2. Wartości analizowanych właściwości fizyczno-chemicznych osadów i cieczy nadosadowych wykonanych przed procesem oraz po 16 dobach fermentacji podano w tabeli 2.

Stężenie suchej masy w osadach kontrolnych przed fermentacją wynosiło 14,2 g/L, natomiast po procesie – 12,0 g/L, a udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych wynosił 60%. Wartość ChZT w cieczach nadosadowych zmalała o 47%. Stopień rozkładu substancji organicznych był na poziomie 25,0%.

W osadach badanych I (proporcja 1:20) nastąpił ubytek suchej masy organicznej o 14%, a stopień rozkładu substancji organicznych sięgał 22,5%. Udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych podobnie jak w osadach kontrolnych stanowił 60%. Stężenie związków organicznych oznaczonych jako ChZT w cieczach nadosadowych wydzielonych z tej mieszaniny osadów uległo obniżeniu o 44%. Po procesie kofermentacji osadów II (1:10) stopień rozkładu substancji organicznych był na tym samym poziomie jak przy kofermentacji mieszaniny I i wynosił 22,1%. Stężenie suchej masy w osadach przed procesem wynosiło 16,3 g/L i zmalało do 13,6 g/L. Również udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych był podobny jak po fermentacji mieszaniny I i stanowił 59%. Rozkład związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT wynosił 44%.

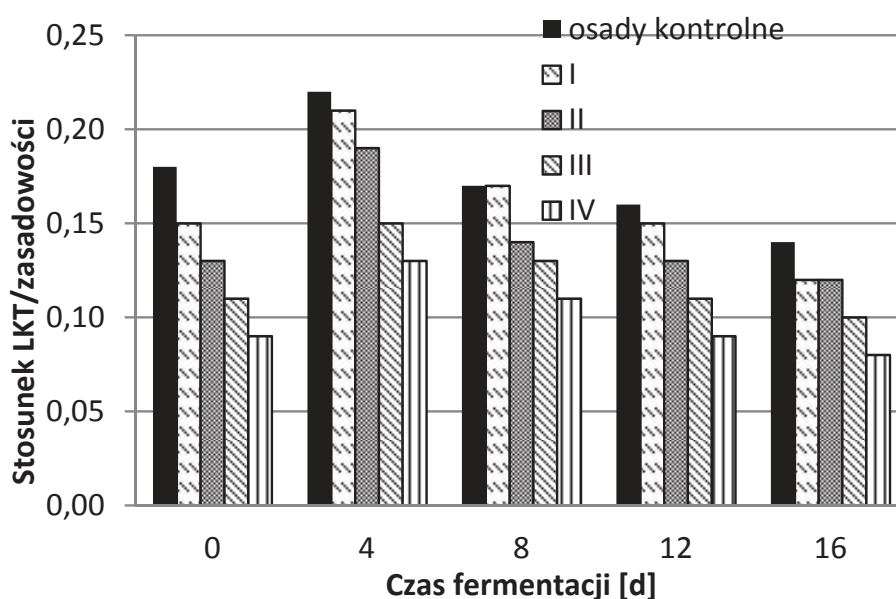
Tabela 2. Zmiany właściwości fizyczno-chemicznych osadów ściekowych oraz cieczy nadosadowych w czasie kofermentacji**Table 2.** Changes in physico-chemical properties of sewage sludge and supernatants during co-fermentation process

Wskaźnik		pH	Z _M	LKT	ChZT	S. P	P.P	S.P.P	U
Jednostka		-	mg Ca-CO ₃ /L	mg CH ₃ COOH/L	mg O ₂ /L	g/L	g/L	g/L	%
Osady kontrolne	Przed procesem	7,1	1925	351	890	14,2	4,6	9,6	98,5
	Po procesie	8,0	2900	416	470	12,0	4,8	7,2	98,8
I	Przed procesem	7,2	2050	300	1000	15,2	5,0	10,2	98,5
	Po procesie	8,0	2850	356	560	13,1	5,2	7,9	98,7
II	Przed procesem	7,3	2045	266	1110	16,3	5,9	10,4	98,3
	Po procesie	7,8	2805	325	620	13,6	5,5	8,1	98,6
III	Przed procesem	7,2	2150	240	1150	16,4	5,1	11,3	98,4
	Po procesie	8,0	2900	280	710	13,8	5,0	8,8	98,6
IV	Przed procesem	7,2	2255	197	1180	16,5	5,2	11,3	98,3
	Po procesie	8,0	2950	236	870	14,0	5,0	9,0	98,6

Z_M – zasadowość, LKT – lotne kwasy tłuszczowe, ChZT – chemiczne zapotrzebowanie na tlen, S.P – sucha pozostałość, P.P – pozostałość po prażeniu (substancje mineralne), S.P.P – straty prażenia (substancje organiczne), U – uwodnienie.

W mieszaninie osadów III (1:6) stężenie związków organicznych oznaczonych jako ChZT po procesie stabilizacji wynosiło 710 mg O₂/L. Sucha masa osadów po 16 dobowej stabilizacji beztlenowej zmalała o 15%, udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych wynosił 64%. W mieszaninie osadów IV (1:4) procentowy ubytek suchej masy wynosił 15%. Udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych wynosił 64%. W cieczach nadosadowych wydzielonych z próbek z 20% dodatkiem osadów koksowniczych wartość ChZT zmalała z 1180 do 870 mg O₂/L (26%).

Zmiany wartości ilorazu lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) do zasadowości przedstawiono na rysunku 1. Po procesie stabilizacji zasadowość oznaczana w cieczach nadosadowych we wszystkich próbach mieściła się w zakresie 2805–2950 mg CaCO₃/L. Stosunek lotnych kwasów tłuszczowych do zasadowości zarówno w osadach kontrolnych, jak i z dodatkiem koksowniczych po procesie kofermentacji nie przekraczał 0,3.

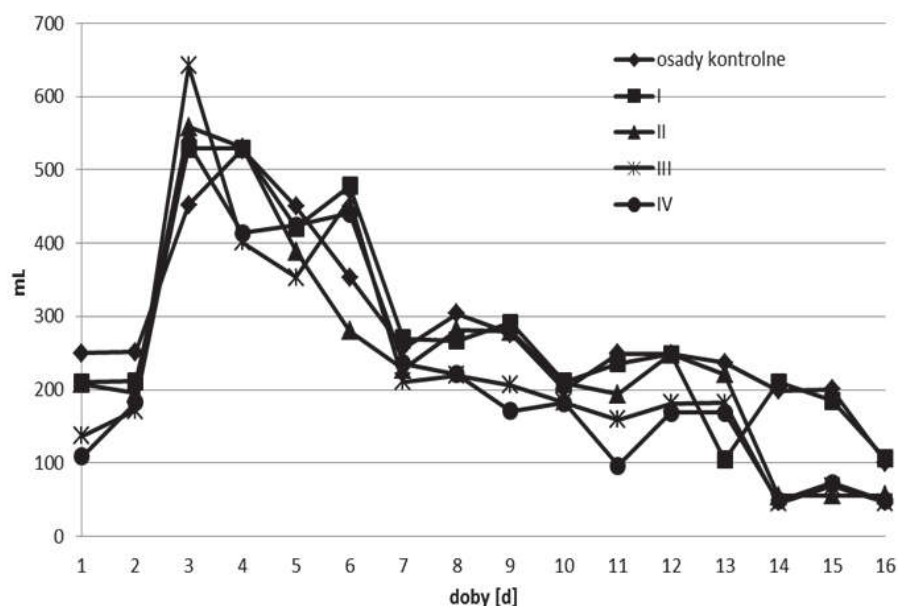


Rys. 1. Zmiany wartości ilorazu lotnych kwasów tłuszczowych LKT do zasadowości podczas fermentacji

Fig. 1. Changes in the ratio of volatile fatty acids VFA and the alkalinity during fermentation

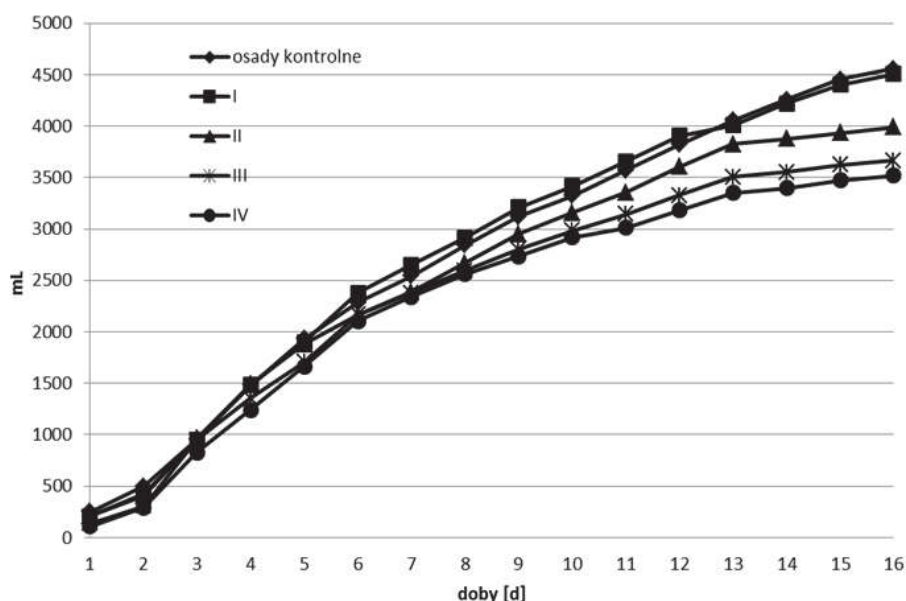
4.2. Produkcja i skład biogazu podczas fermentacji

Największą ilość biogazu z jednostkowej objętości osadów kontrolnych uzyskano w czwartej dobie fermentacji (528 mL), a w przypadku mieszanin osadów komunalnych z koksowniczymi – w trzeciej dobie (529–642 mL). W osadach badanych najmniej biogazu powstało podczas kofermentacji mieszanin I oraz IV. Ilości te wynosiły odpowiednio: 529 oraz 536 mL i były porównywalne z ilością biogazu otrzymaną podczas fermentacji osadów kontrolnych. Z jednego litra mieszaniny osadów II, ilość biogazu wynosiła 558 mL, a najwięcej bo 642 mL biogazu wytworzyło się podczas fermentacji mieszaniny III.



Rys. 2. Ilość biogazu powstająca w poszczególnych dobach fermentacji
Fig. 2. Amounts of biogas produced during fermentation process

Sumaryczną produkcję biogazu jaka powstała podczas 16 dobowej kofermentacji przedstawiono na rys 3.

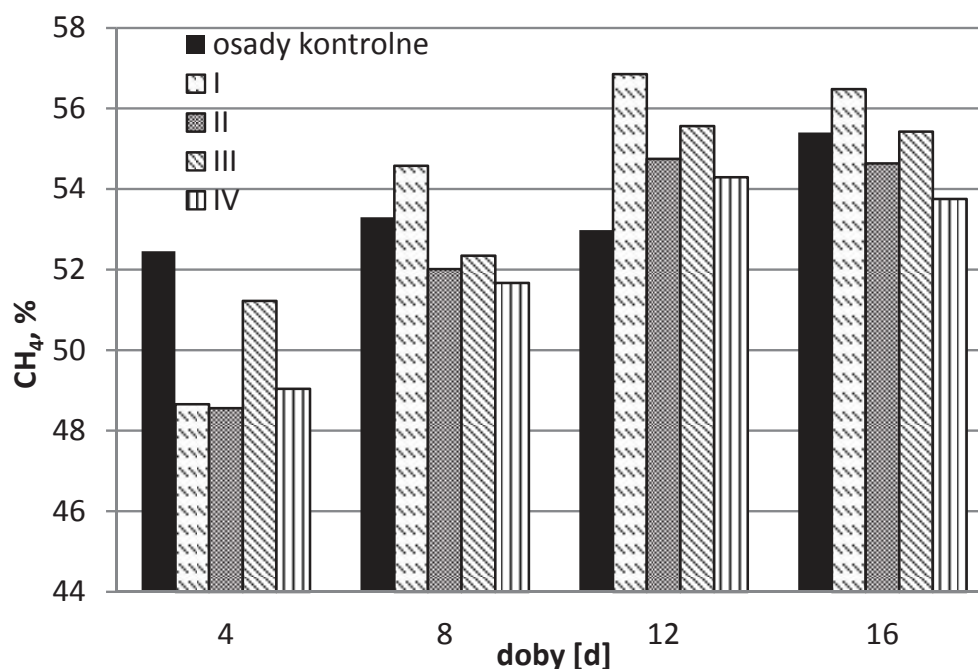


Rys. 3. Sumaryczna produkcja biogazu w czasie fermentacji
Fig. 3. The total of amounts of biogas during fermentation process

Najwięcej biogazu z jednostkowej objętości osadów bo 4557 mL uzyskano w procesie fermentacji osadów kontrolnych. Około 1% mniejszą ilość otrzymano podczas kofermentacji osadów badanych I

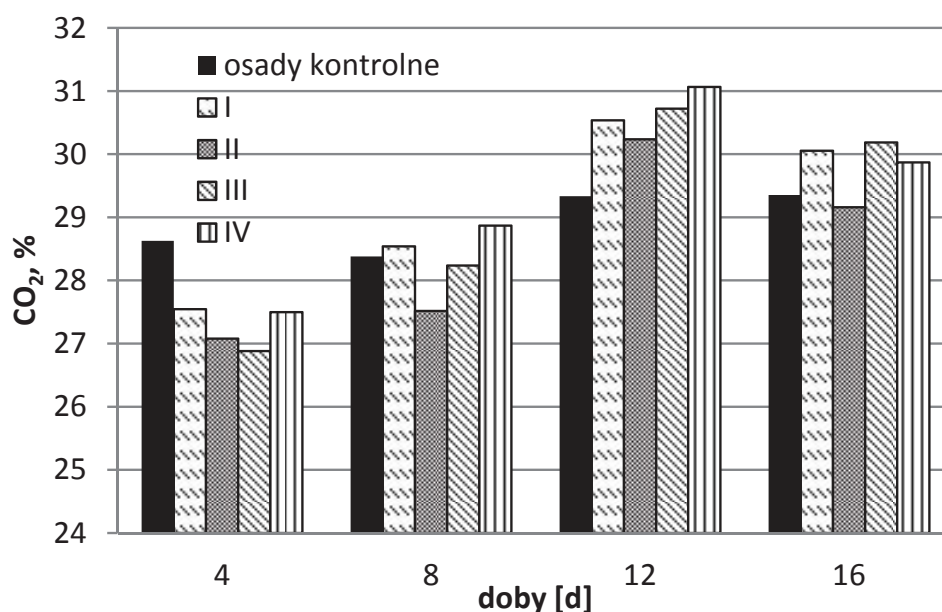
(4508 mL). Natomiast całkowita ilość biogazu z jednostkowej objętości osadów dla mieszanin II, III oraz IV była znacznie mniejsza i wynosiła odpowiednio 3990, 3667 i 3520 mL. Można zatem stwierdzić, że wraz ze wzrostem ilości osadów koksowniczych w mieszaninie poddawanej kofermentacji, sumaryczna produkcja biogazu była coraz mniejsza.

Analiza składu biogazu wykazała, że w osadach kontrolnych procentowa zawartość metanu w biogazie była od 52,4 do 55,4%, a ditlenku węgla od 28,4 do 29,4% (rysunek 4 i 5). W podobnym zakresie była zawartość oznaczanych składników biogazu tj. CH_4 i CO_2 dla mieszaniny I i kształtowała się odpowiednio: od 48,7 do 56,9% oraz od 27,5 do 30,5%. W mieszaninach osadów II, III oraz IV procentowa zawartość metanu w biogazie była o kilka punktów mniejsza od wartości maksymalnych i wynosiła odpowiednio 54,7, 55,6 oraz 54,3%.



Rys. 4. Zawartość CH_4 w biogazie podczas kofermentacji

Fig. 4. The content of CH_4 in biogas during co-fermentation



Rys. 5. Zawartość CO₂ w biogazie podczas kofermentacji

Fig. 5. The content of CO₂ in biogas during co-fermentation

4.3. Parametry procesu kofermentacji

Wyznaczone wartości parametrów procesu kofermentacji przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry procesu kofermentacji

Table 3. Parameters of co-fermentation process

Parametr	Osady kontrolne	Mieszanki			
		I	II	III	IV
Ilość biogazu, L/g s.m.o	0,47	0,44	0,38	0,32	0,31
Obciążenie komory fermentacyjnej ładunkiem zanieczyszczeń, g s.m.o./L·d	0,48	0,51	0,56	0,56	0,56
Stopień rozkładu substancji organicznych,%	25,0	22,5	22,1	22,1	20,3

Obciążenie komór ładunkiem zanieczyszczeń organicznych utrzymywało się w zakresie 0,5–0,6 g s.m.o./L·d. Podczas fermentacji osadów ściekowych, ilość powstającego biogazu w przeliczeniu na 1 g s.m.o. była

najwyższa dla osadów kontrolnych (0,47 L/g s.m.o.), natomiast najmniejszą wartość uzyskano podczas kofermentacji mieszaniny IV (0,31 L/g s.m.o.). Pośrednie wartości uzyskiwano w przypadku mieszanin osadów I, II oraz III.

4.4. Obliczenia statystyczne

Wartości statystyczne określające istotność dodatku różnej ilości osadów koksowniczych do osadów komunalnych zaprezentowano w tabeli 4. Dodatek osadów koksowniczych w mieszaninach I, II oraz III nie miał istotnego znaczenia na podstawowe parametry procesu takie jak: sumaryczna produkcja biogazu, stopień rozkładu substancji organicznych, zmiany stężeń związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT, ubytek suchej masy, zawartość metanu w biogazie oraz ilość biogazu jaka powstawała z 1 g suchej masy organicznej wprowadzonej do reaktora. Natomiast w przypadku mieszaniny osadów IV, dodatek osadów przemysłowych miał istotne statystycznie znaczenie na stopień rozkładu związków organicznych oraz ilość biogazu w odniesieniu do ilości suchej masy organicznej zawartej w mieszaninie ($t_d > 4,303$).

Tabela 4. Wartości rozkładu t-Studenta ($t_d=4,303$)

Table 4. The value of Student's t-distribution ($t_d = 4.303$)

Parametr	I	II	III	IV
Sumaryczna produkcja biogazu	0,202	1,969	3,384	3,737
Stopień rozkładu substancji organicznych	1,556	1,192	1,697	9,347
Obniżenie ChZT	1,344	1,207	3,980	1,834
Ubytek suchej masy	0,786	2,572	3,603	1,342
Zawartość metanu w biogazie	0,266	0,668	0,188	0,739
Ilość biogazu powstała z 1 g suchej masy organicznej wprowadzonej do reaktora	0,832	2,496	4,160	4,919

5. Podsumowanie

Podczas prowadzonych badań, iloraz LKT do zasadowości zarówno w osadach kontrolnych jak i badanych nie przekraczał wartości 0,22. Według literatury i doświadczeń praktycznych, aby proces fermentacji przebiegał bez zakłóceń, stosunek tych wskaźników nie powinien przekraczać 0,3 i jest korzystne, jeśli przyjmuje wartość możliwie najmniejszą. Podczas procesu fermentacji mezofilowej zasadowość powinna wynosić od 3000 do 5000 mg CaCO₃/L, stężenie LKT w zakresie od 50 do 500 mg CH₃COOH/L, a wartość pH powinna być od 7,2 do 8,2. Ilość biogazu powstająca z 1 g suchej masy organicznej powinna wynosić od 0,3 do 0,6 L/g s.m.o. [17, 19, 23, 30].

Podczas przeprowadzonych badań technologicznych w przypadku osadów kontrolnych ilość biogazu w przeliczeniu na jednostkę suchej masy organicznej mieściła się w w/w zakresie, gdyż wynosiła 0,47 L/g s.m.o. Również w przypadku osadów badanych ilość biogazu nie była mniejsza od dolnej granicy i kształtowała się w zakresie od 0,31 (mieszanka IV) do 0,44 L/g s.m.o. (mieszanka I). Pozostałe wskaźniki przebiegu procesu fermentacji zarówno w osadach kontrolnych jak i badanych mieściły się w zakresach podawanych w literaturze [17, 19, 23, 30].

Niejednokrotnie wyniki badań opisane w literaturze są rozbieżne co wynika ze zróżnicowanego rodzaju badanych osadów, ich składu i właściwości fizyczno-chemicznych oraz parametrów procesu fermentacji. W badaniach przeprowadzonych przez Zawieję i in. podczas 8-dobowej stabilizacji mieszaniny osadów nadmiernych z przefermentowanymi stopień rozkładu substancji organicznych wynosił 16,9% [34]. Natomiast w badaniach prowadzonych przez Fukas-Płonkę i in. podczas fermentacji osadów nadmiernych uzyskano rozkład związków organicznych na poziomie 15%, a osadów wstępnych – 22% [12]. W badaniach prowadzonych przez Bienia i in. [5] procentowy rozkład substancji organicznych w mieszaninie zagęszczonych osadów nadmiernych i wstępnych wynosił 36%. Zestawienie wartości analizowanych właściwości fizyczno-chemicznych podczas procesu fermentacji beztlenowej podano w tabeli 5.

Tabela 5. Zestawienie wartości analizowanych właściwości fizyczno-chemicznych podczas procesu fermentacji beztlenowej

Table 5. Values of the analyzed physico-chemical properties during the anaerobic fermentation

Parametry	Jednostka	Próbka kontrolna	Kofermentacja osadów komunalnych z osadami koksowniczymi	Fermentacja osadów komunalnych				
				[7]	[8]	[11]	[12]	[26]
Ubytek suchej masy	%	15	14–17	b.d.	28–32	26–27	12–18	24
Udział substancji organicznych w osadach po procesie fermentacji	%	60	59–64	53	55–62	56–57	63–66	58
Rozkład substancji organicznych	%	25	20–23	44,5	38–43	38–40	15–22	28
Produkcja biogazu	mL	4557	3520–4508	1080	b.d.	6084–6570	1190–2540	5727
Zawartość CH ₄ w biogazie	%	52,4–55,4	48,6–56,9	66	64–68	42,4–64,3	b.d.	b.d.
Zawartość CO ₂ w biogazie	%	28,4–29,4	26,8–31,1	b.d.	b.d.	32,4–37,6	b.d.	b.d.
Ilość biogazu powstała z 1 g s.m.o.	L/g s.m.o.	0,47	0,31–0,44	0,15	0,27–0,30	0,35–0,37	0,07–0,18	0,45
Obniżenie ChZT/OWO	%	47	26–44	b.d.	31–49	29–44	b.d.	68

b.d. brak danych

Wyniki opisywanych badań zarówno dotyczące osadów kontrolnych jak i mieszanin z osadami przemysłowymi w odniesieniu do stopnia rozkładu substancji organicznych mieściły się od 20,3 do 25,0%. Udział natomiast substancji organicznych był w przedziale od 59 do 64% w mieszaninach (60% – w próbie kontrolnej). Sumaryczna produkcja biogazu również nie odbiegała od danych literaturowych i mieściła się w zakresie od 3520 (mieszanina IV) do 4557 mL (osady kontrolne) [8, 11, 12, 29]. Czyli w mieszaninach z dodatkiem osadów przemysłowych ilość powstałego biogazu była mniejsza niż w osadach kontrolnych czego powodem mogły być substancje trudno rozkładalne obecne w osadach koksowniczych.

We wcześniejszych badaniach Autorów uzyskano podobne wyniki [26]. Sumaryczna produkcja biogazu była od 3653 do 5126 mL, a stopień rozkładu substancji organicznych był od 23,8 do 27,1% dla różnych proporcji zmieszania osadów komunalnych z koksowniczymi. Podczas fermentacji osadów kontrolnych ilość biogazu wynosiła 5727 mL, a procentowy ubytek związków organicznych sięgał 27,6%. W osadach kontrolnych z 1 g s.m.o. osadu wprowadzonego do reaktora otrzymano biogaz w ilości 0,45 dm³/g s.m.o., a w przypadku osadów mieszanych ilości te wynosiły odpowiednio 0,40 oraz 0,29 dm³/g s.m.o. [26].

Jak zaznaczono we wstępie w literaturze brakuje informacji na temat kofermentacji osadów koksowniczych. Dlatego uzyskane wyniki badań można porównać jedynie z uzyskanymi z innych mieszanin. I tak, podczas kofermentacji osadów ściekowych z odpadami tłuszczowymi wykazano, że dodatek tłuszczów negatywnie wpływał na proces, uzyskano bowiem mniejszą ilość powstającego biogazu jak i mniejszy stopień prefermentowania substratu [14]. W badaniach prowadzonych przez Bohdziewicz i in. [7] przeprowadzono kofermentację osadów nadmiernych z bioodpadami komunalnymi dla różnych proporcji zmieszania. Najwięcej biogazu uzyskano przy zmieszaniu bioodpadów z osadami ściekowymi w stosunku 3:2 suchej masy. Ilość ta w przeliczeniu na 1 g suchej masy organicznej wprowadzonej do reaktora wynosiła 0,33 dm³/g s.m.o. podczas, gdy dla kontrolnych osadów – 0,15 dm³/g s.m.o. Również stopień rozkładu substancji organicznych dla mieszaniny był większy niż dla osadów kontrolnych i wynosił odpowiednio 63 i 45% [7].

6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań (opisanych w niniejszej pracy) można sformułować następujące wnioski:

- uzyskane wyniki badań wskazują, że możliwe jest unieszkodliwianie osadów koksowniczych z komunalnymi w procesie kofermentacji
- w przyjętych warunkach doświadczenia, wprowadzenie osadów koksowniczych do komunalnych z zachowaniem proporcji 1:20, 1:10 oraz 1:6 (odpowiednio mieszaniny: I, II oraz III) nie miało istotnego statystycznie wpływu na stopień rozkładu związków organicznych, ubytek suchej masy, sumaryczną produkcję biogazu, rozkład substancji organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT, ilość biogazu w przeliczeniu na jednostkę suchej masy organicznej oraz zawartość metanu w biogazie.
- dodatek osadów koksowniczych do komunalnych w celu kofermentacji nie powinien powodować znaczących zmian parametrów technicznych procesu, lecz w celu utrzymania prawidłowej pracy komór fermentacyjnych konieczne jest ustalenie właściwych proporcji zmieszania osadów.

*Pracę zrealizowano w ramach BS/MN-402-303/11, BS-PB-402-301/11
Autor Bartłomiej Macherzyński jest stypendystą programu „DoktoRIS –
program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”*



Literatura

1. **Agdag O.N., Sponza D.T.:** *Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors.* Journal of Hazardous Materials, 140, 1, 75–85 (2007).
2. **Bartkiewicz B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
3. **Bartkowska I., Dzienis L.:** *Koncepcja modernizacji gospodarki osadowej z wykorzystaniem procesu stabilizacji tlenowo-beztlenowej w oczyszczalni ścieków w SM MLEKOVITA w Wysokiem Mazowieckim.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 989–1006 (2011).

4. **Bień J., Grosser A., Neczaj E., Worwąg M., Celary P.:** *Co-digestion of sewage sludge with different organic wastes: a review*. Polish Journal of Environmental Studies, Series of Monographs 2, 24–30 (2010).
5. **Bień J., Worwąg M., Neczaj E., Kacprzak M., Milczarek M., Gałwa-Widera M.:** *Kofermentacja odpadów tłuszczowych i osadów ściekowych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 1, 11, 73–82 (2008).
6. **Bień J., Wystalska K.:** *Osady Ściekowe. Teoria i praktyka*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa (2011).
7. **Bohdziewicz J., Kuglarz M.:** *Kofermentacja bioodpadów komunalnych i osadów ściekowych*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 38, 36–43 (2009).
8. **Borowski S., Domański J.:** *Kofermentacja pomiotu kurzego z osadami ściekowymi*. Ekologia i Technika, 3, 20, 192–196 (2012).
9. **Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S.:** *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. Bioresource Technology, 99, 10, 4044–4064 (2008).
10. **Esposito G., Frunzo L., Gioordano.:** *Anaerobic co-digestion of organic wastes*. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 11, 4, 325–341 (2012).
11. **Dąbrowska L.:** *Wpływ termofilowej i mezofilowej fermentacji metanowej na skład frakcyjny metali ciężkich w osadach ściekowych*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2012.
12. **Fukas-Płonka Ł., Janik M.:** *Fermentacja osadów nadmiernych*. Eko-Technika, 1, 52–56 (2006).
13. **Gawdzik J., Latosińska J.:** *Ocena mobilności metali ciężkich z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Jędrzejowie*. Ekologia i Technika, 1, 48–53 (2010).
14. **Grosser A., Worwąg M., Neczaj E., Grobelak A.:** *Półciągła kofermentacja osadów ściekowych i odpadów tłuszczowych pochodzenia roślinnego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 3, 15, 2108–2125 (2013).
15. **Gomez X., Cuetos M.J., Cara J., Moran A., Garcia A.I.:** *Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate*. Renewable Energy, 31, 12, 2017–2024 (2006).
16. **Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kozirowski B., Zerbe J.:** *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa 1999.
17. **Imhoff K., Imhoff K.R.:** *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków. Poradnik*. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 1996.

18. **Janosz-Rajczyk M.:** *Biologiczne metody usuwania azotu z wybranych wód odpadowych*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
19. **Janosz-Rajczyk M., Jasiński R., Kipigroch K., Nowak R., Popenda A., Sperczyńska E., Wiśniowska E., Włodarczyk-Makula M.:** *Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2008.
20. **Janosz-Rajczyk M., Wiśniowska E., Płoszaj J., Wróż S.:** *Simultaneous removal of PAHs and phenols from coking wastewater under anaerobic conditions*. *Desalination and Water Treatment*, 52, 4006–4013 (2014).
21. **Jędrzak A.:** *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
22. **Kalderis D., Aivalioti M., Gidaracos E.:** *Options for sustainable sewage sludge management in small wastewater treatment plants on islands: The case of Crete*. *Desalination*, 260, 1, 211–217 (2010).
23. **Kardos L., Juhasz A., Palko GY., Olah J., Barkacs K., Zaray GY.:** *Comparing of mesophilic and thermophilic anaerobic fermented sewage sludge based on chemical and biochemical tests*. *Applied Ecology and Environmental Research*, 9, 3, 293–302 (2011).
24. **Khalid A., Arshad M., Anjum M., Mahmood T., Dawson L.:** *The anaerobic digestion of solid organic waste*. *Waste Management*, 31, 8, 1737–1744 (2011).
25. **Macherzyński B., Włodarczyk-Makula M.:** *Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych*. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 4, 14, 333–343 (2011).
26. **Macherzyński B., Włodarczyk-Makula M., Turek A., Nowacka A.:** *Ocena możliwości ko-fermentacji osadów koksowniczych i komunalnych*. *Zeszyty Naukowe. Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski*, 150, 30, 79–91 (2013).
27. **Machowska H.:** *Przemysł koksowniczy w aspekcie ochrony środowiska*. *Proceedings of ECOpole*, 1, 5, 269–274 (2011).
28. **Nges I., Liu J.:** *Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions*. *Renewable Energy*, 35, 10, 2200–2206 (2010).
29. **Pawłowska M., Jerzy Siepak J.:** *Współfermentacja odpadów komunalnych i osadów ściekowych na składowisku odpadów*. *Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska* 60 ,3, 191–198 (2009).
30. **Podedworna J., Umiejewska K.:** *Technologia osadów ściekowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.

31. **Sadecka Z., Myszograj S., Suchowska-Kisielewicz M.:** *Aspekty prawne przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych.* Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Inżynieria Środowiska, 24, 144, 5–17 (2011).
32. **Siebielska I.:** *Concentration changes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the process of anaerobic digestion.* Polish Journal of Environmental Studies, Series of Monographs 2, 204–209 (2010).
33. **Siuris A.:** *Properties of sewage sludge resulted from urban wastewater treatment in the Republic of Moldova.* Scientific Papers, LIV, 103–108 (2011).
34. **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), 3, 15, 2054–2070 (2013).
35. **Zgirski A., Gondko R.:** *Obliczenia biochemiczne.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.

Evaluation of the Possibility of Disposal of Coke Sludge in the Co-Fermentation Process

Abstract

The paper presents results of research on changes in physical-chemical properties during the process of co-fermentation of coke sludge and municipal sludge. The process was carried out at 37°C for 16 days. For testing of fermentation, the mixture of raw sludge and excessive sludge was prepared with the addition of fermented sludge (control) and four mixtures of sludge coke and municipal sewage sludge in the proportions: I, II, III, IV – 1:20, 1:10, 1:6, 1:4, respectively.

The content of dry matter in the control sludge during fermentation decreased by 15% and the degree of decomposition of the organic substances was 24.7%. The share of organic matter in the fermented sludge was 60%.

The total biogas production in the control sludge was 4557 mL. The analysed sludge I (ratio 1: 20) showed a loss of organic dry matter by 14%, and the degree of decomposition of organic matter reached 22.5%. The share of organic matter in fermented sludge alike for the control sludge accounted for 60%. During the co-fermentation of the analysed sludge (I) the total biogas production was 4508 mL. After the co-fermentation of sludge II (1:10) the degree of decomposition of organic substances was the same as during the co-fermentation sludge I and accounted for 22.4%. The dry matter content in the

sludge decreased by 16%. Also, the content of organic matter in the fermented sludge was similar as after the fermentation of mixture I and accounted for 59%. The total biogas production was 3990 mL. The reduction of organic compound in sludge III (1:6) and IV was 22.3% and 20.6%. The dry matter of sludge after the 16-day incubation decreased by 16% in the case of a mixture III and by 15% – mixture IV. The share of organic matter in the fermented sludge was 64%.

The results show that it is possible to dispose the coke sludge and the municipal sludge in the co-fermentation process. In the adopted experimental conditions, the introduction of coke sludge to the municipal sludge with the ratio of 1:20, 1:10 and 1: 6 (mixture I, II and III, respectively) had no statistically significant effect on the degree of decomposition of organic compounds, the loss of dry matter, the total biogas production, the reduction of organic substances expressed by COD index, the amount of biogas per unit of dry organic matter and the methane content in biogas. The coke sludge content for co-fermentation should not cause significant changes in technical parameters of the process, so in order to maintain the correct operation of the fermentation chambers it is necessary to determine the appropriate mixing ratio of sludge.

Słowa kluczowe:

kofermentacja, komunalne osady ściekowe, osady ściekowe koksownicze, ciecze nadosadowe

Keywords:

co-fermentation, municipal sewage sludge, coke sewage sludge, supernatants



Szacowanie masy odpadów kierowanych do przetwarzania w części biologicznej instalacji mechaniczno-biologicznego przetwarzania (MBP)

*Beata Kłojzy-Karczmarczyk, Said Makoudi,
Jarosław Staszczak*

Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN

1. Wstęp

Przedmiotem analizy są odpady komunalne zbierane w sposób zmieszany, a kierowane do regionalnej instalacji mechaniczno-biologicznego przetwarzania z podziałem na część mechaniczną i biologiczną. Zgodnie z treścią *ustawy o odpadach* z dnia 24 grudnia 2012 roku [18] regionalna instalacja do przetwarzania odpadów komunalnych to zakład zagospodarowania odpadów o mocy przerobowej wystarczającej do przyjmowania i przetwarzania odpadów z obszaru zamieszkałego przez co najmniej 120 000 mieszkańców. Takim obiektem może być m.in. instalacja mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych (instalacja MBP) o odpowiedniej przepustowości, dostosowanej do wielkości wytwarzania odpadów przez mieszkańców konkretnego regionu. Procesy mechanicznego i biologicznego przetwarzania odpadów zebranych w sposób zmieszany wraz z selektywnym zbieraniem „u źródła” niektórych frakcji odpadów, w tym surowcowych („frakcja sucha”), mają znaczący wpływ na osiągnięcie efektu środowiskowego [m.in. 2, 4]. Ilość nagromadzonych odpadów razem ze stosowaną opłatą za składowanie odpadów są podstawowymi elementami analizowanymi przy szacowaniu ryzyka ekologicznego dla składowisk odpadów [7], stąd zjawiskiem celowym jest zmniejszenie masy odpadów kierowanych do składowania. Eksploatacja składowisk odpadów komunalnych stanowi często bezpo-

średnie lub pośrednie zagrożenie dla całego środowiska, istotne jest zatem, ograniczenie procesu unieszkodliwiania tą metodą.

Szacowanie przepustowości części mechanicznej instalacji MBP jest zagadnieniem stosunkowo łatwym do realizacji. Natomiast szacowanie minimalnej wymaganej wydajności (przepustowości, mocy przerobowych) dla części biologicznej instalacji wymaga przeprowadzenia szerokiej analizy wielkości wytwarzania odpadów zbieranych w sposób zmieszany z uwzględnieniem składu morfologicznego oraz opracowania prognoz wielkości i jakości strumienia odpadów kierowanego do części biologicznej instalacji. Wymagana wydajność części mechanicznej instalacji MBP wynika bezpośrednio z wielkości wytwarzanych odpadów zbieranych w sposób zmieszany od mieszkańców konkretnego obszaru. Natomiast wymagana wydajność części biologicznej instalacji powinna być dostosowana do przetworzenia odpadów o kodzie 19 12 12 – *Inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione w 19 12 11* – powstałych w procesie mechanicznego przetwarzania w instalacji MBP.

W dostępnej literaturze brak jest głębszej analizy wskaźników obliczeniowych, które z wystarczającą dokładnością pozwoliłyby na szacowanie przepustowości części biologicznej instalacji MBP. W praktyce często przyjmuje się, że przepustowość części biologicznej powinna kształtować się na poziomie połowy przepustowości zaprojektowanej dla części mechanicznej. Dostępne źródła informacji podają, że frakcja 0–80 mm, czyli frakcja najczęściej poddawana przetwarzaniu biologicznemu, stanowi 40–60% masy odpadów zbieranych w sposób zmieszany a kierowanych do segregacji mechanicznej [6, 17]. Autorzy pracy podjęli zatem, próbę oszacowania wskaźników procentowych, które pozwoliłyby na obliczanie i prognozowanie masy odpadów kierowanych do części biologicznej w odniesieniu do masy odpadów kierowanych do części mechanicznej. Analizę przeprowadzono dla strumienia odpadów kierowanego do produkcji stabilizatu oraz dla strumienia odpadów kierowanego do produkcji paliwa alternatywnego.

2. Wydzielanie frakcji odpadowych w instalacji MBP

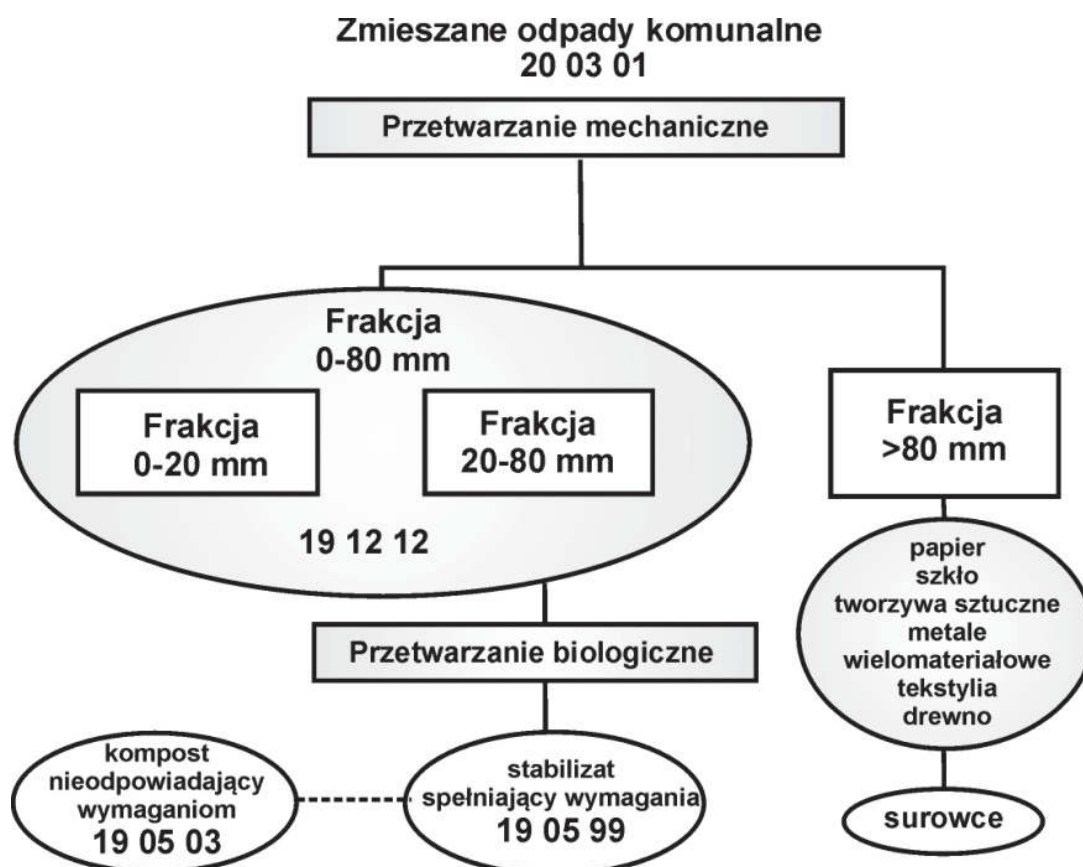
Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 11 września 2012 roku w sprawie mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych [15] w procesie mechanicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych wydziela się frakcję o wielkości co najmniej 0–80 mm w dużej mierze ulegającą biodegradacji oznaczoną kodem 19 12 12, wymagającą zastosowania procesów biologicznego przetwarzania, przez które rozumie się procesy prowadzone w warunkach tlenowych lub beztlenowych z udziałem mikroorganizmów. Mechaniczne przetwarzanie zmieszanych odpadów komunalnych polega na wydzieleniu z nich określonych frakcji dających się wykorzystać materiałowo (m.in. odpady surowcowe) lub energetycznie oraz frakcji wymagającej dalszego biologicznego przetwarzania [3, 8, 9, 11, 12, 16, 19]. Ze względu na zróżnicowanie odpadów komunalnych, praktycznie niemożliwym zadaniem jest szczegółowe określenie udziału poszczególnych frakcji morfologicznych w głównych frakcjach ziarnowych powstających w wyniku segregacji mechanicznej. Zgodnie ze stosowanymi technologiami i analizą własną autorów, w wyniku pracy mechanicznej części instalacji (sita bębnowe) zostają wydzielone:

- frakcja drobna o wielkości 0–20 mm; jej skład w głównej mierze to drobne odpady ulegające biodegradacji oraz drobna frakcja nie ulegająca biodegradacji w tym fragmenty szkła, fragmenty metalu, ceramiki oraz piasek, kamienie, gruz, popiół, żużel;
- frakcja średnia o wielkości 20 – 80/100 mm; skład tej frakcji to metale, drobne opakowania papierowe, tworzywa sztuczne, odpady kuchenne i ogrodowe, tekstylia, szkło, drewno; część z tych odpadów mogą stanowić odpady palne (do produkcji paliwa alternatywnego); większość z tych odpadów to odpady ulegające biodegradacji;
- frakcja gruba o wielkości powyżej 80/100 mm, składająca się z papieru, folii opakowaniowych, tekstyliów, metalu, szkła; część z tych odpadów stanowią odpady palne; zdecydowana większość odpadów tej frakcji to odpady surowcowe nadające się do odzysku różnymi metodami.

Należy podkreślić, że zgodnie z obowiązującymi obecnie przepisami [15] w instalacji MBP istnieje konieczność wydzielenia jedynie frak-

cji o wielkości 0–80/100 mm oraz powyżej 80/100 mm. Wydzielone frakcje mogą zostać poddane działaniu różnego rodzaju separatorów, które pozwalają na celowe wydzielanie i usuwanie frakcji, które nie ulegają biodegradacji (odpady ze szkła, metali, tworzyw sztucznych i mineralne).

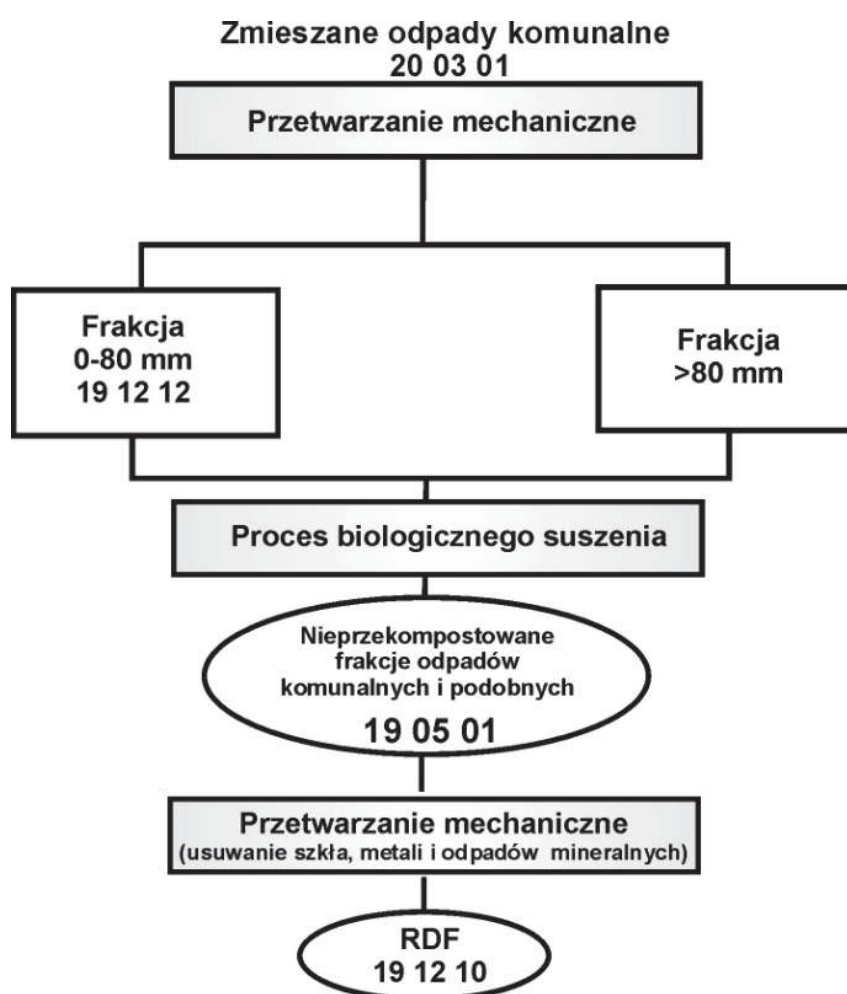
Istnieje kilka możliwości biologicznego przetwarzania wydzielonych odpadów w instalacji MBP. Możliwym rozwiązaniem jest utworzenie linii biologicznego przetwarzania w warunkach tlenowych (kompostowni) odpadów ulegających biodegradacji, celem wytworzenia stabilizatu, spełniającego odpowiednie wymagania jakościowe. Stabilizat klasyfikuje się, jako odpady o kodzie 19 05 99 – *Odpady z tlenowego rozkładu odpadów stałych (kompostowania) – inne niewymienione odpady*. Założony schemat wydzielania frakcji odpadów kierowanych do produkcji stabilizatu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Założony schemat wydzielania frakcji odpadowych, kierowanych do produkcji stabilizatu

Fig. 1. Assumptive scheme of waste fractions assignment, directing to the biological processed waste (called ‘stabilizat’) production

Ze strumienia odpadów kierowanych do kompostowania wyłączono odpady surowcowe wydzielone w procesie przetwarzania w części mechanicznej instalacji MBP o frakcji > 80 mm. Odpady o kodzie 19 05 99, spełniające określone wymagania są najczęściej unieszkodliwiane poprzez składowanie na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne lub po przesianiu na sicie o prześwicie oczek o wielkości do 20 mm mogą być stosowane do odzysku jako odpady o kodzie 19 05 03 – *Kompost nieodpowiadający wymaganiom, nienadający się do wykorzystania*.



Rys. 2. Założony schemat wydzielenia frakcji odpadowych, kierowanych do produkcji paliwa alternatywnego

Fig. 2. Assumptive scheme of waste fractions assignment, directing to the Refuse Derived Fuel production

Alternatywnie do kompostowania może być prowadzony proces biologicznego suszenia odpadów, wydzielonych z zebranych w sposób zmieszany. Taki proces daje możliwość przygotowania odpadów frakcji o wielkości 0–80 mm oraz frakcji >80 mm, do produkcji stałego paliwa alternatywnego (RDF) w skali lokalnej (wytworzone odpady o kodzie 19 12 10 o odpowiednich właściwościach). Frakcja wysuszona nie jest stabilizatem i nie jest przeznaczona do składowania. Założony schemat wydzielania frakcji do produkcji paliwa alternatywnego przedstawiono na rysunku 2.

3. Metodyka prognozowania strumienia odpadów kierowanego do części biologicznej instalacji zaproponowana w pracy

Wielkość wytwarzania odpadów komunalnych przez mieszkańców jest zróżnicowana dla różnych obszarów i zdecydowanie wyższa dla obszarów miejskich niż dla obszarów wiejskich. Prognozę wytwarzania odpadów komunalnych z uwzględnieniem morfologii dla obszarów o zróżnicowanej charakterystyce zabudowy opracowano na podstawie wskaźników wytwarzania zawartych w Krajowym Planie Gospodarki Odpadami KPGO 2014 [5] oraz WPGO Województwa Małopolskiego [10]. Prognozę wytwarzania odpadów z podziałem na frakcje morfologiczne opracowano dla roku 2013 oraz 2020 (tabela 1).

Przeanalizowano strumień odpadów komunalnych wytwarzanych i zbieranych w sposób zmieszany przez umowny region zamieszkiwany przez 120 000 mieszkańców w podziale na:

- miasto powyżej 50 000 mieszkańców,
- miasto poniżej 50 000 mieszkańców,
- obszary wiejskie,
- region województwa małopolskiego z udziałem 30% ludności dużych miast, 20% małych miast oraz 50% obszaru wiejskiego.

Dane literaturowe wykazują, że w rzeczywisty skład morfologiczny strumienia odpadów komunalnych zmieszanych, charakterystycznego dla dużego miasta wchodzi głównie odpady kuchenne, tworzywa sztuczne, papier i tektura nieopakowaniowe, szkło i papier opakowaniowe. Frakcja gruba (> 100 mm) stanowi 40% wszystkich odpadów z go-

spodarstw domowych, z czego większość stanowią odpady przeznaczone do recyklingu [1]. Morfologia odpadów wytwarzanych przez obszary wiejskie jest zdecydowanie odmienna [5].

Tabela 1. Morfologia wytwarzanych odpadów komunalnych wraz z udziałem procentowym

Table 1. The morphology of municipal waste production with the percentage share

Fracje morfologiczne odpadów komunalnych	Udział procentowy poszczególnych frakcji [%]					
	Duże miasto > 50 000		Małe miasto < 50 000		Obszar wiejski	
papier i tektura	19		9,7		5	
szkło	10		10,2		10	
metale	2,6		1,5		2,3	
tworzywa sztuczne	15		11		10,3	
odpady wielomateriałowe	2,5		4		4,1	
odpady kuchenne i ogrodowe	28,9		36,7		33,1	
odpady mineralne	3,2		2,8		6	
frakcja < 10 mm	4,5		6,8		16,9	
tekstylna	2,3		4		2,1	
drewno	0,2		0,3		0,7	
odpady niebezpieczne	0,8		0,6		0,8	
inne kategorie (4,9%)	3,2		4,5		4,9	
odpady wielkogabarytowe	2,5		2,6		1,3	
odpady z terenów zielonych	5,3		5,3		2,5	
Wytwarzanie odpadów komunalnych ogółem przez jednego mieszkańca	Wytwarzanie w latach 2013–2020 [Mg/M/rok]					
	2013r.	2020r.	2013r.	2020r.	2013r.	2020r.
	0,406	0,435	0,363	0,389	0,246	0,263

Źródło danych: na podstawie KPGO 2014, M.P. z 2010 r. Nr 101, poz. 1183, WPGO Woj. Małopolskiego, 2012

W procesie szacowania masy zmieszanych odpadów komunalnych kierowanych do mechaniczno-biologicznego przetwarzania, z ukierunkowaniem na biostabilizację oraz inne metody biologicznego przetwarzania, z całego strumienia wytwarzanych odpadów komunalnych wydzielono „u źródła” odpady surowcowe (papier, szkło, tworzywa sztuczne i metale) w ilości wymaganej rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie poziomów recyklingu, przygotowania do ponownego użycia i odzysku innymi metodami niektórych frakcji odpadów komunalnych [14] oraz pozostałe odpady zbierane selektywnie takie jak: odpady zielone, wielkogabarytowe, budowlane, niebezpieczne oraz ZSEE.

Do strumienia odpadów komunalnych zbieranych w sposób zmieszany a tym samym kierowanych do części mechanicznej instalacji MBP zaliczono zatem: papier i tekturę (pomniejszone o wymagane roczne poziomy selektywnie zebrane), szkło (pomniejszone o wymagane roczne poziomy selektywnie zebrane), metale (pomniejszone o wymagane roczne poziomy selektywnie zebrane), tworzywa sztuczne (pomniejszone o ustalone poziomy selektywnie zebrane), odpady wielomateriałowe, odpady kuchenne i ogrodowe, odpady mineralne, frakcję < 10 mm, tekstylia oraz drewno. Masa odpadów kierowanych do części mechanicznej została określona dla obszarów zamieszkiwanych przez 120 000 mieszkańców w podziale na charakterystyczne obszary zabudowy (tabela 1–3).

Wymagana wydajność dla części biologicznej instalacji powinna być dostosowana do przetworzenia masy odpadów wydzielonych w wyniku segregacji mechanicznej. Założono, że wymagana przepustowość części biologicznej zostanie oszacowana na podstawie masy możliwej do kierowania do produkcji stabilizatu lub paliwa alternatywnego. Masę kierowaną do części biologicznej instalacji obliczono zatem, na podstawie udziału procentowego odpowiednich frakcji morfologicznych w całym strumieniu odpadów komunalnych, oczywiście z wcześniejszym wydzieleniem odpadów zbieranych „u źródła”. W procesie szacowania przyjęto:

- do produkcji stabilizatu zaliczono frakcję o wielkości 0–80 mm wysortowaną z zebranych w sposób zmieszany, a następnie z wydzieleniem szkła, metali, tworzyw sztucznych oraz odpadów mineralnych; założono, że frakcja powyżej 80 mm zostanie przeznaczona do recyklingu i ponownego użycia frakcji surowcowych i nie jest kierowana do przetwarzania biologicznego instalacji MBP; na podstawie anali-

zy własnej autorów przyjęto, że wśród frakcji 0–80 mm znajduje się około 40% papieru, 40% odpadów wielomateriałowych, 100% odpadów kuchennych i ogrodowych, 100% frakcji < 10 mm, 50% tekstyliów oraz 50% drewna w odniesieniu do ilości poszczególnych frakcji odpadów trafiających do segregacji mechanicznej;

- do produkcji paliwa alternatywnego zaliczono frakcję 0–80 mm oraz powyżej 80 mm z wydzieleniem szkła, metali i odpadów mineralnych.

4. Propozycja szacowanych wskaźników obliczeniowych

Na podstawie wydzielonych frakcji ziarnowych w procesie mechanicznej segregacji i przypuszczalnego, podawanego w rozdziale 2 ich składu morfologicznego można prognozować wymaganą przepustowość części biologicznej instalacji MBP z uwzględnieniem rodzaju zabudowy w regionach. Na tej podstawie obliczono udział masy odpadów kierowanych do przetwarzania biologicznego celem produkcji stabilizatu (tabela 2) lub paliwa alternatywnego (tabela 3) w odniesieniu do odpadów komunalnych wytwarzanych przez 120 000 mieszkańców a zbieranych w sposób zmieszany i kierowanych do części mechanicznej instalacji. Zaproponowana metodyka zakłada kierowanie całości wydzielonej frakcji odpadów o wielkości 0–80/100 mm do przetwarzania biologicznego ze względu na konieczność osiągnięcia parametrów jakościowych odpadów komunalnych i brak możliwości ich składowania oraz selektywne zbieranie „u źródła” na odpowiednim poziomie.

Oszacowany udział procentowy wydzielonych frakcji potraktowano jako wskaźniki obliczeniowe (procentowe), pozwalające na określanie przepustowości części biologicznej instalacji MBP. Uzyskane wskaźniki pozwalają na proste przeliczanie przepustowości części biologicznej w odniesieniu do przepustowości części mechanicznej instalacji MBP. W przypadku założenia, że kolejnym etapem instalacji będzie przetwarzanie w warunkach tlenowych celem produkcji stabilizatu (kompostowanie), prognozowana przepustowość części biologicznej kształtuje się w roku 2013 na poziomie 51–63% w stosunku do masy odpadów zbieranych w sposób zmieszany, natomiast w roku 2020 wzrasta do poziomu 61–71% (tabela 2). Docelowo wśród odpadów poddanych biologicznej stabilizacji istnieje możliwość wydzielenia frakcji 0–20 mm, która może znaleźć odmienne zastosowanie. Udział tej frakcji

kształtuje się na poziomie 20% w stosunku do masy odpadów zbieranych w sposób zmieszany. Jednak wysoka zawartość odpadów ulegających biodegradacji poddaje w wątpliwość celowość takiego działania.

W przypadku założenia, że kolejnym etapem instalacji MBP będzie proces biologicznego suszenia z produkcją paliwa alternatywnego, prognozowana przepustowość części biologicznej może sięgać maksymalnie wartości odpowiadającej całej masie frakcji palnych w strumieniu odpadów. Szacowane wskaźniki obliczeniowe w odniesieniu do przepustowości części mechanicznej kształtują się na poziomie 81–83% dla roku 2013 oraz 84–88% dla roku 2020 (tabela 3). Należy zaznaczyć, że proces suszenia zmniejsza masę odpadów docelowo kierowanych do produkcji paliwa o około 30% [17].

Tabela 2. Oszacowane wskaźniki procentowe dla prognozowania przepustowości części biologicznej instalacji MBP – produkcja stabilizatu
Table 2. Estimated percentages to forecasting of biological stage of production capacity in MBT – biological processed waste (called ‘stabilizat’) production

	Wytwarzanie odpadów przez 120 000 mieszkańców									
	rok 2013					rok 2020				
	Opady zmieszane	Frakcja 0–80 mm		Frakcja 0–80 mm do produkcji stabilizatu* 19 12 12		Opady zmieszane	Frakcja 0–80 mm		Frakcja 0–80 mm do produkcji stabilizatu* 19 12 12	
		Mg	Mg	%	Mg		%	Mg	Mg	%
Miasto > 50 000	41119	24083	59	21074	51	33878	23167	68	20653	61
Miasto < 50 000	36988	24935	67	22548	61	33049	25043	76	23055	70
Obszar wiejski	26296	19102	73	16527	63	24207	19437	80	17088	71

* do frakcji kierowanej do produkcji stabilizatu zaliczono całość frakcji 0–80 mm z wyłączeniem odpadów ze szkła, metali, tworzyw sztucznych oraz odpadów mineralnych

Oszacowane wskaźniki zostały określone dla modelowych obszarów zamieszkiwanych jedynie przez mieszkańców dużego miasta lub małego miasta lub obszaru wiejskiego. W przypadku rzeczywistego zróżnicowania regionu podawane wskaźniki procentowe powinny być stosowane zgodnie z udziałem poszczególnych obszarów o charakterystycznej zabudowie w całości regionu rzeczywistego. Na rysunku 3 podano prognozowaną przepustowość dla przykładowego regionu z województwa małopolskiego zamieszkiwanego przez 120 000 mieszkańców z udziałem 30% ludności dużego miasta, 20% małego miasta oraz 50% obszaru wiejskiego.

Tabela 3. Oszacowane wskaźniki procentowe dla prognozowania przepustowości części biologicznej instalacji MBP – produkcja paliwa alternatywnego

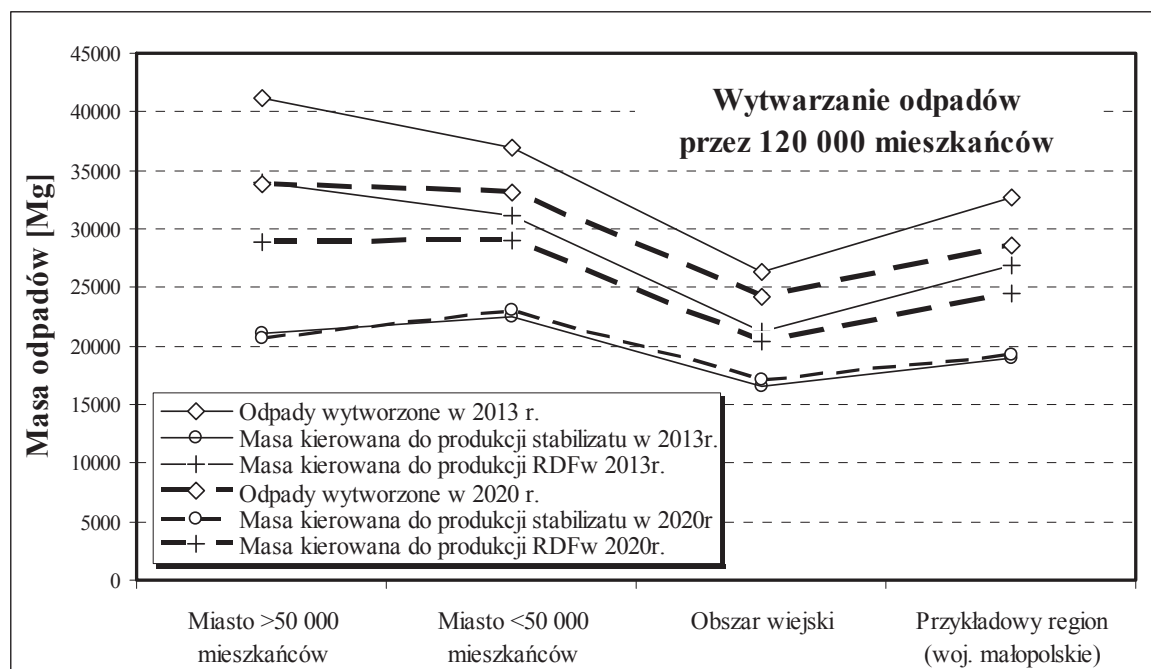
Tabela 3. Estimated percentages to forecasting of biological stage of production capacity in MBT – Refuse Derived Fuel production

	Wytwarzanie odpadów przez 120 000 mieszkańców					
	rok 2013			rok 2020		
	Opady zmieszane	Fracja 0–80 mm oraz > 80 mm do produkcji RDF* 19 12 10		Opady zmieszane	Fracja 0–80 mm oraz >80 mm do produkcji RDF* 19 12 10	
		Mg	Mg		%	Mg
Miasto > 50 000	41119	34007	83	33878	28919	85
Miasto < 50 000	36988	31160	84	33049	29012	88
Obszar wiejski	26296	21222	81	24207	20372	84

* do frakcji kierowanych do produkcji paliwa alternatywnego zaliczono frakcję 0–80 mm oraz frakcję > 80 mm z wyłączeniem odpadów ze szkła, metali oraz odpadów mineralnych

Należy ponadto podkreślić, że wskaźniki procentowe oszacowano w odniesieniu do masy odpadów zbieranych w sposób zmieszany przy założeniu i uwzględnieniu selektywnego zbierania „u źródła” zgodnie z poziomami wymaganymi odpowiednim rozporządzeniem. W rzeczywistości, trudnym zadaniem jest osiągnięcie takich poziomów jedynie po-

przez selektywne zbieranie „u źródła”. Przy zwiększonej masie zbieranych odpadów komunalnych w sposób zmieszany, analizowane wskaźniki będą przyjmować niższe wartości.



Rys. 3. Masa odpadów kierowanych do przetwarzania w części biologicznej instalacji MBP z podziałem na poszczególne obszary

Fig. 3. The waste mass directing to the treatment in the biological stage of MBT divided into particular areas

5. Wnioski

Prawidłowo funkcjonująca instalacja mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych (instalacja MBP) stanowi podstawowy element pozwalający na spełnianie przepisów prawnych w zakresie osiągnięcia koniecznych poziomów recyklingu i przygotowania do ponownego użycia, a także ograniczenia ilości odpadów ulegających biodegradacji kierowanych na składowiska [13, 14]. Część biologiczna instalacji prowadzi do przekształcania powstających w części mechanicznej odpadów o kodzie 19 12 12, w kierunku uzyskania konkretnych parametrów jakościowych, pozwalających na składowanie wytworzonego stabilizatu lub zagospodarowanie do produkcji paliwa alternatywnego.

Podawane w literaturze informacje są niewystarczające do określenia minimalnej wymaganej wydajności (przepustowości) części biologicznej instalacji MBP. Wskaźniki procentowe, oszacowane w niniejszej pracy mogą stanowić przydatny element pozwalający na prognozowanie i obliczanie wydajności części biologicznej. Dostępne źródła informacji podają, że przepustowość części biologicznej powinna kształtować się na poziomie 40–60% w odniesieniu do przepustowości części mechanicznej. Analiza i obliczenia przeprowadzone przez autorów wykazały, że przepustowość części biologicznej instalacji powinna być projektowana na poziomie nieco wyższym, sięgającym 60–70% w przypadku produkcji stabilizatu w procesie kompostowania. Uzyskany wynik jest efektem przyjętych w pracy warunków i założeń. W rzeczywistości jednak uzyskane wskaźniki procentowe mogą przyjmować niższe wartości w zależności od masy i składu morfologicznego odpadów zbieranych w sposób zmieszany a kierowanych do części mechanicznej instalacji.

Opracowane prognozy wykazały utrzymanie masy odpadów kierowanych do przetwarzania biologicznego na zbliżonym poziomie do roku 2020 przy założonym, jednoczesnym malejącym wytwarzaniu zmieszanych odpadów komunalnych, związanym ze zwiększeniem selektywnego zbierania. Udział procentowy odpadów frakcji 19 12 12 w całej masie odpadów zmieszanych wykazuje, zatem tendencję wzrostową. Przewidywany w pracy wzrost udziału procentowego odpadów kierowanych do produkcji stabilizatu lub paliwa alternatywnego spowodowany jest przede wszystkim zakładanym, stopniowym zwiększaniem selektywnego zbierania „u źródła”, co zdecydowanie wpływa na skład odpadów komunalnych zbieranych w sposób zmieszany.

Praca zrealizowana w ramach badań statutowych Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk.

Literatura

1. **Dawidowska A., Bzowski A., Roszko K.:** *Instalacje do segregacji odpadów komunalnych ZUOK „Zoniówka” w Zakopanem elementem ograniczenia składowanych odpadów.* Mat. VI Forum Gospodarki Odpadami, Łicheń-Poznań, 449–455 (2005).
2. **den Boer E., den Boer J., Jaroszyńska J., Szpadt R.:** *Monitoring of municipal waste generated in the City of Warsaw.* Waste Management & Resources. 30(8), 772–780 (2012).

3. **Jędrcaz A.:** *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
4. **Kłojzy-Karczmarczyk B., Staszczak J.:** *Ograniczenie składowania w wyniku segregacji i selektywnego wybierania frakcji suchej odpadów komunalnych*. Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN, 84, 75–87 (2013).
5. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami KPGO 2014, przyjęty Uchwałą Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie "Krajowego planu gospodarki odpadami 2014 [M.P. z 2010 r. Nr 101, poz. 1183].
6. **Manczarski P., Kundegórski M.:** *Szacunki zdolności przerobowej instalacji regionalnej*. Ministerstwo Środowiska, 2011.
7. **Mikołajczak J.:** *The assesment the environmental risk on the areas degraded by the landfill*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management. Wyd. IGSMiE PAN. 22, 67–74 (2006).
8. **Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Paliwa alternatywne z odpadów dla energetyki*. Polityka Energetyczna. Wyd. IGSMiE PAN. 8, 507–515 (2005).
9. **Piaskowska-Silarska M.:** *Analiza możliwości pozyskania energii z odpadów komunalnych*. Polityka Energetyczna. Wyd. IGSMiE PAN. 15, 325–336 (2012).
10. Plan Gospodarki Odpadami Województwa Małopolskiego, przyjęty Uchwałą XXV/397/12 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 2 lipca 2012 roku.
11. **Rosik-Dulewska C.:** *Podstawy gospodarki odpadami*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2011.
12. **Rosik-Dulewska C.:** *Recykling organiczny odpadów: kompostowanie czy fermentacja metanowa – za i przeciw*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management. Wyd. IGSMiE PAN, (21), 57–72 (2005).
13. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 25 maja 2012 r. w sprawie poziomów ograniczenia masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji przekazywanych do składowania oraz sposobu obliczania poziomu ograniczania masy tych odpadów [Dz. U. z 2012 r. poz. 676].
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 maja 2012 r. w sprawie poziomów recyklingu, przygotowania do ponownego użycia i odzysku innymi metodami niektórych frakcji odpadów komunalnych [Dz. U. z 2012 r. poz. 645].
15. Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 11 września 2012 roku w sprawie mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych [Dz. U. z 2012 r. poz. 1052].
16. **Sidelko R., Seweryn K., Walendzik B.:** *Optymalizacja procesu kompostowania w warunkach rzeczywistych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 681–692 (2011).

17. **Szpadt R.:** *Wytyczne dotyczące wymagań dla procesów kompostowania, fermentacji i mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów (według stanu prawnego na dzień 15 grudnia 2008 r.)* Ministerstwo Środowiska, 2008.
18. Ustawa o odpadach z dnia 24 grudnia 2012 roku [Dz. U. z 2013 r. poz. 21, z późn. zm.].
19. **Wolczyński M., Janosz-Rajczyk M.:** *Influence Of Initial Alkalinity Of Lignocellulosic Waste On Their Enzymatic Degradation.* Archives Of Environmental Protection. 40(2), 103–113 (2014).

Estimation of Waste Mass Directed to the Treatment in the Biological Stage of Mechanical Biological Treatment (MBT)

Abstract

Processes of mechanical and biological waste treatment (MBT) collected in the mixed waste with selective collection of certain waste fractions, including raw material have a significant influence on reaching environmental effect connected with mitigation the amount of waste directing to disposal by landfilling. A regional installation for municipal waste treatment could be a mechanical and biological municipal waste treatment installation, with proper throughput (production capacity) adapted to the quantity of waste production by inhabitants of specific region with an assumed population of 120,000 inhabitants. An estimation of mechanical stages of the MBT installation is a relatively effortless issue to perform. In contrast, an estimation of the production capacity for a biological installation requires wide analysis of the quantity of waste production collected in the mixed waste, including the morphology composition of the waste and formulation of quantity and quality forecasts of waste streams directing to the biological stage of installation.

Production capacity of mechanical stage of the MBT is the result of waste production quantity collected in the mixed waste from inhabitants in the specific region. On the other hand, production capacity of biological stage of the MBT should be adapted to the treatment of waste with the code 19 12 12, arisen after the process of the mechanical treatment in the MBT. In practice, there is often supposed that the throughput of biological stage of the MBT should be formed at the level of the half throughput designed for the mechanical stage. The attempt of rates estimation, which would let forecast the quantity of waste stream directing to the biological stage of the MBT, was conducted as well as the analysis of the stream directing to the biological processed waste (called ‘stabilizat’) production and the stream directing to the Refuse Derived Fuel

production (RDF). The forecast of waste production divided into morphological fractions was performed for 2013 and 2020.

The analyses covered municipal waste stream producing by stipulated region with an assumed population of 120 000 inhabitants, collected in the mixed waste divided into the categories of: the city over 50 000 inhabitants, the city under 50 000 inhabitants, countrysides, the region of Lesser Poland Voivodeship with 30% of people living in the large city, 20% for small city and 50% for countryside. According to performed estimations, it could be ascertained that the 19 12 12 fraction, emerging in the mechanical segregation process, directing to the biological processed waste ('stabilizat') production provide: 51% of mixed waste produced in 2013, 61% in 2020 for the large city region, 61% and 70% for the small city region, 63% and 71% for countrysides. The waste mass produced in the mechanical segregation process with the purpose of biological drying and further to the Refuse Derived Fuel production is slightly higher, including inflammable fraction assigned to sieves with the diameter over 80 mm.

These percentages could be legitimated as essential for production capacity of the biological stage of the MBT forecasting. In the period from 2013 to 2020, the percentage share of 19 12 12 fraction waste is increasing due to decreasing mixed municipal (residual) waste production. Estimated in this paper, increase percentages of waste directed to the biological treatment is mainly due to the assumed and the gradual increase of selective collection municipal waste 'at the source'.

Słowa kluczowe:

odpady komunalne, instalacja MBP, część biologiczna, wydajność instalacji, stabilizat, paliwo alternatywne

Keywords:

municipal waste, Mechanical Biological Treatment, biological stage, production capacity, biological processed waste (called 'stabilizat'), Refuse Derived Fuel (RDF)



Wspomaganie procesu denitryfikacji preparatem Brenntaplus VP1 jako zewnętrznym źródłem węgla

Katarzyna Ignatowicz^{}, Jacek Piekarski^{**}, Dariusz Kozłowski^{*}*

^{}Politechnika Białostocka*

*^{**}Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Zwiększona ilość azotu i fosforu w środowisku wodnym powoduje wystąpienie zjawiska eutrofizacji. [13] Konsekwencją tego jest rozkład obumarłych glonów oraz wystąpienie deficytu tlenowego, który prowadzi może do zaniku życia w środowisku wodnym oraz pogorszenia wskaźników jakości wody. [7,9,13,21,22] Usuwanie azotu w technologii oczyszczania ścieków zapewniają jedynie procesy biologiczne, do których zaliczyć można: amonifikację, nitryfikację oraz denitryfikację. Brak tu możliwości posiłkowania się strącaniem chemicznym, tak jak to ma miejsce w przypadku fosforu. Procesy te następują tylko w określonych warunkach, w specjalnie przystosowanych układach oczyszczania biologicznego [2–4,12,13]. Parametrami, które warunkują przebieg poszczególnych procesów są: temperatura, wiek osadu, stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach, odczyn ścieków, brak substancji toksycznych. Im bardziej zaawansowany technologicznie układ, tym więcej warunków należy spełnić, aby zapewnić prawidłowy przebieg procesu oczyszczania [2,4,6,7,13]. Dodatkowym problemem jest dostępność łatwo przyswajalnych związków węgla, które są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania mikroorganizmów. Ich deficyt często występuje w układach, w których zachodzi kompleksowe usuwanie związków biogenych. Dodatkowe (konwencjonalne bądź alternatywne) źródło węgla wykorzystuje

się, gdy stopień denitryfikacji jest limitowany z powodu niewystarczającej ilości lub jakości związków organicznych w ściekach [2,4,7,12,13].

Stosowanymi substancjami tego typu są między innymi: metanol, etanol, kwas octowy, glikol [2,5,6,12–17]. Mogą być one stosowane nawet wtedy, gdy ilość węgla niezbędnego do przeprowadzenia denitryfikacji jest wystarczająca, ale jakość substratu nie pozwala na osiągnięcie odpowiedniej prędkości procesu. W takich wypadkach, gdy kubatura istniejącego reaktora jest za mała, zastosowanie „lepszego” źródła węgla umożliwia właściwą denitryfikację bez konieczności zmiany objętości komory anoksydacyjnej [13,14,15]. Wyżej wymienione substancje mają szereg zalet. Zaliczyć do nich można chociażby stały skład, łatwość w aplikacji, stosunkowo łatwą kontrolę procesu. O ile konieczność budowy stacji dozowania reagenta nie jest na tyle poważną wadą, aby odstąpić od zamiaru stosowania konwencjonalnych źródeł węgla, o tyle fakt, że ma się do czynienia z substancjami palnymi i niebezpiecznymi może zmusić do głębszego zastanowienia nad zastosowaniem tego typu rozwiązania. Dlatego stale pojawiają się nowe, alternatywne zewnętrzne źródła węgla i celowe jest sprawdzenie skuteczności i warunków ich działania.

2. Metodyka badań

2.1. Teren badań

W celu stwierdzenia zasadności i skuteczności stosowania zewnętrznego źródła węgla w postaci preparatu Brenntaplus VP1 oraz ustalenie optymalnej dawki przeprowadzono cykl badań na obiekcie rzeczywistym. Obiektem badań była oczyszczalnia ścieków w Białymstoku [13]. Projektowana (w latach 70.) przepustowość oczyszczalni wynosiła 176 500 m³/d przy założeniu, że usuwane będą jedynie zanieczyszczenia organiczne. Zmiany w obowiązującym ustawodawstwie wymusiły modernizację obiektu i dostosowanie procesu oczyszczania do usuwania związków biogenych. Ograniczono przepustowość oczyszczalni oraz zaadaptowano część osadników wstępnych na potrzeby komór predenitryfikacji i defosfatacji biologicznej [13,18,19]. Obecnie oczyszczalnia przyjmuje ścieki z ponad trzystutysięcznej aglomeracji, a jej średnia przepustowość wynosi około 70 000 m³/d.

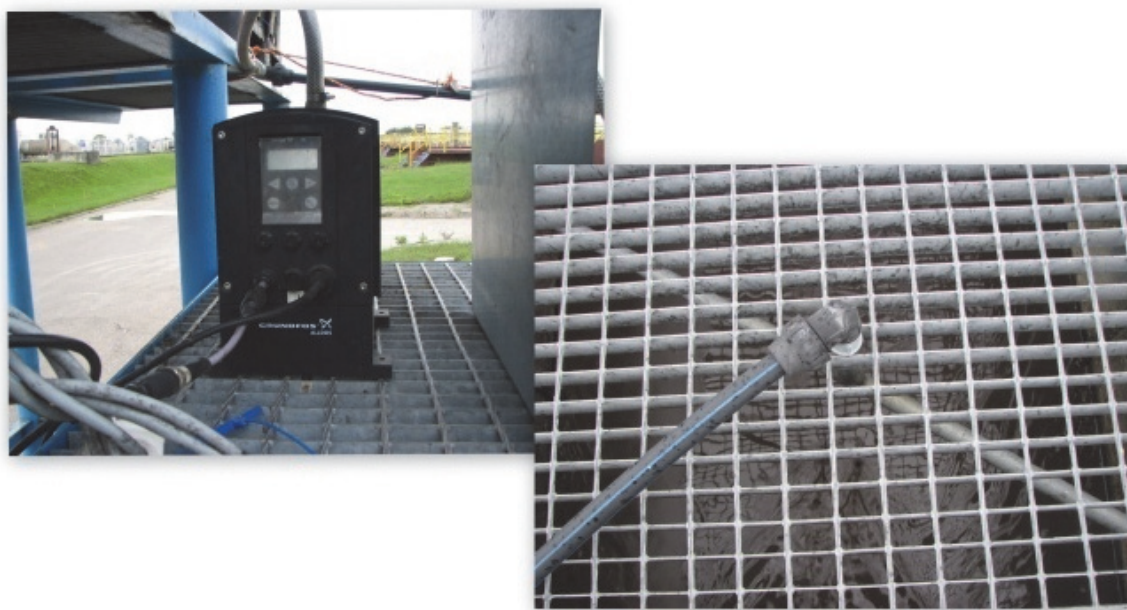
W związku z powyższym postanowiono zastosować jedno z konwencjonalnych źródeł węgla [19]. Jako preparat stanowiący zewnętrzne źródło węgla wybrano Brenntaplus VP1. Skład preparatu bazuje na specjalnie dobranej mieszance alkoholi, cukrów i protein, które są pożywką dla mikroorganizmów. Dodatkową zaletą jest to, że tego typu mieszanka gwarantuje wyższą różnorodność gatunkową w osadzie czynnym, aniżeli np. przy stosowaniu samego metanolu czy etanolu. Zdaniem eksploatatora, wybór produktu firmy BRENNTAG podyktowany był przede wszystkim jego właściwościami (preparat niepalny, niewybuchowy, bezpieczny, w pełni biodegradowalny) oraz wysoką wartością ChZT równą $1200000 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ [1]. Miejsce dawkowania ustalono w odległości 40 m od przelewu do strefy anoksycznej. [13,19] Instalację do dawkowania preparatu przedstawiono na rysunku 1 i 2.

Wspomaganie procesu denitryfikacji zewnętrznym źródłem węgla prowadzone jest przez cały rok z wyłączeniem okresów, kiedy temperatura ścieków w komorach spada poniżej 12°C [1,17,19].



Rys. 1. Instalacja do dawkowania preparatu Brenntaplus VP1

Fig. 1. Dosing installation for Brenntaplus VP1 preparation



Rys. 2. Dawkowanie preparatu do kanału recyrkulacji wewnętrznej

Fig. 2. Dosing of preparation into internal circulation channel

2.2. Metodyka badań

Badania prowadzono na jednym z czterech ciągów technologicznych w okresie od połowy kwietnia do końca września 2011 roku. W niniejszej pracy przedstawione zostaną wyniki badań uzyskane we wrześniu 2011 roku. Dokonano wtedy 4 poborów. Próbkę ścieków pobierane były ręcznie, bezpośrednio z komór biologicznych. W celu uśrednienia próbek z każdego punktu pobierano około 2 dm³ ścieków. Próbkę pobierano w następującej kolejności: z komory predenitryfikacji, defosfatacji, denitryfikacji, nityfikacji(I), nityfikacji(IV). Wszystkie próbki z komór osadu czynnego pobierane były w basenie, gdzie proces napowietrzania realizowany jest przy użyciu aeratorów.

Komora predenitryfikacji

Komora początkowo pełniła funkcję osadnika wstępnego. Zmiana w obowiązującym prawie i konieczność intensywnego usuwania biogenów, wymusiła na eksploatacach zaadaptowanie części osadników wstępnych na komory predenitryfikacji. Recyrkulowany z osadników wtórnych osad ulega tu procesowi częściowej denitryfikacji.



Rys. 3. Komora predenitryfikacji

Fig. 3. Preliminary denitrification chamber

Komora defosfatacji

Podobnie jak komory predenitryfikacji, komory defosfatacji również pełniły pierwotnie funkcję osadników wstępnych. Dzięki panującym tu warunkom beztlenowym, mikroorganizmy osadu czynnego uwalniają zakumulowane ortofosforany, pobierając przy tym łatwo przyswajalne związki organiczne. W celu zwiększenia efektywności procesu, do komór defosfatacji wraz z odciekami dostarczane są lotne kwasy tłuszczowe, generowane podczas zagęszczania osadów wstępnych w zagęszczaczach grawitacyjnych (rysunek 4).

Komora osadu czynnego

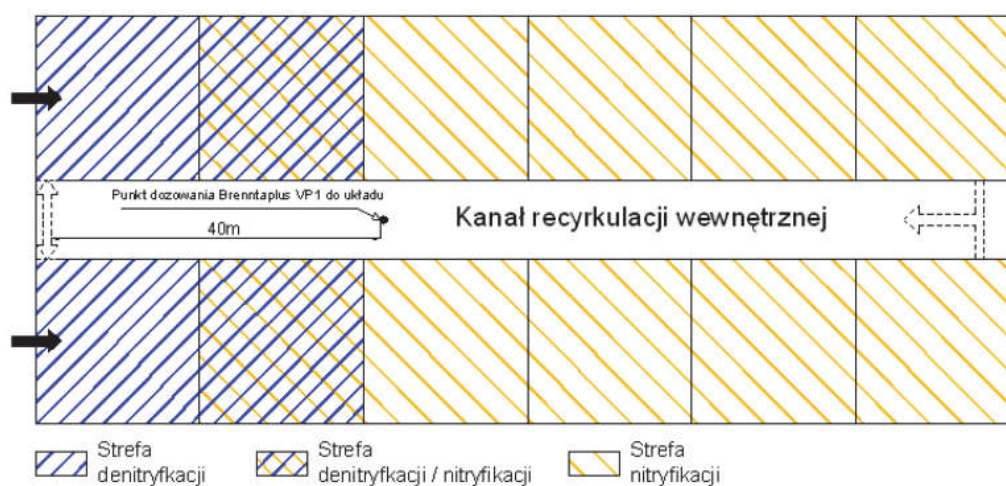
Charakterystyczną cechą obiektu jest to, że można tu wyróżnić dwa główne baseny (rysunek 5). Basen „A” posiada system napowietrzania przy pomocy dyfuzorów, natomiast basen „B” napowietrzany jest poprzez aeratory. Każdy z nich składa się z czterech komór osadu czynnego, z kolei każda komora podzielona jest na sześć stref. Układ stref przedstawiono na rysunku 5. Elementem wspólnym dla dwóch sąsiednich komór osadu czynnego jest kanał recyrkulacji, gdzie dawkiwane jest zewnętrzne źródło węgla.

Pierwszy element komory stanowi strefa denitryfikacji. Recyrkulacja wewnętrzna (z ostatniej strefy nityfikacji do strefy denitryfikacji) wynosi od 300 do 700%. Kolejną strefą jest tzw. strefa przejściowa, gdzie przy włączonym aeratorze prowadzony jest proces nityfikacji, a poprzez jego wyłączenie zwiększany jest udział strefy denitryfikacji. Ostatnie cztery strefy stanowią obszar aeracji, gdzie zachodzi między innymi proces nityfikacji.



Rys. 4. Komora defosfatacji

Fig. 4. Removing phosphorus chamber



Rys. 5. Układ stref w komorach osadu czynnego oraz miejsce dawkowania Brenntaplus VP1 [13]

Fig. 5. System zones in the chambers of activated sludge and the place of dosing Brenntaplus VP1 [13]



Rys. 6. Komora osadu czynnego
Fig. 6. Sludge activated chamber



Rys. 7. Strefa denitryfikacji i kanał recyrkulacji wewnętrznej
Fig. 7. Denitrification zone and internal recirculation channel



Rys. 8. Strefa nitryfikacji I
Fig. 8. Nitrification zone



Rys. 9. Strefa nitryfikacji IV oraz wylot z komory osadu czynnego
Fig. 9. Nitrification zone IV and outlet from activated sludge chamber

Wszystkie próbki ścieków zaraz po pobraniu poddawano filtracji próżniowej. W filtracji każdorazowo oznaczano zgodnie z obowiązującą metodyką [8–11,17,19]:

- ChZT_{Cr} – metodą dwuchromianową wg: PN-74/C-04578.03,
- BZT₅ – metodą manometryczną systemem OxiTop Standard,
- Węgiel całkowity OWO – metodą wysokotemperaturowego rozkładu z detekcją w podczerwieni analizatorem węgla TOC ThermoEuroglas, TOC-L Shimadzu,
- N-NH₄ – metodą spektrofotometryczną wg: PN-ISO 7150-1:2002,
- N-NO₃ – metodą spektrofotometryczną wg: PN-82/C-04576/08,
- N_{TKN} – metodą spektrofotometryczną, po mineralizacji,
- N ogólny – metodą obliczeniową,
- PO₄³⁻ – metodą spektrofotometryczną wg: PN-EN ISO 6878:2006,
- P ogólny – metodą spektrofotometryczną wg: PN-EN ISO 6878:2006.

Wyniki badań zostały dodatkowo wzbogacone o zestawienia parametrów ścieków surowych i oczyszczonych, udostępnionych przez kierownictwo Oczyszczalni Ścieków w Białymstoku.

3. Interpretacja wyników

Biorąc pod uwagę średnie przepływy ścieków w Oczyszczalni we wrześniu w analizowanych latach (tabela 4) można stwierdzić, że wartości te są do siebie zbliżone. Co prawda można zauważyć nieznaczny spadek przepływu. Może to być związane z ograniczeniem zużycia wody przez mieszkańców bądź mniejszymi jesiennymi opadami w kolejnych latach. Ilość zanieczyszczeń w ściekach surowych wyrażanych parametrami BZT₅ oraz ChZT w rozpatrywanych latach uległa zmniejszeniu. Likwidacja wielu zakładów przemysłowych oraz budowa podczyszczalni ścieków spowodowały spadek ilości związków organicznych w ściekach surowych. Pomimo występujących wahań wartości tych parametrów w ciągu roku, nie było problemów z osiągnięciem wymaganych wartości w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do odbiornika (BZT₅ < 15 mg/dm³, ChZT < 125 mg/dm³). Stężenie azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego w ściekach surowych było podobne w kolejnych latach, jednakże porównując 2007 rok z 2011 można zaobserwować niewielki wzrost stężenia zarówno związków azotu, jak i fosforu w ściekach do-

plywających do oczyszczalni. W 2007 roku średnie roczne stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych wynosiło $11,11 \text{ mg P/dm}^3$, natomiast azotu ogólnego $72,26 \text{ mg/dm}^3$. Dla porównania, w 2011 roku stężenie fosforu wynosiło $12,54 \text{ mg P/dm}^3$, a azotu ogólnego $85,01 \text{ mg/dm}^3$.

Analizując stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych w latach 2007–2008, można zauważyć problem z usuwaniem tego typu zanieczyszczeń. Eksploatator zwolniony jest z obowiązku osiągania wymaganego stężenia azotu w ściekach oczyszczonych w okresach, kiedy temperatura w komorach spada poniżej 12°C . Okres ten w naszych warunkach klimatycznych najczęściej zawiera się pomiędzy początkiem stycznia a końcem marca. Pomijając te okresy, średnie wartości stężenia azotu ogólnego w pozostałych miesiącach okresu pomiędzy 2007 a 2008 rokiem, mimo wzrostu temperatury i polepszenia warunków przebiegu procesów nityfikacji i denitryfikacji, często przewyższały wymagane 10 mg/dm^3 . Sytuacja ta wymusiła przeprowadzenie doświadczeń z zastosowaniem zewnętrznego źródła węgla.

Uzyskane uśrednione wyniki badań przedstawiono w tabelach 1–5. Stosunek ChZT do BZT₅ w ściekach surowych wynosi 1,86. Świadczy to o tym, iż ma się do czynienia ze ściekami łatwo biodegradowalnymi. Istotny jest fakt, że podczas mechanicznego oczyszczania usuwane jest 92,9% zanieczyszczeń organicznych określanych jako ChZT oraz 94,9% jako BZT₅ (tabela 1). Zmniejsza to w znaczący sposób ilość substratu organicznego niezbędnego mikroorganizmom do prowadzenia procesu usuwania związków azotu. Dopływ odcieków z zagęszczaczy gravitacyjnych do komory defosfatacji, które bogate są w lotne kwasy tłuszczowe (LKT) niestety nie spowodował wzrostu ChZT oraz BZT₅ między próbką 1 a 2 (tabela 1). Ta forma łatwo przyswajalnego źródła węgla jest niemalże natychmiast wykorzystywana przez mikroorganizmy prowadzące proces biologicznej defosfatacji, co znajduje odzwierciedlenie podczas usuwania związków fosforu ze ścieków, gdy widoczny jest wyraźny moment, w którym w warunkach beztlenowych panujących w komorze defosfatacji, następowało uwolnienie zakumulowanych przez mikroorganizmy fosforanów (z $7,50$ do $24,50 \text{ mg P/dm}^3$). Temu zjawisku towarzyszyło również pobieranie przez mikroorganizmy substratów węglowych, co przełożyło się na znaczny spadek ładunku ChZT pomiędzy komorą defosfatacji a denitryfikacji z $3636,6$ do $3385,8 \text{ kg/d}$ (tabela 3).

Tabela 1. Zestawienie danych i wyników badań
Table 1. Summary of data and research results

Numer próbki	Przepływ: 62 700 m ³ /dobę Dawka Brenntaplus VP1: 55 g/m ³ Temperatura w komorach: 19.6°C										
	Parametr	ChZT	BZT ₅	OWO	N-NO ₃	N-NH ₄ ⁺	TKN	Nog.	Norg.	Pog.	pH
	Miejsce poboru	mg O ₂ /dm ³		mg/dm ³	mg N/dm ³					mg P/dm ³	
0	ścieki surowe*	886.00	476.00	-	0.07	47.20	77.40	78.02	30.20	11.10	7.70
1	kom. predenitryfikacji	63.00	24.00	123.86	1.03	11.90	21.00	22.03	9.10	7.50	7.57
2	kom. defosfatacji	58.00	18.00	121.39	0.92	7.60	18.00	18.92	10.40	24,50	7.56
3	kom. denitryfikacji	54.00	14.00	65.83	2.37	3.00	15.00	17.37	12.00	17,10	7.75
4	kom. nitryfikacji(I)	50.00	12.00	58.45	3.19	6.00	15.00	18.19	9.00	14.20	7.69
5	kom. nitryfikacji(IV)	38.00	8.00	47.31	4.20	4.00	12.00	16.20	8.00	2.80	7.51
6	ścieki oczyszczone*	29.00	2.70	-	5.17	1.33	2.91	8.16	1.58	0.21	8.10

(-) – oznaczenia nie dokonano

(*) – dane udostępnione przez Wodociągi Białostockie Sp. z o.o.

Tabela 2. Zestawienie ładunków ChZT oraz azotu ogólnego usuwanych podczas mechanicznego oczyszczania
Table 2. COD and total nitrogen balance load removal during mechanical treatment

Przepływ	Ładunek				Usunięty ładunek			
	Ścieki surowe		Ścieki w komorze predenitryfikacji					
	ChZT	Azot og.	ChZT	Azot og.	ChZT		Azot og.	
[m ³ /dobę]	[kg/dobę]				[kg/dobę]	[%]	[kg/dobę]	[%]
62 700	55552.2	4891.7	3950.1	1381.3	51602.1	92.9	3510.4	71.8

Tabela 3. Zestawienie ładunków ChZT oraz azotu ogólnego w kolejnych etapach biologicznego oczyszczania
Table 3. COD and total nitrogen balance load during biological treatment

Przepływ	Ładunek										Ładunek usunięty w części biologicznej			
	Ścieki w komorze predenitryfikacji		Ścieki w komorze defosfatacji		Ścieki w komorze denitryfikacji		Ścieki w komorze nityfikacji(IV)		Ścieki oczyszczane					
	ChZT	Azot og.	ChZT	Azot og.	ChZT	Azot og.	ChZT	Azot og.	ChZT	Azot og.	ChZT		Azot og.	
[m ³ /dobę]	[kg/dobę]										[kg/dobę]	[%]	[kg/dobę]	[%]
62 700	3950.1	1381.3	3636.6	1186.3	3385.8	1089.1	2382.6	1015.7	1818.3	511.5	2131.8	54.0	869.8	63.0

Tabela 4. Porównanie uzyskanych wyników z danymi z 2007 roku**Table 4.** Comparison of results with data from 2007

Data	Przepływ	Ładunek				Średni ładunek azotu	
		Ścieki surowe		Ścieki oczyszczone		Dopływający	Usunięty
		ChZT	Azot og.	ChZT	Azot og.		
		[m ³ /dobę]	[mgO ₂ /dm ³]	[mg/dm ³]	[mgO ₂ /dm ³]	[mg/dm ³]	[kg/dobę]
IX.2007	68 623	1093	71,60	37	11,62	4913	4116 (83,78%)
IX.2008	66 117	776	76,89	34,5	11,81	5084	4303 (84,64%)
IX.2011	62 700	886	78,02	29	8,16	4891,7	4380,2 (89,54%)

Tabela 5. Wpływ dawki preparatu na efektywność biologicznego usuwania azotu ogólnego ze ścieków**Table 5.** Effectiveness of total nitrogen removal due to dose of preparation

Data	Przepływ	Dawka Brenntaplus VP1	Ładunek N _{og.} dopływający do części biologicznej	Ładunek N _{og.} usuniętego w części biologicznej	Zużycie Brenntaplus VP1
					[kg/kg N _{og.}]
	[m ³ /dobę]	[g/m ³]	[kg/dobę]	[kg/dobę]	
02.09.2011	62 700	55	1381.3	869.8	4.0
13.09.2011	64 800	55	1813.8	1321.5	2.7
20.09.2011	60 900	70	1560.3	1013.2	4.2
27.09.2011	62 500	65	1650.0	981.3	4.1

W kolejnych komorach miał miejsce gwałtowny pobór fosforanów przez mikroorganizmy, co zaowocowało spadkiem stężenia P_{og} w komorze nitryfikacji do $2,8 \text{ mg P/dm}^3$. Ostatecznie, w większości przypadków stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych nie przekraczało 1 mg P/dm^3 (średnie stężenie fosforu wynosiło $0,21 \text{ mg P/dm}^3$).

Ubytek związków węgla pomiędzy komorą defosfatacji a denitryfikacji wynosi około 7% wyrażanych jako ChZT oraz 22% opisywanych jako BZT₅. W rzeczywistości wartości te są wyższe, a to ze względu na to, że zewnętrzne źródło węgla wprowadzane jest wraz ze ściekami do komory denitryfikacji i poniekąd uzupełnia deficyt substratów. Stosunek ChZT/Nog w komorze denitryfikacji wynosi około 3,1, co nie jest wartością, która teoretycznie zapewniałaby sprawny przebieg denitryfikacji. Wysoki stopień recyrkulacji wewnętrznej (300–700%) oraz zasilanie komory dodatkowym, z mikrobiologicznego punktu widzenia lepiej przyswajalnym źródłem węgla, powoduje wysoką efektywność denitryfikacji i osiąganie stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych poniżej 10 mg N/dm^3 ($8,16 \text{ mg N/dm}^3$). Otrzymane wyniki porównano z danymi z 2007 roku (tabela 4), kiedy jeszcze nie wspomagano procesu denitryfikacji zewnętrznym źródłem węgla. Przy zbliżonych ładunkach azotu ogólnego dopływającego do oczyszczalni oraz dużo niższych wartości ChZT niż w 2007 roku, to wyniki z 2011 roku ukazują większe możliwości oczyszczalni w zakresie usuwania związków azotu. Potwierdzona zostaje tym samym nie tylko skuteczność stosowanego preparatu, ale i wyższość jakości dostępnego substratu nad jego ogólną ilość w ściekach wyrażaną podstawowymi parametrami takimi jak ChZT czy BZT₅.

O skuteczności procesu usuwania związków azotu świadczą zmiany stężenia poszczególnych form azotu w ściekach. Spadek stężenia azotu amonowego wskazuje na przebieg procesu nitryfikacji. Efektem jest wyższe stężenie azotanów(V) w komorze nitryfikacji. Stamtąd ścieki bogate w azotany(V) są recyrkulowane do komory denitryfikacji, co tłumaczy wyższe stężenie N-NO_3 w próbce 5. Podczas biologicznego oczyszczania ścieków największe ładunki azotu ogólnego usuwane były podczas procesu denitryfikacji (komora predenitryfikacji i denitryfikacji) (tabela 3). Do dużej efektywności procesu przyczyniło się dawkowanie zewnętrznego źródła węgla. Wyniki badań wstępnych wskazują na krótki czas adaptacji osadu do preparatu. Już po kilkunastu dniach od rozpoczęcia dawkowania osiągnęte wyniki spełniały wymagania stawiane obiek-

towi ($N_{og.} < 10 \text{ mg/dm}^3$). Wpływ na końcowy efekt usuwania azotu miała bez wątpienia temperatura ścieków w komorach, która wynosiła $19,6^\circ\text{C}$. Dawka preparatu Brenntaplus VP1 ulegała zmianom na tyle, na ile zmienna była jakość ścieków w komorze denitryfikacji. Analizując wyniki z tabeli 5 można zauważyć, że dla podobnych przepływów oraz ładunków azotu ogólnego dopływającego do części biologicznej oczyszczalni, mimo podobnej efektywności usuwania $N_{og.}$, dawki preparatu są różne. Zwiększenie dawki powoduje wprawdzie wzrost efektywności usuwania azotu ogólnego ze ścieków, ale w pewnych granicach. Błędny jest więc myślenie, że w każdych warunkach zwiększenie dawki będzie gwarantowało osiągnięcie założonej efektywności. Ustalenie optymalnej ilości dozowanego preparatu opierać się musi na wnikliwej analizie parametrów ścieków oraz wiedzy eksploatatora dotyczącej pracy oczyszczalni i prognozach.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

1. Uzyskane wyniki potwierdzają skuteczność stosowania zewnętrznego źródła węgla w postaci preparatu Brenntaplus VP1.
2. Zastosowanie zewnętrznego źródła węgla pozwala na zwiększenie ilości usuwanego azotu w procesie denitryfikacji, bez konieczności ingerencji w kubaturę komór.
3. Na skuteczność procesu denitryfikacji poza ilością związków organicznych, wpływa również ich jakość i możliwość wykorzystania przez mikroorganizmy osadu czynnego.
4. Ustalenie optymalnej ilości dozowanego preparatu opierać się musi na wnikliwej analizie parametrów ścieków oraz wiedzy eksploatatora dotyczącej pracy oczyszczalni i prognozach.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Podziękowania

Praca powstała w ramach realizacji grantu Narodowego Centrum Nauki N N304 274840 w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska Politechniki Białostockiej, dzięki firmie Brenntag Polska Sp. z o.o., a przede wszystkim dzięki życzliwości i pomocy Pana Grzegorza Simsona z Oczyszczalni Ścieków w Białegostoku.

Literatura

1. *Brenntaplust VPI – Zwiększenie skuteczności usuwania biogenów.* http://www.brenntag.pl/fileadmin/templates/main/pdf/centrum-pobierania/woda/2010-Brenntaplust_prezentacja.pdf
2. **Cherchi C., Onnis-Hayden A., El-Shawabkeh I. N., Gu A. Z.:** *Implication of using different carbon sources for denitrification in wastewater treatments.* *Water Environment Research*, 81(8), 788–799 (2009).
3. **Dąbrowski W., Puchlik M.:** *Udział frakcji ChZT w ściekach mleczarskich w oczyszczalni stosującej intensywne usuwanie związków węgla, azotu i fosforu.* *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*. 12, 735–746 (2010).
4. **Dinçer K., Kargı F.:** *Effects of operating parameters on performances of nitrification and denitrification processes.* *Bioprocess Engineering*, 23, 75–80 (2000).
5. **Elefsiniotis P., Li D.:** *The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids,* *Biochemical Engineering Journal* 28, 148–155 (2006).
6. **El-Shawabkeh I. N.:** *Comparison of MicroC™, methanol and acetate as external carbon sources in removal of nitrate and perchlorate from wastewater by denitrifying enrichments.* *Northeastern University. Civil and Environmental Engineering*, (2008).
7. **Henze M.:** *Oczyszczanie ścieków: procesy biologiczne i chemiczne.* Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2000.
8. **Ignatowicz K.:** *Metals content chosen for environmental component monitoring in graveyards.* *Fresenius Environmental Bulletin* 20 (1a) 270–273 (2011).
9. **Ignatowicz K., Puchlik M.:** *Złoża biologiczne jako alternatywa oczyszczania małych ilości ścieków.* *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*. 13, 1385–1404 (2011).
10. **Ignatowicz K.:** *Sorption process for migration reduction of pesticides from graveyards.* *Archives of Environmental Protection*, 34, 143–149 (2008).
11. **Ignatowicz K.:** *Use of natural waste materials as sorbents for limiting the migration of pesticides from graveyards.* *Przemysł Chemiczny*, 87(5) 464–466 (2008).
12. **Janczukowicz W., Rodziewicz J., Filipkowska U.:** *Ocena procesów biologicznego usuwania azotanów (V) i fosforanów w komorze SBR z zewnętrznym źródłem węgla.* *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*. 13, 453–470 (2011).
13. **Kozłowski D.:** *Intensyfikacja procesu denitryfikacji przy zastosowaniu preparatu Brenntaplust VPI.* *Inżynieria Środowiska Młodym okiem*, 1, 89–92 (2012).

14. **Mąkinia J., Czerwionka K., Drewnowski J., Swinarski M., Chrzanoska M., Fordoński W.:** *Porównanie tradycyjnych i alternatywnych źródeł węgla zewnętrznego dla poprawy efektywności procesu denitryfikacji.* Forum Eksploatatora, 2, 15-20 (2008).
15. **Mąkinia J., Drewnowski J., Swinarski M., Czerwionka K., Kraszewska M., Majtacz J.:** *Wewnętrzne i zewnętrzne źródła węgla organicznego dla wspomagania efektywności procesu denitryfikacji.* Inżynieria Morska i Geotechnika, 2, 125–135 (2010).
16. **Nyberg U., Andersson B., Aspefren H.:** *Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal.* Water Science Technology, 33(12), 109–116 (1996).
17. **Purtschert I., Siegrist H., Gujer W.:** *Enhanced denitrification with methanol at WWTP Zurich-Wordholzli.* Water Science Technology, 33(12), 117–126 (1996).
18. **Rodowicz T. Z., Simson G.:** *Optymalizacja zintegrowanego procesu usuwania związków węgla, azotu I fosforu w Białostockiej Oczyszczalni Ścieków.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 7–8, 15–18 (2006).
19. **Simson G.:** *Intensyfikacja procesu denitryfikacji w Oczyszczalni ścieków w Białymstoku poprzez dozowanie preparatu Brenntaplus VP1 jako zewnętrznego źródła węgla organicznego – doświadczenia eksploatacyjne (część 2).* Forum Eksploatatora, 6, 49–52 (2009).
20. **Skoczko I., Ignatowicz K.:** *Dependence of sorption of phenoxyacetic herbicides on their physico-chemical properties,* Polish Journal of Environmental Studies, 11(4) 339–344 (2002).
21. **Skoczko I., Wiater J.:** *Próby unieszkodliwienia kwasów fenoksyoctowych w środowisku wodno-ściekowym,* Przemysł Chemiczny 87(5), 2–4 (2008).
22. **Struk-Sokołowska J.:** *Obieg związków organicznych i form azotu w oczyszczalni ścieków z reaktorem przepływowym.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection). 9, 323–332 (2007).

Intensification of the Denitrification Process by Using Brenntaplus VP1 Preparation

Abstract

The object of the study presented by authors was wastewater treatment plant (W.W.T.P.) in Białystok. This plant started to operate with aerobic sludge activated system nearly 18 years ago and now it is utilizing high efficiency system for C, N, and P removal from municipal wastewater. Flow capacity is about 70000 m³ per day. Nitrogen and phosphorus contained in treated wastewater are

responsible for eutrophication process. High efficiency of its removal is very important to protect the environment. Improvement of denitrification process can be realized by using external source of carbon.

To confirm usefulness and efficiency of Brenntaplus VP as an external source of carbon the cycle of research was performed in Białystok municipal W.W.T.P. Brenntaplus VP is based on alcohol, sugar and proteins. It is safe and completely biodegradable. The process of dosing preparation is continued all year without period with temperature lower than 12°C. Research was performed from mid April till the end of October 2011. Results shown in this paper were obtained in October 2011. Samples were taken from pre-denitrification, phosphorus removal, denitrification and nitrification chambers. It was found that BOD₅/COD ratio was 1,86 in raw wastewater. The study confirmed the positive impact of Brenntaplus VP1 on denitrification process. External carbon source increases the amount of nitrogen removed from wastewater and allows to achieve nitrogen concentration in the treated wastewater below 10 mg N/dm³. Final concentration of nitrogen was dependent with wastewater temperature. Obtained results also proved short adaptation time for activated sludge with Brenntaplus VP1.

Słowa kluczowe:

ścieki, biologiczne oczyszczanie, denitryfikacja, zewnętrzne źródło węgla

Keywords:

wastewater, biological treatment, denitrification, external carbon source



Analiza chromatograficzna związków chemicznych w odciekach ze składowiska odpadów komunalnych poddawanych elektrotlenianiu

Dariusz Dmochowski, Anna Dmochowska, Stanisław Biedugnis
Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Warszawa

1. Wstęp

Odpady gromadzone na składowiskach komunalnych są potencjalnym źródłem długotrwałego zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego, składnikami obecnymi w głównie odciekach. Na większych składowiskach odcieki kierowane są do lokalnych oczyszczalni, w których poddawane są oczyszczaniu: mechanicznemu, chemicznemu i biologicznemu [3,10]. Odcieki transportowane są do oczyszczalni miejskich, gdzie są mieszane ze ściekami komunalnymi. Dobór metody oczyszczania zależy od wieku składowiska i składu odcieków oraz wymaganej efektywności usunięcia związków organicznych wyrażanych wskaźnikami BZT₅ i ChZT. W celu zwiększenia efektywności oczyszczania odcieków stosuje się; zintegrowane z biologicznymi metody chemiczne i fizykochemiczne np. koagulację, flotację. Do oczyszczania odcieków stosowane są także zaawansowane procesy utleniania takie jak: naświetlanie promieniowaniem UV, ozonowanie lub ich połączenie [4].

Podczas biologicznego oczyszczania następuje rozkład łatwobio-degradowalnych zanieczyszczeń organicznych, natomiast nie są usuwane zanieczyszczenia nieorganiczne oraz inertne związki chlorowcopochodne. W związku z tym zalecane są zintegrowane metody oczyszczania odcieków, np. połączenie oczyszczania biologicznego z adsorpcją na węglu aktywnym lub ze strącaniem chemicznym. Wśród metod oczyszczania coraz większe znaczenie zyskują metody elektrochemiczne. Tech-

nologie te, oparte na procesach utleniania i redukcji, nie wymagają dodatkowych utleniaczy chemicznych i mogą być realizowane w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem atmosferycznym.

Podczas procesu elektrolizy roztworów mogą zachodzić procesy bezpośredniego elektrotleniania na anodzie, a także procesy elektrotleniania pośredniego w roztworze za pomocą utleniacza, wytwarzanego w wyniku procesu elektrodowego [1,6]. Przy dużych stężeniach jonów chlorkowych w oczyszczanych ściekach, zachodzi utlenianie zanieczyszczeń za pomocą chloru wydzielonego na anodzie (1,2) [7,8]:



Chlor reaguje z wodą dając kwas chlorowy(I) i solny(I) (3,4). Ilość wydzielonego chloru zależy od początkowego stężenia jonów chlorkowych.



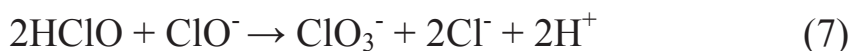
Kwas chlorowy(I) (lub w środowisku alkalicznym jon chloranowy(I)) bierze udział w reakcjach utleniania zanieczyszczeń, przy czym sam redukuje się do Cl^- (5):



Jon chloranowy(I) w reakcji dysproporcjonowania przechodzi w jony: chloranowy(V) i chlorkowy wg reakcji (6) [5,9]:



Powstawanie chloranów(V) może zachodzić również wg reakcji (7):



Szczegółowy mechanizm powstawania chloru na anodzie podczas anodowego elektrotleniania nie jest jeszcze do końca poznany.

Celem badań była identyfikacja produktów rozkładu zanieczyszczeń organicznych obecnych w odciekach surowych oraz w czasie elektrotleniania anodowego [2].

2. Metodyka badań

Obiektem badań były odcieki ze składowiska znajdującego się w odległości 1 km od zabudowań wsi Baniocha i Łubna, położonego na terenie Gminy Góra Kalwaria w odległości ok. 40 km od Warszawy. Do badań fizyczno-chemicznych i chromatograficznych, odcieki pobrano jako próbki chwilowe do trzech pojemników o pojemności 20 l każdy. Próbkę przechowywano w lodówce. Następnie prowadzono proces pośredniego elektrotleniania anodowego. W badaniach zastosowano elektrolizer wykonany z pleksiglasu o wymiarach 200 x 120 x 70 mm, wewnątrz którego umieszczono równolegle i na przemian 2 anody i 3 katody. Katody były wykonane ze stali nierdzewnej, anodami były – 2 x Sn/Pd/Ru, nazwana jako SPR. Wybór anody oparty był na wnioskach wysuniętych z przeglądu literatury oraz badań własnych [2]. Elektrody zawieszono w pokrywie elektrolizera przy pomocy prętów ze stali nierdzewnej. W środku pokrywy znajdował się otwór o średnicy 10 mm, umożliwiający wylot gazów powstających w czasie procesu elektrolizy. Objętość badanego roztworu wynosiła 1000 ml. Na dnie elektrolizera umieszczone było mieszadło magnetyczne, zapewniające ciągłe mieszanie roztworu.

Pobór próbek do badań chromatograficznych prowadzono w ustalonych przedziałach czasowych: 5, 10, 15, 30, 45, 60 minut procesu elektrolizy.

Ilościowe oznaczenia chromatograficzne wykonano w dwóch powtórzeniach. Anality wydzielano ekstrakcyjnie, dodając do 1 litra odcieków po 2 x 25 ml dichlorometanu. Ekstrakcję ciecz-ciecz, prowadzono w butelkach szklanych z użyciem mieszadła magnetycznego (max 100 obr/min), przez 6 godzin. Oddzielony ekstrakt osuszano bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na_2SO_4) przez 1 h. Proces oczyszczania ekstraktu przeprowadzano w kolumnie szklanej o średnicy wewnętrznej 10 mm i długości 300 mm ze szklanym spiekem. Wypełnienie kolumn kondycjonowano bezpośrednio przed jej użyciem, stanowiło je w kolejności od dna: 4 g florisilu i 1 g bezwodnego siarczanu(VI) sodu. Po naniesieniu próbki na warstwę wypełnienia, anality wypłukiwano za pomocą 25 ml dichlorometanu. Otrzymany w ten sposób eluat zatężano w wyparce obrotowej do objętości 2 ml. Oczyszczony i zatężony ekstrakt analizowano przy użyciu chromatografu gazowego Hewlett-Packard 5890II/5971 sprzężonego ze spektrometrem mas Finnigan Mat. Próbkę ekstraktu

o objętości 1 μl nastrzykiwano w trybie bez podziału strumienia gazu (splitless). Składniki rozdzielano na kolumnie kapilarnej Restem RTX-5 (odpowiednik DB-5; $d = 0,32 \text{ mm}$, $l = 60$, grubość fazy stacjonarnej 25 μl), pracującej w następującym programie temperaturowym: początkowa temperatura pieca 80°C, w czasie 8 min., narost temperatury 6°C/min. do 284°C przez 14 min. Przepływ gazu nośnego, którym był hel, wynosił – 25 cm/s, a temperatura dozownika wynosiła – 275°C. Parametry spektrometru mas były następujące: jonizacja EI przy 60 eV, temperatura źródła jonów – 185°C, temperatura linii transferowej – 250°C.

3. Wyniki badań

Wyznaczone do badań próbki odcieków surowych charakteryzowały się wysokim stężeniem jonów chlorkowych, wynoszącym – 5 850 mg/l. Znaczne było również stężenie jonów amonowych – 3962 mg/l. Stwierdzono wysoką wartość przewodności właściwej – 18940 μS , co odzwierciedla duże stężenie soli rozpuszczonych. Niskie stosunkowo było stężenie jonów Ca^{2+} (69 mg/l), Mg^{2+} (54 mg/l). Odnotowano znaczną zawartość fosforu ogólnego (7,2 mg/l). Odcieki charakteryzowały się ponadto dużą zawartością zanieczyszczeń organicznych. Wartość ChZT wynosiła 4825 mg/l O_2 , natomiast wartość BZT₅ – 1177 mg/l O_2 .

W tabeli 1 przedstawiono wszystkie zidentyfikowane związki w odciekach surowych oraz po kolejnych czasach elektrolizacji.

Tabela 1. Związki zidentyfikowane w odciekach surowych oraz po wytypowanych czasach procesu elektrolizy

Table 1. Compounds identified in the raw leachate and leachate after selected times of the electrolysis process

Zidentyfikowany związek	Czas elektrolizy [min] / Stężenia związków w $\mu\text{g/l}$						
	0	5	10	15	30	45	60
Ftalan dibutyli	348	276	272	219	220	215	197
Toluen	275	182	113	96	84		51
Trimetylobenzen	97	12	4,2				
Kwas 3-metylo-masłowy	82	53	12	3			
Naftalen	65	51	44	35		19	7,3

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

Zidentyfikowany związek	Czas elektrolizy [min] / Stężenia związków w µg/l						
	0	5	10	15	30	45	60
Dodekan	48	32	26		9	6,2	
Etylobenzen	39	35	22	18		8,2	
1-metylo-2etylo- benzen	30	12	7				
Heksatiepan	28	19	8,3				
Tetrationina	27	22	17	9,2	3,3		
Benzen	26	13	18		6,5		
Tetradekan	24	9,2	7,4	5,8			
Kwas benzoesowy	22	10	18	20	12		
Kwas masłowy	20	63	34	21	6		
Kwas 2-metylo -masłowy	19	6					
Aldehyd benzoesowy	16	14	7,2	1,4			
Undekan	9,5	8,7	6,4	2,1			
1-etylo,3metylo- benzen	4,7	3,0	2,1	1,5			
1,2,3,5-tetra-metylobenzen	2,2	2,0	1,8	0,9			
o-hydroksybifenyl	1,7	1,4	1,0	0,3			
2-etoksynaftalen	1,6	1,5	1,1	0,4			
1.1'-(1,3-propano-) bis benzen	1,6	1,3	1,0	0,8			
Fenantren	1,4	1,2	0,8	0,2			
Piren	1,1	1,1	1,0	0,4	0,1		
Chlorometylobuten	0,7	0,33	0,2				
1-chloro-6-fenyloheksan	0,20	0,15	0,02				
Heksanol		11	37		79	83	65
Chlorotoluen		0,15	0,9	2,4	4,3	3,9	2,2
2,3-dichloro-butanol		0,8	1,7	5,7	8,2	11	3,4
1,1,2,2-tetrachloro-etan		2,4	3,5	4,2	5,1	8,4	6,2
3-chloro-2-metylo butan		2,4	4,5	11,5	26	35	38
1,2,3-trichloro- propanol		2,3	4,1	6,2	8,8	10	9,1
Dichloroacetonitryl		1,5	2,2	7,3	9,0	12	4,5
1-chloro-3metylo-benzen		0,6	14	25	31	18	5,1

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

Zidentyfikowany związek	Czas elektrolizy [min] / Stężenia związków w µg/l						
	0	5	10	15	30	45	60
Dichloroacetonitryl		1,5	2,2	7,3	9,0	12	4,5
1-chloro-3metylo-benzen		0,6	14	25	31	18	5,1
2-chloro-etylo-benzen		0,4	0,9	1,44	4,3	9,7	10,2
Trichlorometan		0,2	5,8	17	22	40	11
Chlorobenzaldehyd			19	33	15		
Chlorobutadien			18	24	9		
Bromodichlorometan			9,1	12	18	21	16
Chloroaceton			7,3	23	19	6,5	
Benzaldehyd			2,0	3,3			
Chloropropanonitryl			1,4	2,8	0,9		
1-chloro-propan			0,6	8,3	13	27	18
1,1-dichloro propanon 2				5,4	9,1		
Heptan				5,2	14	23	
1,1-dimetylo-3-chloro-propanol					27	41	43
Kwas 3-chloromasłowy					17	13	3
Chlorobenzen					9,5	17	12
3,3-dimetylobutanon					8,5	11	
Chlorometylobuten					8,3	36	14
2,3-dichloro-2-metylo-butan						22	44
4-chloro-2 butanon						39	18

Kryterium przyjęte przy identyfikacji związków obecnych w odciekach to, co najmniej 80% podobieństwa danego związku do widma związku obecnego w bibliotece aparatu analizującego. Wśród zidentyfikowanych związków ponad trzy czwarte z obecnych w odciekach surowych oraz po poszczególnych czasach elektrolizy została zidentyfikowana z podobieństwem 95–98%, pozostałe z podobieństwem 83–85%.

Całkowite stężenie związków zidentyfikowanych w ekstrakcie odcieków surowych wynosiło 1,28 mg/l. Jest to jednak niewielki odsetek w porównaniu z sumaryczną zawartością zanieczyszczeń organicznych w odciekach, w których ChZT wynosiło 4825 mg/l O₂. Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, że dużo związków (polarnych) nie zostało wyekstrahowanych dichlorometanem. Również część pików należąca do związków podobnych mogła ulec nałożeniu, przez co ich identyfikacja stała się niemożliwa.

Wśród zidentyfikowanych w odciekach surowych związków, największe stężenie miał ftalan dibutyli (348 µg/l), które po 60 min. procesu elektrolizy zmalało o 43,4%. Związkiem, który również był obecny przez cały czas prowadzenia procesu był toluen (275 µg/l). Po 60 min. początkowe stężenie uległo zmniejszeniu o 81,5%. Po zakończeniu procesu nastąpił także spadek stężenia naftalenu (65 µg/l) o 88,8%. Z pozostałych związków oznaczonych w odciekach surowych po 15 min. nie wykryto trimetylobenzenu, 1metylo- 2etylo- benzenu, heksatiepanu, benzenu, chlorometylo- butenu, 1chloro- 5fenyloheksanu. Po 30 min. procesu nie oznaczono między innymi: kwasu 3metylomasłowego, tetradekanu, aldehydu benzoowego, undekanu, 1etylo-3metylobenzenu, 1,2,3,5 tetrametylobenzenu.

W trakcie prowadzenia procesu odnotowano obecność nowych związków, których stężenia początkowo rosły a po 60 min. malały. Po 5 min. oznaczono między innymi: heksanol, chlorotoluen, 2,3dichlorobutanol, 1,1,2,2 tetrachloroetan. Po 10 min. oznaczono: bromodichloroetan i 1chloropropan, chlorobenzen, 3,3dimetylobutanon.

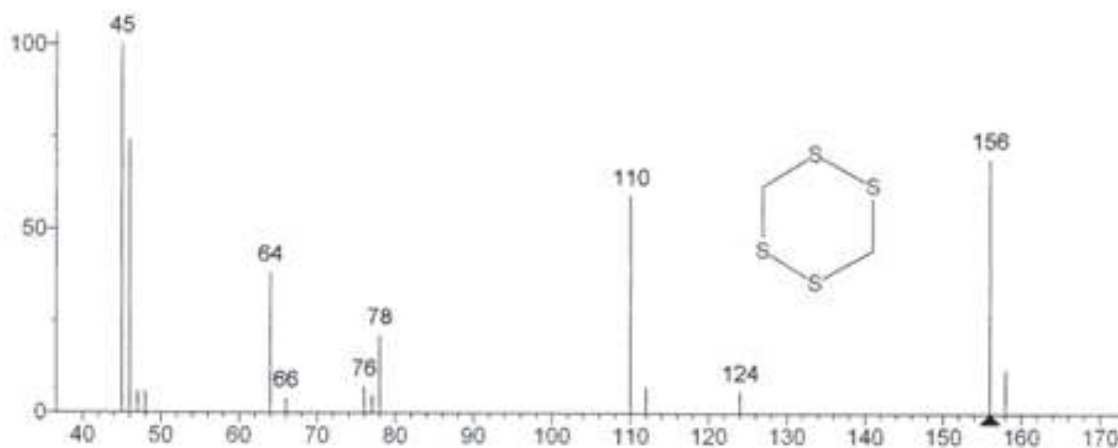
Oznaczono również związki, których stężenie miało tendencję rosnącą do końca procesu: 3chloro- 2 metylobutan, 2chloro- 3etylobenzen.

Po 15 min. w elektrolicie odnotowano obecność 1,1 dichloropropanu oraz heptanu, których nie wykryto po zakończeniu procesu. Natomiast po 45 min oznaczono 2,3 dichloro- 2metylo- butan, którego stężenie, po zakończeniu elektrolizy wzrosło dwukrotnie.

Przykładowy chromatogram przedstawiono na rysunku 1.

Wzrost zawartości związków chloropochodnych już po 5 min. trwania elektrolizy jest oczywisty, ponieważ większa dawka chloru, powstającego w procesie anodowym, powoduje wzrost intensywności procesu utleniania związków organicznych oraz podstawiania chloru do łańcuchów węglowodorowych. Najprawdopodobniej podczas pierwszej fazy utleniania chlorem, dominuje proces jego podstawiania do wielkoczą-

steczkowych związków organicznych. W późniejszej fazie dominuje proces ich degradacji. Szybkość procesów utleniania powstałych wcześniej chlorowcopochodnych jest większa od szybkości powstawania nowych chlorowcopochodnych.



Rys. 1. Tetrationina

Fig. 1. Tetrathionine

Porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi jest trudne gdyż nie znaleziono danych na ten temat. Można jedynie ze znanych mechanizmów chlorowania niektórych związków wyciągnąć wnioski dotyczące źródła obecności produktów ich elektROUTLENIA. Najprawdopodobniej niektóre z nich są produktami reakcji chlorowania białek oraz aminokwasów zawartych w odciekach ze składowisk komunalnych. Dotyczy to dichloroacetonitrylu, który jest produktem chlorowania alaniny, znajdującej się w kolagenie. Produktami chlorowania aminokwasów są też prawdopodobnie 2-chloropropanonitryl, jak również chlorobenzaldehyd. Natomiast brak wielu innych produktów chlorowania aminokwasów może świadczyć o tym, iż były one obecne w odciekach w małych ilościach poniżej granicy oznaczalności albo, że uległy procesowi dalszego chlorowania.

4. Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników badań w przyjętych warunkach można sformułować następujące wnioski:

1. Dominującym wśród zidentyfikowanych związków organicznych w odciekach surowych był ftalan dibutyłu, którego stężenie podczas elektrolizy uległo zmniejszeniu o 43,4%.
2. Podczas całego procesu w elektrolizie obecny był również toluen i naftalen, których stężenia uległy zmniejszeniu odpowiednio o 81,5% i 88,8%.
3. Wszystkie pozostałe związki zidentyfikowane w odciekach surowych uległy podczas elektrolizy rozkładowi.
4. Stężenia takich związków jak: chlorotoluen, 2,3 dichlorobutanol, 1,1,2,2 tetrachloroetan, dichloroacetonitryl, trichlorometan, 1chloro 3metylobenzen, 2chloro 3etylobenzen, 1chloropropan, powstających podczas procesu miały tendencję początkowo rosnącą natomiast pod koniec malejącą.
5. W grupie powstających podczas elektrolizy chloropochodnych, część zidentyfikowana była na końcu procesu a stężenia ich w trakcie miały charakter rosnący. Dotyczyło to takich związków jak: 3chloro2metylobutan, 2chloro3etylobenzen, 1,1dimetylo 3chloro propanol, chlorometylobutan.
6. W trakcie procesu powstające chloropochodne to w znacznej mierze pochodne metanu i butanu.

Literatura

1. **Cossu R., Polcaro A. M., Lavagnolo M. C., Mascia M., Rendoli F.:** *Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes.* Environmental Science & Technology, 32(22), 3570–3573 (1998).
2. **Dmochowska A.:** *Rozprawa doktorska.* Wydawnictwa PW, 2010.
3. **Guo J. S., Abbas A.A., Chem Y. P., Liu Z. P., Fang F.:** *Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR and coagulation process.* Journal Hazardous Mater. 178(3), 699–705 (2010).
4. **Norma D., Fernandes A., Pacheco M. J., Lopes A.:** *Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process to treat leachate from a portuguese sanitary landfill.* Portugaliae Electrochimica Acta, 30(3), 221–234 (2012).

5. **Vlyssides A., Karlis P., Mahnken G.:** *Influens of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates.* Journal of Applied Electrochemistry, 33 155–159 (2003).
6. **Perez G., Saiz J., Ibanez R., Urtiga A.:** *Assesment of the formation of inorganic oxidation by products the electrocatalitic from landfill leachate.* Water Research 46, 2579–2590 (2012).
7. **Rabbani D., Mostafaii G., Rozitalab N.:** *Application of electrochemical proces for removal of copper from leachate.* World Applied Science Journal, 17(4), 442–446 (2012).
8. **Vlassides A., Papaioannou D., Loizidon M., Karlis P.:** *Testing an electrochemical method treatment of textile dye wastewater.* Waste Management 20(2), 569–574 (2000).
9. **Yang D., Engelhardt J.:** *Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment.* Waste Management, 27(3), 380–388 (2007).
10. **Xu Z. Y., Zeng Z. M., Yang Y., Sun H. S., Chen Y.:** *Biological treatment of landfill leachate with the integration of partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and heterotrophie denitrification.* Bioresource Technology, 101(1), 79–86 (2010).

Chromatographic Analysis of Chemical Compounds in the Leachate from Municipal Landfill, Undergoing Electrooxidation

Abstract

One of the develop leachate treatment methods is their anodic electrooxidation. As a result of the process there are many chlorinated compounds, but also those that chlorine in the molecule do not. In the first step chlorine is substituted in the molecule, and may be followed by separation of chlorine and the breaking of bonds resulting in the formation simpler compounds. Compound, which was determined in the raw leachate was the greatest concentration of dibutyl phthalate – 348 µg/l. At lower concentrations were detected: toluene – 285 µg/l, trimethylbenzene – 97 µg/l, acid, 3metylo- butyric acid – 82 µg/l, naphthalene – 65 µg/l, 1metylo- 3etylobenzene – 30 µg/l. During electrolysis determined new compounds, identified in the raw leachate. A very large group of halogenated compounds formed. For compounds whose concentration grew during the electrolysis until 60 min. were: 3chloro- 2-methyl- butane, acetoni- trile, chloroform, 1,1dimetylo- 3chloro- propanol, 2chloro- 3etylobenzene. The group of compounds, where the concentrations of 10, 15 minutes of electrolysis to grow and after 30, 45 minutes is decreased until the end of the process

(60 min). were among other compounds: 1,2,3trichloropropanol, 1chloro-3metylobenzene, 3chloro- methane. Group of compounds, which were determined after 15, 30 minutes. electrolysis, but have not been determined after 60 min. i.e. at the end of the process, include: chloroacetone, benzoaldehyd, chlorinated nitrile, 1,1-dichloro-2-propanone.

Słowa kluczowe:

odcieki, składowisko, elektrootlenianie, GC-MS

Keywords:

leachate, landfill, electrooxidation, GC-MS



Zabieg krótkoterminowej biomanipulacji ekologicznej zastosowany w trzech śródleśnych płytkich jeziorach

*Robert Czerniawski, Łukasz Sługocki, Józef Domagała,
Małgorzata Pilecka-Rapacz
Uniwersytet Szczeciński*

1. Wstęp

Charakter zlewni jezior w bardzo istotnym stopniu wpływa na ich stan trofii [20]. Najbardziej widocznym skutkiem nadmiernej trofii zbiornika jest gwałtowne zmniejszenie się przejrzystości wody, które następuje latem, a spowodowane jest przez szybkie namnażanie się glonów [4,7]. Innym symptomem tego procesu jest stopniowe zarastanie misy jeziornej i koryt rzecznych przez makrofitę [21]. Stąd, w celu poprawy jakości wody w tych jeziorach stosuje się zabieg ich rekultywacji [2]. Rekultywacja jezior, prowadząca do ich restauracji może być prowadzona w sposób fizyczny, chemiczny lub biologiczny. Stosunkowo często stosowanym zabiegiem rekultywacji fizycznej jest zastosowanie napowietrzania wód hipolimnionu, prowadzące do wzrostu stężenia tlenu w tej strefie [15]. Kolejnym przykładem zastosowania fizycznego zabiegu jest odprowadzanie wód hipolimnionu poza zlewnię jeziora [14]. Stosunkowo skutecznym, chemicznym zabiegiem rekultywacji wód jest inaktywacja związków fosforu w osadach dennych, przy użyciu koagulantów żelazowych i glinowych [5,11]. Metody fizyczne i chemiczne rekultywacji wód, aczkolwiek stosunkowo skuteczne, są metodami kontrowersyjnymi z uwagi na swoistą inwazyjność i wprowadzanie do środowiska wodnego elementów nienaturalnych.

Jedną z mniej inwazyjnych metod rekultywacji jezior, stosowanych od lat siedemdziesiątych dwudziestego wieku, jest biomanipulacja strukturą troficzną. Podstawowym zadaniem tego zabiegu jest zmiana struktur ilościowych piramidy troficznej, prowadzącego do zmniejszenia populacji ryb karpiowatych i tym samym zwiększenie populacji zooplanktonowych organizmów filtrujących wodę z zakwitów fitoplanktonu [18]. Biomanipulacja, jak każda metoda rekultywacji jezior prowadzona może być także na wiele sposobów. Najbardziej kontrowersyjnym sposobem biomanipulacji jest całkowita eliminacja ryb ze zbiornika przez ich wytrucie rotenonem [12]. Innym sposobem jest eliminacja ryb karpiowatych przez ich intensywne odłowy sieciami [13]. Jednak najpospolitszym i najbardziej uznanym sposobem biomanipulacji jest zarybianie jezior drapieżnymi gatunkami ryb, w ilościach dużo większych niż zakładanych w gospodarce rybackiej [18]. Duży udział drapieżników w jeziorach poddanych takiej biomanipulacji jest korzystny dla ekosystemu jeziora, ze względu na naturalną selekcję drobnych ryb karpiowatych. Zabieg wprowadzenia drapieżników do jeziora powinien być przeprowadzony w sposób odpowiedzialny po uwzględnieniu wielu aspektów hydrobiologicznych m.in. kompozycja ichtiofauny, zooplanktonu, charakterystyka czynników fizyko-chemicznych oraz biologicznych, w szczególności zawartość fosforu i chlorofilu a.

W zabiegu tak rozumianej biomanipulacji ważne jest aby eliminacja ryb karpiowatych przez ryby drapieżne odbywała się w każdej strefie jeziora. Gołdyn [6] pisze, że częstą reakcją narybku ryb karpiowatych na żerowanie szczupaka, jest przemieszczanie się jego do pelagialu, co wymaga zwiększenia obsady narybku szczupaka lub zastosowania dodatkowych zarybień narybkiem sandacza. Stąd aby uniknąć możliwości schronienia się przez ryby karpiowate w pelagialu należy zastosować w biomanipulacji narybek szczupaka, żerujący w litoralu i narybek sandacza żerujący w pelagialu.

Najczęstszą przyczyną eutrofizacji jest spływ nieoczyszczonych ścieków bezpośrednio do wód jezior i rzek, lub nadmierny spływ związków biogenych ze zlewni rolniczej [20]. Ponadto, niekorzystne warunki morfometryczne i hydrologiczne zbiorników wodnych, które zmniejszają pionowe mieszanie wody, co z kolei prowadzi do znacznego wzrostu produkcji pierwotnej, również sprzyjają nadmiernej eutrofizacji [19].

Leśne jeziora z uwagi na dalszą odległość od aglomeracji i pól uprawnych są w mniejszym stopniu narażone na degradację ze strony człowieka. Właściwie jedynym niekorzystnym czynnikiem ludzkim jaki na nie obecnie działa może być presja wędkarka. Poza tym, nie są w większym stopniu narażone na degradację ze strony człowieka. Stąd, ze względu na brak zanieczyszczeń i względną stabilizację ekosystemu jeziora śródleśne są dobrym miejscem do przeprowadzenia biomanipulacji na poziomie ekologicznym.

Celem niniejszych badań było określenie skuteczności krótkoterminowego zabiegu biomanipulacji ekologicznej, polegającej na zarybieniu trzech płytkich, śródleśnych jezior narybkiem letnim szczupaka i sandacza.

2. Teren i metodyka badań

Badania prowadzono na trzech wybranych jeziorach znajdujących się w zlewni środkowej Drawy: Czarne (8 ha), Rybnica (13 ha) i Krzywy Róg (19 ha) (rys. 1). Wszystkie jeziora są płytkie, polimiktyczne, czyli mieszające się kilka razy w ciągu roku. Z uwagi na lokalizację w dalszej odległości od siedzib ludzkich, nie są narażone na wpływ antropogeniczny, w postaci zrzutu nieoczyszczonych ścieków. Obszar ich zlewni jest w przeważającej części (ponad 80%) obszarem leśnym, głównie lasem iglastym. Wykorzystywane są jedynie wędkarsko.



Rys. 1. Teren badań (Jezioro Rybnica, Jezioro Czarne, Jezioro Krzywy Róg)
Fig. 1. Study area (Rybnica Lake, Czarne Lake, Krzywy Róg Lake)

W latach 2012–2014, w celu przeprowadzenia zabiegu biomanipulacji wsiedlano do tych jezior narybek letni szczupaka i sandacza w liczbie, odpowiednio 200 sztuk i 150 sztuk na 1 hektar powierzchni jeziora. W wyniku tego zabiegu co rok (przez 3 lata) do jeziora Czarnego wsiedlano 1600 sztuk szczupaka i 1200 sztuk sandacza, do jeziora Rybnica wsiedlano 2600 sztuk szczupaka i 1950 sztuk sandacza a do jeziora Krzywy Róg wsiedlano 3800 sztuk szczupaka i 2850 sztuk sandacza.

W celu oceny wpływu zastosowanego zabiegu biomanipulacji na zmiany zachodzące pod jej wpływem, przeprowadzono badania kontrolne analizowanych jezior. W sierpniu 2011, na rok przed zastosowaniem zabiegu biomanipulacji wykonano badania podstawowych parametrów fizyko-chemicznych wód powierzchniowych oraz badania zooplanktonu i ichtiofauny zasiedlającej każde jezioro. Takie same badania wykonano w sierpniu 2014, po zastosowaniu zabiegu.

Badania ichtiofauny prowadzono wg normy EN 14757, przy użyciu sieci nordyckich litoralowych (bentosowych). Sieć nordycką litoralową stanowił wonton o długości 30 m, 1,5 m wysokości, złożony z 12 paneli o następujących wymiarach oczka: 30, 36, 5, 18, 25, 15, 8, 55, 10, 6, 20, 45 mm [1]. Każdorazowo połowów dokonywano w 2 miejscach jeziora różniących się cechami morfometrycznymi (m.in. ukształtowaniem dna) oraz fitocenoz wodnych. Wszystkie ryby z połowów były mierzone przy pomocy linijki (z dokładnością do 1 mm), oraz ważone na elektronicznej wadze z dokładnością do 1g i klasyfikowane pod względem gatunku. Uzyskane dane umożliwiły określenie struktury jakościowej i biomasy ichtiofauny, oraz podstawowych danych biologicznych na temat każdego ze złowionych gatunków ryb.

Próby zooplanktonu pobierano z powierzchniowej warstwy wody, w dwóch płaszcach każdego jeziora, w najgłębszym ich miejscu siatką planktonową o średnicy oczka 30 μm . Próbkę stanowił zooplankton przecedzony przez tę siatkę z 50 litrów wody. Próby zagęszczono w 100 mL 4% roztworu formaliny. Zawartość próbek przeanalizowano przy użyciu komór Sedgwick-Raftera w dziesięciu podpróbach po 5 mL. Do identyfikacji organizmów posłużył mikroskop Nikon Eclipse 50i. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy są wartościami średnimi. Do określenia liczebności posłużono się danymi z warstwy powierzchniowej. W miejscach poboru próbek zooplanktonu, zawartość rozpuszczonego O_2 , pH, przewodność elektrolityczna, zawartość chlorofilu a, NH_4 , NO_3 , za-

wartość chlorków i substancji rozpuszczonych były zmierzone sondą Hydrolab S5 (USA). Widzialność krążka Secchiego była zmierzona krążkiem Secchiego firmy LIMNOS.

Istotność różnic w składzie ichtiofauny, struktur zooplanktonu oraz czynników fizyko-chemicznych pomiędzy okresem przed i po biomanipulacji była testowana nieparametrycznym *testem U* Manna Withneya (Statistica 10).

3. Wyniki

3.1. Warunki fizyko-chemiczne

Nie zaobserwowano istotnych różnic w wartościach parametrów fizyko-chemicznych pomiędzy okresem przed i po biomanipulacji. Zaobserwowano jedynie niewielkie i wydaje się, że nieistotne zmiany w wartościach tych parametrów po zabiegu biomanipulacji. W jeziorach Krzywy Róg i Czarne jezior zarówno przed i po zabiegu biomanipulacji obserwowano wysokie wartości parametrów, szczególnie rozpuszczonego tlenu, pH, chlorofilu a oraz widzialności krążka Secchiego, na które wpływ miały zakwity glonów planktonowych. Tak wysokie wartości tych parametrów są często notowane w jeziorach o wysokim stopniu zeutrofizowania. W jeziorze Czarnym wartości tych parametrów były znacznie niższe, głównie z uwagi na charakter tego zbiornika, który należy do jezior dystroficznych.

Tabela 1. Wartości parametrów fizyko-chemicznych w badanych jeziorach przed i po biomanipulacji.

Tabela 1. Values of physico-chemical variables in lakes examined before and after biomanipulation

Parametr	Temperatura	Rozpuszczony tlen	pH	Przewodność	Chlorofil <i>a</i>	Amoniak	Amoniak TOT	Azotany	Chlorki	Rozpuszczone substancje	Widzialność krążka Secchi
Jednostka	(°C)	(mg l ⁻¹)	(mg l ⁻¹)	(μS cm ⁻²)	(μg l ⁻¹)	(mg l ⁻¹)	(mg l ⁻¹)	(mg l ⁻¹)	(mg l ⁻¹)	(mg l ⁻¹)	(m)
Przed – 2011											
Czarne	21,2	6,52	7,58	102	4	0,11	0,15	31	354	0,341	0,40
Krzywy Róg	21,3	9,38	9,12	283	13	0,18	0,25	56	211	0,225	0,75
Rybnica	21,5	10,5	9,84	331	28	0,24	0,31	68	250	0,256	0,50
Po – 2014											
Czarne	20,7	5,86	7,25	115	3	0,09	0,12	36	341	0,332	0,45
Krzywy Róg	20,5	9,85	9,44	306	16	0,20	0,26	54	226	0,214	0,80
Rybnica	20,4	9,46	9,72	315	24	0,25	0,33	59	238	0,229	0,60

3.2. Struktura ichtiofauny

Jezioro Czarne

Masa i długość złowionych gatunków ryb nie różniła się istotnie statystycznie przed i po zastosowaniu zabiegu biomanipulacji ($P < 0,05$). Po zabiegu zaobserwowano jedynie obecność 1 osobnika jazgarza (tabela 2). Największą średnią masę w jeziorze Czarnym w obydwu okresach stanowił leszcz (tabela 2). Następnym w kolejności gatunkiem była płoć. Najmniejszą wartość masy, średnio w każdej sieci stanowiła wzdręga i jazgarz. W obu okresach w masie ryb dominowały ryby łowione w moduł 4, 6 i 11 (odpowiednio oczka sieci: 18 cm, 15 cm i 6 cm), o średniej długości 13,4 cm, stanowiąc łącznie prawie 90% biomasy wszystkich złowionych ryb.

Tabela 2. Średnia łączna masa (g) i średnia długość (cm) gatunków ryb we wszystkich modułach sieci nordyckiej, złowionych w jeziorze Czarnym przed i po zabiegu biomanipulacji

Table 2. Mean total mass (g) and mean length (cm) of fish species in all nordic modules, caught in the Czarne lake before and after biomanipulation

Przed – 2011			Po – 2014		
Gatunek	Masa (g)	Długość (cm)	Gatunek	Masa (g)	Długość (cm)
Krąp	72,5	13,1	Krąp	89,6	13,5
Leszcz	290,0	17,2	Leszcz	246,5	16,7
Okoń	16,3	8,2	Okoń	16,3	10,1
Płoć	512,0	12,3	Płoć	478,5	12,2
Wzdręga	55,5	15,9	Wzdręga	68,0	13,8
			Jazgarz	9,5	5,0

Jezioro Rybnica

Podobnie jak, w przypadku j. Czarnego, masa i długość złowionych gatunków ryb z j. Rybnica nie różniły się istotnie pomiędzy okresem przed i po zastosowaniu zabiegu biomanipulacji ($P < 0,05$). Po zabiegu zaobserwowano jedynie obecność ciernika, którego nie notowano wcześniej (tabela 3). W jeziorze Rybnica największą średnią masę złowionych gatunków ryb w stanowiła płoć (tabela 3). Równie wysokimi wartościami tych parametrów charakteryzowała się ukleja, krąp i okoń. Po zabiegu biomanipulacji zanotowano dwukrotnie większą biomasa szczupaka, lecz jak widać nie wpłynął on na biomasa innych gatunków

ryb karpiovatych. Różanka i ciernik odznaczały się najmniejszymi wartościami biomasy. W obu okresach w masie ryb dominowały ryby łowione w modułach 4, 6, 9 i 11 (odpowiednio oczka sieci: 18 cm, 15 cm, 10 cm i 20 cm), o średniej długości 12,2 cm, stanowiąc łącznie prawie 70% biomasy wszystkich złowionych ryb.

Tabela 3. Średnia łączna masa (g) i średnia długość (cm) gatunków ryb we wszystkich modułach sieci nordyckiej, złowionych w jeziorze Rybnica przed i po zabiegu biomanipulacji

Table 3. Mean total mass (g) and mean length (cm) of fish species in all nordic modules, caught in the Rybnica lake before and after biomanipulation

Przed – 2011			Po – 2014		
Gatunek	Masa (g)	Długość (cm)	Gatunek	Masa (g)	Długość (cm)
			Ciernik	5,0	4,5
Krąp	1098,0	12,2	Krąp	886,2	12,5
Okoń	851,6	14,2	Okoń	960,0	14,4
Płoc	1334,0	13,8	Płoc	1423,5	13,5
Różanka	7,0	6,5	Różanka	17,0	6,2
Szczupak	469,0	41,5	Szczupak	1030,5	45,5
Ukleja	1289,0	11,9	Ukleja	956,5	11,4
Wzdreęga	21,0	10,0	Wzdreęga	31,0	11,0

Jezioro Krzywy Róg

Podobnie jak, w poprzednich jeziorach masa i długość złowionych gatunków ryb z j. Krzywy Róg nie różniły się istotnie pomiędzy okresem przed i po zastosowaniu zabiegu biomanipulacji ($P < 0,05$). Największą średnią masę złowionych ryb w jeziorze Krzywy Róg stanowiła płoc (tabela 4). Następnymi w kolejności gatunkami, pod względem masy były ukleja, leszcz, szczupak, krąp, a więc głównie ryby karpioвате (za wyjątkiem szczupaka). Po zastosowaniu biomanipulacji nie obserwowano już karasia, za to zanotowano obecność sandacza. Najmniejszą wartość masy po zabiegu biomanipulacji stanowiła wzdreęga. W obu okresach w masie ryb dominowały ryby karpioвате łowione w modułach 4, 6, 10 i 12 (odpowiednio oczka sieci: 18 cm, 15 cm, 6 cm i 45 cm), o średniej długości 12,20cm, stanowiąc łącznie prawie 60% biomasy wszystkich złowionych ryb.

Tabela 4. Średnia masa (g) i średnia długość (cm) gatunków ryb we wszystkich modułach sieci nordyckiej łącznie, złowionych w jeziorze Krzywy Róg

Table 4. Mean total mass (g) and mean length (cm) of fish species in all nordic modules, caught in the Krzywy Róg lake before and after biomanipulation

Przed – 2011			Po – 2014		
Gatunek	Masa (g)	Długość (cm)	Gatunek	Masa (g)	Długość (cm)
Jazgarz	80,5	8,5	Jazgarz	96,4	8,9
Karaś	5,0	6,0			
Krąp	2086,0	12,7	Krąp	1853,5	13,1
Leszcz	1981,5	16,1	Leszcz	2088,6	15,5
Lin	407,5	17,3	Lin	300,0	16,5
Okoń	1769,5	12,0	Okoń	1820,5	12,3
Płoc	4527,9	12,5	Płoc	4226,8	12,6
Różanka	123,4	5,5	Różanka	175,5	5,8
			Sandacz	402,2	38,0
Szczupak	2282,0	40,0	Szczupak	1880,5	38,5
Ukleja	2952,7	9,0	Ukleja	3139,5	9,8
Wzdreęga	40,5	11,8	Wzdreęga	28,6	11,2

3.3. Kompozycja zooplanktonu

W żadnej z grup zooplanktonu nie stwierdzono różnic istotnych statystycznie w liczebności pomiędzy okresem przed i po zabiegu biomanipulacji ekologicznej ($P < 0.05$). Statystycznie, średnie wartości liczebności były podobne w obu okresach (tabela 5). Zdecydowanie największą liczebnością charakteryzowały się *Rotifera* stanowiąc przed biomanipulacją od 86% liczebności zooplanktonu w jeziorze Czarnym do ponad 95% w jeziorze Krzywy Róg, a po biomanipulacji od 81% liczebności zooplanktonu w jeziorze Czarnym do ponad 95% w pozostałych dwóch jeziorach. Wśród *Rotifera* zdecydowanymi dominantami ilościowymi były gatunki charakterystyczne dla wód o wysokiej trofii stanowiąc w każdym jeziorze przed i po zabiegu biomanipulacji przynajmniej 80% liczebności wszystkich *Rotifera*. *Cladocera* były jedyną grupą zooplanktonu, w której zanotowano widoczne zmiany liczebności po zabiegu biomanipulacji, choć zmiany te nie były istotne statystycznie. Po zabiegu biomanipulacji liczebność *Cladocera* wzrosła o 47% w jeziorze Czarnym, o 67% w jeziorze Krzywy Róg i o 31% w jeziorze Rybnica. Przed zabiegiem biomanipulacji udział *Cladocera* w liczebności zooplanktonu

wynosił od 0,5% w jeziorze Krzywy Róg do 4% w jeziorze Czarnym, natomiast po zabiegu biomanipulacji udział *Cladocera* w liczebności zooplanktonu wynosił od 1,2% w jeziorze Krzywy Róg do 7,6% w jeziorze Czarnym. Spośród taksonów *Copepoda* stosunkowo wysoką liczebnością odznaczały się jedynie *Nauplii* stanowiąc przed zabiegiem biomanipulacji 1% liczebności zooplanktonu w jeziorze Krzywy Róg do 6,7% w jeziorze Czarnym, natomiast po zabiegu biomanipulacji od 0,7% w jeziorze Krzywy Róg do 10,3% w jeziorze Czarnym.

Tabela 5. Średnia liczebność zooplanktonu w badanych jeziorach przed i po biomanipulacji (osob. l⁻¹)

Table 5. Mean abundance of zooplankton in lakes examined before and after biomanipulation (ind. l⁻¹)

Jezioro	Rotifera	Cladocera	Copepoda	Nauplii Copepoda	Kopepodit Copepoda	Suma
Przed – 2011						
Czarne	204	9	2	16	1	232
Krzywy Róg	856	4	1	28	3	892
Rybica	2749	85	5	28	11	2878
Po – 2014						
Czarne	179	17	1	23	3	222
Krzywy Róg	921	12	1	32	1	966
Rybica	3350	124	6	26	13	3519

4. Dyskusja

Jednym z celów biomanipulacji jest uzyskanie znaczącego spadku biomasy ryb karpiovatych, w celu wzrostu biomasy wioślarek filtrujących wodę z komórek fitoplanktonu [18]. W przypadku niniejszej pracy, zarybienia szczupakiem i sandaczem miały doprowadzić do wzrostu populacji ryb drapieżnych i tym samym do spadku liczebności ryb karpiovatych, przez ich naturalne wyżerowywanie przez ryby drapieżne.

Jak pokazują wyniki badań, stan fizyko-chemiczny i biologiczny jezior poddanych biomanipulacji nie zmienił się istotnie statystycznie. Jednakże pod względem wszystkich badanych parametrów, nastąpiła niewielka poprawa w strukturze ilościowej zooplanktonu. Pomimo braku istotnych statystycznie zmian, wskaźniki zooplanktonowe, a szczególnie liczebność wioślarek wykazują widoczną zmianę. Po analizie wszystkich danych można wnioskować, że zastosowana metoda biomanipulacji

w ciągu 3 lat nieco wpłynęła na poprawę warunków troficznych badanych jezior i w konsekwencji na poprawę jakości wody. Zakładać można kilka hipotez, według których zabieg biomanipulacji zastosowany w badanych jeziorach nie wpłynął znacząco na zmiany parametrów fizykochemicznych i biologicznych, a mianowicie: 1) trzyletni zabieg biomanipulacji był zbyt krótki, 2) zarybiano zbyt małą liczbą ryb drapieżnych, 3) śmiertelność wsiedlanego narybku letniego szczupaka i sandacza była zbyt duża, 4) zarybiano niewłaściwymi stadiami materiału zarybieniowego, 5) wykorzystanie sieci nordyckich nie odzwierciedlało rzeczywistego stanu zmian jakościowych i ilościowych ichtiofauny przed i po zabiegu biomanipulacji.

Pierwsze przypuszczenie odnośnie zbyt krótkiego czasu biomanipulacji zgadza się z założeniami pracy Gołdyna i innych [6]. Głoszą oni, że zabieg biomanipulacji powinien trwać kilka lat, aż do momentu pojawienia się w jeziorze roślinności zanurzonej, która umożliwi sukces rozrodczy ryb drapieżnych. W jeziorach Czarne, Krzywy Róg i Rybnica nie zaobserwowano po zabiegu biomanipulacji roślinności zanurzonej, stąd wydaje się, że zabieg biomanipulacji powinien być kontynuowany przez znacznie dłuższy czas niż trzy lata. Drugie przypuszczenie odnośnie zarybień zbyt małą liczbą szczupaka i sandacza, również wydaje się być w pewnym stopniu trafne. Bowiem, najkorzystniejsze jest zarybianie dużą ilością ryb drapieżnych. Prejs i inni [16] oraz Gołdyn i Mastyński [9] podają, że zalecana ilość wpuszczanego narybku szczupaka wynosi nawet 1000 osob./ha. Jednak wpuszczanie takich ilości musi być wykonane po przeprowadzeniu wielu badań fizykochemicznych i hydrobiologicznych i powinno być przeprowadzone w sposób niezwykle odpowiedzialny. Zbyt duża ilość ryb drapieżnych może doprowadzić do sprzężenia zwrotnego zakłócającego proces biomanipulacji, którym jest reakcja ryb karpowatych na zmniejszanie się ich populacji [6]. Większa ilość zooplanktonu wywołana zabiegiem zarybienia drapieżnikami, prowadzi paradoksalnie do zwiększenia bazy pokarmowej, w postaci wioślarek, dla młodych ryb karpowatych. Prowadzi to w konsekwencji do ich szybszego wzrostu i lepszej reprodukcji, a w konsekwencji do pogorszenia statusu troficznego jeziora [16,17]. W tym wypadku nawet całkowite usunięcie ryb karpowatych nie przyniesie wymiernego efektu, ponieważ wrócą one do jeziora dopływami, a natrafiając na dobre warunki pokarmowe w postaci wioślarek zasiedlą ponownie ten zbiornik, zwiększając swoją populację [8,17]. Stąd, uwzględniając kwestię bezpieczeństwa w niniej-

szym doświadczeniu jako pierwszą obsadę postanowiono zastosować 200 szt. narybku letniego szczupaka i 150 sztuk narybku letniego sandacza na hektar. Kolejnym powodem niewielkich efektów biomanipulacji w badanych jeziorach mogła być wysoka śmiertelność wpuszczanych ryb drapieżnych, gdyż nie notowano ich odpowiedniej biomasy w odłowach sieciowych. Gołdyn [6] i Szczerbowski [22] twierdzą, że śmiertelność, użytego do zabiegów biomanipulacyjnych narybku letniego sandacza i szczupaka może sięgać nawet 95%. Dlatego zaleca się zastosowanie dużej ilości podchowanego narybku gatunków drapieżnych. Ważne również jest aby narybek szczupaka miał długość bliską 10 cm, gdyż ta wielkość umożliwi mu odżywanie się narybkiem ryb karpiowatych [6]. W przypadku niniejszych badań, zarówno narybek szczupaka i sandacza zastosowany do zarybień był wcześniej podchowany, a narybek szczupaka i sandacza był w odpowiednim stadium i miał odpowiednie rozmiary aby móc odżywiać się rybami karpiowatymi. Więc, wytłumaczenie niewymiernych wyników w tym aspekcie jest trudne. Gołdyn [6] twierdzi, że uzyskanie pozytywnego wpływu biomanipulacji na jakość wody jest możliwe przy jednoczesnym zastosowaniu kilku metod rekultywacyjnych, np. zastosowania biomanipulacji wspartej dawkowaniem niewielkich ilości koagulantu żelazowego (PIX-112) [5]. Jednak, stosowanie inwazyjnej metody, do których należy aplikacja koagulantów, jest niezasadnym celem poprawy jakości wód w zbiornikach śródlęśnych, gdzie wpływ człowieka jest właściwie niezauważalny. Stąd, autorzy niniejszej pracy uważają, że w takich jeziorach powinno się stosować tylko metody nieinwazyjne, do których można zaliczyć zabieg biomanipulacji. Innym niekontrolowanym przez nas czynnikiem w badanych jeziorach mogła być presja wędkarska. Ryby drapieżne są bardzo preferowanym obiektem połowu przez wędkarzy. Badania presji wędkarskiej w zlewni Drawy potwierdzają ten fakt [3]. Istotnym czynnikiem wzrostu trofii w jeziorach mogą być stosowane na szeroką skalę zanęty wędkarskie [23], a dodatkowo, z wywiadów z wędkarzami z lokalnego koła wędkarskiego PZW wynika, że presja wędkarska na te zbiorniki jest bardzo mała, głównie ze względu na małą atrakcyjność tych akwenów pod kątem dużych okazów ryb.

Bardzo prawdopodobnym powodem wykazania niewielkich zmian w składzie ichtiofauny po zastosowaniu zabiegu biomanipulacji mogło być zastosowanie niewłaściwej, aczkolwiek zalecanej metody

oceny stanu ichtiofauny przy użyciu zestawów nordyckich. Heese i wsp. [10] twierdzą, że stosowanie zestawów nordyckich nie pokazuje rzeczywistego stanu ichtiofauny w jeziorze, a opieranie się tylko na wynikach uzyskanych dzięki tej metodzie jest niewłaściwe. W wontony nordyckie łowione są głównie osobniki drobne, migrujące w poszukiwaniu pokarmu, natomiast duże osobniki gatunków drapieżnych nie są łowione zbyt często. Stąd, stosując zestawy nordyckie, powinno się dodatkowo stosować wontony niepanelowe o wielkości oczka 30 i 70 mm. Opierając się na powyższych stwierdzeniach można wnioskować, że wpuszczany do jezior szczupak i sandacz mimo wszystko nie ulegał tak wysokiej śmiertelności, jak wspomniano wyżej. Jego brak w połowach sieciami nordyckimi był spowodowany niedoskonałością tej metody w ocenie aktualnego składu ichtiofauny.

5. Podsumowanie

W porównaniu do badań wykonanych przed zabiegiem biomanipulacji, w roku 2014 nie zanotowano zdecydowanego wzrostu liczebności ryb drapieżnych, na co mogło wpływać wiele czynników, jednak najbardziej prawdopodobnym było zastosowanie nie do końca właściwej metody oceny składu ichtiofauny. Nie zaobserwowano również istotnego spadku stężenia chlorofilu *a* w wodzie, który w analizowanych przez nas, przynajmniej dwóch jeziorach był wskaźnikiem wysokiej koncentracji komórek fitoplanktonu. Zaobserwowano za to wyraźną, choć nieistotną statystycznie zmianę w zagęszczeniu wioślarek filtrujących. Wydaje się więc, że w wodach jezior, pojawił się niewielki efekt zabiegu biomanipulacji, głównie z powodu zbyt krótkiego czasu zabiegu, aby zmiany były istotne. W celu kontynuacji biomanipulacji rybackich w kolejnych latach i uzyskania poprawy jakości wody, należałoby w dalszym ciągu zarybiać te jeziora narybkiem letnim, a nawet narybkiem jesiennym sandacza i szczupaka, w znacznie większej obsadzie, nawet do 1000 szt/ha. Oprócz tych gatunków do jezior można wprowadzać corocznie węgorza, w postaci węgorza obsadowego. W przypadku pozostałych ryb, w szczególności ryb karpiowatych, należałoby wprowadzić zakaz zarybiania lub drastycznie ograniczyć ten zabieg. Ponadto, w celu ochrony zbiornika przed uwalnianiem nutrientów zawartych w zanętach wędkarskich, powinno się wprowadzić bezwzględny zakaz zanęcania. Należy, również rejestrować połowy wędkarskie i prowadzić monitoring stada i cech bio-

logicznych ryb, poprzez badania struktury gatunkowej, ich kondycji, struktury długości i wieku oraz tempa wzrostu. Ostatecznie, można uznać, że w płytkich, wysoko zeutrofizowanych jeziorach leśnych, zabieg biomanipulacji w postaci wpuszczania ryb drapieżnych może być zabiegiem wystarczającym do skutecznej poprawy jakości wody.

Literatura

1. **Appelberg M.:** *Swedish standard methods for sampling freshwater fish with multi-mesh gillnets*. Fiskeriverket Information, 1 (2000).
2. **Brandyk A., Majewski G.:** *Modeling of Hydrological Conditions for the Restoration of Przemkowsko-Przeclawskie Wetlands*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 371–391 (2013).
3. **Czerniawski R., Domagała J., Pilecka-Rapacz M.:** *Analiza wielkości presji wędkarskiej oraz poziomu wprowadzanych miogenów w zanętach w wodach zlewni środkowej i dolnej Drawy*. Roczniki Naukowe PZW, 23, 119–130 (2010).
4. **Dunalska J., Zieliński R., Bigaj I., Szymański D.:** *Indicators of Changes in the Phytoplankton Metabolism in the Littoral and Pelagial Zones of a Eutrophic Lake*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 621–636 (2013).
5. **Gawrońska H., Brzozowska R., Grochowska J., Lossow K.:** *Effectiveness of PAX and PIX coagulants in phosphorus reduction in a lake – laboratory experiments*. Limnological Review. 1, 73–82 (2001).
6. **Gołdyn R.:** *Biomanipulacja w zbiornikach wodnych jako metoda rekultywacji*. Przegląd Komunalny, 6, 4–8 (2007).
7. **Gołdyn R., Kowalczyńska-Madura K.:** *Interactions between phytoplankton and zooplankton in the hypertrophic Swarzędzkie Lake in western Poland*. Journal of Plankton Research. 30, 33–42 (2008).
8. **Gołdyn R., Kozak A., Romanowicz W., Grzeškowiak K., Starczewska-Porada B.:** *Phytoplankton – zooplankton interaction in the newly-restored Maltański Reservoir*. Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie, 26, 483 (1997).
9. **Gołdyn R., Mastysiński J.:** *Biomanipulation in the Maltański Reservoir*. International Review of Hydrobiology. 83, 393–400 (1998).
10. **Heese T., Perkowski J., Komorowski J., Strzałkowski Ł.:** *Wstępne wyniki monitoringu ichtiofauny jezior i zbiorników zaporowych z zastosowaniem zestawów wontonów jako narzędzia prowadzenia racjonalnej gospodarki rybacko-wędkarskiej*. W: Mickiewicz M., Wołos A. (red.) *Zrównoważone korzystanie z zasobów rybackich na tle ich stanu w 2013 roku*. IRŚ. Olsztyn, 83–95 (2014).

11. **Kozak A., Goldyn R.:** *Zooplankton versus phyto- and bacterioplankton in the Maltański Reservoir (Poland) during an extensive biomanipulation experiment.* Journal of Plankton Research. 26, 37–47 (2004).
12. **Langeland A.:** *Biomanipulation development in Norway.* Hydrobiologia. 200/201, 535–540 (1990).
13. **Meijer M-L.:** *Biomanipulation in the Netherlands, 15 years of experience.* Riza Holland 2000.
14. **Mientki C.:** *Chemical properties of Kortowskie Lake waters after an 18 years' experiment on its restoration. Part I. Temperature and oxygen content of water.* Polish Archives of Hydrobiology. 24, 1–12 (1977).
15. **Podsiadłowski S.:** *Wykorzystanie energii wietrznej w rekultywacji jezior.* Czysta Energia, 4, 14–15 (2002).
16. **Prejs A., Martyniak A., Baroń S., Hliwa P., Koperski P.:** *Food web manipulation in a small eutrophic lake Werbel, Poland: effect of stocking with juvenile pike on planktivorous fish.* Hydrobiologia, 275/276, 65–70 (1994).
17. **Prejs A., Pijanowska J., Koperski P., Martyniak A., Baroń S., Hliwa P.:** *Food web manipulation in a small eutrophic lake Werbel, Poland: effect long-term changes in fish biomass and basic measures of water quality. A case study.* Hydrobiologia. 342, 377–381 (1997).
18. **Shapiro J., Lamarra V., Lynch M.:** *Biomanipulation, an ecosystem approach to lake restoration.* [In]. Brezonik P.L., Fox J.L. (ed.) Proc. Symp. Water quality management through biological control. Univ. Florida Gainesville 1975.
19. **Sługocki Ł., Czerniawski R., Krepski T., Domagała J., Pilecka-Rapacz M.:** *Zooplankton of three suburban lakes in relation to selected environmental conditions.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 14, 146–160 (2012).
20. **Smal H., Kornijów R., Ligęza S.:** *The effect of catchment on water quality and eutrophication risk of five shallow lakes (Polesie Region, eastern Poland),* Polish Journal of Ecology. 53, 313–327 (2005).
21. **Stephen D., Moss B., Phillips G.:** *Do rooted macrophytes increase sediment phosphorus release?* Hydrobiologia. 342/343, 27–34 (1997).
22. **Szczerbowski J.:** *Rybacktwo śródlądowe.* IRŚ, Olsztyn 1993.
23. **Wołos A., Mioduszevska H.:** *Wpływ stosowania przez wędkarzy zanęt na efekty wędkowania i bilans miogenów ekosystemów wodnych.* Komunikaty Rybackie. 1, 23–27 (2003).

Results of Short-Term Ecological Biomanipulation in Three Forest Shallow Lakes

Abstract

A crucial factor affecting the rate of eutrophication is the characteristics of the catchment area of lakes. The most visible result of excessive eutrophication is rapidly deteriorating transparency of waters in the summer which is caused by rapid development of planktonic algae. Another symptom of this process is gradual overgrowth of water reservoirs and watercourses by macrophytes. Hence, in order to improve the quality of water in these lakes the renovation treatment is applied. Lakes restoration can be made in many ways: physical, chemical and biological. The chemical and physical methods of lakes restoration are invasive and controversial. However, one of the relatively not invasive methods of lakes restoration is ecological biomanipulation. The goal of biomanipulation is to reduce the concentration of harmful phytoplankton, by the stocking of predatory fish triggers a trophic cascade with decreases in the biomass of smaller-bodied fish, e.g. cyprinids, increases in the biomass of herbivorous zooplankton, and decreases in the biomass of harmful phytoplankton. In some cases plankton-eating fish have been removed directly by lake managers. In addition, the removal of bottom-feeding fish from shallow lakes leads to increases in rooted vegetation and increased water clarity as the rooted plants stabilize the sediments. This transition involves a trophic cascade, as herbivorous zooplankton increase in biomass and consume phytoplankton, but also involves the direct effects of rooted vegetation on sediment stability and nutrient cycling. The most frequent cause of fast eutrophication is the runoff of untreated sewage directly into the waters of lakes and rivers or the excessive runoff of biogenic compounds from agricultural catchment areas. Forest lakes because of far distance from agglomeration and agricultural areas are in lesser extent exposed on the human pressure. Generally, one unfavorable variable affected these lakes is angling pressure. Thus, due to the lack of pollution and the relative stabilization of the mid-forest lakes they are a good place to conduct the ecological biomanipulation. The aim of the present study was to determine the short-term biomanipulation effectiveness in three shallow forest lakes. Biomanipulation was performed by stocking in 2012 to these lakes a summer fry of pike (200 ind. ha⁻¹) and zander (150 ind. ha⁻¹). Before the biomanipulation (in 2011) a control study of physico-chemical parameters, ichthyofauna and zooplankton composition were made. After the biomanipulation (in 2014) the same control study were conducted. Before and after the biomanipulation period significant changes in values of physico-chemical variables were not observed. Sim-

ilarly, a slight changes in ichthyofauna composition between these two period occurred. The roach and bream were the biomass dominants. Only the zooplankton composition obtained pronounced changes, but statistically not significant. The most visible differences in zooplankton abundance concerned cladocerans – group that the most affect the phytoplankton decreasing. After the biomanipulation abundance of cladocerans increased from 31% to 67%. According to the results, it can be concluded that the biomanipulation time in study lakes was too short to make significant changes. To get a better effect of biomanipulation a successive stocking with summer or autumn fry of pike and zander should be conducted, even in 1000 ind. ha⁻¹. Finally, we can assume that in the forest, shallow, highly eutrophic lakes a biomanipulation with predatory fish may be sufficient for their effective restoration.

Słowa kluczowe:

rekultywacja jezior, biomanipulacja, struktura troficzna

Keywords:

Lake restoration, biomanipulation, trophic structure



Wpływ eksploatacji złóż gazu łupkowego na wody ujmowane do celów pitnych. Przypadek Lubelszczyzny

Wojciech Cel, Justyna Kujawska, Aneta Czechowska-Kosacka
Politechnika Lubelska

1. Wstęp

We współczesnym świecie powszechnie znane są zagrożenia wynikające z postępującej degradacji środowiska w tym także zagadnienia dotyczące zmian klimatu. W mniejszym stopniu dostrzegana jest degradacja środowiska społeczno-ekonomicznego, a przecież bezrobocie oddziałuje równie degradująco na człowieka jak i życie w zanieczyszczonym środowisku. Dlatego problematykę degradacji środowiska należy rozważyć w szerszym kontekście. Właściwych narzędzi do tego dostarcza koncepcja zrównoważonego rozwoju, która stara się integrować ochronę środowiska z problematyką społeczno-ekonomiczną.

Jednym z największych wyzwań stojących przed współczesną cywilizacją jest zaopatrzenie w energię w taki sposób, aby nie przyczyniać się do zmian klimatu. Próbuje się to osiągnąć poprzez promowanie energetyki niskowęglowej. Ta transformacja wykracza daleko poza zastąpienie tradycyjnych technologii nowymi, ponieważ system energetyczny nie ma charakteru systemu jedynie czysto technicznego, złożonego z elektrowni, linii przesyłowych itp. Uwzględnić w nim należy również złożony zespół czynników ludzkich, takich jak: użytkownicy, moderatorzy, decydenci, planiści, innowatorzy, pracownicy kompanii energetycznych i mieszkańcy dotknięci efektami ubocznymi [6]. W ostatnich latach zwiększono udział bezwęglowych technologii wytwarzania energii o 0,3%, co można uznać za pewien sukces. Ale równocześnie w tym czasie wzrosło zapotrzebowanie na energię o 2% [23]. Choć należy przyto-

czyć prace wybitnego klimatologa amerykańskiego Lindzena [13], który wykazuje, że wzrost temperatury związany z emisją gazów cieplarnianych będzie dużo mniejszy od przewidywanego przez IPCC [9]. Trzeba wyraźnie stwierdzić, że dostateczna podaż energii jest niezbędna dla rozwoju cywilizacji ludzkiej. Mówiąc o rozwoju należy odwołać się do idei zrównoważonego rozwoju nakazującej harmonizowanie działań w zakresie ochrony środowiska połączonej z ochroną zasobów naturalnych, zagwarantowania dla wszystkich ludzi sprawiedliwego dostępu do podstawowych dóbr [17]. W spełnieniu tego kryterium podstawową rolę odgrywa zaopatrzenie w energię. Interesującym kierunkiem jest rozwój wydobycia gazu z łupków. Polska posiada znaczne zasoby gazu łupkowego, które według szacunków Państwowego Instytutu Geologicznego wynoszą: 346–768 miliardów metrów sześciennych, podobne zasoby gazu z łupków szacowane są przez EIA (2013). Prace poszukiwawcze napotykają jednak na duże protesty mieszkańców, którzy obawiają się skażenia wód ujmowanych do celów pitnych. Eksploatacja gazu z łupków wymaga gęstej sieci odwiertów do których wprowadza się duże ilości chemikaliów [3,8,14,20,25] co może budzić usprawiedliwione obawy.

W czasie wiercenia gazu łupkowego stosowane są płuczki wiertnicze. Płuczka wiertnicza jest płynem utrzymującym równowagę ciśnień w otworze, redukuje tarcie przewodu wiertniczego oraz chłodzi świder. Płuczki są układami koloidalnymi o właściwościach tiksotropowych, stanowiącym złożone kompozyty drobnodispersyjnych ciał stałych (organicznych i nieorganicznych), makromolekuł, polimerów oraz cieczy. Zazwyczaj zawierają duże stężenie chlorków (do 90 000 mg/dm³) i siarczanów (do 20 000 mg/dm³), mogą zawierać metale ciężkie oraz substancje ropopochodne [1]. Niestety dokładny skład płuczek wiertniczych nie jest znany i nie podawany do informacji publicznej. Dobrze byłoby gdyby ustawodawstwo polskie nakazywało upublicznianie takich informacji.

Drugim etapem wydobycia gazu łupkowego jest przeprowadzenie szczelinowania hydraulicznego. Technologia szczelinowania hydraulicznego wymaga wprowadzenia do ośrodka skalnego płynu szczelinującego, którego właściwości i skład chemiczny są zdecydowanie różne od naturalnego środowiska geochemicznego złoża skalnego. Płyn hydrauliczny zawiera głównie piasek i wodę jako dodatki stosuje się kwasy i zasady (HCl, NaOH, KOH) oraz sole różnych metali (KCl, MgCl₂) a często także substancje organiczne [12].

Przeprowadzone liczne studia nad migracją zanieczyszczeń chemicznych, włączanych do odwiertów, do wód podziemnych i powierzchniowych nie potwierdzają tych obaw [18,20,5]. Wobec licznych protestów uzasadnione jest jednak podjęcie badań nad opracowaniem monitoringu jakości wód w otoczeniu prowadzonych prac wiertniczych. Podstawą takiego monitoringu jest przeprowadzenie rozeznania jakie chemikalia wprowadza się do odwiertów. Następnym krokiem było wytypowanie ujęć wodnych znajdujących się w sąsiedztwie odwiertów. Słodka woda, poprzez zaspokajanie potrzeb biologicznych i przemysłowych ludzi, stanowi jeden z podstawowych surowców naturalnych niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania człowieka. Woda jest więc jednym z kluczowych surowców naturalnych, którego dostępność lub brak powinny być brane pod uwagę w strategiach zrównoważonego rozwoju [26].

Badania przeprowadzono w gminie Syczyn. Odwiert w Syczynie prowadził spółka PKN Orlen, która upubliczniła skład płynu hydraulicznego. Skład płynu hydraulicznego wyglądał następująco 96,9% składu stanowiła woda, 2,5% to piasek. Pozostałe 0,6% to dodatki mające na celu zwiększenia efektywności zabiegu np. zmniejszają tarcie pomiędzy cieczą a ścianą rur. Skład dodatków przedstawia tabela 1 [27].

Dysponując tymi danymi postanowiono przeprowadzić analizę wpływu prowadzonych prac wiertniczych na stan wód ujmowanych do celów pitnych. Związki organiczne, które mogły zostać dodane do płynów do szczelinowania odwiertów gazu nie są analizowane w tej pracy. Oceny jakości wód studni we wsi Syczyn dokonano w oparciu o obowiązujące Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 roku (Dz.U. z 2008 r., Nr 143, poz. 896) w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych. Ponadto dokonano oceny czy badane wody spełniają wymagania określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wód przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

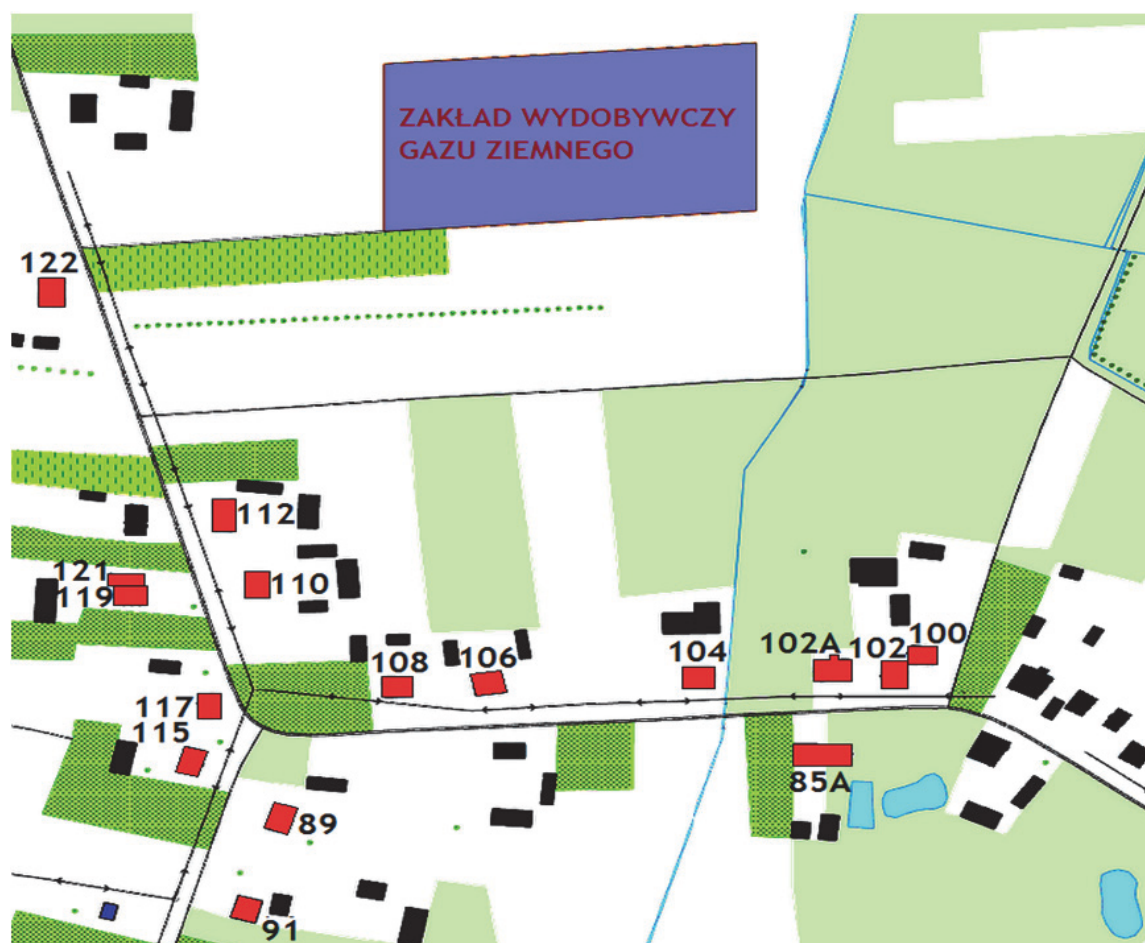
Tabela 1. Skład dodatkowych związków chemicznych stosowanych w płynie szczelinującym stosowanych w odwiercie Syczyn

Table 1. The composition of additional chemicals used in the fracturing fluid which was employed in the Syczyn wellbore

Związki chemiczne	Maksymalne stężenie w płynie szczelinującym [%]
Kwas solny	0,0833
2-(2-butoksyetoksy)etanol	0,0416
Metanol	0,0014
2-butoksyetanol	0,0014
Alkohole alifatyczne	0,0011
Kwasy alifatyczne	0,0011
Guar guma	0,0007
Prop-2-yn-1ol	0,0004
Peroksodisiarczan(VI) diamonu	0,0003
Etylenodioksy di-metanol	0,0000172
Glikol etylenowy	0,0000013
Azotan (V) magnezu	0,0000005
Pentachloro-dimetylo-diazo-tiazol-trione	0,0000002

2. Metodyka badań

Analizą objęto próbki wody pobrane z 17 studni kopanych znajdujących się we wsi Syczyn (rys. 1) oraz 2 studni głębinowych, które stanowią ujęcia wody pitnej dla gminy Wierzbica w województwie lubelskim. Studnie kopane, z których pobrano próbki wody znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie Zakładu Wydobywczego Gazu Ziarnego na terenie, którego znajduje się odwiert gazu z łupków i gdzie również był prowadzony proces szczelinowania. Najbliższa ze studni znajduje się w odległości 220 m, a najdalsza w odległości 600 m. Dwie studnie głębinowe, z których zostały pobrane próbki wody znajdują się w odległości 4,9 km i 6,75 km i są położone po przeciwległych stronach odwiertu. Teren, z którego były pobierane wszystkie próbki jest wypłaszczony, a jego wysokość zawiera się w przedziale 178–181 m. n.p.m.



Rys. 1. Wieś Syczyn z zaznaczonymi miejscami poboru próbek wody.

Źródło: <http://mapy.geoportal.gov.pl>

Fig. 1. Syczyn village with marked locations of water sampling.

Source: <http://mapy.geoportal.gov.pl>

Pomiary wykonano:

- 1) odczyn (pH) wody pH-metrem firmy ORION model VERSA STAR;
- 2) zawartość boru, arsenu, chromu, miedzi, żelaza, kadmu, ołowiu, nikilu, manganu, glinu, sodu, potasu, wapnia przy pomocy spektrometru emisyjnego z indukcyjnie sprzężoną plazmą – ICP-OES JY 238 Ultrace (JobinYvon-Horriba Francja) akwizycja danych: ICP V5 ver. 1.0 (dla oznaczeń precyzyjnych). Mineralizację próbek przeprowadzono w piecu mikrofalowym: „Microwave 3000 solv” Anton Paar – Austria, wyposażonym w 16 pozycyjny rotor z naczyniami MF-100 zabezpieczonymi dyskami bezpieczeństwa. Maksymalna moc magnetronu 1400 W, która w razie przekroczeń, temperatury w którymkol-

wiek z naczyń lub ciśnienia w naczyniu kontrolnym była automatycznie zredukowana do mocy zapewniającej bezpieczną eksploatację naczyń do mineralizacji. Dla sprawdzenia poprawności przebiegu mineralizacji w dwóch naczyniach mineralizowano tę samą próbkę, a także dla każdego przebiegu dodawano próbę zerową (mineralizowano same kwasy). Do 5 ml próbki dodawano 5 ml HNO_3 (65%) + 2 ml HCl (30%), obydwie kwasy klasy *InstraAnalysed*[®] z certyfikowaną zawartością metali JT Baker – Niemcy. Następnie mineralizaty przenoszono do kolby pomiarowej (PE) i dopełniano wodą do 25 ml. Roztwory do kalibracji ICP-OES przygotowano z wykorzystaniem wielopierwiastkowego roztworu kalibracyjnego CertiPUR[®] VIII (Merck);

- 3) zawartość jonów NO_3^- , NO_2^- i stężenie jonów NH_4^+ oraz PO_4^{3-} przy użyciu analizatora przepływowego z detekcją fotometryczną firmy FossFIAstar 5000. Stężenie jonów NH_4^+ oznaczono zgodnie z normą ISO 11732, stężenie jonów NO_3^- , NO_2^- zgodnie z normą ISO 13395 i jonów PO_4^{3-} według normy ISO/FDIS 15681-1;
- 4) stężenie jonów chlorkowych – miareczkowaniem argentometrycznym, metodą Mohra;
- 5) stężenie jonów siarczanowych metodą badawczą PBL/CH/28/06 wyd. 02 z 07.11.2011 na podstawie metody HACH 8051.

3. Omówienie wyników

Porównanie wyników badań jakości wód podziemnych ze studni we wsi Syczyn z obowiązującymi kryteriami oceny stanu wód podziemnych wykazały duże zróżnicowanie poziomu wartości oznaczanych wskaźników zanieczyszczeń. W większości przypadków utrzymywały się w II, III klasie jakości wód [21]. Jednak ze względu na niedopuszczalne przekroczenie wartości granicznych dla fosforanów, wapnia, niklu i potasu należy je zaliczyć do wód o słabym stanie chemicznym (klasa V – wody złej jakości).

Tabela 2 przedstawia wielkość odczynu pH, zawartość jonów chlorkowych i siarczanowych z wód ze studni we wsi Syczyn. Odczyn pH tych wód wahał się od 6,34 do 8,07 ze średnią równą 7,02 co klasyfikuje je do I klasy jakości wód według Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2008 r. Odczyn pH nie przekracza norm dla wód pitnych. Chlorki, są tym wskaźnikiem zanieczyszczenia wody, które mogą być podwyż-

szone na skutek prac wydobywczych prowadzonych we wsi Syczyn. Maksymalne stężenie chlorków w badanych wodach wynosiło 166,85 mg Cl/dm³, co nie przekracza wartości chlorków określonej dla wody pitnej (250 mg Cl/dm³) [22]. Pod względem zawartości chlorków badane wody można zaliczyć do I klasy jakości wody z wyjątkiem gospodarstwa oznaczonego na mapie numerem 91, w którym zawartość chlorków wynosi 166,85 mg Cl/dm³ i klasyfikuje je do III klasy jakości wód [21].

Tabela 2. Odczyn pH, zawartość jonów chlorkowych, siarczanowych (VI) w wodach ze studni z miejscowości Syczyn

Table 2. pH, content of chloride ions, sulphate (VI) in water from Syczyn village wells

Nr pomiaru	Nazwa próbki	pH	Chlorki [mg/l]	Siarczany [mg/l]
1.	Mapa 85a	6,86	0	5,2
2.	Mapa 89	6,97	31,95	63
3.	Mapa 91	6,58	166,85	264
4.	Mapa 100	7,03	53,25	201
5.	Mapa 102	8,07	28,4	85
6.	Mapa 102a	7,06	35,5	64
7.	Mapa 104	7,08	28,4	79
8.	Mapa 106	6,81	24,85	77,6
9.	Mapa 108	6,95	78,8	75
10.	Mapa 110	7,42	14,2	38,1
11.	Mapa 112	6,89	21,3	63,6
12.	Mapa 115	6,73	74,55	201
13.	Mapa 117	6,80	46,15	53
14.	Mapa 119	7,25	10,65	81
15.	Mapa 120	6,95	0	29,3
16.	Mapa 121	7,11	35,5	57
17.	Mapa 122	6,34	106,5	240
18.	Studnia głębinowa Wólka Tarnowska 80m	7,12	28,4	14,4
19.	Studnia głębinowa Wierzbica 100m	6,99	3,55	5,4

Kolejnym wskaźnikiem zanieczyszczenia, który może być podwyższony ze względu na prace wydobywcze są siarczany. Pod względem zawartości siarczanów badane wody podziemne można zaliczyć do I, II klasy jakości wód (5,2–264,0 mg SO₄/dm³). Z wyjątkiem gospodarstwa

91 ($264 \text{ mg SO}_4/\text{dm}^3$). Zawartość siarczanów w badanych wodach nie przekracza norm jakości wód pitnych ($250 \text{ mg SO}_4/\text{dm}^3$) [22]. Dane literaturowe wskazują że w województwie lubelskim zawartość siarczanów w wodach ze studni kopanych może sięgać nawet $527 \text{ mg SO}_4/\text{dm}^3$ [11]. Przekroczona zawartość siarczanów może pochodzić z utleniania pirytu.

Dane prasowe, literaturowe podkreślają zagrożenie metalami wód w okolicach, w których prowadzone są prace wydobywcze. Tabela 3a i 3b przedstawia stężenie metali z wód ze studni we wsi Syczyn.

Stężenia boru, arsenu, chromu, miedzi, żelaza, kadmu, ołowiu badanych wód ze studni we wsi Syczyn mieszczą się w granicach dopuszczalnych dla I klasy jakości wód podziemnych, wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 23.07.2008 r. i wynoszą odpowiednio: od $0,02 \text{ mg B}/\text{dm}^3$ do $0,5 \text{ mg B}/\text{dm}^3$, od $0,0001 \text{ mg As}/\text{dm}^3$ do $0,02 \text{ mg As}/\text{dm}^3$, chromu od $0,0001 \text{ mg Cr}/\text{dm}^3$ do $0,0009 \text{ mg Cr}/\text{dm}^3$, od $0,01 \text{ mg Fe}/\text{dm}^3$ do $0,04 \text{ mg Fe}/\text{dm}^3$, od $0,0002 \text{ mg Cd}/\text{dm}^3$ do $0,0002 \text{ mg Cd}/\text{dm}^3$; od $0,0003 \text{ mg Pb}/\text{dm}^3$ do $0,0003 \text{ mg Pb}/\text{dm}^3$. Stężenie niklu wyniosło $0,00054 \text{ mg Ni}/\text{dm}^3$ do $0,019 \text{ mg Ni}/\text{dm}^3$. Stężenie niklu w wodach z trzech badanych studni przekroczyła wartość $0,01 \text{ mg Ni}/\text{dm}^3$ co klasyfikuje je do III klasy jakości wód zgodnie z Rozporządzeniem z 23.07.2008 r. Żadna z badanych wód ze studni we wsi Syczyn nie przekracza normy jakości wody pitnej równej $0,02 \text{ mg Ni}/\text{dm}^3$ [22].

W badanych wodach zaobserwowano wysokie stężenie glinu od $0,063$ do $0,774 \text{ mg Al}/\text{dm}^3$. Aż 12 studni zawiera wodę przekraczającą $0,2 \text{ mg Al}/\text{dm}^3$ takie stężenie nie spełnia norm jakości wody pitnej [22]. Obecność glinu w różnych komponentach środowiska w przeciągu ostatnich 30 lat wzrosło. Glin pod względem występowania w litosferze znajduje się na 3 pozycji po tlenie (49,9%) i krzemie (26,9%). Wchodzi w skład 250 minerałów z czego około 40% przypada na glinokrzemiany: ortoklaz, albit, anortyt, muskowitz, kaolinit. W środowisku kwaśnym minerały uwalniają glin [7]. Zawartość glinu w badanych wodach może wynikać z budowy mineralogicznej badanego terenu oraz składu gleb.

Stężenie manganu waha się od $0,01$ do $0,17 \text{ mg Mn}/\text{dm}^3$. Wody ze studni w gospodarstwach numer 89 oraz 104 mają stężenie powyżej $0,05 \text{ mg Mn}/\text{dm}^3$ co odpowiada II klasie jakości wód zgodnie z Rozporządzeniem z 23.07.2008 r. Dopuszczalne stężenie tego pierwiastka, w wodach do picia wynosi $0,05 \text{ mg Mn}/\text{dm}^3$. Gleby na terenie gminy są bogate w mangan, stąd jego obecność w analizowanych wodach jest

prawdopodobnie wynikiem naturalnych procesów, związanych z przenikaniem tego pierwiastka ze skał i minerałów.

Zawartość potasu, sodu i wapnia w badanych wodach jest znaczna. Zawartość sodu w badanych wodach wyniosła od 3,23 mg Na/dm³ do 72,43 mg Na/dm³. Wody ze studni z gospodarstw numer 91, 115, 121 zawierają więcej niż 60 mg Na/dm³ co klasyfikuje je do II klasy jakości wód zgodnie z Rozporządzeniem z 23.07.2008 r., pozostałe należą do I klasy. Zawartość sodu w badanych wodach mieści się w normach jakości wody pitnej (200 mg Na/dm³).

Stężenie potasu wyniosło od 3,82 do 132,4 mg K/dm³. Aż 12 z badanych studni zawiera stężenie potasu klasyfikujące je do V klasy jakości wód. Wysoka zawartość jonów fosforanowych i potasowych może wynikać z działalności rolniczej prowadzonej na badanym terenie, od stosowanych nawozów a nie z działalności wydobywczej.

Tabela 3a. Zawartość metali [ppm] w wodach ze studni we wsi Syczyn

Table 3a. Content of metals [ppm] in the waters from Syczyn village wells

Lp.	Nazwa próbki	Ag	Al	As	B	Ba	Mn	Ca	Co ppb
1.	Mapa85a	0,0001	0,250	<d.l.	<d.l.	0,02	0,03	290,50	0,00019
2.	Mapa89	<d.l.	0,115	0	0,25	0,08	0,06	84,79	0,0006
3.	Mapa91	0,016	0,619	0	0,29	0,33	0,02	143,93	0,001
4.	Mapa100	0,00072	0,286	0,02	0,24	0,04	0,01	169,31	<d.l.
5.	Mapa102	0,02	0,685	0	0,04	0,05	0,01	101,62	0,0002
6.	Mapa102a	<d.l.	0,101	<d.l.	0,10	0,06	0,03	195,11	<d.l.
7.	Mapa104	<d.l.	0,259	0	0,15	0,03	0,17	107,57	0,0005
8.	Mapa106	0,035	0,202	<d.l.	0,33	0,07	<d.l.	74,87	0,00085
9.	Mapa108	<d.l.	0,180	0	0,25	0,06	<d.l.	97,07	<d.l.
10.	Mapa110	0,020	1,504	<d.l.	0,12	0,04	<d.l.	88,02	<d.l.
11.	Mapa112	<d.l.	0	0	0,13	0,10	<d.l.	88,24	<d.l.
12.	Mapa115	0,018	1,103	<d.l.	0,20	0,09	0,03	145,55	0,00023
13.	Mapa117	0,00031	0,238	<d.l.	<d.l.	0,10	0,01	94,45	0,001
14.	Mapa119	<d.l.	0	<d.l.	0,20	0,07	<d.l.	170,84	<d.l.
15.	Mapa120	0,01741	0,251	<d.l.	0,04	0,04	0,02	72,84	<d.l.
16.	Mapa121	0,00071	<d.l.	<d.l.	0,50	0,05	<d.l.	100,45	<d.l.
17.	Mapa122	<d.l.	0,273	<d.l.	0,20	0,05	0,16	161,02	0,004
18.	SG 80m	0,019	0,063	0,0005	<d.l.	0,05	<d.l.	108,15	<d.l.
19.	SG 100m	0,00067	0,121	<d.l.	0,02	0,04	<d.l.	128,15	<d.l.

Stężenie wapnia waha się w badanych wodach od 65,16 do 290,5 mg Ca/dm³. Takie stężenie wapnia odpowiada II i III klasie jakości wód. Woda ze studni z gospodarstwa nr 85 (290,50 mg Ca/dm³) odpowiada V klasie jakości wód zgodnie z Rozporządzeniem z 23.07.2008 r. Obecność wapnia może wynikać z budowy skał i składu gleb. Wzrost wapnia może następować w wyniku reakcji ługowania węglanu wapnia oraz dolomitu.

Tabela 3b. Zawartość metali [ppm] w wodach ze studni we wsi Syczyn
Table 3b. Content of metals [ppm] in the waters from Syczyn village wells

Lp.	Nazwa próbki	Cr	Mg	Fe	Cd	Pb	Ni	Na	K
1.	Mapa85a	0,00053	8,28	0,02	0,00017	<d.l.	0,001	3,23	4,13
2.	Mapa89	0,0002	10,92	<d.l.	<d.l.	0,0003	0,010	46,97	100,69
3.	Mapa91	0,00096	7,99	<d.l.	0,00017	0,001	0,014	72,43	3,82
4.	Mapa100	0,00067	16,51	<d.l.	0,00010	0,002	0,004	44,85	132,40
5.	Mapa102	0,0004	6,18	0,01	<d.l.	<d.l.	0,001	16,79	45,52
6.	Mapa102a	0,0002	3,42	<d.l.	0,0002	<d.l.	0,003	20,92	4,60
7.	Mapa104	0,00033	9,49	<d.l.	<d.l.	0,002	0,006	31,01	75,27
8.	Mapa106	<d.l.	9,39	<d.l.	0,00009	0,002	0,009	40,59	54,85
9.	Mapa108	0,0004	12,47	<d.l.	<d.l.	0,002	0,005	48,05	112,76
10.	Mapa110	0,00056	4,99	<d.l.	0,00004	0,0006	0,001	23,75	39,80
11.	Mapa112	0,00037	8,37	<d.l.	<d.l.	0,001	0,002	25,38	95,09
12.	Mapa115	0,00047	18,03	<d.l.	0,00003	<d.l.	0,019	69,87	39,91
13.	Mapa117	0,0004	9,74	<d.l.	<d.l.	0,003	0,019	43,55	27,45
14.	Mapa119	0,0005	10,03	<d.l.	<d.l.	0,0009	0,003	21,92	14,70
15.	Mapa120	0,00065	2,95	<d.l.	0,00002	0,001	0,001	9,59	8,61
16.	Mapa121	0,00059	10,46	<d.l.	0,00005	<d.l.	0,004	59,45	88,11
17.	Mapa122	0,0001	17,42	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,015	70,72	46,89
18.	SG 80m	0,0003	7,39	<d.l.	<d.l.	0,001	0,017	5,82	3,99
19.	SG 100m	0,00042	12,05	<d.l.	0,0001	<d.l.	<d.l.	7,72	5,48

Zawartość jonów amonowych, azotanowych (III), azotanowych (V) przedstawia tabela 4.

Zawartość azotanów i fosforanów w wodach podziemnych zwiększa się przede wszystkim przez wielkość i sposób nawożenia [19].

Stężenia fosforanów w badanych wodach są znaczne i zróżnicowane wahają się w granicach 0,025–7,93 mg PO₄/dm³. Stężenia te w nielicznych studniach odpowiadają wartościom dopuszczalnym dla I, w pozostałych 5 przypadkach zawartość fosforanów klasyfikuje je do IV klasy oraz 5 studni do klasy V jakości wód według Rozporządzenia

z 23.07.2008 r. Zawartość związków fosforu w wodach gruntowych jest nie tylko wynikiem działalności człowieka, ale także efektem procesów zachodzących w glebie. Wielkość stężenia tych związków zależy od rodzaju i związku gleb, wielkości opadów atmosferycznych, intensywności migracji tych związków w profilu glebowym oraz naturalnych potrzeb roślin i bakterii glebowych. Fosfor, w przeciwieństwie do azotu, jest pierwiastkiem bardzo słabo przemieszczającym się w glebie. Wymywanie fosforu z gleby występuje w określonych warunkach glebowych. Fosforany najłatwiej wymywane są z gleb mających odczyn pH = 6–7 [16]. Związki fosforu, mimo że nie są szkodliwe dla zdrowia człowieka, są niepożądane w wodzie do picia, ponieważ sprzyjają rozwojowi mikroorganizmów. Obecność tych związków w wodzie przeznaczonej do spożycia budzi także obawy natury higieniczno-sanitarnej, zwłaszcza jeżeli występują wraz ze związkami azotowymi [24].

Tabela 4. Zawartość jonów fosforanowych (V), azotanowych (V), azotanowych (III) oraz amonowych w ppm w wodach ze studni z miejscowości Syczyn
Table 4. Content of ions of phosphate (V), the nitrate (V), nitrate (III) and ammonium in the water from Syczyn village wells (ppm)

Lp.	Nazwa próbki	PO ₄ -P	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N
1.	Mapa 85a	0,025	6,37	0,014	0,129
2.	Mapa 89	6,918	8,63	0,017	0,10
3.	Mapa 91	7,931	–	–	0,205
4.	Mapa 100	1,931	11,9	0,014	0,11
5.	Mapa 102	2,809	–	–	–
6.	Mapa 102a	0,443	2,73	0,008	0,080
7.	Mapa 104	6,332	10,2	0,018	0,21
8.	Mapa 106	7,128	11,5	0,008	0,314
9.	Mapa 108	7,273	10,8	0,011	0,16
10.	Mapa 110	1,088	10,3	0,009	0,064
11.	Mapa 112	0,247	12,5	0,011	0,111
12.	Mapa 115	1,640	10,8	0,011	0,082
13.	Mapa 117	0,581	12,1	0,007	0,27
14.	Mapa 119	0,282	12,2	0,007	0,12
15.	Mapa 120	0,163	6,67	0,012	0,075
16.	Mapa 121	1,095	11,0	0,005	0,073
17.	Mapa 122	0,168	11,6	0,017	0,25
18.	Studnia głębinowa Wólka Tarnowska 80 m	0,100	–	–	0,14
19.	Studnia głębinowa Wierzbica 100 m	0,140	–	–	0,24

Zakres zmienności stężeń jonu amonowego w wodach ze studni kopanych w Syczynie zawierają się w granicach: 0,064–0,31 mg NH_4/dm^3 co odpowiada I klasie jakości wód zgodnie z Rozporządzeniem z 23.07.2008 r.

Zakres stężeń jonów azotanowych (III) w wodach gruntowych, pobranych do badań wynosił: 0,005–0,018 mg NO_2/dm^3 stężenie tego jonu odpowiada I klasie jakości zgodnie z Rozporządzeniem z 23.07.2008 r.

Zawartość jonów azotanowych (V) w badanych wodach mieści się w granicach 2,73–12,5 mg NO_3/dm^3 , wartość ta odpowiada II klasie jakości wód zgodnie z rozporządzeniem z 23.07.2008 r. Stężenie jonów azotanowych (III) oraz azotanowych (V) w badanych wodach nie przekracza norm jakości wody pitnej (0,05 mg NO_3/dm^3 i 50 mg NO_3/dm^3) określonej Rozporządzeniem z 29.03.2007 r.

Azot azotanowy (III) jest najbardziej niekorzystną formą związków azotowych w wodach podziemnych, gdyż wykazuje dużą toksyczność dla organizmów żywych. Azotany (III) powstają w pierwszym etapie redukcji azotanów (V) i mogą powodować potencjalnie śmiertelną chorobę – met-hemoglobinemię. Ponadto wysoka zawartość azotanów (III) w wodach podziemnych świadczy o bardzo intensywnych przemianach azotowych zachodzących najczęściej w warunkach niedotlenionych lub beztlenowych, czyli w warunkach niekorzystnych dla organizmów tlenowych [4]. W badanych próbkach wody nie odnotowano przekroczenia normy.

4. Wnioski

Jakość wód podziemnych w Polsce nie jest zadowalająca. Badania prowadzone przez Państwowy Instytut Geologiczny w ramach umowy z Głównym Instytutem Ochrony Środowiska wykazują trend wzrostu boru, manganu, niklu, wapnia, potasu, arsenu, baru, siarczanów, azotanów, ogólnego węgla organicznego, jonu amonowego, związku te są głównie pochodzenia antropogenicznego [15].

Przyjmuje się, iż jednym z najistotniejszych parametrów wpływających negatywnie na jakość wody w studniach jest niewłaściwe użytkowanie terenu wokół studni. Nieodpowiednia lokalizacja studni na terenie działki – zbyt bliskie odległości od budynków mieszkalnych i inwentarskich oraz nieszczelne szamba wydatnie wpływają na skład fizykochemiczny wody.

Wykonane badania jakości wód ze studni we wsi Syczynie nie wykazują podwyższonych zawartości związków nieorganicznych mogących pochodzić z płynów technologicznych używanych w czasie poszukiwania i eksploatacji gazu z łupkowych formacji skalnych.

Praca zrealizowana w ramach grantu NCBiR Blue Gas BG1/SOIL/2013.

Literatura

1. **Abbe E.O., Grimes M.S., Fowler D.G., Boccaccini R.A.:** *Novel sintered glass-ceramics from vertified oil well drill cuttings.* Journal Material Science. 44(16), 4296–4302 (2009).
2. **Akman I., Mishra A.:** *Green Information Technology Practices among IT Professionals: Theory of Planned Behavior Perspective.* Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development. 9(2), 47–54 (2014).
3. **Barbot, E., Vidic N.S., Gregory K.B., Vidic R.D.:** *Spatial and temporal correlation of water quality parameters of produced waters from Devonian-Age shale following hydraulic fracturing.* Environmental Science and Technology. 47, 2562–2573 (2014).
4. **Chelmiński W.:** *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona.* Wyd. Nauk PWN, Warszawa 2001.
5. **Duda R.:** *Assessment of disposable groundwater resources for hydraulic fracturing of gas shales in the Lublin Basin (eastern Poland).* Gospodarka Surowcami Mineralnymi. 30(2), 79–96 (2014).
6. **Grunwald A.:** *Sustainability research as inter- and trans-disciplinary activity: the case of German Energiewende.* Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development. 9(1), 11–20 (2014).
7. **Gworek B.:** *Glin w środowisku przyrodniczym a jego toksyczność.* Ochrona środowiska i zasobów naturalnych. 29, 27–38 (2006).
8. **Harrison S.S.:** *Evaluation system for ground-water contamination hazards due to gas-well drilling on the glaciated Appalachian plateau.* Ground Water. 21, 689 (1983).
9. **IPCC:**2014. Forth Report.
https://ipcc-wg2.gov/AR5/images/uploads/WG2AR5_SPM_FINAL.pdf
[dostęp 20.11.2014].
10. **Jarzyna W., Pawłowski A., Viktorovich N.:** *Technological development of wind energy and compliance with the requirements for sustainable development.* Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development. 9(1), 167–177 (2014).

11. **Jóźwiakowski K., Steszuk A., Pieńko A., Marzec M., Pytka A., Gizińska M., Sosnowska B., Ozonek J.:** *Ocena wpływu przydomowych oczyszczalni ścieków z drenażem rozsączającym na jakość wód podziemnych w studniach kopanych i głębinowych.* Inżynieria Ekologiczna. 39, 74–84 (2014).
12. **Krogulec E.:** *Modelowa analiza przekształceń chemizmu płynów technologicznych stosowanych w pozyskiwaniu gazów z łupków (shale gas) metodą szczelinowania hydraulicznego.* Przemysł Geochemiczny. 451, 161–168 (2012).
13. **Lindzen R.:** *Global Warming: The origin and nature of the alleged scientific consensus.* Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development. 5(2), 13–28 (2010).
14. **Osborn S.G., Vengosh A., Warner N.R., Jackson R.B.:** *Methane contamination of drinking water accompanying gas-well drilling and hydraulic fracturing.* Proc. Natl. Acad. Sci. 108, 8172 (2011).
15. Państwowy Instytut Geologiczny: Raport Monitoring stanu chemicznego oraz ocena stanu jednolitych części wód podziemnych w dorzeczach w latach 2012–2014.
http://mjwp.gios.gov.pl/g2/oryginal/2014_06/e59e3449d9ec0d4591a937827abe83c9.pdf [dostęp 20.11.2014].
16. **Pawęska K., Malczewska B., Zyglińska B.:** *Zawartość fosforanów w wodach studziennych na przykładzie wsi Przeździeca, Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich.* Infrastructure and ecology of rural areas. 7, 169–177 (2011).
17. **Pawłowski A.:** *Rozwój zrównoważony a globalizacja.* Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development. 8(2), 5–16 (2013).
18. **Rahm B.G., Riha S.J.:** *Toward strategic management of shale gas development: Regional, collective impacts on water resources.* Environ. Sci. Policy. 17, 12–16 (2012).
19. **Rauba M.:** *Zawartość związków azotu i fosforu w wodach gruntowych zlewni użytkowanej rolniczo na przykładzie zlewni rzeki Śliny.* Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 40, 505–512 (2009).
20. **Rozell D.J., Reaven S.J.:** *Water pollution risk associated with natural gas extraction from the Marcellus shale: Risk Analysis.* Economics of unconventional shale gas development, 32 (8), 1382–1393, 2012.
21. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 roku w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz. U. 08.143.896).
22. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi (Dz. U.10.72.466).
23. **Shan S., Bi X.:** *Low Carbon Development of China's Yangtze River Delta Region.* Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development, 7(2) 33–41, 2012.

24. **Sieradzki, T.:** 2005. *Wpływ wieloletniego nawożenia gnojówką bydłą pastwiska na jakość wody gruntowej*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, Falenty, 51 (13), 2015.
25. **Vidic R.D., Brantley S.L, Vandenbossche J.M, Yoxheimer D., Abad J.D.:** *Impact of shale gas development on regional water quality*, Science, 340, 826–833, 2013.
26. **Widomski K.M.:** *Selected methods of water resources accounting in the aspect of sustainable development*. Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development, 7 (2) 33–41, 2012.
27. http://www.opppw.pl/projekt/Syczyn_OU2K_Component_disclosure_card_OP3PW.pdf [dostęp 20.11.2014].

Impact of Shale Gas Exploitation on the Drinking Water Reservoirs. Case of Lublin Region

Abstract

The energy supply which would not contribute to climate change is biggest challenge facing modern civilization Bottom line is that the supply of energy is essential for the development of human civilization. In the very near future, shale gas may constitute an important source of energy. Poland has significant shale gas deposits. Polish Geological Institute estimated its amount at around 346–768 billion cubic meters. However, exploration works meets with large protests of residents, who are afraid of the contamination of drinking water. Considering the number of protests, it seems reasonable to undertake research on the development of water quality monitoring system in the shale gas exploitation site. The basic rule of this monitoring is to determine what chemicals are introduced into wells. The next step is to select water intakes located nearby. This paper presents and evaluates the quality of water taking into account inorganic compounds added to drilling fluids and fracturing fluids. The study contains the results on the content of trace metal ions, chlorides, nitrates, phosphates and sulphates. The study does not assess organic compounds content which can be added to the fluids in the process of hydraulic fracturing

Słowa kluczowe:

gaz z łupków, woda pitna, jakość wody, szczelinowanie hydrauliczne

Keywords:

shale gas, drinking water, water quality, hydraulic fracturing



Zmiany wartości wskaźników jakości wody wraz z głębokością przy ujęciu wody pitnej ze zbiornika Dobczyce

*Andrzej Bogdał, Agnieszka Policht-Latawiec, Sabina Kołdras
Uniwersytet Rolniczy, Kraków*

1. Wstęp

Niezwykle istotnym problemem na całym świecie jest zła jakość wód powierzchniowych przeznaczonych do spożycia. Duże ich zanieczyszczenie powoduje znaczną śmiertelność, szczególnie wśród dzieci poniżej piątego roku życia [13]. Państwa położone nad największymi rzekami (północne Chiny, środkowe i wschodnie Stany Zjednoczone, obszary graniczne Indii i Pakistanu) mają ograniczoną możliwość wykorzystania wód powierzchniowych do picia ze względu na ich złą jakość [20]. O tym, że istniejący problem jest poważny, świadczy podpisana w 2000 roku Deklaracja Milenijna Organizacji Narodów Zjednoczonych. Państwa członkowskie, w tym również Polska, zobowiązały się do 2015 roku spełnić 8 założonych w deklaracji celów (The Millennium Development Goals). Jeden z nich dotyczy ochrony środowiska naturalnego i zapewnienia obywatelom stałego dostępu do czystej wody pitnej.

Zbiorniki wodne sprzyjają polepszeniu klarowności wody, a także poprawie niektórych cech chemicznych wody, co w technologii uzdatniania wody jest bardzo ważne. Spełniają one również rolę urządzeń do wstępnego oczyszczania wody oraz zmniejszają zakres wahań wartości wskaźników jakości w stosunku do wody pobieranej bezpośrednio z rzeki. Natomiast do wad magazynowania wody w zbiornikach należy zaliczyć rozmnażanie się glonów oraz organizmów planktonowych, szczególnie w przypadkach dużej koncentracji azotanów i fosforanów co po-

woduje, że uzdatnianie takiej wody jest bardziej skomplikowane [7, 14, 15]. Holendrzy Breemen i in. [2] zaproponowali wybudowanie zbiornika wstępnego powyżej zbiornika głównego, co w założeniu miało ograniczyć rozwój mikroorganizmów chorobotwórczych. Jak się okazało, ze względu na około 6 tygodniowy okres przeżywalności bakterii fekalnych, zbiornik ten nie spełnił zamierzonej funkcji, gdyż czas retencjonowania w nim wody był za krótki. Zatem usuwanie patogenów przez zbiornik wstępny okazało się w tym przypadku działaniem nieefektywnym. Tym bardziej, że Autorzy ci wskazują na istnienie wewnętrznych źródeł bakterii fekalnych występujących w odchodach ptactwa wodnego bytującego w obrębie zbiornika [2]. Substancje biogenne będące wskaźnikami jakościowymi wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia, zaburzają naturalną równowagę i wpływają na nadmierny przyrost biomasy [12], co w konsekwencji prowadzi do eutrofizacji zbiorników wodnych [3, 5, 6, 10].

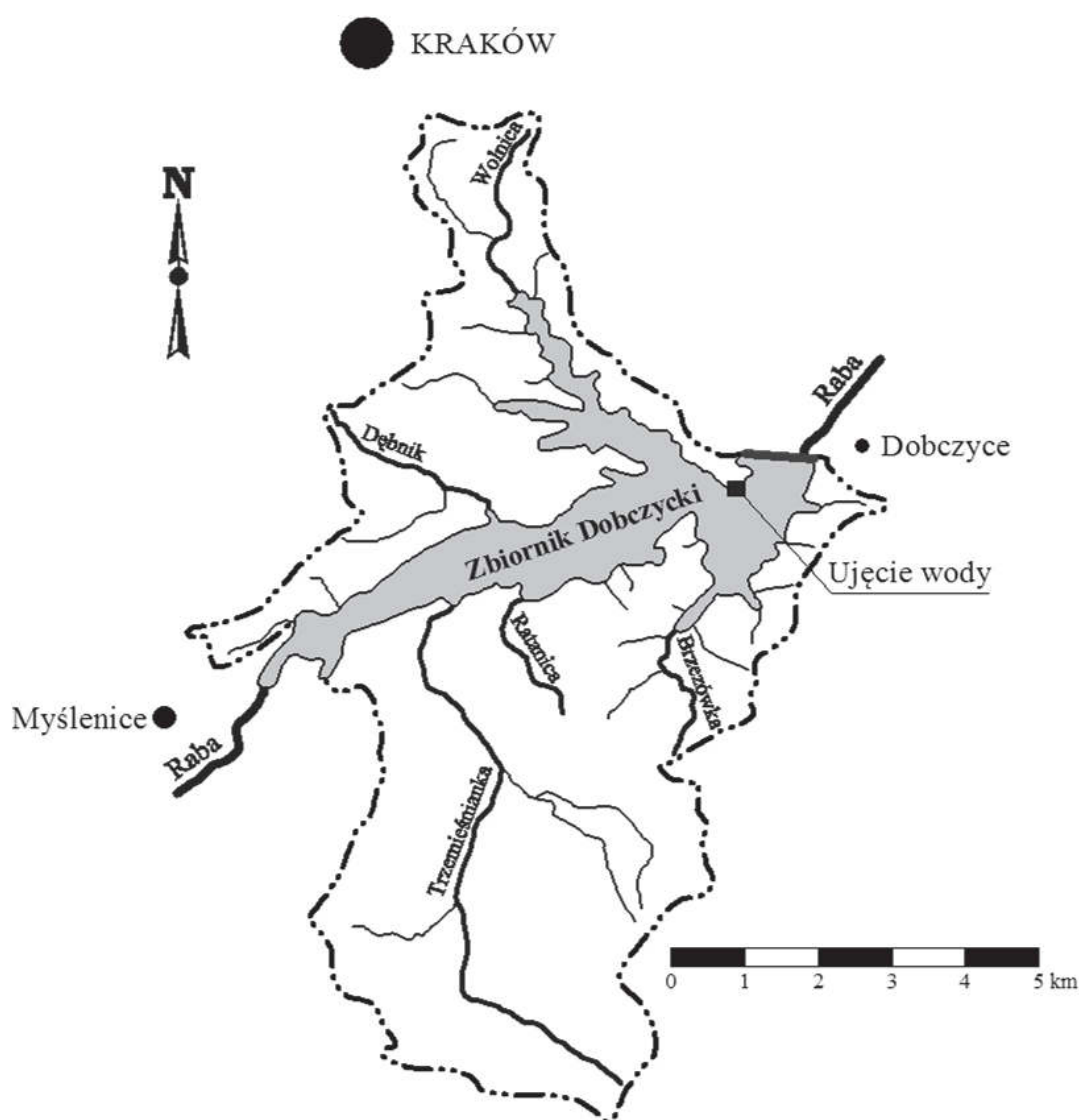
Zmiany stratyfikacji oraz cyrkulacji zachodzącej w ciągu roku, zróżnicowanie temperatur wody w przekroju pionowym i poziomym wpływa na wystąpienie zależnych od temperatury gradientów, spośród których można oprócz natlenienia wód zbiornika, wymienić także: odczyn wody, intensywność występujących w zbiorniku procesów biochemicznych czy zróżnicowanie stężeń soli mineralnych. Ponadto od dopływu ze zlewni zależy w dużej mierze zawartość substancji biogennych, których stężenia również kształtowane są przez procesy fizykochemiczne i biologiczne zachodzące w zbiorniku. Dlatego też, ważną rolę w ocenie jakości wody retencjonowanej odgrywa stały monitoring obejmujący szerokie spektrum zmian zachodzących na terenach bezpośrednio przylegających do zbiornika oraz wpływających na jakość wód dopływów zasilających zbiornik [9]. Na zmianę cech i skład chemiczny, a zatem na jakość wody w zbiorniku, może wpływać wiele czynników zależnych od uwarunkowań technologicznych i konstrukcyjnych [22], takich jak: głębokość i czas przebywania wody w zbiorniku, częstość i zakres wahań zwierciadła wody, pora roku i stan pogody, sposób eksploatacji zbiornika, przepływ wody przez zbiornik gwarantujący dobre jej mieszanie i pełną wymianę itp.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analiz porównawczych i statystycznych dotyczących zmian wartości wskaźników jakości wody wraz z głębokością na ujęciu wody pitnej ze zbiornika Dobczyce. Ponad-

to przeanalizowano zmienność sezonową badanych wskaźników oraz oceniono jakość i walory użytkowe wody.

2. Charakterystyka zbiornika Dobczyckiego i ujęcia wody

Zalew Dobczycki jest podgórskim zbiornikiem zaporowym o długości 12 km i średniej szerokości 1,0 km. Jest on położony 20 km na południe od Krakowa w województwie małopolskim, w powiecie myślenickim (rys. 1).



Rys. 1. Zbiornik zaporowy Dobczyce wraz z lokalizacją ujęcia wody

Fig. 1. Dobczyce reservoir with the water intake location

Zapora ziemna zbiornika jest usytuowana w 60,1 km rzeki Raby. Całkowita jego pojemność wynosi 137,9 mln m³, wyrównawcza 88,9 mln m³, a martwa 23,2 mln m³. Przy normalnym piętrzeniu na poziomie 269,9 m n.p.m., powierzchnia zalewu wynosi 915 ha, a pojemność zbiornika 112,1 mln m³ i średnia głębokość 10,2 m. Minimalne i maksymalne piętrzenie jest ustalone odpowiednio na poziomie 256,7 i 272,6 m n.p.m. Średnioroczny przepływ w przekroju Dobczyc wynosi 10,6 m³·s⁻¹, nienaruszalny 1,25 m³·s⁻¹, zaś miarodajny (Q_{0,3%}) 1560 m³·s⁻¹. Przy średnim dopływie, woda w zbiorniku wymienia się około 3 razy w roku. Ze względu na wartość współczynnika Schindlera – 6,9, który jest miarą wpływu otoczenia na jakość gromadzonej wody, zbiornik Dobczycki jest średnio podatny na degradację (II kategoria podatności).

Zlewnia Zbiornika Dobczyckiego o powierzchni około 768 km², w górnym biegu rzeki Raby położona jest na terenie Gorców, Beskidu Wyspowego i Średniego, a w dolnej części znajduje się na obszarze Pogórza Wielickiego i Wiśnickiego [8]. Pod względem geologicznym obszar Zbiornika oraz jego bezpośrednie otoczenie, znajdują się w obrębie Zachodnich Karpat Fliszowych. Teren ten charakteryzuje się płaszczowinowym stylem tektoniki, natomiast podłoże utworów fliszowych utworzone jest z serii naprzemianległych ławic piaskowców, łupków wapnistych i ilastych oraz zlepieńców, które uległy sfałdowaniu i przemieszczeniu ku północy. Zróżnicowanie ukształtowania terenów przyległych do zbiornika i całej jego zlewni, a także warunków geologicznych i glebowych znajduje swoje odzwierciedlenie w strukturze użytkowania gruntów. W zlewni tereny rolnicze stanowią około 50% całkowitej powierzchni, zaś lasy ponad 44%. W strukturze użytków rolnych, grunty orne zajmują kilka razy większą powierzchnię niż użytki zielone. Użytkowanie rolnicze jest więc niedostosowane do warunków topograficznych i przyrodniczych regionu, ponieważ dużo jest gruntów ornych, a zbyt mało użytków zielonych, co potęguje procesy erozji wodnej gleb. Łąki stanowią jeden z dominujących elementów krajobrazu terenów przyległych do zbiornika, a ich powstawanie oraz utrzymanie jest ściśle związane z działalnością człowieka i zmienia się wraz ze strukturą zatrudnienia oraz stosowanymi technikami agrarnymi. Osadnictwo w dorzeczu Raby jest typowym przykładem koncentracji zabudowy komunalnej, przemysłowej i technicznej wzdłuż rzek, dlatego obszary te mogą stanowić poważne źródło zanieczyszczenia wód ściekami komunalnymi

lub wodami odpływającymi z licznych oczyszczalni ścieków. Zagospodarowanie oraz użytkowanie terenów w najbliższym otoczeniu zbiornika, jest podporządkowane ściśle określonym regułom opracowanym dla wyznaczonych stref ochrony.

Zbiornik Dobczycki jest rezerwuarem wody wodociągowej, z której dla potrzeb mieszkańców Krakowa Zakład Uzdatniania Wody Raba jest w stanie dostarczyć 196,0 tys. m³ wody na dobę. Dlatego też w celu ochrony jakości retencjonowanych wód, zbiornik nie jest udostępniony do rekreacji, jednak prowadzona jest na nim celowa gospodarka rybacka [21]. Woda surowa pobierana jest ze Zbiornika Dobczyckiego na ujęciu wieżowym (rys. 1), które umożliwia pobór wody z trzech poziomów głębokości. Rzeczywisty pobór wody przez ujęcie wynosi około 1,0 m³·s⁻¹, gwarantowany 2,5 m³·s⁻¹, a dopuszczalny 5,5 m³·s⁻¹. Właściwości fizykochemiczne oraz biologiczne wody retencjonowanej w zbiorniku rzutują na technologię i koszty jej uzdatniania oraz na parametry jakościowe wody zdatnej do picia. Na podstawie analiz wskaźników fizykochemicznych oraz hydrobiologicznych, woda pobierana jest z poziomu o najlepszej jakości, poprzez zasłonięcie pozostałych dwóch okien wlotowych dla danej pompy. Dzięki zastosowaniu pomp diagonalnych woda pompowana jest dwoma rurociągami na Zakład Uzdatniania Wody Raba [11].

3. Materiał i metody badań

Badaniami prowadzonymi w 2008 i 2009 roku objęto wybrane wskaźniki fizykochemiczne wody: temperaturę, odczyn (pH), mętność, przewodność elektrolityczną, zawiesinę ogólną, tlen rozpuszczony, stopień nasycenia wody tlenem, krzemionkę, fosforany, fosfor ogólny, a także jeden indykator biologiczny – chlorofil „a”. W odstępach tygodniowych, z trzech poziomów głębokościowych pobierano próbki wody do analiz laboratoryjnych bezpośrednio ze Zbiornika Dobczyckiego przy ujęciu wieżowym wody dla Krakowa (rys. 1). Pierwszy poziom (3,55 m poniżej lustra wody) odpowiada strefie wody dobrze nasłonecznionej, w której najczęściej obserwuje się bujny rozwój fitoplanktonu w okresie wegetacyjnym. Drugi poziom (9,65 m) o miąższości kilku metrów to metalimnion, czyli przejściowa warstwa wody pomiędzy epilimnionem a hipolimnionem, gdzie w okresie stagnacji letniej może następować gwałtowny spadek temperatury wraz z głębokością, a w okresie stagnacji

zimowej – jej podwyższenie. Trzeci poziom (15,87 m) odpowiadający hipolimnionowi charakteryzuje się tym, że nie dociera do jego wód światło słoneczne. Dzięki możliwości zastosowania trzech różnych poziomów ujmowania wody istnieje możliwość poboru tej o najlepszych parametrach jakościowych [23]. Analizy wykonano w Laboratorium Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji S.A. w Krakowie zgodnie z normami: PN-90/C-04540/01, PN-EN 25813:1997, PN-EN 27888:1999, PN-EN 25663:2001, PN-ISO 5667-4:2003, PN-EN ISO 6878:2006.

Bazę danych empirycznych poddano analizom porównawczym i statystycznym. Dla każdego badanego wskaźnika obliczono w podziale na okres pozawegetacyjny (X–III) i wegetacyjny (IV–IX) oraz rok kalendarzowy (I–XII), średnie wartości z 2008 i 2009 r. oraz z lat badań 2008–2009. Istotność statystyczną różnic pomiędzy odnotowanymi na różnych poziomach głębokości zbiornika wartościami badanych wskaźników, oszacowano nieparametrycznym testem U Manna-Whitney’a, na poziomie $\alpha = 0,05$. Do analiz statystycznych wybrano właśnie ten test, ponieważ w wielu porównywanych grupach danych nie stwierdzono normalności rozkładów (testem W Shapiro-Wilka) lub jednorodności wariancji (testem Browna-Forsythe’a), co wykluczyło możliwość zastosowania testów parametrycznych typu ANOVA lub t-Studenta. Dla wszystkich badanych wskaźników wykonano wykresy typu ramka-wąsy, na których sugestywnie przedstawiono medianę, wartości ekstremalne i percentyle 10–90%. Ocenę przydatności wód Zbiornika Dobczyckiego do zaopatrzenia ludności w celach spożywczych, wykonano zgodnie z metodyką zamieszczoną w Rozporządzeniu MŚ [17]. Wybrane parametry jakościowe badanej wody skonfrontowano również z wymogami zapisanymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [19]. Na podstawie stężeń fosforu ogólnego i chlorofilu *a*, wykorzystując kryteria podane przez OECD [4] oceniono stan troficzny Zbiornika Dobczyckiego.

4. Wyniki badań

W okresie badawczym 2008–2009 średnie roczne temperatury wody i wartości pH zmniejszały się wraz z głębokością – odpowiednio od 12,6 do 10,8°C i od 8,12 do 7,86. Identyczne relacje pomiędzy prze-

ciężnymi wartościami tych dwóch wskaźników fizycznych odnotowano również w poszczególnych latach, jednak w roku 2009 temperatura wody na wszystkich poziomach była wyższa w stosunku do roku poprzedniego, zaś wartości pH uległy obniżeniu (tab. 1). Największą i najmniejszą wartość pH (7,39 i 9,84) stwierdzono na poziomie 3. (rys. 2), co odpowiada odczynowi lekko oraz silnie zasadowemu. Średnio większe wartości obu wskaźników fizycznych notowano w okresie wegetacyjnym, na co wpływ miały w przypadku termiki wody wyższe temperatury powietrza, a w odniesieniu do pH większe nasilenie procesów erozyjnych w zlewni.

W poszczególnych latach i w całym okresie badawczym mętność wody wzrastała wraz z głębokością, średnio od 3,18 do 4,71 NTU. Były to więc wartości dużo większe od dopuszczalnego normatywu dla wód przeznaczonych do bezpośredniego spożycia przez ludzi – 1 NTU [19]. W przypadku próbek pobranych z 2. i 3. poziomu większą mętność odnotowano w okresie wegetacyjnym, natomiast na poziomie 1. w okresie pozawegetacyjnym. Tak duże wartości nie są odosobnione, ponieważ Bergel i in. [1] podają, że w wodociągach korzystających z ujęć wód powierzchniowych jest średnio najwięcej przekroczeń mętności dopuszczalnej (29,3%), a znacznie mniej w wodociągach korzystających z ujęć wód podziemnych (12,4%) i ujęć mieszanych (4,1%). Duża mętność w istotny sposób wpływa na skuteczność oczyszczania wody oraz zwiększa koszty koagulacji, filtracji, wymiany jonowej czy procesów membranowych. Cząstki powodujące mętność wody mogą zmniejszyć skuteczność jej dezynfekcji, chroniąc mikroorganizmy przed działaniem środka dezynfekującego i pobudzając tym samym wzrost bakterii [16].

Wartości przewodności elektrolitycznej były w wodach na poszczególnych poziomach zbiornika bardzo podobne i nie przekroczyły w 2008 i 2009 roku odpowiednio 303 i 305 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Średnio w okresie badawczym przewodność wody wyniosła 260–264 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a wartości te były ponad 2-krotnie mniejsze od normatywu I klasy potencjału ekologicznego tj. 600 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [18], co świadczy o małym zasoleniu wód. W roku 2008 większe wartości notowano w sezonie wegetacyjnym, a w 2009 w okresie pozawegetacyjnym (tab. 1).

Tabela 1. Średnie wartości i stężenia wskaźników jakości wody Zbiornika Dobczyce**Table. 1.** Average values and concentration of water quality indicators Dobczyce reservoir

Wskaźniki jakości	Nr poziomu głębokości wody	Średnie arytmetyczne wartości w latach i sezonach								
		2008			2009			2008–2009		
		I–XII	X–III	IV–IX	I–XII	X–III	IV–IX	I–XII	X–III	IV–IX
Temperatura [°C]	1 – 3,55 m	12,4	7,7	17,8	12,7	7,4	18,0	12,6	7,5	17,9
	2 – 9,65 m	11,9	7,3	16,6	12,2	7,5	16,6	12,0	7,4	16,6
	3 – 15,87 m	10,5	7,5	13,9	11,2	8,1	14,2	10,8	7,8	14,0
pH [–]	1	8,16	7,97	8,37	8,09	7,87	8,31	8,12	7,92	8,33
	2	8,05	7,97	8,14	7,90	7,87	7,93	7,98	7,92	8,03
	3	7,97	7,97	7,98	7,75	7,85	7,65	7,86	7,91	7,81
Mętność [NTU]	1	3,30	3,77	2,76	3,07	3,12	3,02	3,18	3,45	2,89
	2	4,17	3,98	4,36	3,44	3,04	3,80	3,79	3,51	4,07
	3	5,36	4,47	6,33	4,07	3,26	4,87	4,71	3,88	5,59
Przewodność elektrolityczna [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	1	272	266	281	251	273	229	260	269	250
	2	271	265	281	254	275	235	262	270	253
	3	270	266	277	258	278	238	264	271	254
Zawiesiny ogólne [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	1	2,3	2,5	2,2	2,5	2,0	3,1	2,4	2,2	2,7
	2	3,3	3,5	3,1	2,5	1,9	3,0	2,8	2,6	3,0
	3	4,2	3,3	4,8	3,1	2,1	4,1	3,5	2,5	4,4
Tlen rozpuszczony [$\text{mg O}_2\cdot\text{dm}^{-3}$]	1	8,93	10,61	7,01	10,58	11,37	9,79	9,77	10,98	8,47
	2	8,42	10,53	6,21	9,66	11,00	8,43	9,06	10,77	7,39
	3	7,78	10,29	5,03	8,58	10,34	6,82	8,18	10,31	5,98

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

Wskaźniki jakości	Nr poziomu głębokości wody	Średnie arytmetyczne wartości w latach i sezonach								
		2008			2009			2008–2009		
		I–XII	X–III	IV–IX	I–XII	X–III	IV–IX	I–XII	X–III	IV–IX
Nasycenie wody tlenem [%]	1 – 3,55 m	88	99	75	106	106	107	97	103	91
	2 – 9,65 m	82	98	66	96	104	90	89	101	78
	3 – 15,87 m	75	96	51	83	100	69	79	98	60
Krzemionka [mg SiO ₂ ·dm ⁻³]	1	3,1	4,1	1,8	4,2	4,7	3,8	3,6	4,4	2,8
	2	2,9	4,0	1,8	4,3	4,5	4,0	3,6	4,3	3,0
	3	3,2	4,2	2,3	4,6	4,4	4,8	3,9	4,3	3,6
Fosforany [mg PO ₄ ·dm ⁻³]	1	0,036	0,047	0,024	0,045	0,055	0,035	0,041	0,051	0,030
	2	0,039	0,045	0,032	0,049	0,052	0,045	0,044	0,049	0,039
	3	0,042	0,047	0,036	0,062	0,051	0,063	0,052	0,054	0,050
Fosfor ogólny [mg P·dm ⁻³]	1	0,014	0,018	0,010	0,020	0,024	0,016	0,017	0,021	0,013
	2	0,016	0,016	0,017	0,021	0,022	0,021	0,019	0,019	0,019
	3	0,016	0,016	0,015	0,027	0,025	0,028	0,021	0,020	0,022
Chlorofil „a” [μg·dm ⁻³]	1	7,11	8,32	5,73	6,62	4,65	8,33	6,87	6,65	7,09
	2	6,21	7,78	4,58	4,17	2,71	5,35	5,19	5,41	4,99
	3	4,92	6,41	3,30	2,08	2,32	1,88	3,55	4,55	2,58

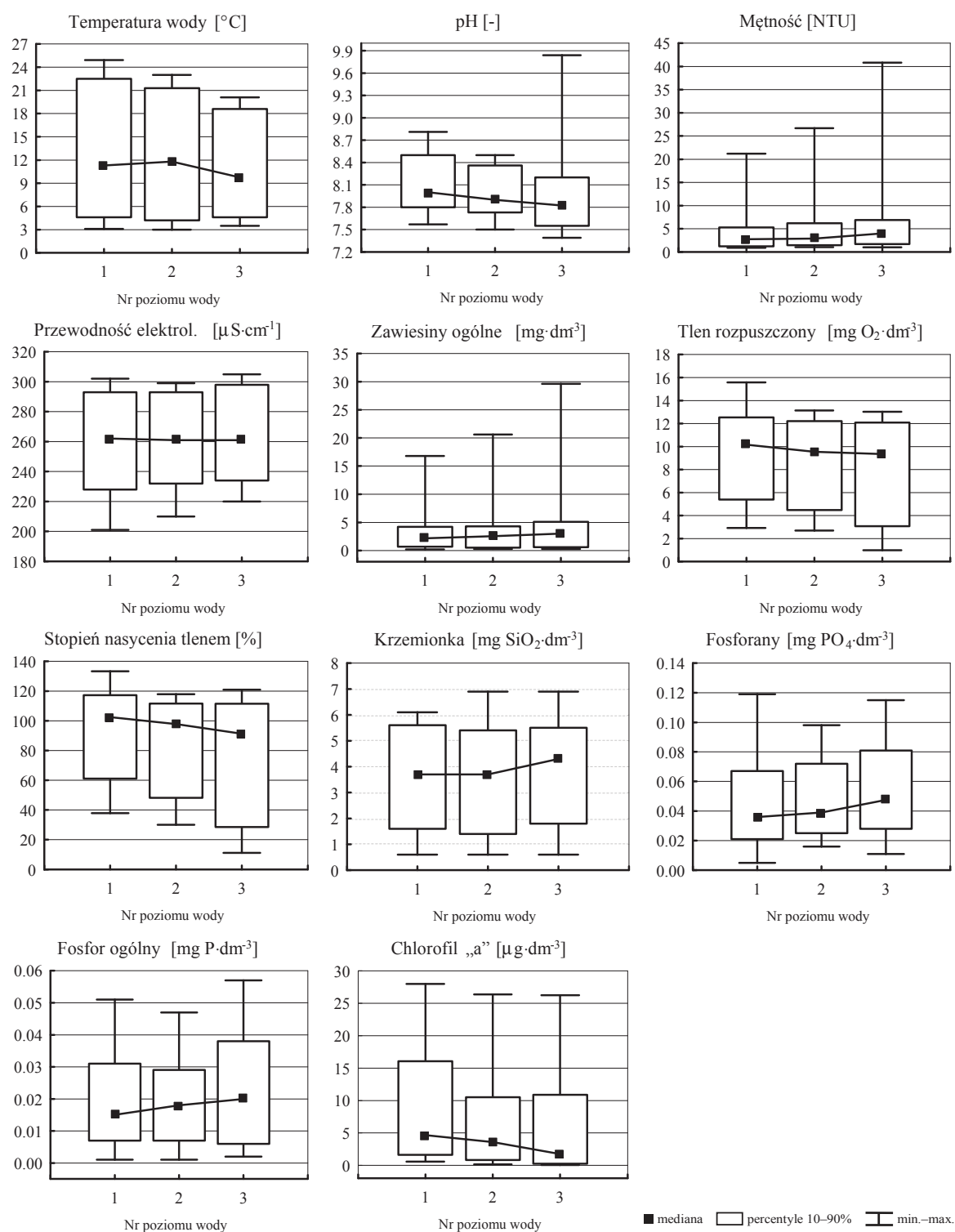
W okresie badań średnie stężenia zawiesiny ogólnej kształtowały się na dość niskim poziomie – w roku 2008 na 1., 2., i 3. poziomie głębokości wynosiły odpowiednio 2,3, 3,3 i 4,2 mg·dm⁻³ oraz 2,5, 2,5 i 3,1 mg·dm⁻³ w 2009 r. Zatem wystąpił w przypadku tego wskaźnika wzrost stężeń wraz z głębokością (tab. 1, rys. 2). W poszczególnych latach nie odnotowano jednoznacznych prawidłowości jeśli chodzi o zmiany sezonowe stężeń zawiesiny ogólnej, natomiast w latach 2008–2009 przeciętnie większe wartości stwierdzono w okresie pozawegetacyjnym (tab. 1).

Woda w zbiorniku charakteryzowała się w okresie badań bardzo zmiennymi warunkami tlenowymi, ponieważ stężenia tlenu rozpuszczonego oraz wartości nasycenia tlenem zmieniały się na kolejnych poziomach głębokości w szerokim zakresie, odpowiednio 2,92–15,59, 2,69–13,15 i 0,98–13,03 mg O₂·dm⁻³ oraz 38–133, 30–118 i 11–121% (rys. 2).

Średnie wartości obu wskaźników tlenowych malały wraz z głębokością od 9,77 do 8,18 mg O₂·dm⁻³ i od 97 do 79%. Dużo większe stężenia tlenu rozpuszczonego i wartości nasycenia wody tlenem notowano w okresie pozawegetacyjnym (tab. 1), na co wpływ miały niższe temperatury powodujące wzrost rozpuszczalności tlenu w wodzie.

Krzemionka występująca w wodzie powierzchniowej poddawanej procesom uzdatniania, może być przyczyną niskiej efektywności węgla aktywnego w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych [24]. W przypadku wody retencjonowanej w Zbiorniku Dobczyckim, w roku 2008 średnie stężenia krzemionki zawierały się w granicach 2,9–3,2 mg SiO₂·dm⁻³, w roku 2009 zmieniały się w zakresie 4,2–4,6 mg SiO₂·dm⁻³, a w całym okresie prowadzenia badań mieściły się w przedziale od 3,6 do 3,9 mg SiO₂·dm⁻³. Nie zaobserwowano konkretnych trendów zmian zawartości krzemionki w wodzie wraz z głębokością zbiornika, natomiast generalnie większe stężenia notowano w okresie pozawegetacyjnym (tab. 1).

Stężenia fosforanów rozpuszczonych w wodzie były w okresie prowadzonych badań nieduże i na kolejnych poziomach głębokości zawierały się odpowiednio w granicach 0,005–0,119, 0,016–0,098 i 0,011–0,015 mg PO₄·dm⁻³ (rys. 2). Generalnie wraz z głębokością średnie zawartości PO₄³⁻ wzrastały – w 2008 rok od wartości 0,036 do 0,042 mg PO₄·dm⁻³, a w 2009 r. od 0,045 do 0,062 mg PO₄·dm⁻³. Stwierdzono również, że przeciętnie większe stężenia wystąpiły w okresie pozawegetacyjnym (tab. 1).



Rys. 2. Statystyki opisowe wartości badanych wskaźników jakości wody w zbiorniku Dobczyce w latach 2008–2009

Fig. 2. Descriptive statistics values examined indicators of quality water reservoir Dobczyce in 2008–2009

W okresie badań notowano dość niskie stężenia fosforu ogólnego, ponieważ średnie wartości w zakresie od 0,017 do 0,021 mg P·dm⁻³ oraz maksymalne w granicach 0,047–0,051 mg P·dm⁻³, nie przekroczyły dopuszczalnego normatywu dla wód I klasy potencjału ekologicznego tj. 0,09 mg P·dm⁻³ [18]. W przypadku tego wskaźnika, średnie roczne stężenia wzrastały wraz z głębokością, natomiast nie odnotowano jednoznacznej tendencji zmian sezonowych (tab. 1, rys. 2).

W przypadku chlorofilu „a” średnie roczne i sezonowe stężenia malały wraz z głębokością zbiornika, zarówno w okresie badań oraz w poszczególnych latach. Przeciętne wartości w latach 2008–2009 oraz w roku 2008 były większe w okresie pozawegetacyjnym, natomiast odwrotną tendencję odnotowano w 2009 roku na najgłębszym poziomie zbiornika (tab. 1). Średnie roczne koncentracje chlorofilu w 2009 roku (kolejno 6,62, 4,17 i 2,08 μg·dm⁻³) nie przekroczyły wartości granicznej I klasy potencjału ekologicznego, która w przypadku zbiorników stratyfikowanych o współczynniku Schindlera > 2 wynosi 7 μg·dm⁻³ [18]. Również średnie z okresu badań, w kolejnych poziomach głębokości (6,87, 5,19 i 3,55 μg·dm⁻³) spełniały wymogi maksymalnego potencjału ekologicznego. Jedynie woda z 1. poziomu cechowała się dobrym potencjałem ekologicznym (tab. 1).

Analiza statystyczna wykonana nieparametrycznym testem U Manna-Whitney’a wykazała, że woda z poziomu 1. w stosunku do 2. miała statystycznie istotnie większe wartości pH i nasycenia tlenem oraz stężenia chlorofilu „a”. Podobna relacja dotycząca tych samych trzech wskaźników wystąpiła w przypadku wód pobranych z poziomu 2. i 3, przy czym dodatkowo istotnie mniejsze wartości mętności, zawiesiny ogólnej i fosforanów odnotowano na głębokości środkowej. Najbardziej różniły się parametry wody pomiędzy najwyższym i najniższym poziomem głębokości wody w zbiorniku, ponieważ w 8 z 12 testowanych wskaźników różnice okazały się istotne: na poziomie 3. woda miała niższe pH, zawierała mniej tlenu rozpuszczonego oraz chlorofilu „a” i była w mniejszym stopniu nasycona tlenem, ponadto charakteryzowała się większą mętnością oraz zawierała większe ilości zawiesiny ogólnej, fosforanów i fosforu ogólnego (tab. 2, rys. 2).

Tabela 2. Porównanie wartości wskaźników jakości pomiędzy poziomami wody w Zbiorniku Dobczyce

Table 2. Comparison of quality indicators values between the levels of water in Dobczyce reservoir

Wskaźniki jakości	Jednostka	Mediany wartości wskaźników na poziomach głębokości wody			Wartość testu U Manna-Whitney'a (<i>U</i>) oraz prawdopodobieństwo testowe (<i>p</i>) w wariantach					
		Poziom 1	Poziom 2	Poziom 3	Poziom 1–2		Poziom 2–3		Poziom 1–3	
					<i>U</i>	<i>p</i>	<i>U</i>	<i>p</i>	<i>U</i>	<i>p</i>
Temperatura	°C	11,3	11,8	9,8	4192	0,55	4079	0,31	3659	0,14
pH	–	8,00	7,90	7,83	3173	0,00	3031	0,00	1976	0,00
Mętność	NTU	2,75	2,90	3,99	3946	0,21	3341	0,00	2676	0,00
Przewodność elektrolityczna	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	262	261	261	3804	0,85	3817	0,78	3526	0,69
Zawiesiny ogólne	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	2,2	2,6	3,0	3409	0,32	2695	0,01	2250	0,00
Tlen rozpuszczony	$\text{mg O}_2\cdot\text{dm}^{-3}$	10,16	9,55	9,35	3844	0,13	3909	0,14	3206	0,01
Nasylenie wody tlenem	%	102	98	91	3181	0,01	3433	0,04	2481	0,00
Krzemionka	$\text{mg SiO}_2\cdot\text{dm}^{-3}$	3,7	3,7	4,3	4351	0,87	3832	0,09	3702	0,18
Fosforany	$\text{mg PO}_4\cdot\text{dm}^{-3}$	0,036	0,039	0,048	3803	0,10	3339	0,00	2750	0,00
Fosfor ogólny	$\text{mg P}\cdot\text{dm}^{-3}$	0,015	0,018	0,020	3762	0,08	4206	0,50	3413	0,03
Chlorofil „a”	$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	4,66	3,61	1,75	3302	0,02	2858	0,00	1929	0,00

Pogrubiona czcionka oznacza statystycznie istotne różnice między wartościami dla $\alpha = 0,05$

Wykonana na podstawie sześciu badanych wskaźników uwzględnianych w Rozporządzeniu MŚ [18] ocena przydatności do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia wykazała, że ze względu na temperaturę, zawiesinę ogólną, przewodność elektrolityczną i fosforany woda Zbiornika Dobczyckiego kwalifikowała się na wszystkich poziomach głębokości do kategorii A1 (tab. 3) tj. do wód wymagającej prostego uzdatniania fizycznego. Natomiast na 1. poziomie walory użytkowe w miesiącach okresu wegetacyjnego obu lat badań obniżały wartości pH, które pozwoliły zakwalifikować wodę do kategorii A2 – woda wymagająca typowego uzdatniania fizycznego i chemicznego. Niskie nasycenie tlenem na dwóch pierwszych poziomach głębokości w sezonie wegetacyjnym 2008 r. spowodowało, że woda musiała być poddana wysokosprawnemu uzdatnieniu fizycznemu i chemicznemu, właściwemu dla wód kategorii A3. Z tych samych względów woda z poziomu 3. nie spełniała wymagań dla wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia.

Zakresy wartości przewodności elektrolitycznej odnotowane na kolejnych poziomach głębokości zbiornika wyniosły odpowiednio: 201–302, 210–299 i 220–305 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (rys. 2), a więc nie przekroczyły wartości dopuszczalnej dla wód przeznaczonych do bezpośredniego spożycia przez ludzi – 2500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [19]. Za wyjątkiem próbki pobranej we wrześniu 2008 r. z 3. poziomu głębokości, badane wody miały pH mieszczące się w dopuszczalnym zakresie wartości tj. 6,5–9,5 [19]. Na każdym poziomie głębokości mętność wody w prawie wszystkich pobranych w okresie badawczym próbkach (rys. 2) przekraczała dopuszczalną wartość 1 NTU [19] – wyjątkiem była jedna próbka pobrana w czerwcu 2008 r. z poziomu 1., w której odnotowano mętność wody na poziomie 0,92 NTU.

Wykorzystując kryteria troficznosci podane przez OECD [4], na podstawie średnich stężeń fosforu ogólnego, które wyniosły dla kolejnych poziomów głębokości odpowiednio 0,017, 0,019 i 0,021 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, można uznać wody Zbiornika Dobczyckiego za mezotroficzne. Potwierdzają to również średnie koncentracje chlorofilu „a” – odpowiednio 6,87, 5,19 i 3,55 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-1}$, natomiast maksymalne stężenia tego wskaźnika jakościowego (odpowiednio 27,97, 26,35 i 26,23 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-1}$) spełniają tylko wymogi stawiane wodzie eutroficznej (tab. 1, rys. 2).

Tabela 3. Ocena przydatności wód powierzchniowych Zbiornika Dobczyce do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia

Table 3. Evaluation of surface water reservoir suitability of Dobczyce population to supply water intended for drinking water

Wskaźniki jakości	Nr poziomu głębokości wody	Kategorie* wód w latach (I–XII) oraz miesiącach okresu pozawegatyjnego (X–III) i wegetacyjnego (IV–IX)								
		2008			2009			2008–2009		
		I–XII	X–III	IV–IX	I–XII	X–III	IV–IX	I–XII	X–III	IV–IX
Temperatura	1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	2	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	3	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
pH	1	A1	A1	A2	A2	A1	A2	A1	A1	A2
	2	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	3	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
Zawiesiny ogólne	1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	2	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	3	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
Przewodność elektrolityczna	1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	2	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	3	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
Nasycenie wody tlenem	1	A3	A2	A3	A1	A1	A1	A2	A1	A2
	2	A3	A2	A3	A1	A1	A1	A3	A1	A3
	3	NON	A3	NON	A3	A1	NON	NON	A1	NON
Fosforany	1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	2	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	3	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1

* kategorie wód według Rozporządzenia MŚ [17]

A1	woda wymagająca prostego uzdatniania fizycznego
A2	woda wymagająca typowego uzdatniania fizycznego i chemicznego
A3	woda wymagająca wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego
NON	woda nie spełniająca wymagań normowych

5. Wnioski

Na podstawie analizy danych hydrochemicznych dotyczących Zbiornika Dobczyckiego, można sformułować następujące wnioski:

1. W profilu pionowym mały średnie roczne wartości temperatury wody, pH, nasycenia wody tlenem oraz stężenia tlenu rozpuszczonego i chlorofilu „a”. Natomiast wraz z głębokością wzrastała mętność i przewodność elektrolityczna oraz stężenia zawiesiny ogólnej, fosforanów i fosforu ogólnego.
2. Wyraźny i statystycznie istotny trend malejący wartości wskaźników wraz z głębokością zbiornika stwierdzono w przypadku pH, nasycenia wody tlenem i chlorofilu „a”.
3. Większe wartości temperatury wody i pH notowano w sezonie wegetacyjnym, a tlenu rozpuszczonego, stopnia nasycenia wody tlenem i fosforanów w okresie pozawegetacyjnym. W przypadku pozostałych 7 badanych wskaźników tendencje były na poszczególnych głębokościach zróżnicowane.
4. Średnio w okresie badawczym, woda gromadzona w Zbiorniku Dobczyckim na głębokości 3,55 i 9,65 m zaliczała się odpowiednio do wód kategorii A2 i A3, a więc wymagała odpowiednio typowego lub wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego. Natomiast z uwagi na niskie nasycenie tlenem w okresie wegetacyjnym, woda na poziomie 15,87 m nie odpowiadała normatywom.
5. Niezależnie od głębokości, odczyn i zasolenie odpowiadało wymaganiom stawianym wodzie przeznaczonej do bezpośredniego spożycia przez ludzi, natomiast mętność wody była stale nieodpowiednia.
6. Średnie roczne stężenia fosforu ogólnego kwalifikują wody retencjonowane w zbiorniku jako mezotroficzne, natomiast przeciętne i maksymalne koncentracje chlorofilu „a” pozwalają uznać wody odpowiednio za mezotroficzne lub eutroficzne.
7. Ze względu na stosunkowo duże różnice w wartościach badanych wskaźników, aby pozyskać dla celów wodociągowych lepszą jakościowo wodę surową, należy ją umiejętnie pobierać z różnych głębokości – generalnie w okresie pozawegetacyjnym z poziomu naj płytszego, w sezonie wegetacyjnym z poziomu średniego, a z poziomu najniższego w przypadku wystąpienia większych stężeń chlorofilu „a” na dwóch pierwszych poziomach głębokości zbiornika.

Literatura

1. **Bergel T., Pawelek J., Rulka Z.:** *Mętność wody dostarczanej przez systemy wodociągowe województwa małopolskiego*. *Ochrona Środowiska*, 31, 4, 61–64 (2009).
2. **Breemen van L.W.C.A., Ketelaars H.A.M., Hoogenboezem W., Medema G.:** *Storage reservoirs – a first barrier for pathogenic micro-organisms in the Netherlands*. *Wat. Sci. Tech.* 37, 2, 253–260 (1998).
3. **Camargo J.A., Alonso Á., de la Puente M.:** *Eutrophication downstream from small reservoirs in zbiornikach mountain rivers of Central Spain*. *Water Res.*, 39, 3376–3384 (2005).
4. **Chelmicki W.:** *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
5. **Ejankowski W., Lenard T.:** *Trophic State Of A Shallow Lake With Reduced Inflow Of Surface Water*. *Archives Of Environmental Protection*. 40(3), 3–11 (2014).
6. **Holas J., Holas M., Chour V.:** *Pollution by phosphorus and nitrogen in water streams feeding the Zelivka drinking water reservoir*. *Wat. Sci. Tech.* 39, 12, 207–214 (1999).
7. **Kanownik W., Kowalik T., Bogdał A., Ostrowski K.:** *Quality Categories of Stream Water Included in a Small Retention Program*. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 22, No. 1 (2013), 159–165 (2013).
8. **Kondracki J.:** *Geografia regionalna Polski*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2013.
9. **Łagosz T.:** *Zadania i funkcje gospodarcze zbiornika*. [W:] Starmach J., Mazurkiewicz-Boroń G. (red.) *Zbiornik Dobczycki. Ekologia – eutrofizacji – ochrona*. ZBW PAN Kraków, 11–13 (2000).
10. **Mazurkiewicz-Boroń G.:** *Czynniki kształtujące procesy eutrofizacyjne w podgórskich zbiornikach zaporowych*. *Supplementa a Acta Hydrobiologia*, vol. 2 – ZBW PAN, Kraków 2002.
11. **Nachlik E.:** *Identyfikacja i ocena oddziaływań antropogenicznych na zasoby wodne dla wskazania części wód zagrożonych nieosiągnięciem celów środowiskowych*. *Monografia 318, Inż. Środ.*, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2004.
12. **Nowacka A., Włodarczyk-Makuł M., Panasiuk D.:** *Charakterystyka wybranych parametrów jakości wody zasilającej ZUW Goczalkowice*. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 14, 4, 385–396 (2011).
13. **Oki T., Kanae S.:** *Global Hydrological Cycles and World Water Resources*. *Science*, 313, 1068–1072 (2006).

14. **Pawełek J., Grenda W.:** *Gospodarowanie wodą ujmowaną z Rudawy dla potrzeb wodociągu krakowskiego przy wykorzystaniu zbiorników ujściowych*. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 1, 219–228 (2011).
15. **Pęczuła W., Suchora M.:** *Analiza przyczyn występowania złej jakości wody w zbiorniku retencyjnym w Kraśniku w pierwszych latach jego funkcjonowania*. Prz. Nauk. Inż. Kszt. Środ., 54, 321–332 (2011).
16. **Reczek L., Siwiec T., Skiba I.:** *Ocena korelacji wzajemnej podstawowych jednostek mętności*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 6, 211–215 (2002).
17. 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. 2002 Nr 204, poz. 1728).
18. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2011 Nr 257, poz. 1545).
19. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2007 Nr 61, poz. 417 z późn. zm.).
20. **Schwarzenbach R.P., Escher B.I., Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A., Gunten U., Wehrli B.:** *The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems*. Science, 313, 1072–1077 (2006).
21. **Starmach J., Jelonek M.:** *Specjalistyczna gospodarka rybacka – jeden z czynników ochrony jakości wody*. [W:] Starmach J., Mazurkiewicz-Boroń G. (red.) *Zbiornik Dobczycki*. Ekologia – eutrofizacji – ochrona. ZBW PAN Kraków, 233–240 (2000).
22. **Wiatkowski M.:** *Ocena jakości wody zbiornika Komorów na potoku Miliówka*. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 8 (2), 51–64 (2010).
23. **Zimoch I., Kłós M.:** *Zastosowanie technik komputerowych do prognozowania eutrofizacji wód powierzchniowych na przykładzie zbiornika zaporowego "Dobczyce"*. Ochrona Środowiska, 3, 73–76 (2003).
24. **Zymon W., Kurbiel J.:** *Wpływ zawartości krzemionki w wodzie na adsorpcję zanieczyszczeń na węglu aktywnym*. Ochrona Środowiska, 3, 74, 27–30 (1999).

Changes of Water Quality Indices with Depth at Drinking Water Intake from Dobczyce Reservoir

Abstract

The paper presents a comparative and statistical analysis of the changes of water quality indices values with depth on the water intake from Dobczyce reservoir. Moreover, seasonal variability of the tested indices was analysed and water quality with its usable values were assessed. Dobczyce reservoir is a 12 km long and 1.0 km wide submountain dam reservoir. The reservoir area at the maximum impoundment level (maximum water level) is 915 ha, its capacity 112.1 mln m³ and mean depth 10.2 m. It is situated 20 south of Krakow, in the malopolskie voivodship, myślenicki county. Raw water from the reservoir is collected on tower intake which makes possible water intake from three depth levels. Real water extraction on the intake is about 1.0 m³·s⁻¹, guaranteed 2.5 m³·s⁻¹ and permissible 5.5 m³·s⁻¹. The investigations conducted in 2008 and 2009 covered selected physicochemical water indices: the temperature, pH, turbidity, electrolytic conductivity, total suspended solids, dissolved oxygen, oxygen saturation, silica, phosphates, total phosphorus, as well as bioindicator – chlorophyll „a”. At weekly intervals, water samples for laboratory analyses were collected from three depth levels of the reservoir directly at the tower water intake for Krakow. Physicochemical and biological analyses, using referential methods were conducted in the Laboratory of the Municipal Waterworks and Sewer Enterprise in Krakow. For each analysed index mean values for 2008 and 2009 and for the 2008–2009 period of analyses were computed, divided into the winter (October-March) and summer (April-September) half year and for the calendar year (January-December). Statistical significance of the differences between the values of individual indices registered on various depth levels on the reservoir were estimated by nonparametric U Manna-Whitney’s significance test, on $\alpha = 0.05$. For all investigated indices box-whiskers plots were made which suggestively presented the median, extreme values and 10–90% percentiles. The assessment of Dobczyce reservoir water for drinking water supply for people was conducted following the methodology described in the Regulation of the Minister of the Environment [Dz. U. 2002 Nr 204, poz. 1728]. Selected quality parameters of the tested water were also confronted with the requirements stated in the Regulation of the Minister of Health dated 29 March 2007 on drinking water quality for people [Dz. U. 2007 nr 61, poz. 417]. Trophic state of Dobczyce reservoir was assessed on the basis of total phosphorus and chlorophyll „a” concentrations, using the criteria stated by OECD.

On the basis of data analysis it was established that mean annual values of water temperature, pH, oxygen saturation and concentrations of dissolved oxygen and chlorophyll „a” were decreasing with depth. On the other hand, in the vertical profile, turbidity, electrolytic conductivity, as well concentrations of total suspended solids, phosphates and total phosphorus were increasing. Higher water temperatures and pH values were noted in the summer half-year, whereas dissolved oxygen, oxygen saturation and phosphates in the winter half-year. On average for the investigated period, water collected in Dobczyce reservoir on the depth of 3.55 and 9.65 m was classified, respectively to A2 and A3 water category, therefore it required appropriate typical or high performance typical treatment. On the other hand, due to low oxygen saturation in the summer half-year, water on the level of 15.87 m did not meet the standards. Irrespective of the depth, pH and salinity fulfilled the requirements for water intended for direct consumption by people, whereas water turbidity was unsatisfactory all the time. Mean annual concentrations of total phosphorus qualify water collected in the reservoir as mezotrophic, while average and maximum concentrations of chlorophyll „a” allow to regard the water as respectively mezotrophic or eutrophic. Due to relatively big differences in values of the analysed indices, better quality raw water intended for running water outside the growing period supply should be skillfully collected from various depths – generally in the from the shallowest level, in the vegetation season from the middle level and from the lowest level on case higher concentrations of chlorophyll „a” and plankton occur on the first two depths of the reservoir.

Słowa kluczowe:

zbiornik wodny, jakość wody, eutrofizacja, stratyfikacja

Keywords:

reservoir, quality water, eutrophication, stratification



Wpływ obciążenia hydraulicznego Okresowego Bioreaktora Beztlenowego odciekami na warunki termiczne fermentacji oraz skład wytwarzanego biogazu

Andrzej Białowiec^{}, Dariusz Wiśniewski^{**},
Jakub Pulka^{*}, Arkadiusz Wiśniewski^{***}*

^{}Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław*

*^{**}Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

*^{***}Zakład Usług Komunalnych USKOM Sp. z o.o., Mława*

1. Wstęp

Technologia biostabilizacji odpadów komunalnych w bioreaktorach beztlenowych powinna być rozpatrywana jako element większej całości do procesów mechaniczno-biologicznego przekształcania odpadów. Polega ona na systemie kontrolowanej, przyspieszonej fermentacji odpadów organicznych, która zachodzi w pryzmie mającej status bioreaktora. W porównaniu do tradycyjnego składowiska, w którym również jako efekt zachodzących przemian biologicznych powstaje biogaz stabilizacja odpadów organicznych w bioreaktorze następuje po okresie do 5 lat, gdy w przypadku tradycyjnych składowisk czas stabilizacji odpadów liczony jest w dekadach. Z racji konstrukcji oraz sposobu eksploatacji, bioreaktor beztlenowy jest bioreaktorem okresowym o charakterze reaktora samozagrzewającego się. Odpady, substrat, dostarczone są do wnętrza hałdy „jednorazowo”, następnie reaktor jest zamykany, układana jest instalacja odgazowania, instalacja nawadniania (recyrkulacji odcieków) oraz urządzenia kontrolno-pomiarowe. Od tego momentu rozpoczyna się eksploatacja polegająca na optymalizacji warunków fermentacji metanowej poprzez odbiór, uzdatnienie i recyrkulację odcieków. Po

ustaniu intensywnych procesów fermentacyjnych, realizowane jest napowietrzanie masy odpadów w celu zwiększenia stopnia stabilizacji materii organicznej oraz usunięcia związków odorotwórczych. Po tym zabiegu następuje ostatni cykl pracy reaktora – otwarcie i wydobycie ustabilizowanych odpadów, które kierowane są do mechanicznego przetwarzania. Po wydobyciu odpadów cykl pracy może zostać powtórzony po wykonaniu prac przeglądowych i konserwacyjnych infrastruktury bioreaktora i ułożeniu nowych odpadów.

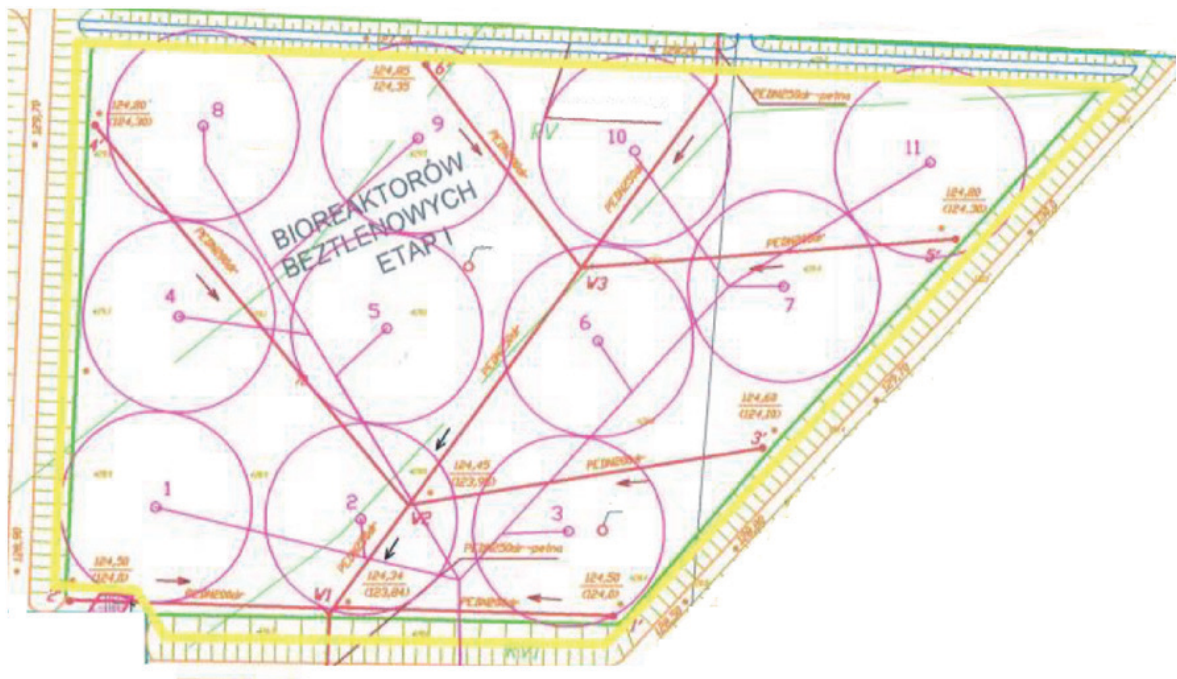
Rozwiązania bioreaktorów beztlenowych do biostabilizacji odpadów komunalnych wynikają z wcześniejszych doświadczeń z eksploatacją tradycyjnych składowisk oraz składowisk typu „dry tomb – suchy grób”. Bioreaktory beztlenowe stosowane są na świecie głównie w USA, Kanadzie, Nowej Zelandii, Australii, ale także w krajach europejskich: Wielkiej Brytanii, Włoszech, Francji, czy też ostatnio uruchomiona tego typu instalacja pod Helsinkami w Finlandii [9]. Genezą technologii biostabilizacji odpadów komunalnych w bioreaktorach były doświadczenia zdobyte podczas pierwszych prób z recykulacją odcieków na składowiskach odpadów [2]. Bioreaktory beztlenowe, (w polskiej nomenklaturze pewną modyfikacją bioreaktorów beztlenowych były przyzmy energetyczne) konstruowane są w celu przyspieszenia procesów stabilizacji biologicznej materii organicznej w odpadach oraz intensyfikacji produkcji biogazu. Głównie osiąganym jest to poprzez recykulację odcieków. Recykulacja odcieków zapewnia utrzymanie wilgotności odpadów bliskiej pojemności wodnej odpadów oraz dostarcza mikroorganizmom niezbędne związki biogenne [4]. Keefe, Chynoweth [8] wykazali, że recykulacja odcieków jest efektywną metodą zwiększenia produkcji biogazu, ponieważ odpływ z reaktora zawiera odcieki o wysokiej zasadowości oraz zaadaptowaną do przemian beztlenowych mikroflorę. Recykulacja odcieków powoduje zaszczepienie mikroorganizmami nowych warstw odpadów przyspieszając wdrożenie procesów metanogenezy, umożliwia utrzymanie stałego przepływu wód przez masę stabilizowanych odpadów, przyspiesza procesy osiadania hałdy, intensyfikuje procesy produkcji biogazu, przyspiesza procesy stabilizacji materii organicznej w odpadach, powoduje wymycie zanieczyszczeń z odpadów, obniża zagrożenia pożarem oraz emisję pyłów do atmosfery [5].

W Polsce przyjęło się projektować bioreaktory beztlenowe jako tzw. przyzmy energetyczne wg stałego schematu, w którym zakładano, iż budowane przyzmy posiadają ujednoczone wymiary. Wg Barana i Turskiego [3] do powstania bioreaktora beztlenowego potrzebny jest teren o wymiarach 55x85 m oraz wykop o głębokości 2 m pod poziomem terenu. Wysokość bioreaktora wynosi 9 m nad poziomem terenu. Według Rosik-Dulewskiej [13] przyzma energetyczna ma wymiary ok. 20–55 na 50–85 m. W Polsce dotychczas tego typu przyzmy energetyczne wybudowano w Zakurzewie koło Grudziądza, w Elblągu oraz w miejscowości Zawierz-Rudłowo koło Braniewa. Były to obiekty opracowane przez szwedzką firmę SWECO, zgodne z powyżej opisanymi parametrami technologicznymi [2]. Niestety, ze względu na zbyt małe rozmiary oraz błędy eksploatacyjne wynikające z nie przestrzegania określonego przez dostawcę technologii reżimu eksploatacyjnego, przyzmy tego typu nie spełniły założonych oczekiwań. Były to obiekty o chłonności jedynie 20 000 Mg, niestabilne termicznie. W Zakurzewie zdecydowano się zmodyfikować technologię SWECO poprzez zwiększenie chłonności przyzmy z 20 000 Mg do 100 000 Mg. Jak pokazały badania pięciokrotny wzrost chłonności przyzmy spowodował poprawę warunków termicznych w przyzmie i wzrost intensywności produkcji biogazu. Temperatura w typowej przyzmie SWECO, w okresie badań, była na podobnym poziomie jak temperatura otoczenia w zakresie 19–22°C, natomiast warunki w przyzmie zmodyfikowanej charakterystyczne były dla fermentacji mezofilowej w dolnej strefie przyzmy aż do termofilowej w przypowierzchniowej [1]. Uzyskane wyniki badań potwierdzają amerykańskie rekomendacje, aby bioreaktory beztlenowe projektować na chłonność co najmniej 50 000 Mg odpadów [11].

We współpracy z Zakładem Usług Komunalnych USKOM w Sp. z o.o. w Mławie postanowiono wdrożyć uzyskane wcześniej doświadczenia związane ze zmianą wielkości przyzm energetycznych, w Okresowym Bioreaktorze Beztlenowym (OBB) zlokalizowanym w miejscowości Kosiny Bartosowe koło Mławy. Wybudowany OBB poddano monitoringowi, wdrożono także system sterowania recyrkulacją odcieków. W celu optymalizacji procesu, w 2013 roku zrealizowano projekt badawczo-rozwojowy którego jednym z celów było określenie wpływu obciążenia hydraulicznego recyrkulowanymi odciekami OBB na warunki fermentacji metanowej oraz właściwości ujmowanego biogazu.

2. Materiały i metody

Zaprojektowany i wybudowany OBB w Kosinach Bartosowych koło Mławy posiada łączną chłonność 200 000 Mg odpadów. OBB podzielono na 3 kwatery. Badania prowadzono na kwaterze OBB etap 1, której chłonność wynosiła 70000 Mg odpadów. W dniu 10.07.2013 r. wykonano w OBB 11 otworów, w których zainstalowano studnie odgazowujące. Lokalizacje oraz numeracje studni zaprezentowano na rysunku 1.



Rys. 1. Lokalizacja 11 studni odgazowujących na OBB

Fig. 1. 11 biogas extraction wells location in OBB

W OBB wokół 8 studni wydzielono strefy nawadniania odciekami o promieniu 3 m, każda. Nawadnianie dokonywano codziennie poprzez rozlanie w strefie nawadniania odpowiedniej porcji odcieków. Nawadnianie prowadzono wg zróżnicowanego obciążenia hydraulicznego recyrkulowanymi odciekami. Obciążenie hydrauliczne odciekami (HLR) dobrano w zakresie od 0 do 4 mm/d. W obszarach studni 1, 5 i 6 nie prowadzono nawadniania odciekami – są to studnie referencyjne. Natomiast studnie S8 i S11 ujmowały gaz ze strefy HLR 0,5 mm/d, studnie S7 i S10 ze strefy HLR 1 mm/d, studnie S3 i S4 ze strefy HLR 2 mm/d, a studnie S2 i S9 ze strefy HLR 4 mm/d. Badania realizowano w okresie 3 tygodni.

W każdej ze studni prowadzono monitoring temperatury oraz właściwości powstającego gazu. Określano skład gazu w zakresie: CH₄, CO₂ i O₂. Analizy prowadzono codziennie. Pomiary wykonywano analizatorem biogazu model GA2000. Analizy wykonano na różnych głębokościach studni w odstępach co 1 metr. Równocześnie wykonywano pomiary temperatury w OBB na różnych głębokościach. Pomiaru dokonano zestawem 8 termopar, spuszcanych do studni podłączonych do miernika temperatury.

W trakcie montażu studni, za pomocą wiertnic pobierano próbki odpadów z reaktora. Łącznie pobrano 11 próbek. Pobrane próbki poddano badaniom w zakresie (skład morfologiczny i frakcyjny, oznaczenie frakcji biodegradowalnej metodą selektywnego rozpuszczania, wilgotność odpadów, straty przy prażeniu, aktywność oddechowa – AT4, potencjał produkcji biogazu – GB21).

Jako miarę rozrzutu uzyskanych wyników przedstawiono odchylenia standardowe. Na wykresach podano wartości testu Fischera (F) analizy ANOVA wraz z wyliczonym prawdopodobieństwem oraz statystyczne zróżnicowanie wyróżnione literami.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Właściwości odpadów

Odpady wydobyte z OBB posiadają typowe właściwości odpadów komunalnych. Jedynym wyjątkiem jest brak w składzie morfologicznym odpadów spożywczych. Wynika to z tego, iż w trakcie kilkumiesięcznego przebywania w OBB materia ta uległa fizycznej destrukcji w wyniku procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych i zasilila tzw. frakcję drobną (tabela 1). W odpadach dominuje frakcja drobna < 20 mm oraz tworzywa. Odpady zdeponowane w OBB są biologicznie nie ustabilizowane o czym świadczy AT4 powyżej 65 mg O₂/g s.m. oraz charakteryzują się dużym potencjałem produkcji biogazu GB21 powyżej 80 dm³/kg s.m. (tabela 2).

Tabela 1. Skład morfologiczny odpadów wydobytych z OBB
Table 1. Waste morphological composition recovered from OBB

Grupa odpadów	Numer studni											Średnia
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Fracja drobna <20 mm	31,8	23,9	35,0	30,9	29,8	53,9	44,9	52,4	44,9	34,1	50,3	39,3
Odpady spożywcze	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,6
Papier	6,2	3,0	0,7	0,4	4,3	3,9	0,0	6,4	1,1	9,8	3,4	3,6
Tworzywa	29,4	23,4	39,3	21,6	36,5	23,5	38,4	27,5	30,2	28,1	24,6	29,3
Tekstylia	9,7	29,6	12,8	17,6	10,2	6,0	1,0	2,1	3,4	9,5	7,2	9,9
Szkło	0,4	0,5	0,3	0,5	1,4	1,3	1,3	0,9	1,4	1,0	0,4	0,8
Metale	12,3	2,8	8,2	9,3	6,0	1,0	0,4	0,9	8,8	0,4	7,9	5,3
Pozostałe organiczne	1,3	1,5	0,7	5,6	1,1	0,6	7,4	4,0	2,2	1,9	2,1	2,6
Pozostałe mineralne	0,6	0,4	0,4	6,7	0,6	2,5	4,0	0,7	0,4	2,4	1,4	1,8
Higieniczne	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,1	3,0	3,5	1,3	1,6
Pozostałe	8,4	14,6	2,6	7,3	10,1	7,2	1,2	4,9	4,6	8,7	1,3	6,4

Tabela 2. Właściwości odpadów wydobytych z OBB
Table 2. Waste parameters recovered from OBB

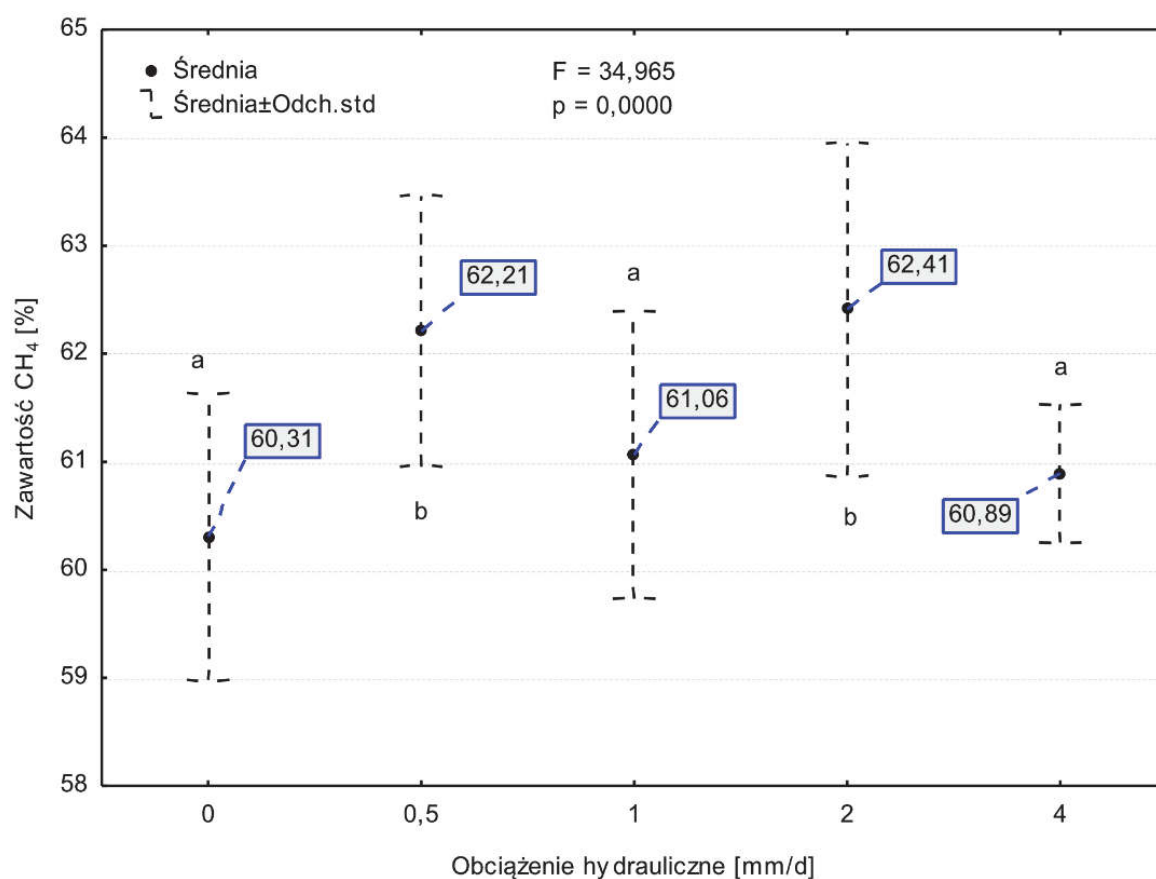
Parametr odpadów	Numer studni											Średnia
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Wilgotność [%]	23,7	27,0	19,1	32,3	35,5	30,2	27,0	30,1	26,84	34,9	21,7	28,0
Straty przy prażeniu [% s.m.]	57,3	72,7	51,8	61,9	55,4	71,6	54,5	69,9	56,2	64,6	64,4	61,9
Fracja biodegr. [% s.m.]	45,7	58,1	41,6	49,2	44,1	56,9	43,2	55,8	44,9	51,3	50,7	49,2
AT ₄ [mgO ₂ /g s.m.]	61,8	78,3	55,2	66,4	59,3	76,4	58,8	75,2	60,5	60,1	69,5	65,6
GB ₂₁ [dm ³ /kg s.m.]	74,3	92,1	68,2	84,8	75,1	94,2	73,7	91,9	73,8	76,5	84,6	80,8

Przeprowadzone analizy odpadów wydobytych z OBB wskazują na:

- wysoką aktywność biologiczną materiału,
- niski stopień jego stabilizacji,
- wysoki potencjał produkcji biogazu,
- wysoki udział tworzyw sztucznych, co po rozkopaniu OBB pozwolić może na efektywne wytworzenie paliwa RDF lub recykling materiałowy.

3.2. Właściwości biogazu

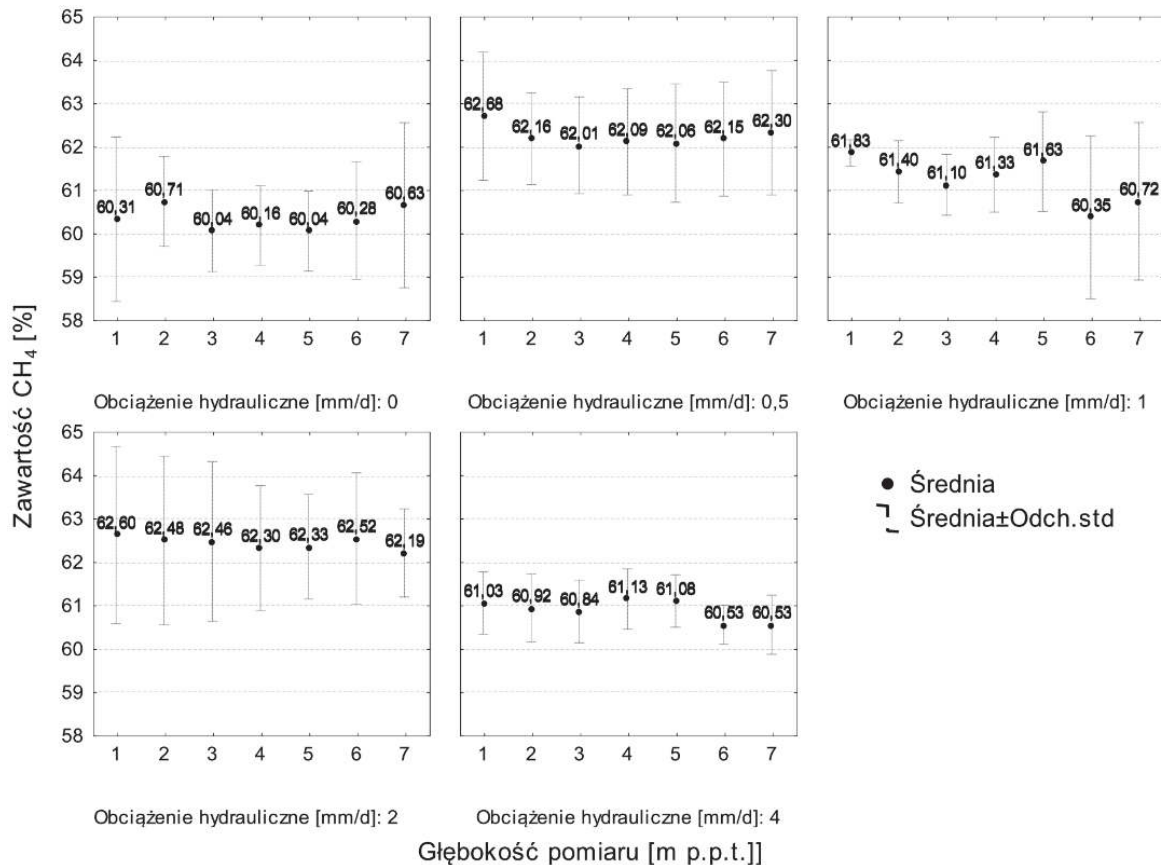
Przeprowadzone analizy składu biogazu potwierdziły podatność odpadów na rozkład biologiczny, a co za tym idzie wysoki potencjał produkcji biogazu. W studniach referencyjnych (bez recyrkulacji odcieków) stwierdzono zawartość metanu na średnim poziomie 60,3% (rysunek 2). Przeprowadzone pomiary stężenia metanu na różnych głębokościach wykazały także, iż jego stężenie jest stabilne i nie zależy od głębokości (rysunek 3). Analizy statystyczne ANOVA wsparte testem Tukeya na poziomie istotności $p < 0,05$ wykazały, iż wdrożenie recyrkulacji odcieków zwiększyło istotnie zawartość metanu w dwóch przypadkach: przy obciążeniu hydraulicznym odciekami 0,5 i 2 mm/d (rysunek 2).



Rys. 2. Średnia zawartość metanu w studniach odgazowujących ujmujących biogaz z OBB ze stref o obciążeniu hydraulicznym recyrkulowanymi odciekami w zakresie od 0 do 4 mm/d

Fig. 2. Mean methane content in biogas wells in OBB located in recirculation zones with hydraulic loading rate from 0 to 4 mm/d

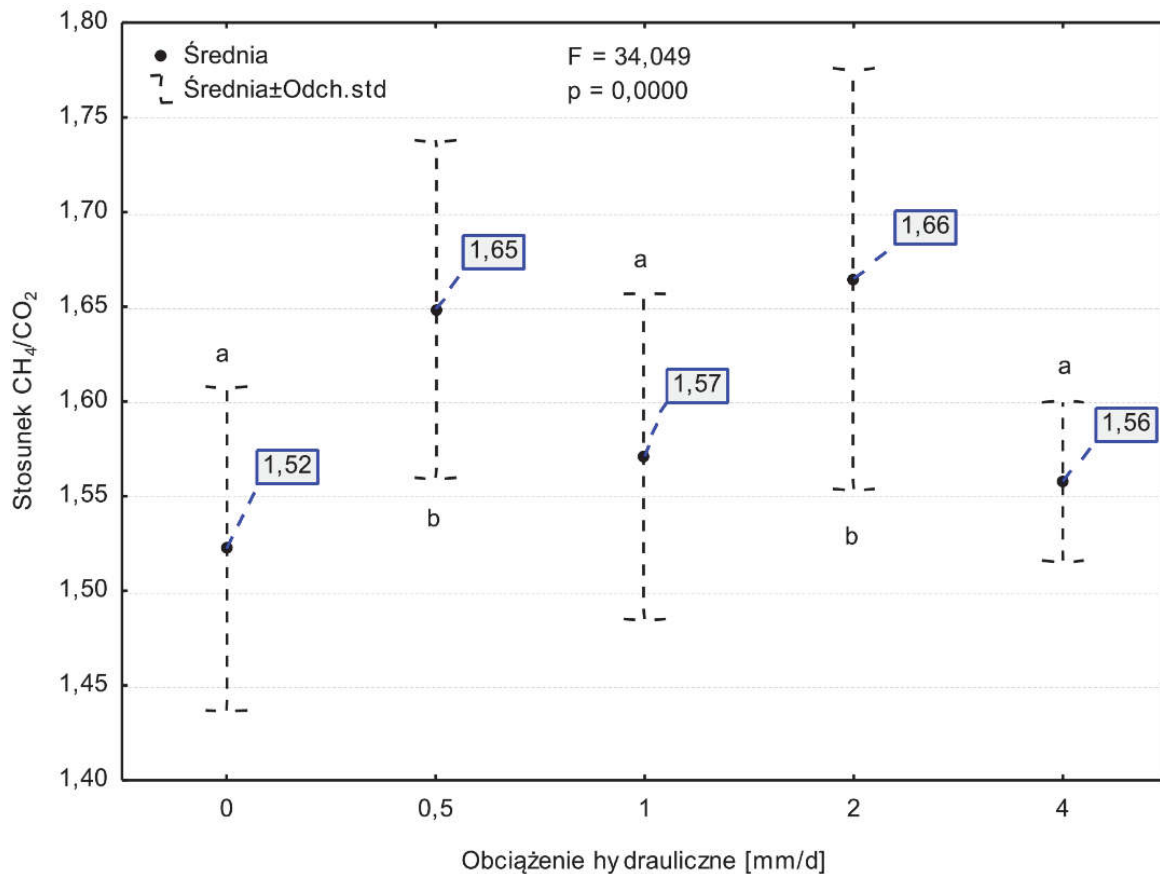
Pomiary stężenia CH_4 na różnych głębokościach w studniach ujmujących biogaz ze stref z wdrożoną recyrkulacją, podobnie jak w studniach referencyjnych, wykazały stabilny rozkład stężeń (rysunek 3).



Rys. 3. Średnia zawartość metanu na różnych głębokościach w studniach odgazowujących ujmujących biogaz z OBB ze stref o obciążeniu hydraulicznym recyrkulowanymi odciekami w zakresie od 0 do 4 mm/d
Fig. 3. The average content of methane in the biogas from OBB biogas extraction wells, depending of the depth, located in recirculation zones with hydraulic loading rate from 0 to 4 mm/d

Miarą stabilności procesu metanogenezy jest wartość stosunku CH_4/CO_2 . W przypadku wartości powyżej 1,25 w reaktorze proces fermentacji metanowej jest stabilny [7]. Zaobserwowano iż we wszystkich wariantach doświadczenia wartość CH_4/CO_2 była zdecydowania powyżej wartości granicznej. W przypadku studni referencyjnej stosunek CH_4/CO_2 przyjmował średnią wartość 1,52. Potwierdzono korzystny wpływ wszystkich testowanych wariantów recyrkulacji odcieków na

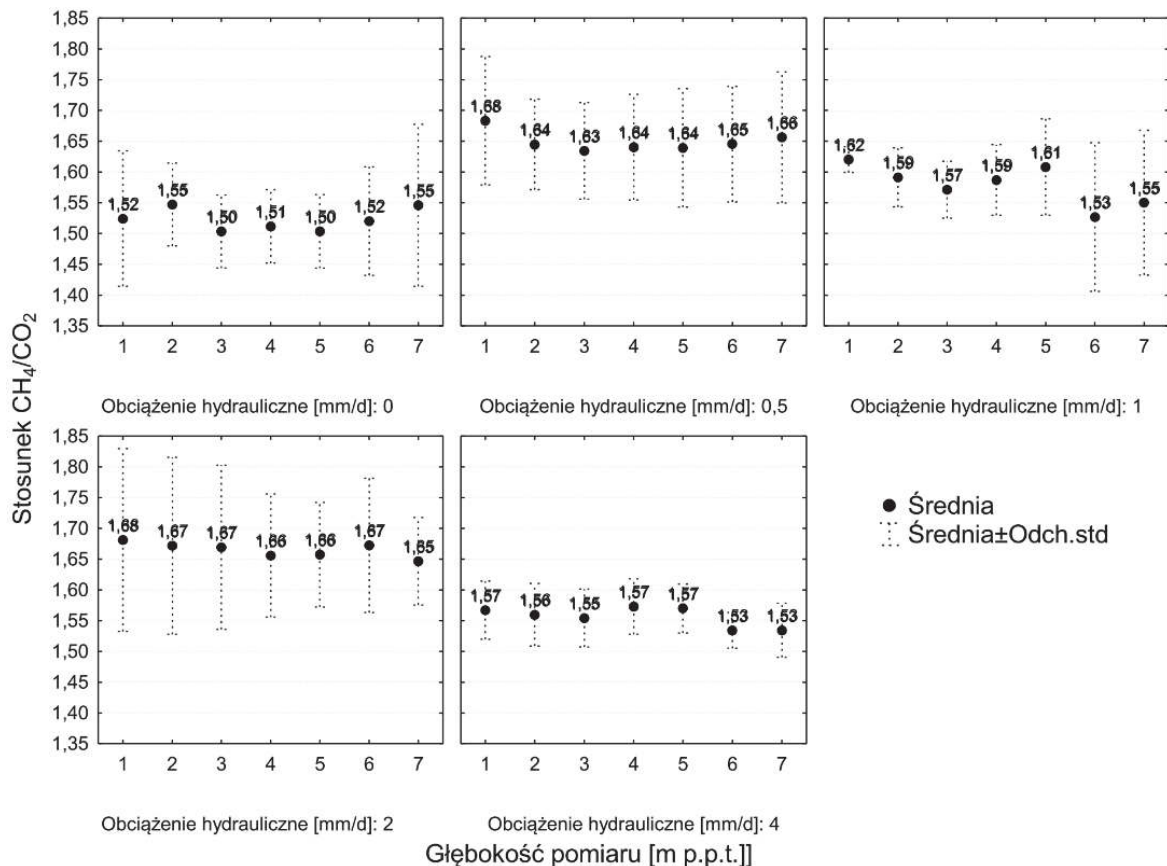
wzrost stabilności procesu metanogenezy, przy czym przy obciążeniu hydraulicznym odciekami 0,5 i 2 mm/d wpływ ten był statystycznie istotny (rysunek 4).



Rys. 4. Średnia wartość stosunku CH_4/CO_2 w biogazie ujmowanym w studniach odgazowujących OBB ze stref o obciążeniu hydraulicznym recyrkulowanymi odciekami w zakresie od 0 do 4 mm/d

Fig. 4. Mean values of CH_4/CO_2 ratio in the biogas wells in OBB located in recirculation zones with hydraulic loading rate from 0 to 4 mm/d

Przeprowadzone badania wykazały także, iż proces fermentacji zachodził stabilnie w całym przekroju reaktora we wszystkich testowanych wariantach (rysunek 5).



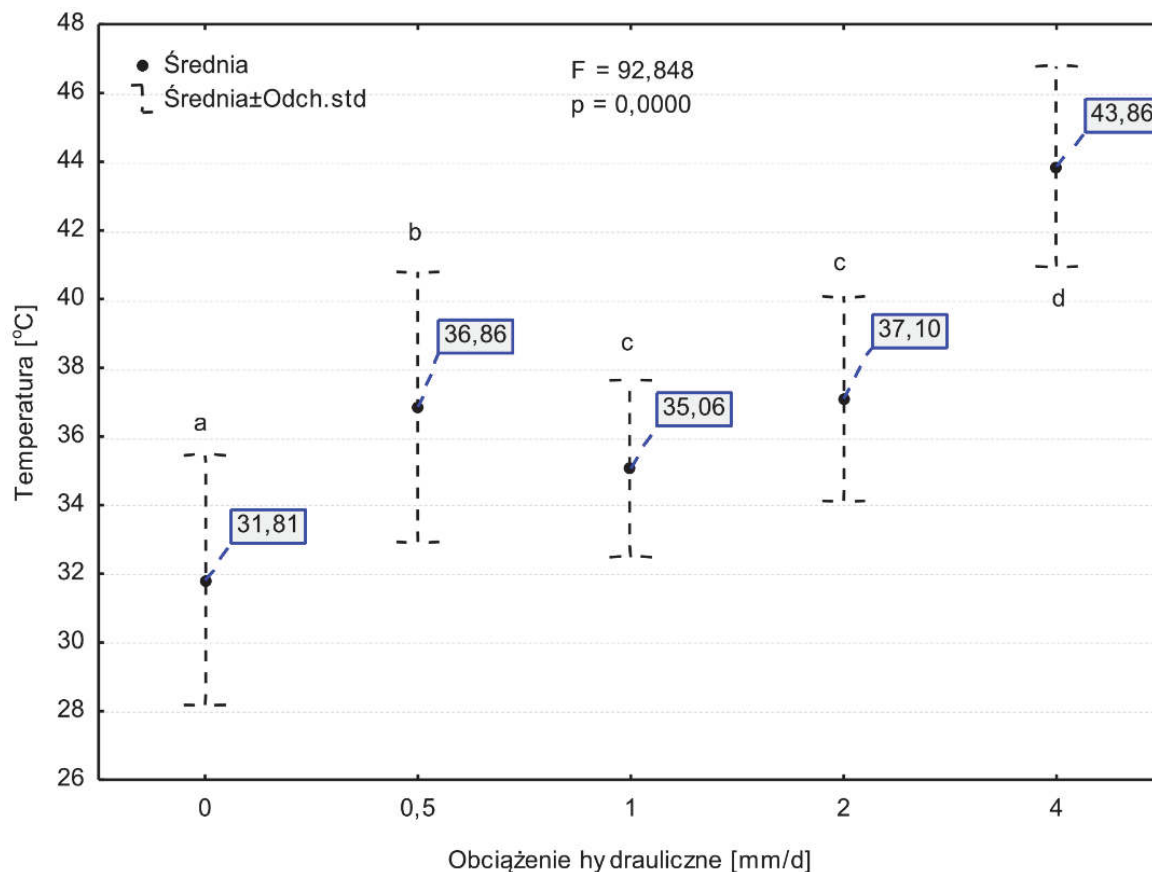
Rys. 5. Średnia wartość stosunku CH₄/CO₂ w biogazie ujmowanym na różnych głębokościach w studniach odgazowujących OBB ze stref o obciążeniu hydraulicznym recykulowanymi odciekami w zakresie od 0 do 4 mm/d

Fig. 5. The average values of CH₄/CO₂ ratio of the biogas from OBB biogas extraction wells, depending on the depth, located in recirculation zones with hydraulic loading rate from 0 to 4 mm/d

3.3. Warunki procesu fermentacji

Miarą aktywności mikrobiologicznej w reaktorze może być temperatura. W trakcie eksperymentu prowadzono pomiary temperatury w studniach odgazowujących na różnych głębokościach. Stwierdzono, iż temperatury w studniach referencyjnych (bez recyrkulacji) były w dolnym zakresie temperatur mezofilowych, średnio 31,8°C, a więc charakterystycznych dla stabilnej fermentacji (rysunek 6). Eksperyment potwierdził korzystny wpływ recyrkulacji na aktywność mikrobiologiczną, spowodował podniesienie średniej temperatury w reaktorze we wszystkich wariantach z recyrkulacją do wartości od 35 do 37°C, co charaktery-

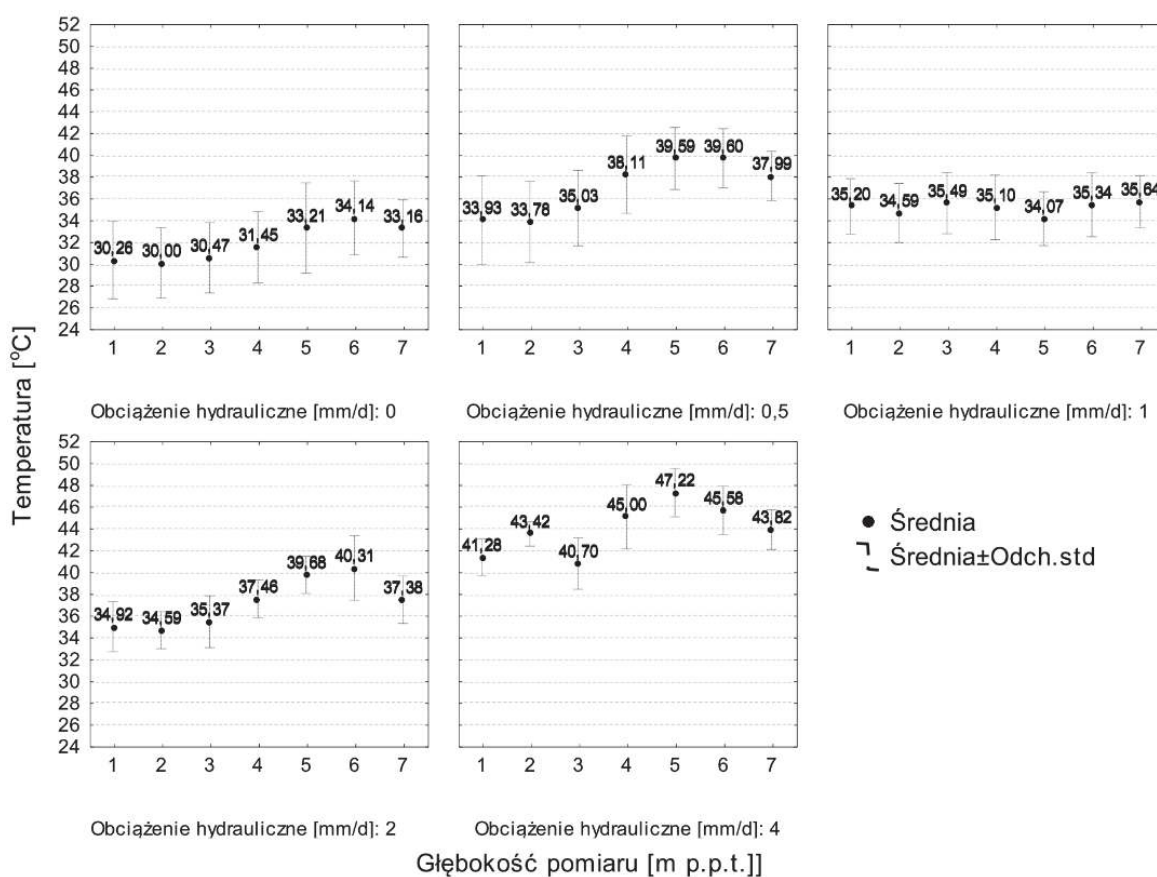
styczne jest dla intensywnej metanogenezy mezofilowej, a w przypadku obciążenia hydraulicznego 4 mm/d temperatura zbliżyła się do wartości termofilowych (rysunek 6).



Rys. 6. Średnia wartość temperatury w studniach odgazowujących OBB ze stref o obciążeniu hydraulicznym recyrkulowanymi odciekami w zakresie od 0 do 4 mm/d
Fig. 6. The average values of temperature in OBB biogas wells located in recirculation zones with hydraulic loading rate from 0 to 4 mm/d

Pomiary temperatury na różnych głębokościach wykazały, iż najwyższe temperatury uzyskiwano w strefie głębokości 5–7 m (rysunek 7), co szczególnie uwidoczniło się w wariantach z recyrkulacją odcieków.

Warunki termiczne zależą głównie od 2 czynników, temperatury powstałej na skutek procesów biochemicznych oraz temperatury traconej na skutek przenoszenia ciepła na zewnątrz bioreaktora gdzie temperatura jest mniejsza. Recyrkulacja odcieków jest jedną z metod umożliwiających podwyższenie temperatury w bioreaktorze. W opracowaniu [12] badano wpływ recyrkulacji bądź jej braku na rozkład materii organicznej. Jednym z kryteriów był wpływ recyrkulacji na temperaturę w komorze.



Rys. 7. Średnia wartość temperatury na różnych głębokościach w studniach odgazowujących OBB ze stref o obciążeniu hydraulicznym recyrkulowanymi odciekami w zakresie od 0 do 4 mm/d

Fig. 7. The average values of temperatures of the biogas from OBB biogas extraction wells, depending on the depth, located in recirculation zones with hydraulic loading rate from 0 to 4 mm/d

Na początku w obu komorach temperatura w powierzchniowej warstwie odpadów wzrosła do 50–55°C. Następnie temperatura w komorze bez recyrkulacji spadła do około 25–32°C, podczas gdy temperatura w komorze z recyrkulacją początkowo spadła, by w późniejszym etapie wzrosnąć do 35°C w dolnej warstwie i do 40°C w warstwie środkowej i górnej. Spowodowane to było większą aktywnością mikroorganizmów w środowisku z wyższą wilgotnością. Specyficzna produkcja ciepła w składowiskach bioreaktorów wynikająca z aktywności biologicznej zmienia się w dość szerokim zakresie. Yesiller i in. [10] dla składowisk bioreaktorów amerykańskim podają wartości od 23 do 77 MJ/m³ przez okres 1 roku.

Procesy biochemiczne, głównie fermentacja metanowa zachodzą w specyficznych warunkach temperatury. Fermentację metanową można przeprowadzać w temperaturach psychrofilnych od 5 do 25°C, mezofilnych od 25 do 45°C, oraz termofilnych od 45 do 60°C. W praktyce z racji wydajności wykorzystuje się fermentację w warunkach mezofilnych i termofilnych. Temperatura w reaktorze może wpływać na ilość metanu w produkowanym biogazie [3]. Inne badania wskazują, że ilość biogazu powstała z gospodarstw domowych jest największa w temperaturze około 40°C. Ilość metanu w biogazie jest niezwykle istotna w kwestii wykorzystaniu biogazu jako surowca energetycznego. Temperatura w bioreaktorze jest niezwykle istotna w procesie produkcji biogazu, biostabilizacji odpadów oraz redukcji masy odpadów.

Uzyskane wyniki pomiarów dokonywanych poprzez studnie otwarte potwierdzają przyjęte założenia o korzystnym wpływie recyrkulacji odcieków na intensywność przemian biologicznych i produkcję biogazu w OBB.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone analizy wykazały, iż złożone w OBB odpady są podatne na rozkład biologiczny, posiadają wysoki potencjał produkcji biogazu.

Badania potwierdziły, iż stosowanie recyrkulacji odcieków w zakresie obciążeń hydraulicznych odciekami od 1 do 4 mm/d korzystanie wpływa na aktywność mikrobiologiczną w OBB, na stabilność procesu metanogenezy oraz jakość uzyskanego gazu. W związku z tym, iż w zakresie obciążenia hydraulicznego odciekami 1 do 4 mm/d nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic w efektywności procesu metanogenezy, biorąc pod uwagę możliwość zbyt intensywnej produkcji odcieków przy obciążeniach hydraulicznych 2 i 4 mm/d, zaproponowano stosowanie obciążenia hydraulicznego odciekami 1 mm/d.

Podziękowania

Artykuł przygotowany został dzięki finansowemu wsparciu z projektu celowy finansowanego przez Centrum Innowacji NOT pt. Opracowanie i wdrożenie innowacyjnej instalacji sterowania pracą Okresowego Bioreaktora Beztlenowego". Numer projektu ROW-III-306/2012.

Literatura

1. **Agopsowicz M. Białowiec A. Radziemska M.:** *Badania pryzm energetycznych w Zakładzie Unieszkodliwiania Odpadów w Zakurzewie koło Grudziądza, zakończone sprawozdaniem pt. Raport z badań pryzm energetycznych w Zakładzie Unieszkodliwiania Odpadów w Zakurzewie koło Grudziądza.* Na zlecenie Miejskiego Zakładu Użyteczności Publicznej w Grudziądzu. 2004.
2. **Agopsowicz M. Białowiec A. Radziemska M.:** *Municipal waste disposal in energetic piles in SWECO technology – seven years of operation and what now?* Archives of Environmental Protection, 32 (3), 55–66 (2006).
3. **Baran S., Turski R.:** *Wybrane zagadnienia z utylizacji i unieszkodliwiania odpadów.* Wydawnictwo Akademii Rolniczej 1999.
4. **Barlaz M.A. Benson C.H. Lane D.T. Rowe J.M.:** *Practice review of five bioreactor/ recirculation landfills.* Waste Management 27, 13–29 (2007).
5. **Beaven R.P. Braithwaite P. Knox K., Rosevear A.:** *A technical review of leachate recirculation.* The Proceedings of the XIth International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 1–5 October 2007.
6. **Blakey N.C., Bradshaw K., Reynolds P., Knox K.:** *Bioreactor landfill a field trial of accelerated waste stabilization.* Proceedings from Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium, 1, 375–386 (1997).
7. **Bockreis A., Steinberg I.:** *Influence of mechanical – biological waste pre-treatment methods on the gas formation in landfills.* Waste Management 25, 337–343 (2005).
8. **Chynoweth D.P. Keefe D.M.:** *Influence of phase separation, leachate recycle and aeration on treatment of municipal solid waste in simulated landfill cells.* Bioresource Technology. 72, 55–66 (2000).
9. **Ettala M. Laurila T. Sormunen K. Taskinen J. Uusihakala M Valtari M.:** *Leachate quality and water balance in a new bioreactor landfill.* Proceedings Sardinia 2011, Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 3–7 October 2011.
10. **Yeşiller N., Hanson J.L., Liu W.L.:** *Heat Generation in Municipal Solid Waste Landfills.* Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 131, 1330–1344 (2005).
11. **Ko J. Kumar D. Townsend T.:** *Bioreactor Landfill Operation: A Guide for Development, Implementation and Monitoring: version 1.0* Prepared for the Hinkley Center for Solid and Hazardous Waste Management, Gainesville, FL. 2008.

12. Mehta R. Barlaz M. Yazdani R. Augenstein D. Bryars, M. Sinderson L.: *Refuse decomposition in the presence and absence of leachate recirculation*. Journal of Environmental Engineering, 128, (3), 228–236 (2002).
13. Rosik-Dulewska C.: *Podstawy gospodarki odpadami*. Wydawnictwo Naukowe PWN. 2010.

Influence of Hydraulic Loading Rate of Sequence-Anaerobic-Bioreactor on Fermentation Conditions and Generation of Biogas

Abstract

The technology of municipal solid waste biological treatment in Sequence-Anaerobic-Bioreactors consists an enhanced, and controlled fermentation occurring in waste heap having status of bioreactor. Comparing to traditional landfills, where also as an effect of biological processes biogas is generated, the organic waste stabilization is accomplished after 5 years. According to construction, and operation regime, the reactor is a sequence bioreactor having self-heating character. Waste, substrate, are delivered into bioreactor once time, bioreactor is closed, gas extraction and leachate recirculation system, and monitoring devices are installed. Finally mineral sealing is placed. From that moment optimization of conditions of fermentation process by gathering, treatment, and recirculation of leachate starts. Sequence-Anaerobic-Bioreactor has been implemented by USKOM Ltd. Enterprise in location of Kosiny Bartosowe near Mława. Bioreactor has total capacity of municipal solid waste 200000 Mg. The research on the influence of recirculation of leachate on Sequence-Anaerobic-Bioreactor, with hydraulic loading rate ranging from 0 to 4 mm/d, on fermentation conditions and biogas composition were done. The measurements of temperature inside the bioreactor, and gas composition in gas wells were executed. The implementation of leachate recirculation with hydraulic loading rate from 1 to 4 mm/d improved the fermentation conditions and quality of generated biogas. The hydraulic loading rate of leachate 1 mm/d has been proposed for application.

Słowa kluczowe:

biogaz, odcieki, recyrkulacja, bioreaktor, odpady komunalne, temperatura

Keywords:

biogas, leachate, recirculation, bioreactor, municipal solid waste, temperature



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

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 17. Year/Rok 2015

ISSN 1506-218X

1274-1285

Nowa ekologiczna metoda usuwania zanieczyszczeń skałą płonną z urobku węgla kamiennego

Ireneusz Baic^{}, Wiesław Blaschke^{*},*

Stefan Góralczyk^{}, Józef Szafarczyk^{*}, Gabriel Buchalik^{**}*

^{}Centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania Środowiskowego
w Katowicach Oddział Instytutu Mechanizacji Budownictwa
i Górnictwa Skalnego w Warszawie*

*^{**}Warkop Sp. z o.o. Jankowice*

1. Wstęp

Eksploatowany w krajowych kopalniach urobek węgla kamiennego sprzedawany jest albo w postaci węgla surowego albo poddawany jest procesom oczyszczania z zanieczyszczeń w zakładach przeróbki mechanicznej. W pierwszym przypadku dotyczy to urobku, którego parametry jakościowe (wartość opałowa, zawartość popiołu, siarki, itp.) umożliwiają jego bezpośrednie wykorzystanie w procesach przetwarzania na energię elektryczną lub ciepłą. Jeżeli wspomniane parametry jakościowe nie odpowiadają użytkownikom urobek poddaje się procesom wzbogacania polegającym na rozdzieleniu ziarn węglowych od ziarn skały płonnej (kamienia, łupków, pirytu).

Urobek węgla kamiennego składa się z ziarn bardzo zróżnicowanej wielkości: od ziarn o wielkości ułamków milimetrów do brył o średnicach nawet do metrowych rozmiarów. Urobek ten dzieli się w zakładach przerobczych na węższe klasy ziarnowe krusząc ziarna duże do wymiarów poniżej 250 (200) mm. Poszczególne wyodrębnione klasy ziarnowe poddaje się wzbogacaniu metodami mokrymi. W praktyce ziarna o rozmiarach powyżej 20 (50) mm wzbogaca się w cieczach ciężkich zawieszinowych (mieszanka wody z magnetytem). Ziarna poniżej 50

(20) mm i większych od 1,0 (0,5) mm wzbogaca się w pulsacyjnych osadzkach ziarnowych lub miałowych. Natomiast ziarna o wymiarach 1,0 (0,5)–0 mm można wzbogacać metodą flotacji (dla węgla koksowych, rzadziej energetycznych).

Mokre metody oddzielania skały płonnej od ziarn węglowych skutkują między innymi powstawaniem dużej ilości mułów węglowych trudnych, a czasem niemożliwych, do bezpośredniego wykorzystania. Muły te najczęściej wyprowadzane są poza zakład przeróbczy i składowane w osadnikach ziemnych [1,11,19]. Po sedymentacji zagęszczone muły węglowe, jeżeli posiadają stosunkowo niską zawartość popiołu, mogą być wykorzystane jako składnik mieszanek energetycznych. Wydzielane w trakcie procesów muły mogą być poddawane procesom filtracji [16] i poprzez procesy przeróbcze (grudkowanie, granulowanie, peletyzacja) [9,12] również mogą być domieszane do wzbogaconych uprzednio miałów (klasa ziarnowa + 1,0 (0,5) mm), jako składnik mieszanek energetycznych.

Zagospodarowywanie mułów węglowych lub ich tylko składowanie wiąże się z koniecznością oczyszczania tzw. wód popłuczkowych pochodzących z mokrych procesów wzbogacania lub odsączonych po segmentacji drobnych ziarn. Procesy prowadzone z mokrymi drobnymi ziarnami węgla i skały płonnej nazywane są gospodarką wodno – mułową. Jest ona kosztowna i musi być uwzględniona w cenie rynkowej węgla kamiennego energetycznego powodując zmniejszanie się konkurencyjności węgla na rynku paliw.

Alternatywą mokrych sposobów wzbogacania jest możliwość prowadzenia procesów rozdziału ziarn skały płonnej od ziarn węglowych na drodze suchej separacji. Istnieje szereg rozwiązań urządzeń do wzbogacania powietrznego [13]. Niestety większość z nich cechuje się małą dokładnością wzbogacania i praktycznie nie są stosowane na dużą skalę. Z tego względu były zastępowane mokrymi technologiami.

W pierwszych latach XXI wieku opracowano w Chinach nową konstrukcję powietrznych stołów koncentracyjnych [14,18]. Stoły te mają na celu usunięcie możliwie największej ilości ziarn skały płonnej. Proces taki nazywa się odkamienianiem (w literaturze często nazywaną deshaling). W ciągu zaledwie kilku lat powietrzne stoły koncentracyjne są testowane i wdrażane w USA [10], Indiach, Australii, RPA, Turcji [15], Indonezji, Mongolii, Filipinach, Brazylii, Rosji, Ukrainie, Iranie, Ka-

zachstanie i w Wietnamie [11]. W Chinach pracuje już prawie 1800 instalacji [17].

Ze względu na wymierne efekty ekonomiczne (w stosunku do mokrych sposobów wzbogacania koszty inwestycyjne są od pięciu do dziesięciu razy niższe a koszty operacyjne stanowią tylko od jednej trzeciej do jednej czwartej kosztów mokrych technologii) i inne, opisane dalej w niniejszym artykule, korzyści Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego zakupił dla swego Oddziału w Katowicach powietrzny stół koncentracyjny [2]. Zakupu u producenta – Tangshan Shenzhou Machinery Co. Ltd. i sprowadzenia do Polski dokonała firma Warkop Sp. z o.o.

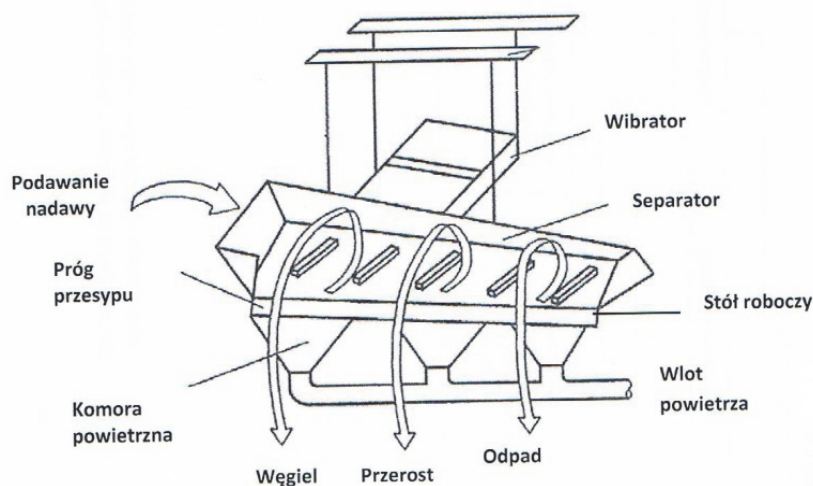
Chińskie stoły koncentracyjne produkowane są w jedenastu modelach różniących się niektórymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi dostosowanymi do potrzeb konkretnych użytkowników. Noszą one skrótową symbolikę FGX i różnią się wydajnością: FGX – 1 (10 Mg/h), FGX – 2 (20 Mg/h), FGX – 3 (30 Mg/h), FGX – 6 (60 Mg/h), FGX – 9 (90 Mg/h), FGX – 12 (120 Mg/h), FGX – 18A (180 Mg/h), FGX – 24 (240 Mg/h), FGX – 24A (240 Mg/h), FGX – 48 (48 Mg/h), FGX – 100 (1000 Mg/h). Modele z literą „A” składają się z dwóch separatorów zabudowanych w jednym urządzeniu. Moduły wzbogacania i odpylania, w zależności od wydajności, posiadają wymiary (odpowiednio podano długość, wysokość i szerokość w metrach): FGX – 1 (5,7 x 3,1 x 6,0), FGX – 6 (11,4 x 10,7 x 9,3), FGX – 24 (23,1 x 14,7 x 9,6), FGX – 48 (25,4 x 20,9 x 11,7). Podano tu najczęściej kupowane modele [2].

Centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania IMBiGS zakupił model FGX – 1, który wykorzystywany jest w celach badawczych. Testowane są możliwości odkamieniania urobku pochodzącego z różnych kopalń węgla kamiennego [2]. Przykładowe uzyskane rezultaty przedstawiono w artykule [20] prezentowanym w niniejszym tomie Rocznika Ochrona Środowiska.

2. Zasada działania powietrznego stołu koncentracyjnego

Rozwarstwienie ziarn urobku węglowego według gęstości poszczególnych składników przeprowadza się w ciągłym wznoszącym się strumieniu powietrza, przepływającym przez otwory w płycie roboczej stołu przy równoczesnym poddawaniu tej płyty wahadłowemu ruchowi

umożliwiającemu przesuwanie się ziarn po jego powierzchni. Pod wpływem wznoszącego się strumienia powietrza następuje rozluźnienie, podniesienie i zawieszenie ziaren nadawy. Tworzy się autogeniczny ośrodek (medium), w którym drobny materiał tworzy z powietrzem zawiesinę (suspensję) „powietrze – ciało stałe” nazywane czasami złożem fluidalnym. W rezultacie powstają warunki do skrępowanego opadania wewnątrz złoża ziaren w zależności od ich wielkości i gęstości. Złoże to, jak już powyżej wspomniano, unosi się i różnicuje w zależności od gęstości materiału. Materiał (ziarna) lżejszy znajduje się na powierzchni złoża zawiesinowego, a frakcje o wyższej gęstości znajdują się w dolnej jego partii. Zasady te były wykorzystywane w starych (z początku XX wieku) rozwiązaniach ówczesnych stołów powietrznych [5,6]. Stoły nowej konstrukcji różnią się od starych typów innymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi a zwłaszcza sposobem ulistwienia płyty roboczej. Te różnice powodują, że złoże wprawiane jest w ruch spiralny umożliwiający przesypywanie się ziarn do kolejnych odbiorników, a także wymuszają ruch ziarn pomiędzy poszczególnymi listwami. Pokazano to na rysunku 1. Przedstawiona powyżej zasada działania powietrznego stołu koncentracyjnego jest bardzo uproszczonym opisem rozdziału ziaren urobku na poszczególne produkty różniące się gęstością (frakcje: kamienne, produktu pośredniego i produktu węglowego).



Rys. 1. Szkic działania powietrznego stołu koncentracyjnego FGX [10]
Fig. 1. Working outline of air concentration table FGX [10]

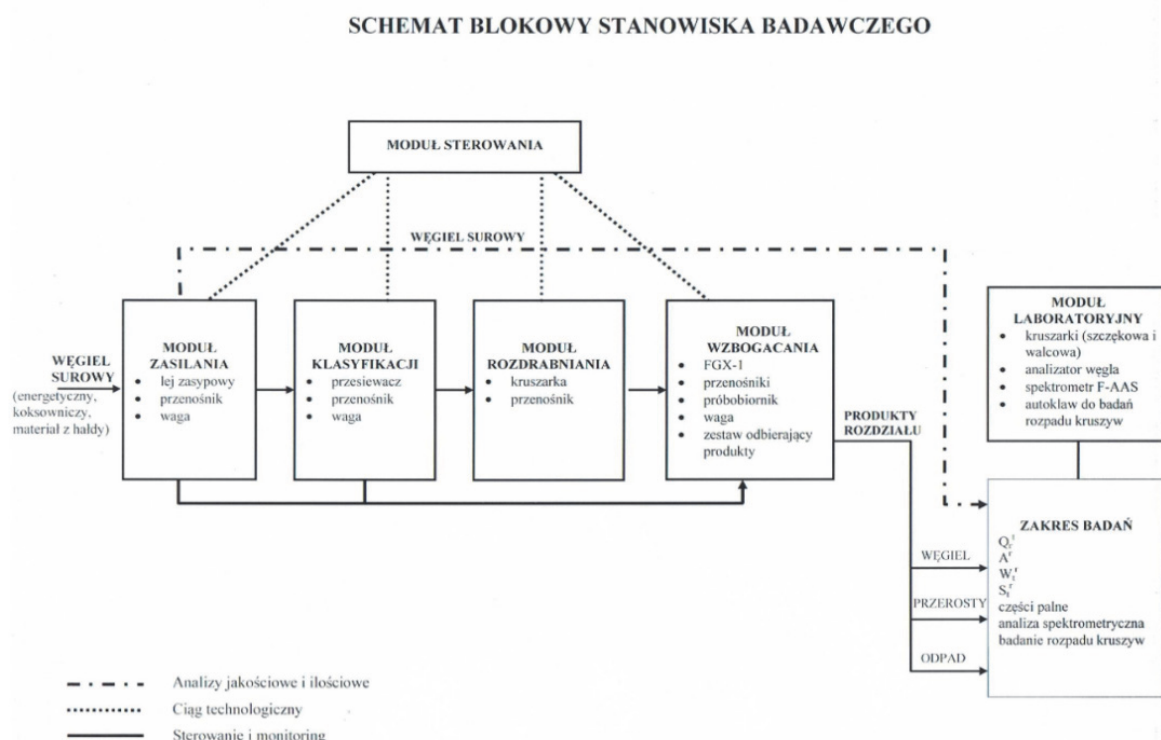
3. Budowa powietrznego stołu koncentracyjnego

Powietrzny stół koncentracyjny jest częścią instalacji pozwalającej na prowadzenie procesów odkamieniania urobku węglowego. Instalacja składa się z modułów: zasilania, wzbogacania, odpylania i sterowania. Może być uzupełniona o moduły klasyfikacji i rozdrabniania i o moduły badań laboratoryjnych.

IMBiGS zakupił w Chinach jedynie moduł wzbogacania i odpylania (stanowią one jedną konstrukcję). Moduł ten został umieszczony w stanowisku badawczym do suchego odkamieniania, które to stanowisko zostało przez IMBiGS wyposażone w dodatkowe moduły [2,3]. Schemat blokowy stanowiska badawczego pokazano na rysunku 2.

Moduł wzbogacania składa się z: perforowanej i ulistwionej płyty roboczej posiadającej kształt trapezowy i zawieszanej na czterech stalowych linach; pod płytą znajdują się komory powietrzne doprowadzające sprężone powietrze pod płytę roboczą i są zasilane przez wentylator odśrodkowy; z wibratorów nadających płycie roboczej ruch posuwisto zwrotny; z mechanizmu regulacji nachylenia poprzecznego i podłużnego płyty roboczej; z podajnika nadawy z kosza zasypowego; ze zbiorników na wydzielane produkty w tym korytka odbioru końcowych frakcji kamiennych.

Stół koncentracyjny jest zadaszony i posiada zabudowany podciśnieniowy odpylacz. Około 75% zapyłonego powietrza przechodzi, za pomocą wentylatora, przez odpylacz cyklonowy i jest powtórnie wykorzystywane w obiegu powietrza (komory powietrzne znajdują się pod płytą roboczą). Pozostała część powietrza jest odpylana przez odpylacz workowy i uchodzi do atmosfery. Sprawność zastosowanego procesu odpylania wg danych producenta wynosi 99,5%. Moduł odpylania ma na celu ochronę środowiska naturalnego przed zapyleniem. Należy tu także zwrócić uwagę, że wydzielony w filtrach workowych pył może być produktem handlowym, np. jako składnik mieszanek węglowo – wodnych, może być dodawany do koncentratu węglowego (posiada, bowiem wysoką wartość opałową i niską zawartość popiołu) lub po zbrykietowaniu może być produktem energetycznym.



Rys. 2. Schemat blokowy stanowiska badawczego do wstępnego suchego odkamieniania węgla kamiennego [2–4]

Fig. 2. Block diagram of the research stand for initial deshaling of dry coal [2–4]

4. Czynniki wpływające na dokładność rozdziału urobku wg gęstości

Wzbogacane powietrze jest najmniej dokładnym procesem separacji ziarn wg gęstości. Wiadomo, że najdokładniej proces rozdziału przebiega w cieczach ciężkich zawiesinowych, a następnie w osadzarkach wodnych. Im gęstszy ośrodek rozdziału tym proces jest dokładniejszy.

Nowoczesne powietrzne stoły koncentracyjne przystosowane są głównie do odkamieniania urobku a proces wydzielania koncentratów węglowych jest procesem drugorzędny. Rozdział ziarn odbywa się wewnątrz frakcji kamiennej (odpadowej), czyli przy gęstości powyżej $2,0 \text{ g/cm}^3$. Przypomnieć można, że wydzielanie produktów węglowych prowadzone jest przy gęstościach $1,4\text{--}1,6 \text{ g/cm}^3$.

Dokładność rozdziału jest stosunkowo niewielka a mierzona wskaźnikiem rozproszenia prawdopodobnego wynosi $E_p > 0,20$. Nie ma

to większego znaczenia przy odkamienianiu urobku gdyż w procesie tym chodzi o możliwie największe (a nie całościowe) wydzielenie frakcji kamiennych. Aby jednak uzyskiwać możliwie korzystne warunki rozdziału należy brać pod uwagę następujące czynniki [6,7]:

- wstępne przygotowanie nadawy – rozdziela się ziarna [5,8] poniżej 75 (50) mm dzieląc je na przykładowe klasy 75–50, 50–25, 25–6, 25–0 mm dobierane w sposób eksperymentalny,
- skład gęstościowy nadawy – odkamieniać powinno się nadawę z małą ilością przerostów, łupków, frakcji pośrednich czyli łatwo wzbogacalną (wówczas można uzyskiwać także handlowy produkt węglowy),
- reguluje się doświadczalnie: ilość podawanego powietrza, wysokość listew i ich usytuowanie na płycie roboczej, kąty nachylenia (podłużnego i poprzecznego) płyty roboczej, liczbę wahnięć płyty roboczej, obciążenie materiałem płyty roboczej.

Wpływ na dokładność rozdziału, wg badań autorów [2], ma także wilgoć całkowita; maksymalne ziarna nadawy; udział klasy ziarnowej poniżej 6 mm; relacja ilości kamienia do ilości węgla. Prace powietrznego stołu koncentracyjnego dostosowuje się do charakterystyki nadawy w sposób eksperymentalny. Dobre uregulowanie może trwać, wg informacji producenta, nawet do dwóch tygodni (producent oferuje kupującym stoły przysyłanie swojego specjalisty). Jeżeli nie zmienia się charakterystyka nadawy nie wprowadza się dodatkowych regulacji parametrów pracy powietrznego stołu koncentracyjnego.

5. Korzyści zastosowania powietrznych stołów koncentracyjnych

Analizując zmieniające się warunki wydobywania węgla należy zwrócić uwagę na następujące fakty:

- wzrasta w urobku ilość zanieczyszczeń spowodowanych zmniejszającą się miąższością pokładów i głębszym zaleganiem pokładów,
- najlepsze jakościowo pokłady zostały w większości przypadków wyeksploatowane i coraz częściej podejmuje się wydobycie węgla z pokładów o gorszych parametrach jakościowych,

- coraz dłuższe są odległości pomiędzy producentami, a użytkownikami węgla, a więc należy zmniejszyć ilość przewożonego balastu w handlowych produktach węgla,
- wymagania, co do ochrony środowiska są coraz ostrzejsze, odkamienianie urobku węglowego zmniejsza emisję polutantów podczas spalania węgla.

Zastosowanie suchej metody odkamieniania z wykorzystaniem powietrznych stołów koncentracyjnych przynosi szereg korzyści. Korzyści te opisywane są w licznych (nie cytowanych w niniejszym artykule) publikacjach jak np. 32 artykuły zamieszczone w monografii *China Coal*, 18 artykułów w czasopiśmie *USA – Coal Preparation* (późniejszy tytuł *International Journal of Coal Preparation and Utilization*), referaty na Międzynarodowych Kongresach Przeróbki Węgla w RPA, Chinach, USA, Turcji [10,14,15,18] a także w kilku krajowych referatach [2] opracowanych przez autorów niniejszej publikacji. Z najważniejszych korzyści należy wymienić:

- usuwanie skały płonnej z pominięciem mokrych procesów wzbogacania umożliwiające wykorzystanie jej jako substytutu kruszyw naturalnych,
- odpylanie urobku (usunięcie klasy ziarnowej poniżej 0,5 mm),
- usuwanie siarki pirytovej,
- zmniejszenie ilości frakcji odpadowych w urobku kierowanym do ewentualnego dalszego wzbogacania mokrymi technologiami,
- możliwość odzysku ziaren węgla z hałd odpadów pogómiczych,
- możliwość eliminacji węzła gospodarki wodno-mułowej,
- możliwość produkcji bardzo czystych (ekologicznych) koncentratów z jednoczesnym wykorzystaniem produktu pośredniego jako paliwa energetycznego,
- możliwość produkcji koncentratów węglowych o parametrach odpowiadających średnim parametrom jakościowym węgla nabywanego przez energetykę zawodową,
- dwukrotnie, a w przypadkach dużych instalacji nawet dziesięciokrotnie, niższe koszty inwestycyjne w porównaniu do kosztów budowy zakładów mokrego wzbogacania,
- czterokrotnie niższe koszty eksploatacyjne (ruchowe) w porównaniu z mokrymi metodami wzbogacania.

3. Podsumowanie

Powietrzne stoły koncentracyjne skonstruowane zostały w celu odkamieniania (deshalingu) urobku węgla kamiennego. Odkamienianie, a więc usuwanie skały płonnej, jest oczywiście metodą wzbogacania. Termin ten precyzuje jednak dokładniej prowadzony proces wzbogacania. Deshaling pozwala, jak pokazały przeprowadzone badania na instalacji przemysłowej, uzyskiwać czyste produkty odpadowe (skałę płonną). W wielu przypadkach umożliwia on również wytworzenie handlowych produktów węglowych lub może być wykorzystywany jako wstępne wzbogacanie (prewashing).

W ostatnich kilkunastu latach uznano, że stoły powietrzne powinny pozwolić na możliwie maksymalne usunięcie skały płonnej z urobku węglowego. Skupiono się na rozwiązaniach pozwalających na wydzielenie czystej skały płonnej (kamienia) „niezanieczyszczonej” ziarnami węglowymi. Jakość koncentratów węglowych była problemem wtórnym.

Z tego rodzaju filozofią wzbogacania (odkamieniania) urobku przemawiały następujące przesłanki:

- usunięcie części skały płonnej, bez straty substancji węglowej, pozwoli na zmniejszenie ilości nadawy do mokrych procesów wzbogacania zwiększając wydajność zakładu przerobczego, obniżając koszty, eliminując część ziaren drobnych z układu gospodarki wodno-mułowej,
- usunięcie części skały płonnej pozwoli na otrzymanie, bez dalszego wzbogacania, węglowego produktu handlowego dla odbiorców, którzy nie wymagają, ze względu na parametry pracy posiadanych kotłów, produktu węglowego o wysokiej czystości,
- wydzielenie kamienia z urobku węglowego metodą suchą znacznie rozszerzy możliwości jego gospodarczego wykorzystania.

Nowoczesne powietrzne stoły koncentracyjne znajdują coraz szersze zastosowanie do odkamieniania urobku węglowego. Według informacji uzyskanych od producenta wyprodukowano już ponad 1800 instalacji typu FGX [17]. Instalacje te pracują lub są testowane w 13 krajach, w tym także w Polsce.

Powietrzne stoły koncentracyjne uzyskały w Chinach certyfikat „National Key Environmental Protection Practical Technology A Class” przyznany w 2010 roku przez China Environmental Protection Industry

Association [17]. Technologia suchego odkamieniania jest więc przyjazna środowisku.

Stany Zjednoczone i Australia zakupiły licencje na budowę powietrznych stołów koncentracyjnych typu FGX. Oznacza to w praktyce, że suche odkamienianie węgla przynosi wymierne efekty ekonomiczne. Poprawia więc konkurencyjność cenową oferowanych na rynkach międzynarodowych węgla kamiennych.

Technologia suchego odkamieniania urobku węglowego ze względu na liczne korzyści technologiczne, ekologiczne i ekonomiczne została nazwana w USA „technologią XXI wieku” [10]. Przeprowadzone przez Centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania Środowiskowego IMBiGS badania nad odkamienianiem niektórych krajowych węgla potwierdziły skuteczność tej metody wzbogacania [2].

Wymienione w niniejszym artykule korzyści ze stosowania powietrznych stołów koncentracyjnych pozwalają sądzić, że technologia ta wkrótce zostanie wdrożona przez sektor wydobywczy i przetwórczy węgla kamiennego w Polsce.

Literatura

1. **Baic I.:** *Analiza parametrów chemicznych, fizycznych i energetycznych depozytów mułków węglowych zinwentaryzowanych na terenie woj. śląskiego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 1525–1548 (2013).
2. **Baic I., Blaschke W., Buchalik G., Góralczyk S., Okarmus P., Sobko W., Szafarczyk J., Ziomber S.:** *Cykl artykułów (przedruki) dotyczących suchego odkamieniania urobku węglowego*. Czasopismo Techniczne KTT, nr 154–161 (2013–2014).
3. **Baic I., Blaschke W., Góralczyk S., Sobko W., Szafarczyk J.:** *Odkamienianie urobku węglowego metodą suchej separacji*. Monografia – Innowacyjne i przyjazne dla środowiska techniki i technologie przeróbki surowców mineralnych – KOMKO.2013, Instytut Techniki Górniczej KOMAG, 99–108 (2013).
4. **Baic I., Blaschke W., Szafarczyk J.:** *The first FGX unit in the Europa N Union*. CPSI, Journal – a Magazine by the Coal Preparation Society of India. VI, nr 16, 5–12 (2014).
5. **Blaschke S.:** *Przeróbka mechaniczna węgla i rud*. Wyd. PZWS Warszawa. 309–316 (1951).
6. **Blaschke W.:** *Wzbogacanie powietrzne*. Poradnik Górnika. Wydawnictwo „Śląsk” Katowice. 5, 556–563 (1976).

7. **Blaschke W.:** *Nowa generacja powietrznych stołów koncentracyjnych.* Zeszyty Naukowe Instytutu GSMiE PAN. 84, 67–74 (2013).
8. **Budryk W.:** *Przeróbka mechaniczna użytecznych ciał kopalnych.* Część ogólna. Wydawnictwo SWP TSA Kraków. 156–161 (1947).
9. **Fraś A., Przysaś R., Hycnar J.J.:** *Ekonomiczne aspekty gospodarki odpadami w zakładach górniczych Południowego Koncernu Węglowego SA.* Materiały XXVII Konferencji Zagadnienia surowców energetycznych i energii w gospodarce krajowej, Zakopane. Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN. 45–59 (2013).
10. **Ghosh T., Honaker R.Q., Patil D., Parekh B.K.:** *Up grading low rank coal using a dry density - based separator technology.* Proceedings of the 17th International Coal Preparation Congress, Istanbul. Ed. Aral Group. Ankara, Turkey. 295–300 (2013).
11. **Hlavata M., Cablik V.:** *Application of Fine Tailings from Coal Preparation in the Ostrava – Karvina District.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 14, 285–298 (2012).
12. **Hycnar J.J., Fraś A., Przysaś R., Foltyn R.:** *Stan i perspektywy podwyższenia jakości mulów węglowych dla energetyki.* XXVII Konferencja Zagadnienia surowców energetycznych i energii w gospodarce krajowej, Zakopane. Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN. 61–74 (2013).
13. *Improving Power Plant Performance Through Dry Gravity Separation of Low Rank Coal.* Materiały firmowe Allmineral LLC.
14. **Li Gongamin:** *Coal compound dry cleaning technique-study and practice.* Proceedings of XV International Coal Preparation Congress. Pekin, Chiny. Ed. China University of Mining and Technology Press. 11, 439–447 (2006).
15. **Orhan E.C., Ergun L., Altipasmak:** *Application of the FGX Separator in the enrichment of Catalozi Coal: A simulation study.* Proceedings of XVI International Coal Preparation Congress. Lexington. USA. Ed. SME, Society for Mining, Metallurgy & Exploration. 562–570 (2010).
16. **Piecuch T.:** *Technika wodno – mulowa, urządzenia i procesy.* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa 2010.
17. *Prospekt firmy Tangshan Shenzou Machinery Co Ltd., Chiny (2012).*
18. **Shen L.:** *The compound dry cleaning machine and its application.* Proceedings of the XIV International Coal Preparation Congress and Exhibition. Johannesburg Sandton, RPA. Ed. The South African Institute of Mining and Metallurgy. 419–423 (2002).
19. **Sobko W., Baic I., Blaschke W.:** *Depozyty mulów węglowych – inwentaryzacja i identyfikacja ilościowa.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection) 13, 1405–1417 (2011).

20. **Baic I, Blaschke W., Sobko W.:** *Badania nad odkamienianiem energetycznego węgla kamiennego na powietrznych stołach koncentracyjnych*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 17, (2015).

A New Method for Removing Organic Contaminants of Gangue from the Coal Output

Abstract

In recent years the philosophy of energy coal output enrichment has changed. It was noted that due to the already owned coal combustion installations the very clean coal concentrates are not being searched on the market. The studies have shown that even partial removal of gangue particles from the raw coal allows to obtain commercial products corresponding to the parameters of the warranty boilers in power plants, coal handling plants and heating plants. The separation of stone particles from the coal particles is called the deshaling process

The existing methods for enrichment of the raw coal is carried out by using wet methods. The enrichment involves using heavy media, jig and flotation. The wet methods make the tiniest grain of excavated material to go to the node of the water - mud processing plant. Their management is expensive and sometimes very difficult technically.

The wet methods of enrichment may be, in many cases replaced by the dry methods. In such case occurs the enrichment on air concentration tables with new construction. These tables have already been widely used in many countries. This is a Chinese design commonly tested – there are more than 1800 such installations already working.

This paper describes the working principle of the air concentration table, its construction, factors influencing the process of separation of stone from coal. It also presents the benefits of technological, economic and environmental implementation of the dry separation method.

Słowa kluczowe:

odkamienianie urobku węglowego, sucha metoda wzbogacania, powietrzne stoły koncentracyjne

Keywords:

deshaling, dry coal separation, concentrating tables



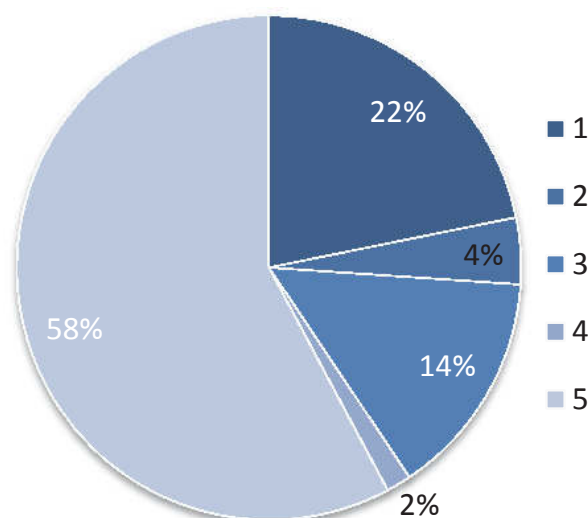
Produkt spalania komunalnych osadów ściekowych jako grunt antropogeniczny

Katarzyna Zabielska-Adamska
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

„Krajowy plan gospodarki odpadami 2014” uchwalony przez Radę Ministrów w dniu 24 grudnia 2010 roku [26] zakłada, jako jeden z podstawowych celów w gospodarce komunalnymi osadami ściekowymi, zwiększenie ilości osadów przekształcanych metodami termicznymi. Realizacja celu wymaga wzrostu masy osadów przekształcanych termicznie w cementowniach, kotłach energetycznych oraz spalarniach komunalnych osadów ściekowych.

W Polsce spalanie osadów ściekowych wciąż budzi wiele kontrowersji [28] z powodu emisji tlenków azotu, metali ciężkich i innych szkodliwych substancji, wymuszających kosztowne inwestycje do oczyszczania gazów spalinowych. Na rysunku 1 pokazano procentowe wykorzystanie w Polsce komunalnych osadów ściekowych, wyprodukowanych w roku 2009 w ilości 563 tys. ton, według EUROSTAT [9]. Spalanie osadów ściekowych stanowiło jedynie 2% całkowitej produkcji odpadów. Należy zaznaczyć, że do 30 czerwca 2010 roku istniały w Polsce jedynie trzy spalarnie komunalnych osadów ściekowych [26] o łącznej wydajności 37 300 Mg/rok, podczas gdy już w na początku XXI wieku w krajach europejskich, takich jak: Holandia, Szwajcaria, Austria, Belgia, Wielka Brytania i Niemcy spalanie stanowiło znaczącą część zagospodarowania osadów ściekowych, przekraczając w przypadku Holandii, Szwajcarii i Austrii połowę całkowitej ilości wykorzystywanych osadów [9]. W USA i Japonii spalanie sięgało odpowiednio 25 i 55% całkowitej ilości osadów [29].



Rys. 1. Procentowe wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych w Polsce w 2009 roku [9]: 1 – wykorzystanie rolnicze, 2 – kompostowanie i inne zastosowania, 3 – składowanie, 4 – spalanie, 5 – inne

Fig. 1. Percentage disposal of sewage sludge in Poland in 2009 [9]: 1 – agricultural use, 2 – composting and other applications, 3 – landfill, 4 – incineration, 5 – others

Odpady ze spalania osadów ściekowych, klasyfikowane jako odpady inne niż niebezpieczne [2], nie powinny być wykorzystywane w środowisku bez wcześniejszego przetworzenia. W Polsce i na świecie najczęściej podejmowane są satysfakcjonujące próby wykorzystania odpadów do konstrukcji betonowych jako zamiennika części cementu lub kruszywa [4, 6, 12]. Jako kruszywo mogą być także wykorzystane odpady ze spalania osadów ściekowych modyfikowane za pomocą wityfikacji [31]. W geoinżynierii przeprowadzono badania zastosowania odpadów do stabilizacji słabo nośnego podłoża z gruntów spoistych w stosunku 4:1 z cementem lub wapnem hydratyzowanym [5, 15].

Według Ustawy o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 roku [27] przez przetwarzanie (przekształcanie) rozumie się procesy odzysku lub unieszkodliwiania. Odzysk jest to „proces, którego głównym wynikiem jest to, aby odpady służyły użytecznemu zastosowaniu przez zastąpienie innych materiałów”. Przez unieszkodliwianie odpadów rozumie się „proces niebędący odzyskiem, nawet jeżeli wtórnym skutkiem takiego procesu jest odzysk substancji lub energii”. Należy zatem dążyć do tego, aby termiczne przekształcanie osadów ściekowych nie było jedynie unieszkodliwianiem odpadów, a poprzez wykorzystanie produktu spalania ko-

munalnych osadów ściekowych prowadziło do „użytecznego zastosowania” na przykład w zastosowaniach geoinżynierskich, podobnie jak uboczne produkty spalania węgla czy odpady hutnicze [33, 35].

Celem pracy jest przedstawienie właściwości geotechnicznych przekształconych termicznie w spalarni w Łomży komunalnych osadów ściekowych i wykazanie, że mogą być one rozważane jako substytut gruntów mineralnych. Do określenia właściwości produktu spalania osadów ściekowych przyjęto metodykę badań stosowaną w badaniach gruntów budowlanych, modyfikując ją stosownie do potrzeb badawczych. Program badań obejmuje cechy niezbędne dla określenia przydatności odpadów do robót ziemnych w budownictwie drogowym według PN-S-02205:1998 [23].

2. Spalanie osadów ściekowych w Łomży

Spalarnia komunalnych osadów ściekowych w MPWiK w Łomży, z której pobrano odpady do badań własnych, została uruchomiona w grudniu 2007 roku, jako trzecia polska spalarnia po Dębogórze – 1998 r. i Nowym Targu – 2000 r. (zamknięta w 2009 r.). Wykorzystano tu technologię spalania osadów ściekowych w piecu z mechanicznym rusztem ruchomym. Instalacja spalarni o niewielkiej wydajności 7000 Mg/rok jest w pełni zautomatyzowana i przeznaczona do pracy ciągłej, z odzyskiem ciepła spalania wykorzystywanym do suszenia osadów. W trakcie realizacji inwestycji, w celu zmniejszenia kosztów eksploatacyjnych związanych z oczyszczaniem spalin, podjęto decyzję o współspalaniu osadów z domieszką biomasy w postaci tartacznych trocin drzewnych [25]. Należy tu dodać, że utrzymanie wysokiej temperatury oraz czasu spalania/dopalania jest konieczne, aby spaliny opuszczające piec charakteryzowały się niską zawartością substancji organicznych, zwłaszcza dioksyn i furanów, oraz tlenków azotu. Temperatura procesu zależy bezpośrednio od wartości opałowej osadów ściekowych, która wynosi jedynie 13,57 MJ/kg [7, 16]. Dodatek trocin pozwala na zwiększenie kaloryczności opału.

Instalacja składa się z trzech zasadniczych układów technologicznych [14]:

- niskotemperaturowej instalacji do suszenia osadów,
- instalacji termicznej mineralizacji osadu,
- instalacji oczyszczania gazów wylotowych.

Osady ściekowe po beztlenowej fermentacji, odwodnione na wirówce do wilgotności około 80%, podawane są przy pomocy pompy tłokowej do niskotemperaturowej suszarni taśmowej. Suchy granulat osadowy o wilgotności do 20% kierowany jest do zbiornika buforowego. Następnie uruchamiany jest kocioł wodny z rusztem mechanicznym do termicznej mineralizacji wraz z płynnym włączeniem gazowego kotła rozruchowego. W komorze paleniskowej spalanie ma miejsce w temperaturze wyższej niż 600°C, a dopalanie w części górnej następuje w temperaturze powyżej 850°C. Spaliny kierowane są do odpylania suchego, po czym trafiają do instalacji mokrego odsiarczania wykonanej w oparciu o wodny roztwór węglanu sodu i złoża fluidalne. Susz osadowy wraz z gazem ziemnym stanowią paliwo do produkcji ciepła technologicznego, które w postaci wody o temperaturze 90° przesyłane jest do instalacji suszenia odpadów. W suszarni i piecu następuje około 14-krotne zmniejszenie masy odpadów z osadu ściekowego. Mieszanina żużla i popiołu, odbierana w stanie nawilżonym, jest kierowana na składowisko.

3. Charakterystyka składu mineralnego i chemicznego badanych odpadów

Spalanie osadów ściekowych różni się od spalania klasycznych paliw dużą zawartością wody w spalanych osadach, co wpływa na charakterystykę otrzymywanych produktów spalania. Powęglowe popioły lotne zawierają fazy amorficzne (szkliwa) i krystaliczne (głównie kwarc, mullit, magnetyt i hematyt). W wysokiej temperaturze spalania 1500–1700°C tworzą się wewnątrz puste ziarna kuliste [34]. Osady ściekowe składają się w jednej trzeciej z materii nieorganicznej, która po spalaniu w temperaturze 800–900°C tworzy cząstki popiołu [8]. W odpadach dominują ziarna nieregularne o mocno rozbudowanej powierzchni. Ziarna sferyczne lub prostopadłościennie są niezwykle rzadkie [12]. Fazy krystaliczne tworzą: kwarc, w niektórych przypadkach fosforan wapnia (whitlockite lub hydroksyapatyt), siarczan wapnia, tlenki żelaza i skalenie. Faza amorficzna stanowi od 50 do 74% całości popiołu [6].

Skład chemiczny odpadów ze spalania osadów ściekowych w Łomży podano za Kosior-Kazberuk [12, 13]. W tabeli 1 pokazano podstawowy skład odpadów w porównaniu do popiołu ze spalania osadów w złożu fluidalnym i odpadów energetycznych ze spalania węgla

kamiennego, a w tabeli 2 – zawartość pierwiastków śladowych w odpadach w porównaniu do gleb niezanieczyszczonych.

Podstawowy skład chemiczny odpadów ze spalania osadów ściekowych w piecach rusztowych nie odbiega od wartości średnich dla osadów spalanych w piecach fluidalnych. W porównaniu do odpadów energetycznych z węgla kamiennego skład odpadów odpowiada żużlowi, wyższe są zawartość fosforu i straty prażenia. Odpady o wysokiej zawartości wapnia charakteryzują się właściwościami pucolanowymi wzbudzonymi spoiwami hydraulicznymi [5, 15].

Tabela 1. Zawartość podstawowych związków chemicznych w odpadach, w %
Table 1. The content of basic compounds in wastes, in %

Oznaczenie [%]	Odpady ze spalania osadów ściekowych		Odpady energetyczne z węgla kamiennego [34]	
	Popiół ze spalania w złożu fluidalnym [6]*	Odpady z kotła rusztowego [12, 13]**	Mieszanina popiołowo-żużlowa	Żużel
Si jako SiO ₂	14,4–65,0–(36,1)	34,68	42,0–65,0	20–54,0
Al jako Al ₂ O ₃	4,4–34,2–(14,2)	6,32	15,05–28,0	10–35
Ca jako CaO	1,1–40,1–(14,8)	15,42	3,0–9,0	1–20
Fe jako Fe ₂ O ₃	2,1–30,0–(9,2)	10,32	3,0–15,0	2–35
Mg jako MgO	0,02–23,4–(2,4)	2,65	0,73–8,0	0,3–6,0
S jako SO ₃	0,01–12,4–(2,8)	0,60	0,2–5,0	0,1–12,0
P jako P ₂ O ₅	0,3–26,7–(11,6)	18,17	0,082–1,0	0,1–1,0
Ti jako TiO ₂	0,3–1,9–(1,1)	0,41	0,6–1,9	0,5–1,5
Mn jako MnO	0,03–0,9–(0,3)	–	0,01–0,2	0,04
Na jako Na ₂ O	0,01–6,8–(0,9)	0,70	0,093–8,0	0,35–4,00
K jako K ₂ O	0,1–3,1–(1,3)	1,30	0,078–3,6	1,0–2,6
Straty prażenia	0,2–41,8–(6,1)	8,65	1,0–15,0	0,2

*Objaśnienia: *wartości: minimalna–maksymalna–(średnia); ** wartości wyznaczone dla odpadów z Łomży.*

Wartości średnie zawartości pierwiastków śladowych w popiele z pieców fluidalnych są wyższe od ich udziału w glebach niezanieczyszczonych prawie we wszystkich przypadkach (tab. 1). W niektórych przypadkach są uważane za wysoce toksyczne z powodu zawartości metali ciężkich [10]. Udział badanych pierwiastków śladowych w odpadach ze spalania osadów w piecach rusztowych jest dużo niższy od ich zawartości w popiołach z pieców fluidalnych. Miedź i nikiel przekraczają jednak

zawartości w glebach niezanieczyszczonych, natomiast cynk przekracza ten zakres prawie 10-krotnie. Wyciągi wodne [2] z odpadów ze spalania osadów ściekowych charakteryzują się niską podatnością na wymywanie metali ciężkich, ze względu na wysoki odczyn $\text{pH} = 8,55\text{--}11,29$.

Odpady ze spalania osadów ściekowych, pomimo poddania ich przetwarzaniu termicznemu, które uznawane jest za metodę likwidacji odorów [17], nadal charakteryzują się dość uciążliwym zapachem.

Tabela 2. Udział pierwiastków śladowych w porównaniu do gleb niezanieczyszczonych, w ppm

Table 2. Trace analysis compared to unpolluted soil, in ppm

Pierwiastek [ppm]	Odpady ze spalania osadów ściekowych		Zawartość w glebach niezanieczyszczonych [11]
	Popiół ze spalania w złożu fluidalnym [6]*	Odpady z kotła rusztowego [12]**	
Antymon	35–35–(35)	–	0,05–2
Arsen	0,4–726–(87)	–	0,2–16
Bar	90–14600–(4142)	–	175–520
Chrom	16–2100–(452)	85	7–150
Cyna	183–617–(400)	–	1–2
Cynk	1084–10000–(3512)	1119	30–125
Kadm	4–94–(20)	<0,375	0,2–1,05
Kobalt	19–78–(39)	–	0,1–>100
Mangan	300–9000–(3000)	–	100–1300
Miedź	200–5420–(1962)	357	1–140
Nikiel	79–2000–(671)	65	4–50
Ołów	90–2055–(600)	26	25–40
Stront	539–539–(539)	–	5–1000
Wanad	14–66–(35)	–	15–115

Objaśnienia: *wartości: minimalna–maksymalna–(średnia); ** wartości wyznaczone dla odpadów z Łomży.

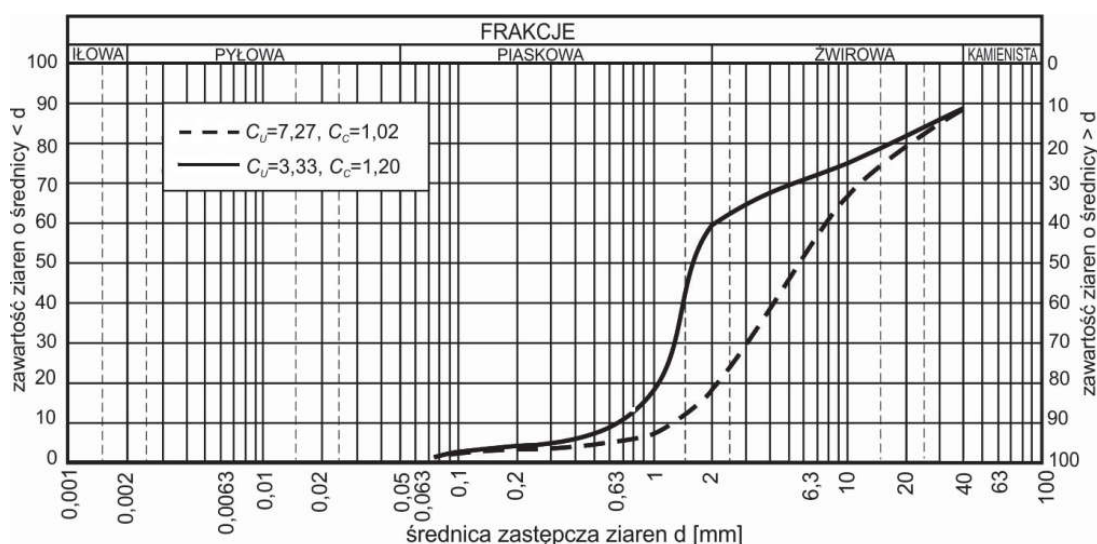
4. Właściwości geotechniczne odpadów – badania własne

4.1. Uziarnienie

Skład granulometryczny oznaczono na podstawie analizy sitowej, służącej do określenia procentowej masy ziaren pozostających na sitach w stosunku do całkowitej masy badanej próbki dla ziaren i cząstek o średnicach $> 0,071$ mm. Badanie uziarnienia wykonano dla odpadów

wysuszonych do stałej masy w temperaturze 105–110°C, na próbkach pobranych metodą ćwiartowania z próby ogólnej. Otrzymany zakres składu granulometrycznego odpadów przedstawiono na rysunku 2.

Produkt spalania osadów ściekowych odpowiada uziarnieniem gruntem gruboziarnistym niespoistym od żwiru (Ż) do pospółki (Po) według PN-86/B-02480 [18], natomiast według klasyfikacji europejskiej PN-EN ISO 14688-2:2006 [22] odpowiada grunтови gruboziarnistemu od piasku przewarstwionego żwirem (grSa) do żwiru (Gr). Na podstawie wskaźnika jednorodności uziarnienia C_U (rys. 2) odpady należy ocenić od równoziarnistych do różnoziarnistych według PN-86/B-02480 [18], a według PN-EN 1997-2:2009 [21] od źle uziarnionych do dobrze uziarnionych. Ze względu na kształt krzywej (C_U , C_C) uziarnienia odpady prawie w całym zakresie można zakwalifikować jako materiał łatwo zagęszczalny, a tym samym przydatny do budowy nasypów.



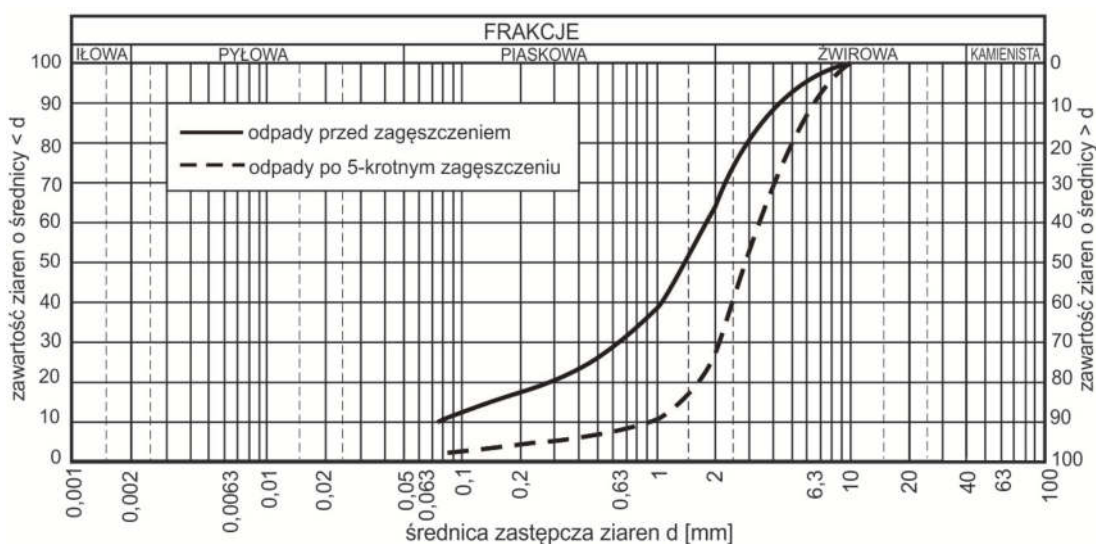
Rys. 2. Zakres uziarnienia badanych odpadów

Fig. 2. Graining range of tested waste

Przez wzgląd na prowadzenie badań na aparaturze do badań geotechnicznych o klasycznych wymiarach produkt spalania osadów ściekowych pobrany do badań zagęszczalności oraz badań parametrów mechanicznych rozkruszono i przesiano przez sito o bokach oczek kwadratowych 10 mm. Ze względu na podatność ziaren na kruszenie sprawdzono także jak zmieni się uziarnienie odpadów o ziarnach < 10 mm po ich 5-krotnym dynamicznym zagęszczaniu metodą standardową Proctora (II

metoda według PN-88/B-04481 [20]). Krzywe uziarnienia odpadów przed i po zagęszczaniu pokazano na rysunku 3.

Do oceny uziarnienia odpadów przewidywanych do wbudowania w nasypy drogowe, wykonano także oznaczenie wskaźnika piaskowego *WP*. Jest on procentowym stosunkiem objętości frakcji odpowiadających frakcjom piasku i częściowo żwiru do objętości całego badanego materiału po nasyceniu go odpowiednim roztworem zgodnie z normą BN-64/8931-01 [3]. Ze względu na gruboziarnistość odpadów badanie wykonano jedynie po 5-krotnym ubiciu tej samej próbki w cylindrze Proctora. Wartość średnia *WP* wynosi 75.



Rys. 3. Uziarnienie przesianych odpadów przed i po 5-krotnym zagęszczaniu
Fig. 3. Graining of sieved waste before and after compaction repeated 5 times

Uziarnienie popiołów uzyskiwanych podczas spalania osadów w piecach fluidalnych różni się znacznie od odpadów z kotłów rusztowych. W przypadku popiołów z pieców fluidalnych średnice ziaren i cząstek zawierają się od 1 nm do około 700 μm , a średnica zastępcza d_{50} , poniżej której znajduje się w odpadach 50% ziaren i cząstek zawiera się od 8 do 263 μm [6, 8]. Badane odpady ze spalania w kotle z rusztem mechanicznym charakteryzują się dużo grubszym uziarnieniem, o najgrubszych ziarnach przekraczających 40 mm i d_{50} od 1,6 do 6 mm. Są zatem korzystniejszym materiałem z punktu widzenia zastosowań geotechnicznych.

Uziarnienie odpadów w stanie naturalnym oraz wartość wskaźników piaskowych po 5-krotnym zagęszczeniu kwalifikują badane odpady jako bardzo dobre podłoże nawierzchni drogowych według Wiłuna [30].

4.2. Gęstość właściwa szkieletu

Oznaczenie gęstości właściwej szkieletu odpadów ρ_s wykonano zgodnie z PN-88/B-04481 [20] metodą piknometru (kolby) z użyciem wody i odpowietrzeniem za pomocą gotowania. Otrzymany zakres gęstości wyniósł 2,55–2,57 Mg/m³, a wartość średnia 2,56±0,02 Mg/m³.

Określone średnie gęstości właściwe szkieletu należy interpretować jako pozorną gęstość właściwą szkieletu – wraz z zamkniętymi porami. Gęstość właściwa szkieletu odpadów jest mniejsza niż gruntów mineralnych o zbliżonym uziarnieniu, która wynosi 2,65 Mg/m³, zatem badany odpad jest materiałem lekkim.

4.2. Kapilarność bierna

Kapilarność bierną H_{kb} oznaczono według normy PN-60/B-04493 [19] jako wartość podciśnienia mierzonego w centymetrach słupa wody, przy którym powietrze przebija się przez próbkę gruntu. Wysokość podciśnienia jest uważana za istotny czynnik opisujący wrażliwość gruntów na działanie mrozu. Uzyskana wartość kapilarności biernej rozdrobnionych odpadów jest mniejsza niż 100 cm.

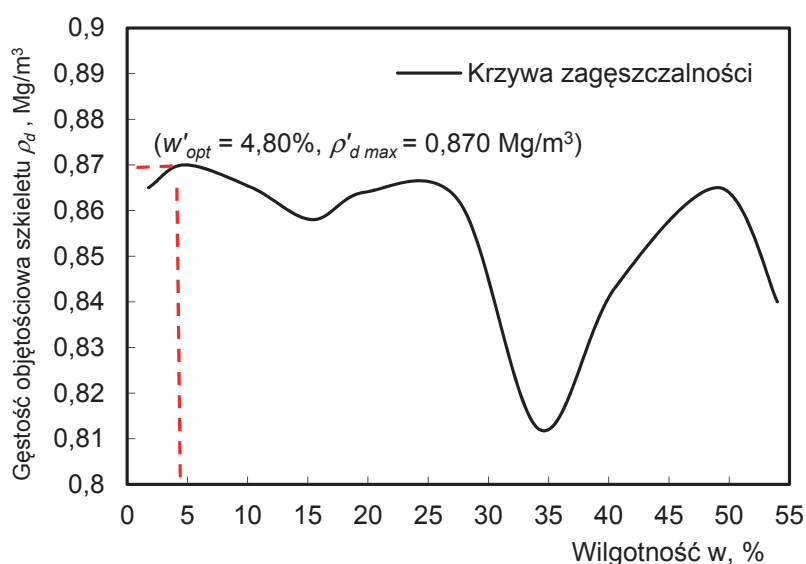
Badane odpady oceniane na podstawie kryterium wysadzinowości Wiłuna [30] zostały zakwalifikowane jako grunt niewysadzinowy. Odpady zagęszczane przy wilgotności zbliżonej do optymalnej, na podstawie wskaźnika nośności *CBR* oznaczonego po 4-dobowym nasączeniu próbek (pkt 4.4.2), również są oceniane jako grunt niewysadzinowy.

4.3. Zagęszczalność badana metodą standardową Proctora

Laboratoryjne badanie zagęszczalności polega na zagęszczaniu w znormalizowany sposób gruntu przy różnych wilgotnościach w i naniesieniu otrzymanych wartości gęstości objętościowych szkieletu ρ_d na wykres obrazujący zależność $\rho_d(w)$. Wilgotność, przy której zagęszczany grunt uzyskuje maksymalną gęstość objętościową szkieletu $\rho_{d\ max}$, nazywa się wilgotnością optymalną w_{opt} . Badanie wykonano zgodnie z normą PN-88/B-04481 [20] wykorzystując ze względu na wielkość ziaren cylinder o pojemności 2,2 dm³. Odpady przesiano przed zagęszczaniem

przez sito o oczkach kwadratowych 10 mm. Ponieważ stwierdzono, że próbki odpadów zagęszczane wielokrotnie nie mogą być uważane za reprezentatywne, a laboratoryjne ustalanie parametrów zagęszczenia odpadów według PN-88/B-04481 [20], dopuszczającej nawet 5-krotne ubijanie tej samej próbki, prowadzi do błędnej oceny efektów zagęszczenia, metodę normową zmodyfikowano, dopuszczając tylko jednokrotne ubicie tej samej próbki odpadów w cylindrze Proctora. Każdy punkt krzywej zagęszczalności był określany dla oddzielnie przygotowanej próbki. Zawilgocone próbki przechowywano przez 24 godziny w zamkniętych pojemnikach.

Krzywą zagęszczalności przy jednokrotnym ubijaniu tej samej próbki odpadów przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Krzywa zagęszczalności przy jednokrotnym ubijaniu tej samej próbki
Fig. 4. Compaction curve when the same sample was compacted once

Odczytane z wykresu krzywej zagęszczalności (rys. 4) wartości parametrów zagęszczalności wynoszą: $w'_{opt} = 4,80\%$, $\rho'_{d max} = 0,870 \text{ Mg/m}^3$. Po uwzględnieniu masy ziaren odsianych przez sito ($> 5\%$) odczytane wartości parametrów przelicza się według wzorów normowych [20]:

$$w_{opt} = (1 - x)w'_{opt} \quad (1)$$

$$\rho_{d max} = \frac{\rho_s \cdot \rho'_{d max}}{\rho_s - x(\rho_s - \rho'_{d max})} \quad (2)$$

gdzie:

x – stosunek masy ziaren na sicie 10 mm do masy całej próbki.

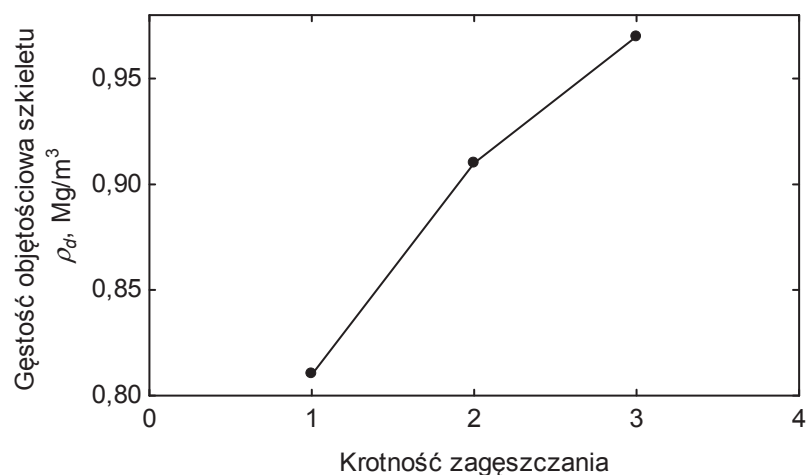
Wartości parametrów zagęszczalności rzeczywistych odpadów w_{opt} i $\rho_{d max}$ wynoszą zatem: $w_{opt} = 3,60\%$, $\rho_{d max} = 1,046 \text{ Mg/m}^3$.

Laboratoryjna zagęszczalność odpadów metodą Proctora nie jest zbyt efektywna, nawet biorąc pod uwagę niższą wartość ρ_s odpadów niż w przypadku gruntów mineralnych. Odpady osiągają najwyższą wartość maksymalnej gęstości objętościowej równą $1,046 \text{ Mg/m}^3$ przy wilgotności równej $3,60\%$. Wskaźnik porowatości e zagęszczonych przy wilgotności optymalnej odpadów wynosi $1,447$. Dla odpadów o ziarnach $< 10 \text{ mm}$ wartości te wynoszą: $\rho_{d max} = 0,870 \text{ Mg/m}^3$, $w_{opt} = 4,80\%$, $e = 1,942$.

W badaniach gruntów mineralnych i antropogenicznych o ziarnach podatnych na rozkruszenie, próbki wielokrotnie zagęszczane nie mogą być uważane za reprezentatywne. Wartości maksymalnej gęstości szkieletu gruntowego wzrastają bowiem wraz z liczbą uciętą tej samej próbki gruntu, podczas gdy ich wilgotność optymalna maleje [32]. Wpływ dynamicznego zagęszczania i rozkruszenia ziaren przedstawiono na przykładzie wartości ρ_d odpadów uzyskiwanych w kolejnych zagęszczeniach tej samej próbki (rys. 5). Wyniki badań uzasadniają założenie przy zagęszczaniu, że laboratoryjna metoda zagęszczenia powinna być zmodyfikowana, tak aby kolejny punkt krzywej zagęszczalności można było określać zawsze na próbce wcześniej niezagęszczanej.

Porównawczo przeprowadzono badania $\rho_{d max}$ odpadów wysuszonych do stałej masy, zagęszczając odpady przez wibrowanie. Ze względu na wielkość ziaren odpadów metodę normową zmodyfikowano – badanie przeprowadzono w cylindrach o pojemności $2,2 \text{ dm}^3$, zagęszczając odpady na stoliku Ve-Be przez 1 min i sprawdzając zagęszczenie po kolejnych 0,5 min. Gęstość objętościowa przy najgęściejszym ułożeniu ziaren $\rho_{d max}$ wyniosła $0,940 \text{ Mg/m}^3$ (przy porowatości $1,723$).

Płaski wykres krzywej zagęszczalności oraz wysokie wartości gęstości objętościowej szkieletu odpadów zagęszczanych w stanie powietrzno-suchym ułatwiają wbudowywanie odpadów w budowlę ziemne. Ze względu na wysokie wartości $\rho_{d max}$ odpadów otrzymane podczas zagęszczania wibracyjnego, podczas wbudowywania odpadów w budowlę ziemne należy wziąć pod uwagę zagęszczanie wibracyjne odpadów.



Rys. 5. Wpływ kolejnych ubić na gęstość objętościową szkieletu odpadów
Fig. 5. The impact of repeatedly compaction on waste dry density

4.4. Właściwości mechaniczne

4.4.1. Wytrzymałość na ścinanie zagęszczonych odpadów

Wytrzymałością gruntu na ścinanie nazywa się opór, jaki stawia grunt naprężeniom stycznym w rozpatrywanym punkcie ośrodka. Wartość oporu gruntu τ_f określona jest uogólnionym wzorem Coulomba:

$$\tau_f = \sigma \cdot \operatorname{tg} \varphi + c \quad (3)$$

gdzie:

τ_f – składowa styczna wektora naprężenia w chwili ścięcia,

σ – składowa normalna wektora naprężenia do płaszczyzny zniszczenia,

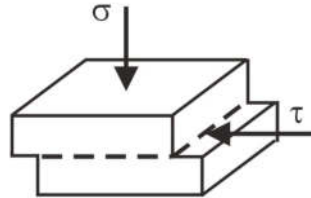
φ – kąt tarcia wewnętrznego,

c – opór spójności gruntu.

Wartości wytrzymałości na ścinanie dla celów inżynierskich wyznacza się najczęściej jako wartości maksymalne, nie dopuszczając do dużych odkształceń gruntu. Badania wytrzymałości odpadów przeprowadzono w aparacie bezpośredniego ścinania (rys. 6), z wymuszoną płaszczyzną ścięcia.

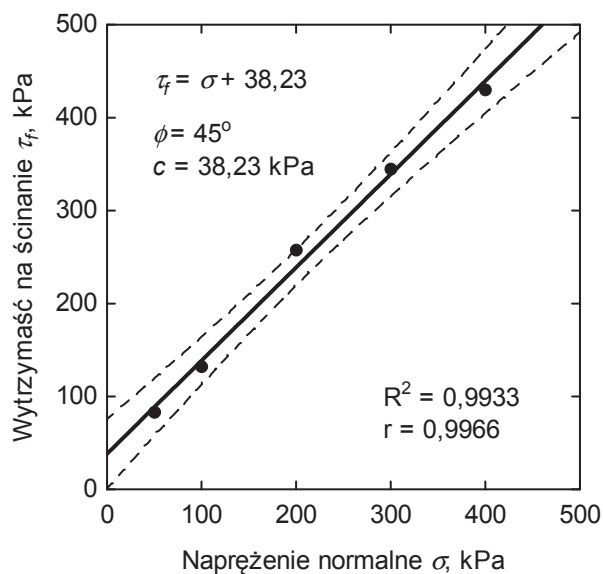
Próbki o wilgotnościach zbliżonych do w_{opt} zagęszczano poprzez wibrowanie bezpośrednio w skrzynce aparatu bezpośredniego ścinania (12 x 12 cm) do gęstości odpowiadających gęstościom próbek maksymalnie zagęszczonych metodą standardową Proctora. Próbki odpadów ścinano po wstępnej izotropowej konsolidacji i bez odpływu wody

z próbki w czasie ścinania. Każdą próbkę ścinano jednokrotnie z prędkością 1 mm/min.



Rys. 6. Schemat ideowy aparatu bezpośredniego ścinania
Fig. 6. Schematic diagram of direct shear apparatus

Na rysunku 7 pokazano wykres stanu granicznego odpadów ścinanych w aparacie bezpośredniego ścinania. Wartość oporu spójności wynika z przyjęcia liniowej aproksymacji stanu granicznego gruntu i wynosi 38,23 kPa. Wartość kąta tarcia wewnętrznych odpadów wynosi 45°.



Rys. 7. Wytrzymałość na ścinanie odpadów ze spalania osadów ściekowych
Fig. 7. Shear strength of sewage sludge incineration waste

Odpady zagęszczane przy w_{opt} charakteryzują się dużymi wartościami kąta tarcia wewnętrznego i spójności obliczeniowej, którą należy wziąć pod uwagę przy projektowaniu budowli ziemnych. Otrzymane parametry wytrzymałościowe odpadów przewyższają parametry gruntów mineralnych odpowiadających im uziarnieniem [30].

4.4.2. Wskaźnik nośności CBR

Nośność podłoża drogowego, jako zdolność do przenoszenia obciążeń bez wywoływania nadmiernych odkształceń, oznaczana jest za pomocą kalifornijskiego wskaźnika nośności *CBR* określonego wzorem:

$$CBR = \frac{p}{p_s} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie:

p – obciążenie jednostkowe potrzebne do znormalizowanego wciśnięcia tłka w próbkę gruntu,

p_s – obciążenie jednostkowe odpowiadające wciskaniu tłka w próbkę tłucznia standardowo zagęszczonego.

Oznaczenia przeprowadzono dla próbek bez nasączenia oraz próbek nasączanych w wodzie przez 4 doby zgodnie z ASTM D 1883 [1]. Próbki zagęszczano w cylindrach *CBR* metodą standardową Proctora, przy wilgotnościach zbliżonych do w_{opt} . Próbki poddane penetracji obciążone 2,44 kPa. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki badań *CBR* nienasączanych i nasączanych odpadów

Table 3. *CBR* test results for non-saturated and saturated waste

Oznaczenie	Produkt spalania osadów ściekowych	
	bez nasączenia	nasączany
Wartość średnia <i>CBR</i> , w %	16,3	11,0
Otrzymany zakres, w %	13,3–21,9	8,9–13,1
Wartość średnia wilgotności, w %	0,87	44,60

Wartości *CBR* odpadów zagęszczanych metodą standardową Proctora przy wilgotności optymalnej są zbliżone do wartości otrzymywanych dla gruntów mineralnych odpowiadających im uziarnieniem. Wartości *CBR* obniżają się po 4-dobowym nasączeniu próbek wodą w stosunku do badanych bezpośrednio po zagęszczeniu o około 30%.

4.5. Pęcznienie pod wpływem dostępu wody

Wartości wskaźników pęcznienia I_{pc} określono dla odpadów zagęszczonych metodą standardową Proctora w cylindrach *CBR*, przy wilgotnościach w przybliżeniu równych w_{opt} ze wzoru:

$$I_{pc} = \frac{h_p - h_0}{h_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie:

h_p – wysokość próbki po spęcznieniu,

h_0 – wysokość początkowa próbki.

Oznaczenia wykonano po 4-dobowym nasączeniu próbek wodą z obciążeniem konsolidującym równym 2,44 kPa (zalecanym jako obciążenie minimalne w normie ASTM D 1883 [1]). Uzyskana wartość średnia $I_{pc} = 0,20\%$, a rozstęp wyników wynosi 0,17%–0,23%. Wzrost pęcznienia został zaobserwowany jedynie w ciągu pierwszej doby od rozpoczęcia nasączenia. Można stwierdzić, że zagęszczone odpady nie wykazują tendencji do pęcznienia przy obciążeniu minimalnym.

5. Analiza możliwości wykorzystania odpadów na podstawie badań własnych

W 1981 roku Instytut Badawczy Dróg i Mostów wydał wytyczne wbudowywania odpadów energetycznych w nasypy komunikacyjne [24], dopuszczając mieszaniny popiołowo-żużłowe ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego o określonych właściwościach do konstruowania warstw korpusu drogowego. Uwarunkowania te powielono w normie PN-S-02205:1998 [23], jako niezbędne kryteria wykorzystania odpadów. Warunkiem wykorzystania odpadów jest ich wbudowanie w miejsca suche lub odizolowane od wody. Gdy poziom wody gruntowej znajduje się na głębokości mniejszej niż 1,0 m poniżej konstrukcji nasypu należy wykonać dolną warstwę odcinającą o grubości $\geq 0,5$ m. Warstwę odcinającą może zastąpić geomembrana. Górą warstwę nasypu (w strefie przemarzania) należy stabilizować spoiwami lub zastosować geomembranę przykrytą 10 cm warstwą piasku. Skarpy, do czasu wytworzenia się okrywy roślinnej, zaleca się okryć warstwą przeciwerozijną. W przypadku niskiego poziomu wód gruntowych, gdy zwierciadło wody gruntowej znajduje się na głębokości większej od kapilarnego podciągania, mieszaninę popiołowo-żużłową można układać bezpośrednio na podłożu gruntowym. Podczas formowania nasypów najważniejsze jest odpowiednie zagęszczenie odpadów. Reasumując, mieszaniny popiołowo-żużłowe o określonych właściwościach dopuszcza się do wbudowywania we

wszystkie warstwy korpusu drogowego pod warunkiem, że będą zalegały w miejscach odizolowanych od wody gruntowej i opadowej.

W tabeli 4 pokazano wyniki badań produktu spalania komunalnych osadów ściekowych w Łomży w porównaniu do wymagań normowych dla odpadów energetycznych wbudowywanych w nasypy komunikacyjne.

Tabela 4. Właściwości produktu spalania osadów ściekowych w porównaniu do mieszanin popiołowo-żużlowych wbudowywanych w nasypy według [23]

Table 4. Properties of sewage sludge incineration product in comparison to coal fly ash and bottom ash mix to be built-in road embankments according to [23]

Lp.	Wyszczególnienie cech	Wymagania normowe	Produkt spalania osadów ściekowych
Wymagania podstawowe			
1.	Uziarnienie, w %: – zawartość frakcji piaskowo-żwirowej – zawartość ziaren < 0,075mm	≥ 35 ≤ 75	40,46–81,84 1,36–2,0
2.	Wskaźnik piaskowy: – w stanie naturalnym – po 5 zagęszczeniach w aparacie Proctora	≥ 15 ≥ 10	– 75
3.	Zawartość niespalonego węgla, w %	≤ 10	8,65*
4.	Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu, w Mg/m ³	$\geq 1,0$	1,046
5.	Wskaźnik CBR po 4-dobach nasączenia wodą, w %	≥ 10	11,0
6.	Pęcznienie liniowe, w %: – bez obciążenia – z obciążeniem 3 kPa	$\leq 2,0$ $\leq 0,5$	– 0,20
7.	Kąt tarcia wewnętrznego, w °	≥ 20	45,0
Wymagania uzupełniające			
8.	Kapilarność bierna, w m	$\leq 2,0$	< 1,0
9.	Zawartość SO ₃ , w %	< 3,0	0,60*

Objaśnienia: * wartości wyznaczone dla odpadów z Łomży [12, 13].

6. Podsumowanie

Przeprowadzone oznaczenia właściwości fizycznych i mechanicznych oraz skład chemiczny, wskazały na możliwość zastosowania produktu spalania komunalnych osadów ściekowych jako materiału na nasypy liniowe i do makroniwelacji terenu. Badana mieszanina żużla i popiołu spełnia wymagania normowe sformułowane dla ubocznych produktów spalania węgla wbudowywanych w nasypy komunikacyjne.

Ze względu na 30% obniżenie wartości *CBR* po nasączeniu odpadów wodą i stosunkowo niskie wartości wskaźnika nośności *CBR* nasączonych odpadów, odpady ze spalania komunalnych osadów ściekowych powinny być wbudowywane w miejsca odizolowane od wody gruntowej i opadowej. Wskazuje na to również możliwość wymywania pierwiastków ciężkich z masy odpadów, których zawartość w odpadach jest dużo wyższa niż w glebach niezanieczyszczonych.

Do wbudowania odpadów powinno się wykorzystać wytyczne wbudowywania odpadów energetycznych w nasypy komunikacyjne. Dolną warstwę odcinającą przy wysokim poziomie wody gruntowej, a także górną warstwę nasypu w strefie przemarzania można wykonać z odpadów stabilizowanych cementem lub wapnem hydratyzowanym. Odpady, ze względu na dużą zawartość wapnia wykazują właściwości wiążące po wzbudzeniu ich spoiwem hydraulicznym [5, 15].

Badane odpady ze spalania osadów w kotle z rusztem mechanicznym charakteryzują się dużo grubszym uziarnieniem od popiołów uzyskiwanych ze spalania osadów w piecach fluidalnych. Są zatem korzystniejszym materiałem do wbudowywania w budowie ziemne niż odpady uzyskiwane podczas spalania w złożu fluidalnym.

Ze względu na brak w literaturze danych dotyczących właściwości geotechnicznych produktów spalania osadów ściekowych należy przeprowadzić dalsze badania laboratoryjne i polowe stwierdzające przydatność odpadów do budowy ziemnych.

Literatura

1. **ASTM Standards: D 1883** – *Standard test method for CBR (California Bearing Ratio) of laboratory-compacted soils.*
2. **Białowiec A., Janczukowicz W., Krzemieniewski M.:** *Możliwości zagospodarowania popiołów po termicznym unieszkodliwianiu osadów ściekowych w aspekcie regulacji prawnych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 11, 959–971 (2009).
3. **BN-64/8931-01** *Drogi samochodowe. Oznaczanie wskaźnika piaskowego.*
4. **Chen M., Blanc D., Gautier M., Mehu J., Gourdon R.:** *Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction.* Waste Management. 33, 1268–1275 (2013).
5. **Chen L., Lin D.F.:** *Stabilization treatment of soft subgrade soil by sewage sludge ash and cement.* Journal of Hazardous Materials. 162, 321–327 (2009).

6. **Cyr M., Coutand M., Clastres P.:** *Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials.* Cement and Concrete Research. 37, 1278–1289 (2007).
7. **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).
8. **Donatello S., Cheeseman Ch.R.:** *Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review.* Waste Management. 33, 2328–2340 (2013).
9. **Eurostat's database:** *Sewage Sludge Production and Disposal:* <<http://epp.eurostat.ec.europa.eu>> (15.08.2013).
10. **Fytli D., Zabaniotou A.:** *Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews. 12, 116–140 (2008).
11. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 1993.
12. **Kosior-Kazberuk M.:** *Application of SSA as partial replacement of aggregate in concrete.* Polish Journal of Environmental Studies. 20, 365–370 (2011).
13. **Kosior-Kazberuk M.:** *Nowe dodatki mineralne do betonu.* Budownictwo i Inżynieria Środowiska. 2, 47–55 (2011).
14. **Lewańczuk G.:** *Instalacja suszenia i mineralizacji termicznej osadów ściekowych dla oczyszczalni ścieków w Łomży – przebieg procesu inwestycyjnego.* Materiały V Konferencji Naukowo-Technicznej „Termiczna mineralizacja osadu ściekowego”, Warszawa. 9–13 (2008).
15. **Lin D.F., Lin K.L., Hung M.J., Luo H.L.:** *Sludge ash/hydrated lime on the geotechnical properties of soft soil.* Journal of Hazardous Materials. 145, 58–64 (2007).
16. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 2, 11–37 (2000).
17. **Piecuch T., Kowalczyk A., Kupś D., Gomółka D.:** *Sposób likwidacji uciążliwych zapachów powstających w procesie mechanicznego odwadniania komunalnych osadów ściekowych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 747–768 (2011).
18. **PN-86/B-02480** *Grunty budowlane. Określenia, symbole, podział i opis gruntów.*
19. **PN-60/B-04493** *Grunty budowlane. Oznaczania kapilarności biernej.*
20. **PN-88/B-04481** *Grunty budowlane. Badania próbek gruntu.*
21. **PN-EN 1997-2:2009** *Eurokod 7. Projektowanie Geotechniczne. Część: 2 Rozpoznawanie i badanie podłoża gruntowego.*

22. **PN-EN ISO 14688-2:2006** *Badania geotechniczne. Oznaczanie i klasyfikowanie gruntów. Część: 2 Zasady klasyfikowania.*
23. **PN-S-02205:1998** *Drogi samochodowe. Roboty ziemne. Wymagania i badania.*
24. **Słupski W.:** *Technologia wykonywania nasypów komunikacyjnych z odpadów energetycznych (wytyczne).* IBDiM. Warszawa 1981.
25. **Tomkiewicz T.:** *Termiczna mineralizacja osadów ściekowych w aspekcie prawno-ekologicznym (na przykładzie MPWiK Łomża).* Materiały V Konferencji Naukowo-Technicznej „Termiczna mineralizacja osadu ściekowego”, Warszawa. 37–45, (2008).
26. **Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie „Krajowego planu gospodarki odpadami 2014”.** M. P. Nr 101 poz. 1183.
27. **Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r.** Dz. U. 2013 Nr 0 poz. 21.
28. **Werle S., Wilk R.K.:** *A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective.* Renewable Energy. 9(35), 1914–1919 (2010).
29. **Werther J., Ogada T.:** *Sewage sludge combustion.* Progress in Energy and Combustion Science. 1(25), 55–116 (1999).
30. **Wilun Z.:** *Zarys geotechniki.* WKŁ. Warszawa 1987.
31. **Wystalska K., Sobik-Szołtysek J., Bień J.B.:** *Vitrification and devitrification of ash after sewage sludge combustion.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 181–191 (2013).
32. **Zabielska-Adamska K.:** *Laboratory compaction of fly ash and fly ash with cement additions.* Journal of Hazardous Materials. 151, 481–489 (2008).
33. **Zabielska-Adamska K.:** *Wybrane zastosowania materiałów odpadowych w geoinżynierii.* Inżynieria Morska i Geotechnika. 4, 286–293 (2012).
34. **Zabielska-Adamska K.:** *Popiół lotny jako materiał do budowy warstw uszczelniających.* Rozprawy naukowe nr 136, Wyd. Politechniki Białostockiej, Białystok 2006.
35. **Zawisza E.:** *Odpady hutnicze jako antropogeniczne grunty budowlane. Metody badań i właściwości geotechniczne.* Wyd. Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Kraków 2012.

Product of Municipal Sewage Sludge Incineration as an Anthropogenic Soil

Abstract

National Waste Management Plan 2014 for Poland assumes increasing the amount of municipal sewage sludge converted by thermal methods, which requires an increase in the mass of sludge thermally pretreated in cement plants, power boilers and incineration plants of sewage sludge. Before June 2010 only three municipal sewage sludge incinerators were existed in Poland, and sludge incineration accounted for only 2% of the total waste. Incineration plant of municipal sewage sludge in Lomza was launched in December 2007 as the second Polish incinerator. It uses the combustion of sewage sludge in the furnace with mechanical moving grate. A mixture of slag and ash is taken off in a moistened state and led to a landfill. The paper presents the geotechnical properties of the thermally converted municipal sewage sludge in incineration plant in Lomza to show that it can be considered as a substitute for natural soils. The research programme includes properties necessary to determine the suitability of the waste for road embankments according to Polish Standard PN-S-02205:1998. The comparison of the obtained test results and the code requirements designed for coal fly ash and bottom ash mix indicates that the product of sewage sludge combustion meets all code requirements for material suitable for road embankment. Due to the 30% reduction of *CBR* values after waste soaking causing relatively low *CBR* values of soaked waste, the product of sewage sludge incineration should be built into places isolated from ground water and precipitation. That is also indicated by the possibility of leaching of heavy metals from the waste because their content is much higher than in uncontaminated soils. For earthworks should be used guidelines applied for coal fly ash and bottom ash mix embedded in road embankments. Tested product of sewage sludge combustion in the furnace with mechanical grate are much more preferred material for earthworks than fly ash generated during incineration in a fluidised bed due to the particle size. In view of lack of data in the literature concerning the geotechnical properties of the sewage sludge incineration products, further laboratory and field studies should be conducted to confirm the usefulness of waste for earthworks.

Słowa kluczowe:

żużel i popiół ze spalania osadów ściekowych, wykorzystanie odpadów, właściwości geotechniczne odpadów, roboty ziemne

Keywords:

slag and ash from combustion of sewage sludge, waste utilization, waste geotechnical properties, earthworks



Analiza możliwości oczyszczania gazów wylotowych z Hg⁰ i CO₂ na zeolitach syntetycznych otrzymanych z popiołów lotnych

Magdalena Wdowin^{}, Paweł Baran^{**}, Rafał Panek^{***},
Katarzyna Zarębska^{**}, Wojciech Franus^{***}*

^{}Institut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*

*^{**}AGH Akademia Górniczo-Hutnicza*

*^{***}Politechnika Lubelska*

1. Wstęp

Produkcja energii i ciepła w Polsce bazuje głównie na energetyce węglowej (węgiel kamienny, węgiel brunatny), co przekłada się na wysoką emisję CO₂ do atmosfery [27]. Wiąże się również z wytwarzaniem żużli, oraz popiołów lotnych stanowiących zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludności, głównie z powodu wymywania metali ciężkich do gleb oraz uwalniania lekkich frakcji do atmosfery [5, 9, 19].

Jednym z najnowszych rozwiązań wykorzystania popiołu lotnego jest użycie go jako substratu do syntezy zeolitów [7, 10], które z uwagi na swoje właściwości wykorzystywane są w wielu dziedzinach inżynierii i ochrony środowiska, m. in. w: rafinacji ropy [31], usuwaniu ze ścieków jonów amonowych [8, 14] i metali ciężkich [15] lub radionuklidów z wód kopalnianych [4], ale też i w separacji/adsorpcji gazów takich jak CO₂ [25, 26, 27], SO₂ [30] lub gazowych form rtęci [16, 29].

Z kolei problem emisji ditlenku węgla próbuje się rozwiązać poprzez stosowanie technologii CCS (*Carbon Capture and Storage*), polegających na wychwyceniu CO₂ z punktowego źródła emisji, następnie jego transporcie i składowaniu w odpowiednich strukturach geologicznych [2] bądź mineralnej sekwestracji [23]. W rozwiązaniach CCS badania koncentrują się na transporcie, geologicznym składowaniu [22, 28],

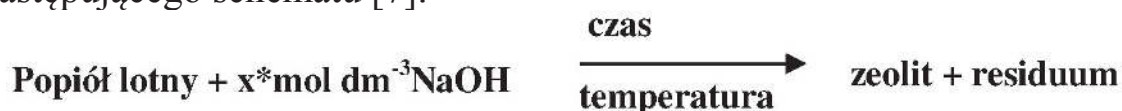
monitoringu CO_2 po i przed procesem składowania [20, 21] ale przede wszystkim na procesach wychwytywania CO_2 . Ponieważ proces wychwytywania stanowi najbardziej kosztowny etap w technologii CCS (84% całkowitych kosztów CCS, gdzie koszty transportu i składowania stanowią po 8%), istnieje potrzeba ciągłych poszukiwań nowych, tańszych metod separacji CO_2 [11]. Dodatkowo ostatnie prace w tym zakresie [12, 17, 24] zwracają uwagę, iż gazowe formy rtęci działają destrukcyjnie na stosowane do separacji ditlenku węgla sorbenty, w związku z czym coraz częściej podkreśla się potrzebę usuwania ich przed procesem wychwycenia CO_2 . Problem stanowi głównie elementarna forma rtęci (w postaci lotnej), która najtrudniej jest adsorbowana przez wszystkie obecnie dostępne na rynku, stosowane w tym celu sorbenty [16].

Celem artykułu jest zbadanie możliwości wykorzystania zeolitów syntetycznych (w tym przypadku zeolitu Na-X oraz jego modyfikacji Ag-X) pod kątem wykorzystania go jako sorbentu Hg^0 lub CO_2 . Dlatego w pracy przeprowadzono testy mające na celu określenie wielkości sorpcji dla obu badanych gazów. Co pozwoliło określić czy badany zeolit lepiej nadaje się do usuwania rtęci czy CO_2 oraz czy przeprowadzona modyfikacja jonami srebra jest skuteczna dla usuwania obu tych gazów.

Prezentowane w pracy badania dotyczą, kilku aspektów ochrony środowiska. Po pierwsze wykorzystania popiołu lotnego do syntezy zeolitów. Po drugie określenia możliwości zastosowania zeolitów produkowanych z materiałów odpadowych jako sorbentów CO_2 lub Hg^0 .

2. Materiał badawczy

Materiał badawczy stanowił zeolit syntetyczny typu Na-X otrzymany w reakcji hydrotermalnej popiołu lotnego klasy F powstałego ze spalania węgla kamiennego z wodnym roztworem wodorotlenku sodu wg następującego schematu [7]:



Warunki syntezy dla analizowanego zeolitu były następujące [7]: 20g popiołu lotnego, $0,5 \text{ dm}^3$ NaOH o stężeniu $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, temperatura prowadzenia reakcji $75 \text{ }^\circ\text{C}$, czas procesu konwersji 24h.

Celem zwiększenia pojemności sorpcyjnej względem Hg^0 , tak otrzymany materiał zeolitowy aktywowano jonami srebra stosując metodę wymiany jonowej. W efekcie otrzymano formę zeolitową typu Ag-X,

która na podstawie badań przeprowadzonych przez wcześniejszych autorów powinna mieć większą pojemność sorpcyjną względem rtęci [1, 3, 29] Oba zeolity (Na-X i Ag-X) poddano testom adsorpcji par rtęci (Hg^0) oraz CO_2 , celem sprawdzenia czy taka aktywacja będzie również korzystna względem CO_2 .

3. Metodyka

Zeolit wyjściowy (Na-X) oraz aktywowany srebrem (Ag-X) poddano charakterystyce mineralogicznej oraz teksturalnej, a następnie przeprowadzono eksperymenty sorpcji CO_2 oraz elementarnej formy rtęci (Hg^0) w temperaturach odpowiednio 25 i 30°C.

Aktywację srebrem zeolitu Na-X przeprowadzono wg zmodyfikowanej metody jaką zaproponował Stein i in. [18], tj. do 100g zeolitu dodano 500 ml 0,5 mol·dm⁻³ roztworu AgNO_3 a następnie wytrząsano przez 24h w temperaturze pokojowej.

3.1. Analiza mineralogiczna

Badania dyfrakcyjne (XRD – *X-ray diffraction*) wykonano metodą proszkową stosując dyfraktometr rentgenowski Panalytical X'pert APD z goniometrem PW 3020 i lampą Cu oraz monochromatorem grafitowym. Analizy wykonano w zakresie kątowym 5–45°theta. Do interpretacji i obróbki danych dyfrakcyjnych użyto oprogramowania Philips X'Pert oraz bazy danych JCPDS - ICDD.

Obserwacje SEM-EDS przeprowadzono na skaningowym mikroskopie elektronowym FEI model QUANTA 250 FEG ze spektrometrem dyspersji energii EDS-EDAX. Obserwacji dokonano na podstawie obrazu uzyskanego z elektronów wtórnie (SE – *second electrons*) rozproszonych.

3.2. Analiza teksturalna

Oznaczenia parametrów teksturalnych przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2020M firmy Micromeritics.

Powierzchnię właściwą, powierzchnię mikroporów, pomiar wielkości i rozkład porów w zależności od promienia, oznaczono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze -194,85°C. Wymienione parametry teksturalne badanych materiałów wyliczone zostały automatycznie po wcześniejszym odgazowaniu próbki w warunkach ściśle kontrolowanej temperatury (250°C przez okres 24 h)

i obniżonego ciśnienia (10^{-3} hPa). Powierzchnię właściwą BET (Braunauer-Emmett-Teller) oznaczono w oparciu o teorię wielowarstwowej adsorpcji, przy p/p_0 pomiędzy 0,06 i 0,3 (gdzie odpowiednio p i p_0 : ciśnienie równowagowe i ciśnienie par nasyconych azotem). Objętość porów V_p wyliczono z objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu $p/p_0 = 0,98$. Średnice porów D_p określono wg wzoru $D_p = 4V_p/S_{BET}$. Rozkład objętości porów R_p wyznaczono z ogólnego równania izotermy opartego na połączeniu zmodyfikowanego równania Kelvina i statystycznej grubości adsorbowanego filmu.

3.3. Badania sorpcji Hg^0 i CO_2

Eksperyment adsorpcji rtęci elementarnej przeprowadzono w specjalnie w tym celu zaprojektowanym urządzeniu. System pomiarowy zbudowany jest z generatora rtęci elementarnej (generowanej w temperaturze około $30^\circ C$, o stałym stężeniu $0,00288$ mg/80ml/min), łaźni wodnej, teflonowego reaktora (o średnicy $0,47$ cm), w którym umieszcza się upakowane złożo sorbentu o przybliżonej masie $0,1$ g, atomowego spektrometru fluorescencyjnego (AFS), detektora rtęci (Millennium Merlin, PSA) oraz systemu przetwarzania danych [29].

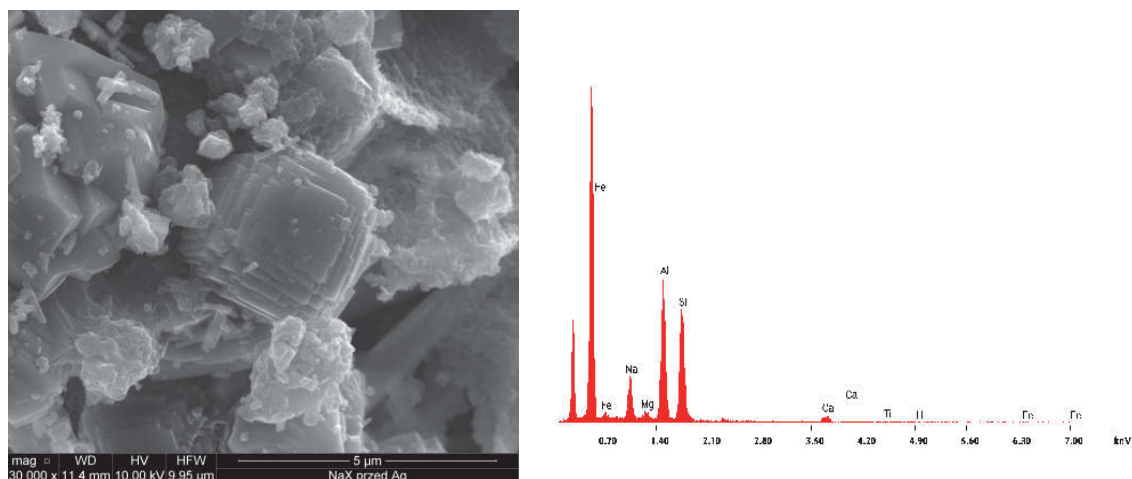
Eksperymenty niskociśnieniowej sorpcji CO_2 przeprowadzono przy użyciu sorptomatu ASAP 2010 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) firmy Micromeritics, gdzie przy oznaczeniach wykorzystano metodę objętościową pomiaru sorpcji. Badania przeprowadzono w temperaturze $25^\circ C$, przy ciśnieniu 1 atm.

4. Dyskusja wyników

4.1. Charakterystyka mineralogiczna

Wyniki badań rentgenowskich wykazały, iż dominującym produktem reakcji konwersji popiołu lotnego jest zeolit typu Na-X (63%). Pozostałe składniki to kwarc, mullit i niewielkie ilości węglanów. Jego obecność oznaczono w oparciu o charakterystyczne odległości międzypłaszczyznowe ($d_{hkl} = 14,47; 3,81; 5,73; 8,85; 4,42; 7,54; 4,81; 3,94$ Å). Aktywacja struktury zeolitu Na-X jonami srebra na dyfraktogramach zaznaczona jest poprzez nieznaczne przesunięcia głównych refleksów fazy podstawowej i zanik refleksów o odległościach $d=8,93$ i $d=5,76$ Å. Proces aktywacji nie wpłynął na intensywność poszczególnych refleksów

pochodzących od zeolitu typu Na-X, co oznacza, że udział procentowy tego minerału nie uległ zmianie.



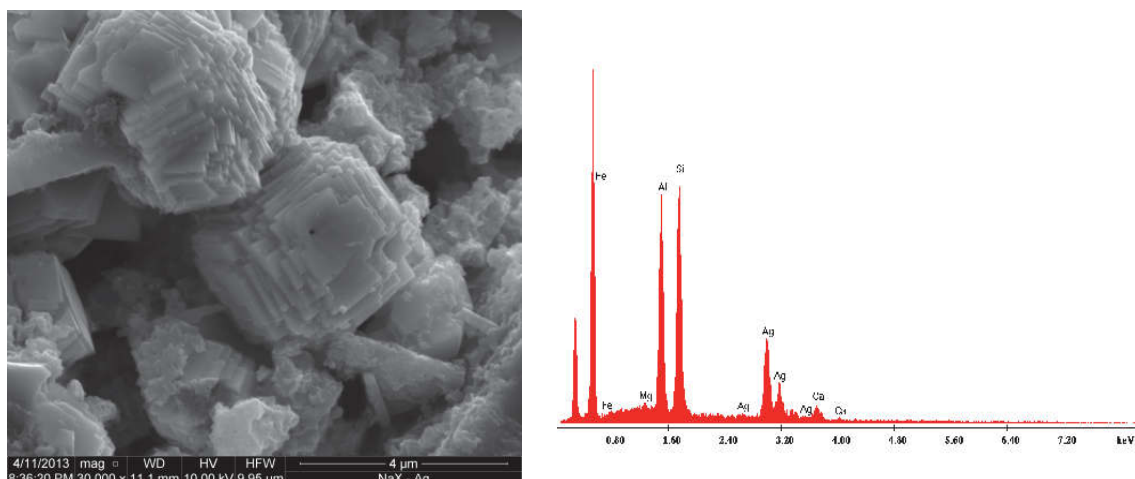
Element	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
Na ₂ O	6.74	8.68	0.0345	0.9618	0.7147	1.0028
MgO	1.11	2.21	0.0053	0.9820	0.7984	1.0057
Al ₂ O ₃	43.55	25.96	0.1466	0.9502	0.8753	1.0047
SiO ₂	40.44	53.75	0.1588	0.9756	0.8609	1.0002
CaO	4.88	6.94	0.0320	0.9333	0.9840	1.0012
TiO ₂	1.66	1.66	0.0083	0.8459	0.9925	1.0007
Fe ₂ O ₃	1.62	0.81	0.0093	0.8241	1.0004	1.0000
Total	100.00	100.00				

Rys. 1. Analiza SEM-EDS zeolitu Na-X

Fig. 1. SEM-EDS analysis of Na-X zeolite

Z przeprowadzonych obserwacji morfologii ziaren zarówno dla zeolitu Na-X (rys. 1) jak i Ag-X (rys. 2) widoczne są izometryczne (kostkowe) i oktaedryczne formy. Wielkości kryształów zeolitu wynosi 2–6 μm . Natomiast z analiz SEM-EDS obliczono uśrednione stosunku sumy poszczególnych kationów, które równoważą ładunek sieci glino-krzemianowej i wynoszą dla zeolitu Na-X: $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,15$; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2 = 0,31$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O} = 0,96$. Dla zeolitu Ag-X obliczono następujące stosunki: $\text{AgO}+\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,55$; $\text{AgO}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2 = 1,61$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O} = 1,08$.

Z analizy chemicznej EDS wynika, że jony Na^+ całkowicie zostały podstawione przez jony Ag^+ , dlatego zeolit ten po aktywacji określono jako Ag-X. Dodatkowo Ag^+ podstawilo część jonów Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} i Ca^{2+} .



Element	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
MgO	0.46	1.07	0.0022	1.0794	0.7281	1.0038
Al ₂ O ₃	26.14	18.53	0.0900	1.0392	0.8185	1.0045
SiO ₂	28.30	44.71	0.1192	1.0627	0.8454	1.0033
Ag ₂ O	43.91	33.66	0.3067	0.7991	1.0036	1.0003
CaO	1.20	2.03	0.0082	1.0238	0.9346	1.0000
Total	100.00	100.00				

Rys. 2. Analiza SEM-EDS zeolitu Ag-X

Fig. 2. SEM-EDS analysis of Ag-X zeolite

4.2. Charakterystyka teksturalna

Parametry teksturalne badanych zeolitów przedstawia tabela 1.

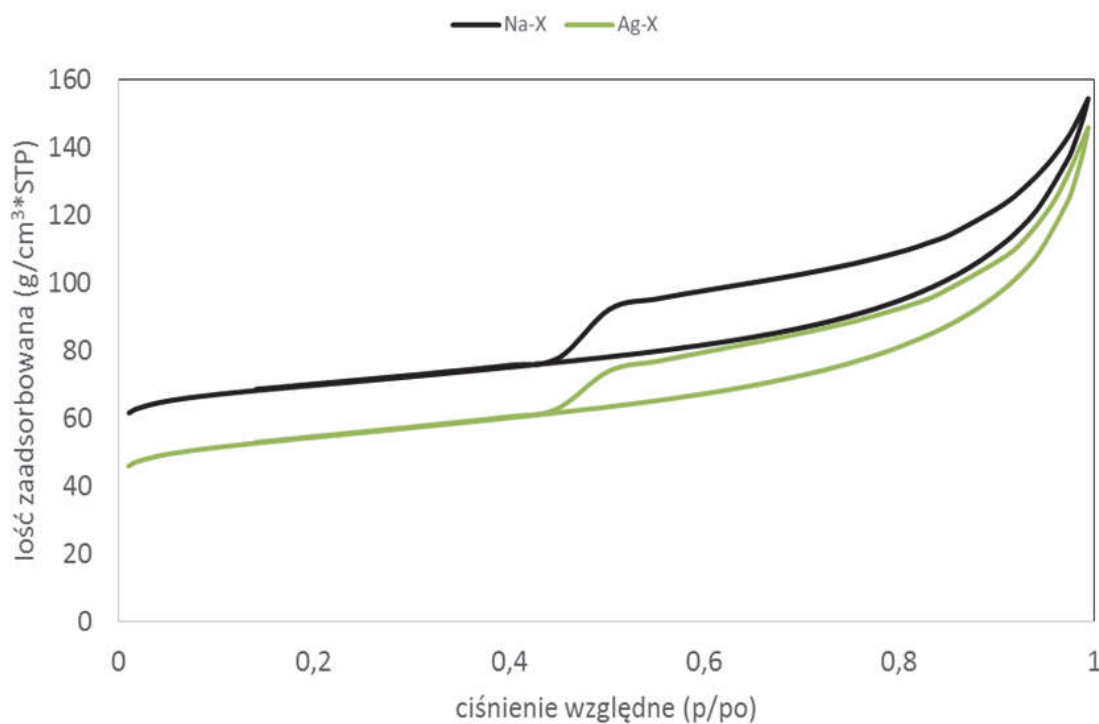
Tabela 1. Parametry teksturalne badanych materiałów zeolitycznych

Table 1. Textural parameters of tested zeolites

Zeolit	Powierzchnia właściwa BET (m ² /g)	D _p (4V/A) (nm)	V _p ³ (cm ³ /g)	R _p mikro-pory [%]	R _p mezo-pory [%]	R _p makro-pory [%]
Na-X	225	10,8	0,17	32,35	54,61	13,04
Ag-X	180	9,5	0,15	33,65	51,04	15,31

W analizowanych materiałach dominują mezopory (50–55%). Znaczący udział mają też mikropory (32–34%). Analiza parametrów teksturalnych wykazała, iż aktywacja srebrem spowodowała zmianę w udziale porów oraz w wartości powierzchni właściwej BET. Obserwuje się spadek objętości porów z 0,15 cm³·g⁻¹ na 0,17 cm³·g⁻¹ (co związane jest z podstawieniem jonów Ag⁺ za Na⁺, których promień jonowy jest

większy, co powoduje zmniejszenie się rozmiaru kanałów w zeolicie) oraz spadek powierzchni właściwej BET z $225 \text{ m}^2/\text{g}$ na $180 \text{ m}^2/\text{g}$.



Rys. 3. Izoterma sorpcji/desorpcji N_2 dla badanych materiałów zeolitowych
Fig. 3. Sorption/desorption isotherm of N_2 for tested zeolites

Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (rys. 3) dla obu materiałów mają bardzo zbliżone do siebie przebiegi pętli histerezy wskazujące na kondensację kapilarną w mezoporach. Kształt izoterm sugeruje występowanie izoterm typ III/IV wg IUPAC, co wskazuje na obecność porów o kształcie „butelkowym” czyli tzw. „kałamarza” oraz sferycznych porów z otwartymi końcami i znacznymi przewężeniami wewnętrznymi [13]. Natomiast kształt histerezy wg klasyfikacji de Boera [6] wskazuje na typ E natomiast wg klasyfikacji IUPAC odpowiada typowi H3.

4.3. Sorpcja par rtęci

Wstępne badania sorpcji rtęci elementarnej przeprowadzono przy przepływie strumienia azotu wynoszącym $80 \text{ ml}/\text{min}$. Zeolit Ag-X wykazał się wysoką zdolnością sorpcji par rtęci i pseudo równowaga nie mogła się ustalić nawet po kilku dniach w podobnych warunkach. Dlatego też dla tej próbki przepływ azotu zwiększono do $160 \text{ ml}/\text{min}$.

Z wyników sorpcji par rtęci przedstawionych w tabeli 2 wynika, że aktywacja zeolitu jonami srebra istotnie poprawia skuteczność wychwytywania tego gazu przez badany materiał. Czas do przebiccia 5% rtęci (stężenie rtęci w gazie mierzone na wyjściu kolumny z badanym sorbentem) dla zeolitu Na-X wyniósł jedynie 2 min natomiast dla zeolitu Ag-X 13017 min. Wynik ten sugeruje, że zarówno mikro- jak i mezopory są istotne dla wychwytywania Hg⁰ a makropory stanowią pory transportowe do dalszej dyfuzji par rtęci. Te znaczne różnice w chłonności sorpcyjnej względem par rtęci można tłumaczyć jako odmienne rodzaje oddziaływań. Wprowadzenie do sieci zeolitu jonów Ag⁺ może powodować znaczny wzrost udziału oddziaływań specyficznych, czyli oddziaływań spowodowanych specjalnym rozłożeniem gęstości elektronów zewnętrznych. Następuje więc silne miejscowe zagęszczenie ujemnych i dodatnich ładunków elektrycznych i w efekcie pojawią się silne centrum adsorpcyjne o elektrostatycznym charakterze oddziaływań wpływających na formowanie się amalgamatów.

Otrzymane wyniki porównano do komercyjnie dostępnego na rynku węgla aktywnego aktywowanego bromem (AC/Br), dla którego przebiccie w tym przypadku dla przepływu gazu 80 ml/min dla 5% Hg wyniosło 2538 min oraz dla 10% Hg 2910 min (o następujących parametrach teksturalnych: powierzchnia właściwa – 1015 m²/g; średnia średnica porów – 2,60 nm; objętość porów – 0,45 cm³/g; udział mikroporów – 70,40%; udział makroporów – 28,9 %; udział mezoporów – 0,6 %) [29]. Czas do przebiccia złoża (5% wt. i 10% wt. Hg⁰) dla Ag-X jest ponad pięciokrotnie dłuższy niż dla komercyjnie dostępnego materiału.

Tabela 2. Wyniki wychwytywania Hg⁰ dla zeolitów Na-X i Ag-X [29]

Table 2. Results of Hg⁰ capture for Na-X and Ag-X zeolites[29]

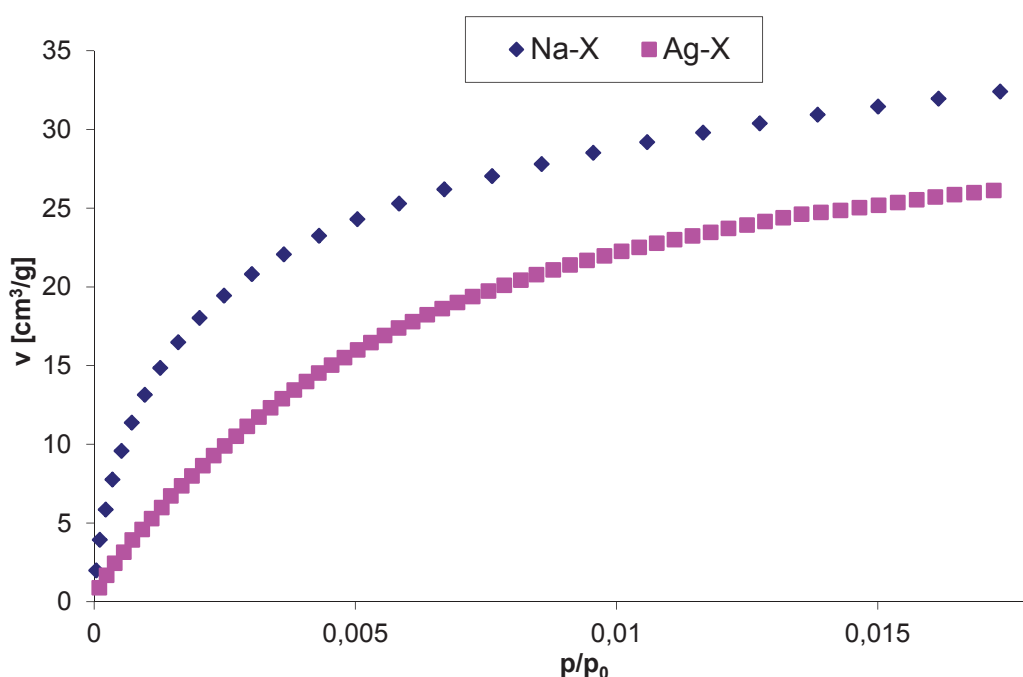
Sorbent	Prędkość przepływu ml/min	Czas do przebiccia (5 %)*, min	Czas do przebiccia (10 %)** min
Na-X	80	2	ND
Ag-X	80	13017	13431
Ag-X	160	5327	5461

* Przebiccie, gdy 5% Hg przeszło przez złożę sorbentu bez wychwycenia

** Przebiccie, gdy 10% Hg przeszło przez złożę sorbentu bez wychwycenia

4.4. Sorpcja CO₂

Wyniki badań sorpcyjnych zostały przedstawione w formie izoterm adsorpcji (rys. 4). Widać, że w badanym zakresie ciśnienia (0–1 bar) próbka wyjściowego zeolitu charakteryzuje się nieco wyższą chłonnością sorpcyjną względem ditlenku węgla w porównaniu do próbki modyfikowanej (28 cm³·g⁻¹ dla Na-X oraz 22 cm³·g⁻¹ dla Ag-X przy ciśnieniu równowagowym $p/p_0 = 0,01$). Na podstawie danych eksperymentalnych dokonano ich formalnego opisu przy użyciu Izoterm Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza [13]. Stałe równań zestawiono w tabeli 3.



Rys. 4. Izotermie sorpcji CO₂ na badanych próbkach zeolitów w temperaturze 25°C

Fig. 4. Sorption isotherms of CO₂ for tested zeolites at 25°C

Tabela 3. Wyliczone stałe izoterm Dubinina-Raduszkiewicza i Langmuira

Table 3. Calculated constants of Dubinin-Raduszkiewicz and Langmuir

Próbka	Stałe izoterm D-R		Stałe izoterm Langmuira	
	S _{DR} [m ² /g]	V _{mik} [cm ³ /g]	v _m [cm ³ /g]	k [mmHg ⁻¹]
Na-X	259,28	0,104	34,14	0,0131
Ag-X	313,28	0,125	35,16	0,0035

Należy wziąć pod uwagę, że równanie DR bazuje na teorii objętościowego zapełniania mikroporów i stosowane jest do sorbentów mikroporowatych. Badane zeolity charakteryzują się dominującym udziałem obszaru mezoporowatego, stąd też wyliczona powierzchnia S_{DR} nie koreluje z maksymalną chłonnością sorpcyjną widoczną na wykresach izoterm. Natomiast wyliczona z równania DR objętość porów V_p potwierdza wyniki niskociśnieniowej sorpcji azotu, gdzie zaobserwowano wzrost udziału mikroporów po wprowadzeniu do struktury jonów srebra.

Obliczona z równania Langmuira pojemność monowarstwy v_m nie różnicuje w znaczący sposób obu badanych próbek. Można więc stwierdzić, że modyfikacja wyjściowego zeolitu jonami srebra nie poprawia zdolności sorpcyjnych względem ditlenku węgla, a w badanym zakresie ciśnienia nawet niewiele ją obniża.

5. Wnioski

Przedstawione w pracy badania wykazały, że aktywacja srebrem metodą wymiany jonowej pozwala na otrzymanie zeolitowej formy typu Ag-X.

Przeprowadzone eksperymenty usuwania elementarnej formy rtęci na zeolitach typu X wykazały znikomą wielkość sorpcji na zeolicie wyjściowym (Na-X). Aktywacja srebrem (Ag-X) pozwoliła uzyskać ponad pięciokrotnie dłuższy czas do przebiccia złoża (5% wt. i 10% wt. Hg⁰) w porównaniu od komercyjnie dostępnego na rynku węgla aktywnego modyfikowanego bromem (AC/Br) [29].

Oznaczenie chłonności sorpcyjnej wskazało, iż aktywacja srebrem zasadniczo nie wpływa na właściwości sorpcyjne zeolitu względem CO₂.

Przedstawione w pracy wyniki sorpcji w warunkach dynamicznych wskazują na możliwość wykorzystania zeolitu Ag-X jako sorbentu gazowych form rtęci. Jednak konieczne jest przeprowadzenie dalszych eksperymentów usuwania par rtęci ale w obecności gazów występujących w spalinach (SO_x, NO_x, CO, CO₂ itp.). Z kolei wstępne testy sorpcji ditlenku węgla w warunkach statycznych na zeolitach Na-X i Ag-X wymagają dalszych badań i modyfikacji celem zwiększenia ich zdolności sorpcyjnej względem CO₂.

Praca została sfinansowana w ramach środków przyznanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu FENCO-NET nr umowy NCBR/FENCO-NET 1/2013

Literatura

1. **Abrams L., Corbin D. R.:** *Probing inter-zeolite space*. Herron N. & Corbin D.R. editors, in: Inclusion chemistry with zeolites; nanoscale materials by design, Kluwer, Dordrecht 1995.
2. **Baran P., Zarębska K., Nodzeński A.:** *Energy Aspects of CO₂ Sorption in the Context of Sequestration in Coal Deposits*. Journal Earth of Sciences. 25(4), 719–726 (2014).
3. **Barrer R.M., Whiteman J.I.:** *Mercury uptake in various cationic forms of several zeolites*. Journal of the Chemical Society (A): Inorganic, Physical, Theoretical. 20, 19–25 (1967).
4. **Chalupnik S., Franus W., Wysocka M., Gzyl G.:** *Application of zeolites for radium removal from mine water*. Environmental Sciences Pollution & Research. 20(11), 7900–7906 (2013).
5. **Chudek M., Hycnar J., Janiczek S., Plewa F.:** *Węgiel brunatny. Utylizacja surowców towarzyszących i odpadów elektrowniowych*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
6. **de Boer J.H.:** *The Structure and Properties of Porous Materials*. eds. D.H. Everett and F.S. Stone, Butterworth, London 1958.
7. **Franus W., Wdowin M., Franus M.:** *Synthesis of zeolites for fly ash development*. Environmental Monitoring and Assessment. 186(9), 5721–5729 (2014).
8. **Franus W., Wdowin M.:** *Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management. 26/4, 133–148 (2010).
9. **Franus W., Wdowin M.:** *Wykorzystanie popiołów lotnych klasy F do produkcji materiału zeolitowego na skalę póltechniczną*. Polityka Energetyczna. 14(2), 79–91 (2011).
10. **Franus W.:** *Characterization of X-type zeolite prepared from coal fly ash*. Polish Journal of Environmental Studies. 21(2), 337–343 (2012).
11. **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz B., Davidson O., de Coninck H. C., Loos M., Meyer L. A. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA 2005.

12. **Jockenhövel T., Schneider R., Sandell M., Schlüter L.:** Optimal Power Plant Integration of Post-Combustion CO_2 Capture. Siemens AG, Energy Sector Germany, POWER-GEN Europe 2009 – Cologne, Germany 2009.
13. **Klinik J.:** *Tekstura porowatych ciał stałych.* AGH – Ośrodek Edukacji Niestacjonarnej, Kraków 2000.
14. **Liu H., Peng S., Shu L., Chen T., Bao T., Frost R.L.:** *Effect of Fe_3O_4 addition on removal of ammonium by zeolite NaA.* Journal of Colloid Interface Science. 390/1, 204–210 (2012).
15. **Merrikhpour H., Jalali M.:** *Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite.* Clean Technologies and Environmental Policy. 15, 303–316 (2013).
16. **Morency J.R., Panagiotou T., Senior C.L.:** *Laboratory Duct Injection of a Zeolite-Based Mercury Sorbent.* Presented at the Annual Meeting of the Air & Waste Management Association, Salt Lake City 2000.
17. **Stanger R., Wall T.:** *Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage.* Progress in Energy Combustion Science. 37, 69–88 (2011).
18. **Stein A., Ozin G.E., Macdonald P.M., Stucky G.D., Jelinek R.:** *Class A Sodalites: Silver, Sodium Halosodalites.* Journal of the American Chemical Society. 114(3), 5171–5186 (1992).
19. **Swanepoel J.C., Strydom C.A.:** *Utilisation of fly ash in a geopolymeric material.* Applied Geochemistry. 17, 1143–1148 (2002).
20. **Tarkowski R., Sroczyński W., Luboń K., Wdowin M.:** *Wstępne wyniki testu aparatury do ciągłego pomiaru stężenia CO_2 w powietrzu glebowym na stanowisku w Szczawnicy.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 14, 930–944 (2012).
21. **Tarkowski R., Uliasz-Misiak B., Wdowin M., Batkiewicz K.:** *Analiza zawartości CO_2 w powietrzu glebowym pod kątem monitoringu składowania dwutlenku węgla.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 12, 847–860 (2010).
22. **Tarkowski R., Wdowin M.:** *Petrophysical and Mineralogical Research on the Influence of CO_2 Injection on Mesozoic Reservoir and Caprocks from the Polish Lowlands.* Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles. 66(1), 137–150 (2011)
23. **Uliasz-Boheńczyk A., Mokrzycki E.:** *Możliwości zastosowania odpadów energetycznych do mineralnej sekwestracji CO_2 .* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 1591–1604 (2011).
24. **Wall T., Stanger R., Liu Y.:** *Gas cleaning challenges for coal-fired oxy-fuel technology with carbon capture and storage.* Fuel. 108, 85–90 (2013).

25. **Walton K.S., Abney M.B., Douglas L.M.:** *CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange.* Microporous and Mesoporous Materials. 91, 78–84 (2006).
26. **Wdowin M., Franus W., Panek R.:** *Preliminary results of usage possibilities of carbonate and zeolitic sorbents in CO₂ capture.* Fresenius Environmental Bulletin. 21(12), 3726–3734 (2012).
27. **Wdowin M., Panek R., Franus W.:** *Badania właściwości zeolitów otrzymanych z popiołów lotnych pod kątem wykorzystania ich jako sorbentów CO₂.* Polityka Energetyczna. 17(3), (2014).
28. **Wdowin M., Tarkowski R., Franus W.:** *Textural and mineralogical changes supplementary studies of reservoir and cap rocks selected as a potential sites suitable for underground CO₂ storage.* The Arabian Journal for Science and Engineering. 39(1), 395–309 (2014)
29. **Wdowin M., Wiatros-Motyka M.M., Panek R., Stevens L.A., Franus W., Snape C.E.:** *Experimental study of mercury removal from exhaust gases.* Fuel. 128, 451–457 (2014).
30. **Yi H., Deng H., Tang X., Yu Q., Zhou X., Liu H.:** *Adsorption equilibrium and kinetics for SO₂, NO, CO₂ on zeolites FAU and LTA.* Journal of Hazardous Materials. 15(203–204), 111–117 (2012).
31. **Zhu J., Meng X., Xiao F.:** *Mesoporous zeolites as efficient catalysts for oil refining and natural gas conversion.* Frontier of Chemical Sciences and Engineering. 7(2), 233–248 (2013).

Possibility of Exhaust Gases Purification from Hg⁰ and CO₂ on Synthetic Zeolites from Fly Ash

Abstract

The paper presents the usage possibility of Na-X zeolite as a sorbent of elemental (Hg⁰) form of mercury or carbon dioxide (CO₂). The research material was zeolite obtained in the hydrothermal reaction of fly ash and an aqueous solution of sodium hydroxide. To improve the adsorption capacity of the zeolite with respect to vapour of mercury (Hg⁰), the zeolite was silver activated by ion exchange method. As a result a form of Ag-X zeolite was obtained. To determine the influence of a modification on sorption capacity of obtained zeolites (Na-X, Ag-X) were subjected to mineralogical and textural characteristics. Then for both zeolites the Hg⁰ and CO₂ sorption studies were performed. Mineralogical analysis of SEM-EDS showed that the sodium ions have been substituted in its entirety with silver ions. After activation of the specific surface area and the share of mesopores have decreased. However, the share of micropores increased which

is associated with substitutions of Na⁺ ions by ions with a larger ionic radius i.e. silver. Mercury vapour sorption experiment showed almost immediate breakthrough across zeolite Na-X at a flow rate of gas stream at 80 ml/min. Activation of silver greatly improved sorption capacity of tested zeolite and breakthrough of 5% wt. Hg⁰ occurred after the time of 13017 min. The time for breakthrough of Hg⁰ for Ag-X is five times longer than for the commercially available activated carbon modified with bromine (AC/Br). Carbon dioxide adsorption studies have shown little effect for sorption capacity for zeolite with silver, where the result for the zeolite Na-X and Ag-X were similar at average level of 25 cm³·g⁻¹ for p/p₀ = 0.01 (lower values for Ag-X). From obtained results the constants of Dubinin-Raduszkiewicz and Langmuir isotherms were calculated. The monolayer capacity calculated from the equation of Langmuir have shown the lack of differentiation for both examined samples, indicating that the modification of the starting zeolite with silver ions did not improve the sorption capacity with respect to carbon dioxide. Besides in the considered pressure range sorption capacity of zeolites terms to carbon dioxide decreased slightly. The results indicate that the silver modification improves the adsorption of mercury vapour, but has no effect on the sorption of carbon dioxide.

Słowa kluczowe:

popiół lotny, zeolit typu Na-X i Ag-X, Hg⁰, CO₂

Keywords:

fly ash, zeolites types Na-X and Ag-X, Hg⁰, CO₂



Wpływ biokondycjonera glebowego Soleflor na żywotność i plonowanie kupkówki pospolitej (*Dactylis glomerata* L.) oraz stan środowiska mikrobiologicznego gleby

*Dorota Swędrzyńska, Waldemar Zielewicz,
Arkadiusz Swędrzyński, Justyna Starzyk,
Agnieszka Wolna-Maruwka
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*

1. Wstęp

Długotrwałe nawożenie nawozami mineralnymi ograniczonymi do NPK wywiera niekorzystny wpływ na środowisko glebowe i jakość, a także ilość uzyskiwanych plonów. Gleba ubożeje pod względem chemicznym i biologicznym. Zmniejsza się zawartość wapnia, magnezu i innych pierwiastków, niewnoszonych w nawozach, obniża się odczyn, ubożeje życie mikrobiologiczne gleby [7]. Nieprawidłowe, zwłaszcza nadmierne ilości pierwiastków wnoszonych w nawozach oraz niewłaściwe proporcje pomiędzy nimi, przyczyniać się mogą do zmian w składzie chemicznym roślin, co przekłada się na gorszą jakość pokarmu czy paszy, a niepobrażone przez rośliny przyczyniają się do eutrofizacji wód [10]. Obraz rolnictwa negatywnie oddziałującego na środowisko przyrodnicze, a zwłaszcza glebowe, dopełnia zmianowanie zawężone tylko do dwóch lub trzech gatunków roślin towarowych takich jak: pszenica, rzepak i kukurydza i brak stosowania międzyplonów [3]. Sytuacji takiej nie dopuszczają zasady rolnictwa zrównoważonego, według których głównym celem nawożenia jest utrzymanie żyzności gleby i optymalne zaspokojenie potrzeb roślin poprzez stosowanie dawek nawozów ustalonych w oparciu o dokładny bilans poszczególnych pierwiastków czy rolnictwa

ekologicznego, opartego o nawozy naturalne. Takie podejście stwarza, między innymi, optymalne warunki dla rozwoju mikroflory glebowej, odpowiedzialnej, między innymi za przetwarzanie materii organicznej w próchnicę konieczną dla prawidłowego kształtowania zasobności i żyzności gleby [1, 2,]. Coraz większe zainteresowanie kierowane jest w stronę preparatów nawozowych wpływających kompleksowo na poprawę właściwości chemicznych gleby (odczyn, dostępność szerokiej gamy pierwiastków) i jej uaktywnienie mikrobiologiczne. Preparatami tymi są tzw. biokondycjonery i ulepszacze glebowe, mające zapewnić polepszenie struktury gleby, szybszą mineralizację przyorywanej materii organicznej oraz lepszą przyswajalność składników mineralnych takich jak fosfor i potas zdeponowanych w trudno dostępnych dla roślin zasobach gleby. Oferowane na rynku zagraniczne polepszacze i nawozy tego typu, produkowane są na bazie wapnia pochodzącego ze złóż morskich we Francji, o dużej aktywności chemicznej. Wapń w tych nawozach odgrywa podwójną rolę – nośnika wyciągu z alg morskich mających na celu aktywizację zubożałej przez monokultury zbożowe flory glebowej oraz mikroelementów uzupełniając ich braki w glebie. Zawarty w nawozie wapń ma zwiększać pH gleby i zmniejszać szkodliwe oddziaływanie glinu [30]. Jednym z takich preparatów jest Soleflor firmy Timac Agro. Celem pracy było określenie wpływu kondycjonera glebowego Soleflor stosowanego w uprawie kulkówki pospolitej na poprawę aktywności mikrobiologicznej gleby oraz na żywotność i plonowanie roślin.

2. Materiał i metody

Doświadczenie polowe prowadzono w latach 2012–2013 na polu Rolniczego Gospodarstwa Doświadczalnego Brody należącego do Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, na glebie utworzonej z piasków gliniastych lekkich (16% udział części spławialnych) o miąższości poziomu próchnicznego wynoszącej ponad 30 cm, odznaczającej się zawartością próchnicy na poziomie 1,24%, odczynem obojętnym oraz wysoką zawartością fosforu (18,2 mg P_2O_5 w 100g s.m. gleby), średnią zawartością potasu (23,4 mg K_2O w 100g s.m. gleby) i niską magnezu (4,65 mg MgO w 100g s.m. gleby).

Doświadczenie założono w układzie bloków losowanych w trzech powtórzeniach. Powierzchnia poletka wynosiła 25 m². Badano wpływ zróżnicowanego stosowania kondycjonera gleby Soleflor w uprawie

kupkówki pospolitej odmiany Lidavia na żywotność (koncentracja chlorofilu) i plonowanie kupkówki pospolitej oraz na aktywność mikrobiologiczną i enzymatyczną gleby. Przedplonem dla kupkówki był jęczmień ozimy. Ze względu na schemat kombinacji doświadczalnych, kupkówkę uprawiano w cyklu dwuletnim, a obserwacje prowadzono w obu latach użytkowania.

Soleflor, zgodnie z informacją producenta, jest biokondycjonerem gleby opartym o węglan wapnia (32% CaO). Zawiera magnez (2% MgO), siarkę (11% SO₃), mikroelementy oraz azot amonowy (4% N). Szczególne właściwości preparatu ma zapewnić kompleks „Pheoflore” będący ekstraktem z alg morskich, bogatym w polipeptydy i węglowodany, które wespół z siarką i azotem oraz dzięki zwiększeniu pH gleby, mają za zadanie stymulowanie aktywności mikrobiologicznej gleby.

W doświadczeniu zastosowano następujące kombinacje doświadczalne wyznaczone poziomami nawożenia biokondycjonerem Soleflor (w nawiasie podano nazwy kombinacji stosowane w dalszej części pracy):

- kombinacja kontrolna – brak nawożenia preparatem Soleflor (Soleflor 0),
- nawożenie Soleflor w ilości 300 kg ha⁻¹, stosowane co roku przed rozpoczęciem wegetacji (Soleflor 300),
- nawożenie Soleflor w ilości 600kg ha⁻¹, stosowane co dwa lata, wiosną przed rozpoczęciem wegetacji (Soleflor 600).

Oprócz użyźniacza w każdej kombinacji doświadczalnej zastosowano nawożenie standardowe w ilości: 50 kg N ha⁻¹ (pod każdy odrost) w postaci saletry amonowej (34% N); 80 P kg ha⁻¹ (jednorazowo wiosną) w postaci superfosfatu potrójnego (46% P₂O₅), oraz 120 kg K ha⁻¹ (jednorazowo wiosną) w postaci soli potasowej (60% K₂O).

Wzrostowi i rozwój kupkówki pospolitej zwłaszcza w pierwszym roku badań, towarzyszyły dość korzystne, warunki pogodowe (tab. 1). Umiarkowanym, temperaturom powietrza w poszczególnych miesiącach, towarzyszyły opady na poziomie kilkudziesięciu milimetrów, a czerwiec i lipiec były miesiącami bardzo wilgotnymi. Mało opadów zanotowano w kwietniu ale brak upałów i pewien zapas wody po zimie, sprawiły, że susza nie była aż tak dotkliwa dla roślin. Najgorsze warunki wilgotnościowe panowały jesienią, na co złożyły się mniejsze niż we wcześniejszych miesiącach opady sierpniowe i bardzo małe opady we wrześniu

i w październiku (w roku 2012 praktycznie ich nie było), co mogło mieć wpływ na rozwój ostatniego odrostu. W drugim roku badań okres wegetacji był suchszy i chłodniejszy, a rozpoczęcie wegetacji było opóźnione.

Tabela 1. Warunki atmosferyczne w okresie wegetacji kępki kopywki pospolitej w RGD Brody w latach 2012 i 2013

Table 1. Weather conditions during the vegetation period of cocksfoot in RGD Brody in the years 2012 and 2013

Miesiąc Month	Średnia temperatura powietrza (°C) Average air temperature (°C)		Suma opadów (mm) Total rainfall (mm)	
	2012	2013	2012	2013
III	5,7	-2,5	20,0	12,0
IV	8,8	8,0	22,9	15,4
V	14,8	14,4	77,2	69,8
VI	16,0	17,3	163,0	125,3
VII	19,2	20,1	197,6	67,3
VIII	18,7	19,1	60,1	51,5
IX	15,0	12,9	0,8	33,7
X	8,8	10,3	0,9	10,9
Średnia temperatura Average temperature	13,4	12,5	-	-
Suma opadów Total rainfall	-	-	542,5	385,9

W obu latach badań zbierano po trzy odrosty runi. W roku 2012 I odrost zbierano 11.07, II – 04.09, a III – 09.10. W roku następnym zbiory odbywały się w dniach: 20.05 (I odrost), 17.07 (II odrost) i 23.09 (III odrost).

Bezpośrednio przed zbiorem poszczególnych odrostów przy użyciu chlorofilomierza (N-tester) określano stopień odżywienia roślin (żywotność) na podstawie pomiarów koncentracji chlorofilu w blaszkach liściowych, wyrażonej wartością SPAD czyli indeksem zieloności liścia [8]. Po zbiorze runi określano plony suchej masy, metodą suszarkowo-wagową w oparciu o ukosy próbne z powierzchni 7,5 m² dla każdego poletka.

Materiałem do analiz mikrobiologicznych i określenia odczynu była gleba pobierana z warstwy 0–20 cm profilu glebowego, bezpośrednio przed zbiorem poszczególnych odrostów runi, wyznaczonego dojrzałością pastwiskową.

Liczebności poszczególnych grup drobnoustrojów określano metodą płytek lanych:

- ogólną ilość bakterii (CFU g⁻¹s.m. gleby) oznaczano po 5 dniach inkubacji w temp 28°C na podłożu Merck – 101621 standard count agar [17],
- grzyby oznaczano na podłożu Martina [15] po 5 dniach inkubacji w temperaturze 24°C,
- promieniowce oznaczano na pożywce wg. Poschona, po 5 dniach inkubacji w temperaturze 25°C [9],
- mikroorganizmy koptroficzne liczone na podłożu BO (bulion odżywczy), po siedmiu dniach inkubacji w temperaturze 28°C [9],
- mikroorganizmy oligotroficzne liczone na podłożu RBO (rozcieńczony bulion odżywczy) po 14 dniach inkubacji w temperaturze 28°C [9].

Aktywność enzymatyczną gleby określano na podstawie oznaczeń aktywności dehydrogenaz (DHA) oraz fosfatazy kwaśnej (PHOS-H) i zasadowej (PHOS-OH). Aktywności dehydrogenaz (DHA) oznaczano metodą kolorymetryczną, stosując jako substrat 1% TTC (2,3,5 – chlorek trifenyloctetrazoliowy), po 24-godzinnej inkubacji w temperaturze 30°C, przy długości fal 485 nm i wyrażano w $\mu\text{mol TPF}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot 24\text{h}^{-1}$ s.m gleby [26]. Aktywności fosfataz (alkalicznej i kwaśnej) oznaczano metodą Tabatabei i Bremnera [25] z zastosowaniem jako substratu PNPP (paranitrofenylofosforanu), po 1-godzinnej inkubacji w temperaturze 37°C, przy długości fali 400 nm i wyrażano w $\mu\text{mol PNP}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ s.m gleby.

Opracowanie statystyczne uzyskanych wyników wykonano przy wykorzystaniu programów Statistica oraz MS Excell. Przeprowadzono analizę wariancji, a zróżnicowanie średnich zweryfikowano za pomocą testu Tuckey'a przy poziomie istotności $p=0,05$.

Ponieważ w większości przypadków wpływ nawożenia na badane parametry zmieniał się w poszczególnych odrostach i latach, analizę statystyczną przeprowadzono osobno dla każdego odrostu.

3. Wyniki badań i dyskusja

Nawożenie preparatem Soleflor miało istotny wpływ na żywotność kupkówki wyrażoną wartością indeksu SPAD w obu latach badań i niemal we wszystkich odrostach (tab. 2 i 3). W pierwszym roku badań koncentracja chlorofilu w blaszkach liściowych kupkówki wzrastała wraz

z coraz wyższymi dawkami Soleflor. Najwyższą żywotnością, tak w poszczególnych odrostach, jak i w odniesieniu do średniej całorocznej, charakteryzowała się kupkówka z kombinacji nawożonej najwyższą dawką kondycjonera Soleflor – 600 kg ha^{-1} . Średnia wartość indeksu SPAD z trzech odrostów tej kombinacji wyniosła 522. Z kolei najniższą wartość (501) indeks SPAD przyjmował u kupkówki rosnącej w kombinacji kontrolnej. Zastosowane nawożenie dawką 300 kg ha^{-1} Soleflor przełożyło się na pośrednią wartość indeksu zieloności liści (średnio 509). Jedynie w II odroście wartość SPAD dla tej kombinacji doświadczalnej była najniższa w porównaniu z pozostałymi kombinacjami. Z kolei w III odroście różnice, choć wyraźne okazały się nieistotne statystycznie.

W drugim roku badań (tab.3), trend z pierwszego roku nie został zachowany. Okazało się, że rośliny z kombinacji Soleflor 300 odznaczały się wyższymi wartościami indeksu SPAD nie tylko w odniesieniu do kombinacji kontrolnej (Soleflor 0) ale także do kombinacji, w której zastosowano najwyższą dawkę biokondycjonera (Soleflor 600). Co więcej, w blaszkach liściowych kupkówki pospolitej pochodzących z kombinacji Soleflor 600, we wszystkich odrostach, stwierdzano najniższe wartości indeksu SPAD – średnio 521, a więc również niższe niż w kontroli – 536.

Należy przypomnieć, że zgodnie z układem doświadczenia, w drugim roku badań kombinacja Soleflor 600 nie była w ogóle nawożona biokondycjonerem. Czyli dawka nawozu w pierwszym roku w tej kombinacji była dwukrotnie wyższa niż w kombinacji Soleflor 300 ale w drugim roku sytuacja była zupełnie inna, bowiem w kombinacji Soleflor 300 ponownie zastosowano nawożenie biokondycjonerem, a w Soleflor 600 nie. Zatem mimo, że łącznie, na przestrzeni dwóch lat, nawożenie było takie samo w tych kombinacjach ($600 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) to okazuje się, że Soleflor słabo działa „na zapas”, a wręcz w drugim roku po obfitej dawce tego preparatu koncentracja chlorofilu w blaszkach liściowych kupkówki była w każdym odroście istotnie niższa niż w kombinacji kontrolnej czyli nienawożonej preparatem w ogóle.

Podobny efekt nawożenia preparatem Soleflor zaobserwowano w odniesieniu do plonowania kupkówki. W tabeli 4 przedstawiono łączne plony z trzech odrostów runi w poszczególnych kombinacjach ale taki sam rozkład miał miejsce w poszczególnych odrostach. W pierwszym roku badań obie kombinacje z Soleflor dawały wyższe plony kupkówki niż kontrola, przy czym im dawka nawozu wyższa tym wyższy był plon

runi: Soleflor 300 – wzrost plonowania o 6%, Soleflor 600 – wzrost plonowania o 12% w odniesieniu do kontroli.

Tabela 2. Zmiany indeksu SPAD w blaszkach liściowych kupkówki pospolitej pod wpływem zróżnicowanych dawek biokondycjonera gleby Soleflor w pierwszym roku badań (2012r.)

Table 2. Changes of the SPAD index in cocksfoot leaves under the influence of different doses of Soleflor in the first year of research (2012)

Kombinacja doświadczalna Experimental combination	I odrost 1 st re-growth	II odrost 2 nd re-growth	III odrost 3 rd re-growth	Średnia Mean
Soleflor 0	459	542	514	501
Soleflor 300	469	537	521	509
Soleflor 600	478	561	528	522
NIR-LSD _{0,05}	3,63	3,53	7,38	-

Tabela 3. Zmiany indeksu SPAD w blaszkach liściowych kupkówki pospolitej pod wpływem zróżnicowanych dawek biokondycjonera gleby Soleflor w drugim roku badań (2013r.)

Table 3. Changes of the SPAD index in cocksfoot leaves under the influence of different doses of Soleflor in the second year of research (2013)

Kombinacja doświadczalna Experimental combination	I odrost 1 st re-growth	II odrost 2 nd re-growth	III odrost 3 rd re-growth	Średnia Mean
Soleflor 0	519	567	524	536
Soleflor 300	541	572	546	553
Soleflor 600	492	551	521	521
NIR-LSD _{0,05}	4,40	3,93	2,80	x

W drugim roku uzyskane plony runi były znacznie wyższe, niż w pierwszym, przekraczając we wszystkich kombinacjach poziom 500 dt zielonej masy z hektara. Najwyższy plon z trzech odrostów (58,02 t z.m.) zebrano z kombinacji Soleflor 300. Na drugim miejscu, pod względem plonowania, znalazła się kombinacja kontrolna, gdzie aplikowano wyłącznie nawożenie standardowe NPK bez Soleflor, a dopiero na trzecim kombinacja Soleflor 600. A więc najwyższa dawka Soleflor stosowana raz na dwa lata, w drugim roku po nawożeniu dawała wyraźnie gorszy

efekt od corocznego nawożenia połową tej dawki i nieco gorszy nawet niż zupełny brak nawożenia tym preparatem.

Tabela 4. Wpływ stosowania zróżnicowanych dawek Soleflor na plonowanie kupkówki pospolitej ($t \cdot ha^{-1}$ z.m.)

Table 4. The effect of different doses of Soleflor on the yield of cocksfoot ($t \cdot ha^{-1}$ GM)

Kombinacja doświadczalna Experimental combination	Rok Year 2012	Rok Year 2013
Soleflor 0	24,71	54,45
Soleflor 300	26,21	58,02
Soleflor 600	27,68	52,50
NIR-LSD _{0,05}	0,057	0,038

Wyniki przedstawione w tabeli 5 pokazują, że zastosowanie biokondycjonera Soleflor w uprawie kupkówki w niewielkim stopniu modyfikuje pH gleby. Odczyny wszystkich analizowanych prób glebowych były zbliżone, a różnice statystycznie nieistotne. Warto jednak zauważyć wyraźną tendencję, polegającą na tym że w obu latach badań i w każdym odroście pH gleby w kombinacji Soleflor 600/0 było najwyższe. Według Myśkowa [18] nawet nieduże zmiany odczynu gleby, od 0,2 do 0,6 jednostki mogą wpływać tak na ilość drobnoustrojów glebowych jak i aktywność enzymatyczną gleby. Na podstawie dwuletnich wyników badań nie można jednoznacznie stwierdzić deklarowanego przez producenta istotnego wpływu preparatu na podniesienie odczynu gleby, zwłaszcza, że gleba na której założono doświadczenie już wcześniej wyróżniała się wysokim pH – powyżej 6,0. Należy przypuszczać, iż z uwagi na skład preparatu (Soleflor zawiera przede wszystkim węglan wapnia), jego regularne stosowanie sprzyjać będzie utrzymywaniu optymalnego odczynu gleby i wyeliminuje potrzebę stosowania klasycznego wapnowania odkwaszającego. Zabiegi te są bardzo istotne szczególnie w kontekście przeciwdziałania jednej z antropogenicznych przyczyn zakwaszania gleby jakim jest m.in. nawożenie azotowe [6].

Dynamikę liczebności wybranych grup drobnoustrojów glebowych pod kupkówką w zależności od zastosowanego nawożenia Soleflor przedstawiono w tabelach 6–7.

Tabela 5. Wpływ zastosowanych kombinacji doświadczalnych na odczyn gleby
Table 5. The effect of the applied experimental combination on soil pH

Kombinacja doświadczalna Experimental combination	Odrost Regrowth	pH (H ₂ O)	
		2012	2013
Soleflor 0	I	6,34	6,53
	II	6,50	6,43
	III	6,51	6,48
Soleflor 300	I	6,40	6,64
	II	6,61	6,56
	III	6,39	6,53
Soleflor 600	I	6,78	6,74
	II	6,70	6,66
	III	6,75	6,82

Analiza uzyskanych wyników wykazała, że najsilniejszy wpływ na liczebność drobnoustrojów glebowych miał rok badań. Wszystkie badane grupy drobnoustrojów, z wyłączeniem grzybów, większą liczebność wykazywały najczęściej w drugim roku badań, mimo nieco mniej korzystnych warunków pogodowych (tab. 1). Przyczyn należy niewątpliwie doszukiwać się w biologii kupkówki, która jako trawa wieloletnia w drugim roku osiąga pełnię rozwoju [12] – rośliny są większe, posiadają silniejsze systemy korzeniowe, produkują więcej wydzielin korzeniowych, a do gleby trafia więcej ich obumarłych tkanek itp., co z kolei przekłada się na większą dostępność składników odżywczych dla drobnoustrojów glebowych [1, 24, 29].

Najsilniej i najbardziej jednoznacznie wzrostem liczebności populacji na nawożenie preparatem Soleflor reagowały bakterie ogółem i promieniowce. W ich przypadku tendencja ta obserwowana była w większości odrostów, a różnice były na ogół statystycznie istotne. W przypadku ogólnej liczby bakterii wpływ Soleflor był wyraźny zwłaszcza w pierwszym roku badań i był tym silniejszy im wyższa ilość preparatu była zastosowana. W drugim roku zależność ta potwierdziła się tylko w drugim odroście. Promieniowce z kolei najslabiej odpowiadały na nawożenie Soleflor w trzecim odroście.

Tabela 6. Wpływ zastosowanych kombinacji doświadczalnych na liczebność wybranych grup drobnoustrojów glebowych w darni kupkówki pospolitej**Table 6.** The effect of applied experimental combinations on the number of bacteria in dactylis glomerata turf

Kombinacja doświadczalna Experimental combination	Liczebność (j.t.k. · g ⁻¹ s.m. gleby) – The number (CFU · g ⁻¹ DM of soil)									
	Bakterie Bacteria (n · 10 ⁵)		Promieniowce Actinomyces (n · 10 ⁵)		Grzyby Fungi (n · 10 ⁴)		Oligotrofy Oligotrophs (n · 10 ⁵)		Kopiotrofy Copiotrophs (n · 10 ⁵)	
	2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013
Odrost I – 1 st regrowth										
Soleflor 0	20,5 a	55,6 a	40,9 a	44,1 a	11,0 a	26,5 a	31,9 a	181,1 b	21,3 a	70,2 a
Soleflor 300	31,3 ab	59,1 a	41,6 a	53,9 b	17,3 a	20,1 a	43,8 b	160,5 ab	27,3 a	117,0 b
Soleflor 600	30,8 b	58,0 a	36,2 a	56,0 b	11,7 a	20,1 a	31,1 a	139,0 a	28,1 a	59,3 a
Odrost II – 2 nd regrowth										
Soleflor 0	23,9 a	32,8 a	31,2 a	46,0 a	19,3 a	8,3 a	47,9 b	45,7 b	15,3 a	47,3 a
Soleflor 300	40,1 b	52,9 b	39,4 b	49,3 a	22,9 a	24,7 b	31,7 a	19,3 a	22,5 a	81,5 a
Soleflor 600	36,8 b	75,2 c	44,7 b	64,2 b	24,6 a	8,5 a	37,6 a	24,9 a	26,7 a	62,0 a
Odrost III – 3 rd regrowth										
Soleflor 0	12,0 a	22,7 a	20,2 a	27,7 a	25,0 a	12,6 a	42,2 b	36,0 a	16,1 a	24,1 a
Soleflor 300	39,6 b	19,9 a	20,5 a	26,8 a	22,8 a	10,1 a	15,1 a	30,0 a	17,5 a	23,8 a
Soleflor 600	40,1 b	19,1 a	26,6 a	25,3 a	28,5 b	9,6 a	30,3 ab	38,6 a	16,5 a	20,9 a

Liczebność i aktywność mikroorganizmów uwarunkowana jest wieloma czynnikami. Jednak głównym jest dostępność materii organicznej. Skład mikroorganizmów może być istotnym wyznacznikiem tempa rozkładu materii organicznej i obiegu składników pokarmowych oraz ich dostępności w glebach [1,27].

Promieniowce to drobnoustroje bardzo powszechne w glebach rolniczych, związane silnie ze strefą ryzosferową. Dzięki produkowaniu różnych enzymów (celulaz, chitynaz, ksylanaz) uczestniczą w rozkładzie

szczątków roślinnych i zwierzęcych oraz grzybów [14]. Zwiększanie się zatem ich liczebności pod wpływem nawożenia kondycjonerem Soleflor, jest wskaźnikiem korzystnie przemawiającym za stosowaniem tego preparatu, ponieważ jak podaje Marcinowska [14] promieniowce to jedno z drobnoustrojów silniej zaświadczających o żyzności gleby. Według autorki promieniowce saprofityczne są bardzo liczną grupą drobnoustrojów i najintensywniej rozkładają substancję organiczną w warunkach niskiej wilgotności.

Tabela 7. Stosunek oligotrofów do kopiotrofów (O:K) w darni kupkówki pospolitej
Table 7. Proportion of oligotrophs to copiotrophs (O:K) in *Dactylis glomerata* turf

Odrost Regrowth	Kombinacja doświadczalna Experimental combination	O:K	
		2012	2013
I	Soleflor 0	1,5	2,6
	Soleflor 300	1,6	1,4
	Soleflor 600	1,1	2,3
II	Soleflor 0	3,1	1,0
	Soleflor 300	1,4	0,2
	Soleflor 600	1,4	0,4
III	Soleflor 0	2,6	1,5
	Soleflor 300	0,9	1,3
	Soleflor 600	1,8	1,8

W przypadku kopiotrofów i grzybów wpływ preparatu Soleflor na ich liczebność był mniej jednoznaczny, nieregularny i na ogół statystycznie nieistotny. Ale i w odniesieniu do tych dwóch grup drobnoustrojów można w niektórych odrostach zauważyć większą liczebność w kombinacjach z Soleflor. Szczególnie w drugim odroście (w przypadku kopiotrofów także w pierwszym), odpowiedź na nawożenie Soleflor jest taka sama jak żywotność czy plonowanie roślin czyli w pierwszym roku wzrost liczebności proporcjonalnie do nawożenia, a w drugim roku najwyższa liczebność w kombinacji Soleflor 300, a więc jedynej nawożonej, w tym roku, preparatem. Powodem tej sytuacji jest zapewne większy dopływ świeżej masy organicznej do gleby w postaci resztek roślin, tam gdzie rozwijają się one bujniej. Silniejszy rozwój roślin, lepsze ich odżywienie, bujniejszy system korzeniowy, a co za tym idzie większe i bogatsze wydzieliny korzeniowe – wszystkie te czynniki niewątpliwie

wpływały na liczebność kopiotrofów. Kopiotrofy są bowiem bakteriami, których rozwój uwarunkowany jest dopływem świeżej, łatwo przyswajalnej materii organicznej. W przeciwieństwie do oligotrofów, kopiotrofy przetwarzają materię organiczną w sposób bardzo mało ekonomiczny, przy dużych stratach węgla, a ich liczebność spada po wykorzystaniu łatwo dostępnego substratu pokarmowego [27, 29].

Podobną rolę w ekologii gleby odgrywają grzyby saprofityczne, uruchamiając obieg pierwiastków biogennych obecnych w martwej substancji organicznej, a więc ich liczebność również związana jest z dopływem tejże substancji [28, 29].

Oligotrofy, tymczasem, okazały się grupą drobnoustrojów reagującą na nawożenie preparatem Soleflor spadkiem liczebności. Tendencja ta zaobserwowana została wprawdzie tylko w niektórych odrostach ale różnice pomiędzy kombinacjami były istotne. Efekt ten wynika najprawdopodobniej z negatywnej reakcji oligotrofów na zbyt duże stężenie prostych związków węgla w środowisku glebowym [19, 27], a Soleflor wnosi je w postaci bogatego w polipeptydy i węglowodany wyciągu z alg morskich.

Reakcja kopio- i oligotrofów na nawożenie biokondycjonerem Soleflor sprawia, że w jego efekcie zmniejsza się współczynnik O:K wynikający ze stosunku ilościowego oligotrofów do kopiotrofów – jeden z parametrów charakteryzujących stan mikrobiologiczny gleby, co widoczne jest niemal w każdym odroście obu lat badań (tab. 7). Stosunek oligotrofów do kopiotrofów ma szczególne znaczenie w aspekcie utrzymania materii organicznej w glebie, ze względu na ekonomiczne przetwarzanie substratu energetycznego przez oligotrofy. Zdaniem Weyman-Kaczmarkowej i Pędziwilk [27] powyższa dominacja jest niezbędna dla zachowania stałego poziomu glebowej materii organicznej i świadczy o zachowaniu równowagi biologicznej gleby. W tym kontekście trudno jest stwierdzić, który ze sposobów nawożenia kupkówki przedstawia się najkorzystniej.

Obraz liczebności poszczególnych grup, taksonomicznych czy ekologicznych, drobnoustrojów glebowych w darni kupkówki pospolitej, obserwowany na przestrzeni dwóch lat trwania doświadczenia pokazuje, że jest on bardzo zmienny, a złożony wpływ różnych czynników sprawia, że kierunek tych zmian jest często niejednoznaczny i trudny do przewidzenia. Stąd też uchwycenie wpływu czynnika stosunkowo słabo przekształcającego właściwości siedliska glebowego, jakim jest nawożenie preparatem Soleflor, na liczebności wybranych grup drobnoustrojów

glebowych, w warunkach doświadczenia polowego, nie jest łatwe. Tym niemniej udało się zaobserwować i wykazać, że biokondycjoner Soleflor spełnia rolę aktywatora życia mikrobiologicznego gleby, mimo, że doświadczenie prowadzono na glebie żyznej, o wysokim pH i dość wysokiej zasobności w składniki pokarmowe, stosując jednocześnie standardowe nawożenie NPK.

Potwierdzenia powyższej tezy poszukiwano również poprzez badania aktywności enzymatycznej gleby (tab. 8). Okazuje się, że aktywność enzymatyczna, podobnie jak liczebność drobnoustrojów glebowych, była zwykle wyższa, często bardzo wyraźnie, w drugim roku badań. Różniła się także pomiędzy kolejnymi odrostami, przy czym w pierwszym była z reguły najniższa. Natomiast nie stwierdzono żadnego wpływu biokondycjonera Soleflor na aktywność enzymatyczną gleby, ani w pierwszym, ani w drugim roku badań. Różnice aktywności badanych enzymów w poszczególnych kombinacjach doświadczalnych są słabo zaznaczone, niejednoznaczne i prawie zawsze nieistotne statystycznie.

Aktywność enzymatyczna jest jednym z parametrów opisujących jakość gleby pod względem biologicznym [4]. Jednym z najczęściej badanych enzymów jest kompleks dehydrogenaz. Ich aktywność uznawana jest za dobry wskaźnik wykorzystywany przy ocenie wpływu nawożenia na aktywność mikrobiologiczną gleby [13]. Ponieważ dehydrogenazy są wyłącznie pochodzenia mikrobiologicznego, ich aktywność uznawana jest za pośredni wskaźnik liczebności i aktywności mikroorganizmów w glebie, a tym samym za wskaźnik określający całkowitą aktywność mikrobiologiczną gleby i jej żyzność [20].

W niniejszych badaniach aktywność dehydrogenaz była podobna we wszystkich kombinacjach doświadczalnych, a różnice statystycznie nieistotne. Powodem jest prawdopodobnie wysoka żyzność wyjściowa gleby. Lepszym wskaźnikiem aktywności mikrobiologicznej okazała się ogólna liczba bakterii.

Również aktywności fosfataz – kwaśnej i zasadowej, były bardzo podobne do siebie w poszczególnych kombinacjach doświadczalnych. Jako, że są to enzymy zewnątrzkomórkowe, katalizujące reakcje odczepiania reszty fosforanowej od związków organicznych ich aktywność jest silnie uzależniona od ilości materii organicznej w glebie [4, 5].

Tabela 8. Wpływ zastosowanych kombinacji doświadczalnych na aktywność enzymatyczną gleby**Table 8.** The effect of applied experimental combinations on enzymatic activity of soil

Kombinacja doświadczalna Experimental combination	Dehydrogenazy ($\mu\text{mol TPF} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m. gleby} \cdot 24\text{h}^{-1}$) Dehydrogenases ($\mu\text{mol TPF} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DM of soil} \cdot 24\text{h}^{-1}$)		Fosfataza zasadowa ($\mu\text{mol PNP} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m. gleby} \cdot \text{h}^{-1}$) Alcaline phosphatase ($\mu\text{mol PNP} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DM of soil} \cdot \text{h}^{-1}$)		Fosfataza kwaśna ($\mu\text{mol PNP} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m. gleby} \cdot \text{h}^{-1}$) Acid phosphatase ($\mu\text{mol PNP} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DM of soil} \cdot \text{h}^{-1}$)	
	2012	2013	2012	2013	2012	2013
	Odrost I – 1 st regrowth					
Soleflor 0	1,24 a	5,68 a	48,13 a	63,43 a	40,40 a	100,20 a
Soleflor 300	1,55 a	5,59 a	52,70 b	63,80 a	33,20 a	82,90 a
Soleflor 600	1,23 a	6,24 a	46,77 a	63,53 a	27,00 a	97,50 a
Odrost II – 2 nd regrowth						
Soleflor 0	1,08 a	18,76 b	88,60 a	154,50 a	37,80 a	130,10 a
Soleflor 300	1,12 a	9,87 a	75,30 a	125,47 a	45,10 a	142,33 a
Soleflor 600	1,52 a	13,50 ab	88,30 a	111,53 a	34,40 a	118,00 a
Odrost III – 3 rd regrowth						
Soleflor 0	10,79 a	2,28 a	81,80 a	82,17 a	77,10 a	105,00 a
Soleflor 300	10,91 a	1,85 a	79,50 a	108,17 a	80,20 a	100,57 a
Soleflor 600	8,94 a	3,96 a	79,00 a	117,80 a	75,50 a	114,10 a

4. Podsumowanie

Pozytywne efekty stosowania polepszaczy glebowych w uprawach odnotowali w swoich badaniach, między innymi: Sosnowski i Janowski [22]; Sulewska i wsp. [23] i Wojtala-Łozowska i Parylak [30].

Nierzadkie są też opinie negatywne, wskazujące na brak efektów stosowania użyźniaczy i polepszaczy glebowych w uprawach polowych i podważających ich przydatność do stosowania w rolnictwie [16,21]. Powodów takiej opinii może być wiele – od nieprawidłowej aplikacji, poprzez zbyt krótki okres stosowania, po rzeczywistą nieprzydatność, zwłaszcza w warunkach intensywnego rolnictwa i dużej żyzności gleb. Należy zauważyć, że zdecydowana większość tych preparatów wywodzi się z krajów o zdecydowanie cieplejszym klimacie i dłuższym okresie wegetacji (np. Hiszpania, Francja). W naszych warunkach ostra i długotrwała zima, letnie susze i upały, występujące na przemian z okresami chłódów są niewątpliwie czynnikami wybitnie ograniczającymi, zwłaszcza wobec komponentów biologicznych tych preparatów.

Nawóz Soleflor został opracowany i wprowadzony na rynek przez francuską firmę Timac. Założeniem dla jego stosowania jest poprawa żyzności gleby oraz uaktywnienia w niej życia mikrobiologicznego, które uległo degradacji na skutek zaniedbań i błędów agrotechnicznych. Dodatkowym elementem działania Soleflor ma być sukcesywne zwiększanie dostępności pierwiastków zawartych w glebie, a niedostępnych dla roślin.

Na podstawie uzyskanych wyników z zakresu plonowania można stwierdzić, że zalecany we Francji sposób nawożenia na zapas dawką 600 kg Soleflor na 1 ha, co dwa lata, nie zdaje egzaminu w warunkach naszego kraju. Również aspekt ekonomiczny – wyższe koszty jakie trzeba ponieść w pierwszym roku stosowania preparatu i brak efektów przy braku nawożenia w roku następnym, zniechęca do takiego stosowania. Obiecujące natomiast okazało się zastosowanie Soleflor w wysokości 300 kg ha⁻¹ corocznie, łącznie ze standardowym nawożeniem NPK – w obu latach uzyskano większe plonowanie.

W kontekście liczebności drobnoustrojów oba sposoby stosowania Soleflor okazały się korzystne, choć zwykle kombinacja Soleflor 600 przynosiła lepszy efekt.

Należy zauważyć, że zaobserwowane efekty stosowania Soleflor, choć niewielkie, to uzyskane w warunkach gleby żyznej, o wysokim pH i dość zasobnej w składniki pokarmowe. Prawdopodobnie byłyby znacznie wyraźniejsze gdyby warunki kontrolne były gorsze – zwłaszcza na glebach kwaśnych i ubogich.

Literatura

1. **Badura L.:** *Czy znamy wszystkie uwarunkowania funkcji mikroorganizmów w ekosystemach łąkowych?* Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych. 53(264–265), 373–379 (2004).
2. **Barszczewski J., Ducka M.:** *Bilans wybranych makroskładników łąki trwałej nawożonej nawozami mineralnymi i naturalnymi.* Woda Środowisko Obszary Wiejskie. 12, 1(37), 7–17 (2012).
3. **Barszczewski J., Jankowska-Huflejt H., Prokopowicz J.:** *Bilanse azotu, fosforu i potasu w gospodarstwach ekologicznych o dużym udziale łąk i pastwisk.* Woda Środowisko Obszary Wiejskie. 6, 1(16), 35–46 (2006).
4. **Bielińska E.J., Futa B., Mocek-Płóćiniak A.:** *Enzymy glebowe jako bioindykatory jakości i zdrowotności gleby.* Monografia naukowa, Lublin 2014.
5. **Corstanje R., Reddy K.R.:** *Microbial indicators of nutrient enrichment.* Soil Soc. Am. J. 70, 1652–1661 (2006).
6. **Filipek T., Skowrońska M.:** *Aktualne dominujące przyczyny oraz skutki zakwaszania gleb użytkowanych rolniczo w Polsce.* Acta Agrophysica. 20(2), 283–294 (2013).
7. **Fotyma M.:** (red.). *Nawożenie fosforem i potasem.* Nawozy-Gleba-Roślina. Synteza badań przeprowadzonych w ramach programu CPBR 3.18. Puławy, IUNG. 50–52 (1991).
8. **Gáborčík N., Zmetáková Z.:** *Chlorophyll (SPAD readings) and nitrogen concentrations in leaves of some forage grasses and legumes.* Łąkarstwo w Polsce. 4, 43–48 (2001).
9. **Hattori R., Hattori T.:** *Sensitivity to salts and organic compounds of soil bacteria isolated on diluted media.* J. Gen. Appl. Microbiol. 26, 1 (1980).
10. **Jończyk K.:** *Skutki produkcyjne i środowiskowe przekształcenia gospodarstwa z konwencjonalnego systemu produkcji na ekologiczny.* Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering. 53(3), 112–117 (2008).
11. **Kańska Z., Grabińska-Łoniewska A., Łebkowska M., Żechowska E.:** *Ćwiczenia laboratoryjne z biologii sanitarnej.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2001.
12. **Kozłowski S.:** (red.) *Trawy. Właściwości, występowanie i wykorzystanie.* PWRiL, Poznań 2012.
13. **Levyk V., Maryshevych O., Brzezińska M., Włodarczyk T.:** *Dehydrogenase activity of technogenic soils of former sulphur mines (Yavoriv and Nemyriv, Ukraine).* Int. Agrophysics. 21, 255–260 (2007).
14. **Marcinowska K.:** *Charakterystyka, występowanie i znaczenie promieniowców w przyrodzie.* W: *Aktywność drobnoustrojów w różnych środowiskach*, Red. W. Barabasz. Wyd. AR, Kraków. 121 (2002).

15. **Martin J.P.:** *Use of acid, rose bengal and streptomycin in the plate method for estimating soil fungi.* Soil Sci. 69, 215 (1950).
16. **Martyniuk S.:** *Skuteczne i nieskuteczne preparaty mikrobiologiczne stosowane w ochronie i uprawie roślin oraz rzetelne i nierzetelne metody ich oceny.* Postępy Mikrobiologii. 50(4), 321–328 (2011).
17. **Merck – Polska.:** 101621 *STANDARD COUNT* agar for microbiology, 1, 2004.
18. **Myśków W.:** *Uwagi metodyczne dotyczące mikrobiologicznych badań gleb uprawnych zróżnicowanych pod wpływem zabiegów agrotechnicznych.* Post. Mikrob. 35(3/4), 319–331 (1986).
19. **Otha H., Hattori T.:** *Bacteria sensitive to nutrient broth medium in terrestrial environments,* Soil Sci. Plant Nutr. 26, 14, 1980.
20. **Piotrowska-Cyplik A., Cyplik P., Czarnecki Z.:** *Measurement of dehydrogenase activity and traditional method of microorganisms count estimation as indicators of microorganisms activity in compost from municipal sewage sludge.* J. Res. Appl. Agric. Eng. 52(4), 22–26 (2007).
21. **Sosnowski J.:** *Reaction of Dactylis glomerata L., Festuca pratensis Huds. and Lolium perenne L. to microbiological fertilizer and mineral fertilization.* Acta Scientiarum Polonorum, Agricultura. 11(1), 91–98 (2012).
22. **Sosnowski J., Jankowski K.:** *Wpływ użyźniacza glebowego na skład florystyczny i plonowanie mieszanek kostrzycy Brauna z koniczyną łąkową i lucerną mieszańcową.* Łąkarstwo w Polsce. 13, 157–166 (2010).
23. **Sulewska H., Szymańska G., Pecio A.:** *Ocena efektów stosowania użyźniacza glebowego UGmax w uprawie kukurydzy na ziarno i kiszonkę.* Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering. 54(4), 120–125 (2009).
24. **Swędrzyńska D.:** *Effect of inoculation with Azospirillum brasilense on development and yielding of winter wheat and oat under different cultivation conditions.* Poli. J. Environ. Stud. 9(5), 423 (2000).
25. **Tabatabei M.A., Bremner J.:** *Use of p-nitrophenyl phosphate for assays of soil phosphatase activity.* Soil Biol. Biochem. 1, 301 (1969).
26. **Thalman A.:** *Zur Methodik der Bestimmung der Dehydrogenase Aktivität in Boden Mittels Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC).* Landwirtsch. Forsch. 21, 249 (1968).
27. **Weyman-Kaczmarkowa W.:** *Interdependencies between oligotrophic and copiotrophic bacteria in soils of different mechanical structure.* Polish J. Soil Sci. 29(1), 65–72 (1996).
28. **Weyman-Kaczmarkowa W., Pędziwilk Z.:** *The development of fungi as affected by pH and type of soil, in relation to the occurrence of bacteria and soil fungistatic activity.* Microbiol. Res. 155, 107 (2000).

29. **Wielgosz D. A., Szember A.:** *Wpływ wybranych roślin na liczebność i aktywność drobnoustrojów glebowych.* Ann. Univ. Marie Curie-Skłodowska sect. E, 61, 107–119 (2006).
30. **Wojtala-Łozowska L., Parylak D.:** *Porażenie pszenicy ozimej przez choroby podsuszkowe w zależności od przedplonu, zastosowania użyźniacza glebowego i materiału siewnego.* Progress in Plant Protection / Postępy Ochrony Roślin. 50(4), 2057–2064 (2010).

Influence of the Soleflor Soil Bioconditioner on the Microbiological State of Soil and the Vigour and Yield of Orchard Grass (*Dactylis glomerata* L.)

Abstract

Monocultures, nearly 100% share of cereals in crop rotation, the absence of intercrops, one-sided NPK mineral fertilisation and the absence of organic fertilisation are some characteristic phenomena in contemporary agriculture. They lead to numerous unfavourable changes in the natural environment, ranging from impoverished agricultural landscape and its biodiversity to degraded biological properties and fertility of soil. One of the methods improving the functioning of such soils is the application of soil bioconditioners and improvers. They are supposed to improve the soil structure, increase the microbiological activity and, what is particularly important in organic farming, they are supposed to increase the bioavailability of mineral components, such as phosphorus and potassium, from the soil resources which are inaccessible to plants.

We conducted a two-year experiment on an orchard grass plantation in a randomised block design. We studied the influence of the Soleflor soil bioconditioner on the soil pH, its bioactivity (the count of selected groups of soil microorganisms, the enzymatic activity), the plant vigour expressed with the SPAD index and the sward yield. The experimental factor was the quantity and frequency of use of the Soleflor bioconditioner. The factor was applied at three levels, i.e. the bioconditioner not applied, 300 kg·ha⁻¹ of the bioconditioner applied annually in spring before the vegetation period, 600 kg·ha⁻¹ of the bioconditioner applied once in two years in spring before the vegetation period. Identical standard NPK fertilisation was applied in each experimental combination.

Soleflor is a preparation based on calcium carbonate enriched with sulphur, magnesium, polypeptides and carbohydrates. It proved to have minimal but noticeable influence on the soil pH, especially in the combination with 600 kg·ha⁻¹ of Soleflor. If the conditioner is applied regularly for many years, it will undoubtedly reduce the soil acidity. However, it is noteworthy that the experiment was conduct-

ed in a soil with high pH, which was close to neutral. If the conditioner had been applied in a soil with lower pH, the increase in pH would have been more effective in view of the requirements of plants and soil microorganisms.

The influence of the Soleflor bioconditioner on the count of microorganisms was noticeable when there was a high total count of bacteria and high population of actinomyces. The quantities of both groups of microorganisms increased in combinations with Soleflor. Although the differences were not always statistically significant, the trend was noticeable and unequivocal.

The enzymatic activity of soil was the biological parameter of soil with very equivocal and low reactions to Soleflor fertilisation.

The strongest reaction to Soleflor was observed in plants. The application of the bioconditioner regularly increased both the vigour and yield of orchard grass.

Słowa kluczowe:

aktywność enzymatyczna gleby, biokondycjoner glebowy, *Dactylis glomerata*, mikroorganizmy glebowe, Soleflor

Keywords:

Dactylis glomerata, enzymatic activity of soil, soil bioconditioner, soil microorganisms, Soleflor



Wpływ sezonowej zmienności odorów emitowanych ze źródeł powierzchniowych pasywnych na zasięg oddziaływania zapachowego wybranej komunalnej oczyszczalni ścieków

Izabela Sówka, Piotr Sobczyński, Urszula Miller
Politechnika Wroclawska

1. Wstęp

Emisja odorantów z oczyszczalni ścieków jest częstą przyczyną uciążliwości zapachowej dla sąsiadujących terenów [3,10]. Dynamiczny rozwój ośrodków miejskich często powoduje, iż nowe osiedla budowane są w pobliżu istniejących oczyszczalni ścieków komunalnych, które mogą negatywnie oddziaływać na jakość zapachową powietrza na terenach zamieszkałych przez ludzi. Wśród obiektów znajdujących się na terenie oczyszczalni ścieków jako obiekty najbardziej uciążliwe zapachowo można wyróżnić obiekty mechanicznego oczyszczania ścieków, osadniki wstępne oraz obiekty gospodarki osadowej – zbiorniki osadu, poletka osadowe oraz suszarnie osadu [10,11].

Ocenę uciążliwości zapachowej danego obiektu można wykonać na podstawie pomiaru stężenia zapachowego, wyznaczenia wielkości emisji i określenia zasięgu rozprzestrzenia się odorów i/lub odorantów za pomocą obliczeń przy zastosowaniu odpowiedniego modelu matematycznego bądź poprzez przeprowadzenie badań terenowych intensywności zapachu i wykonanie rozkładów przestrzennych przy pomocy narzędzi geostatystycznych [3,9,10]. Każda z tych metod dostarcza wiarygodnych informacji o zasięgu oddziaływania zapachowego analizowanego obiektu jednak pod względem ekonomicznym najkorzystniejsze wydaje się wykorzystanie narzędzi modelowych. Wykonanie poprawnych obli-

czeń modelowych nie jest jednak możliwe bez prawidłowego określenia emisji z poszczególnych źródeł emisji zlokalizowanych na terenie badanego obiektu, na obszarze którego stosowane procesy technologiczne mogą przyczyniać do emisji zapachu. Ze względu na dużą zmienność emisji odorów ze źródeł powierzchniowych pasywnych niezwykle istotnym jest zbadanie i określenie parametrów oraz warunków wpływających na ilości emitowanych odorów do powietrza oraz, finalnie, wskazanie ich wpływu na wielkości emisji zapachu, zasięg oddziaływania zapachowego danego obiektu oraz zjawisko uciążliwości zapachowej.

W pracy przedstawiono wyniki obliczeń modelowych rozprzestrzeniania się odorów z osadników wstępnych oczyszczalni ścieków komunalnych o projektowanej równoważnej liczbie mieszkańców równej 1100000. Ocenę zapachowego oddziaływania analizowanej oczyszczalni wykonano przy zastosowaniu polskiego modelu referencyjnego. Przeprowadzone obliczenia i analiza uzyskanych wyników badań modelowych pozwoliła na porównanie zasięgu zapachowego oddziaływania osadników wstępnych analizowanej oczyszczalni ścieków dla dwóch skrajnych scenariuszy emisji: emisji minimalnej dla miesiąca zimowego i emisji maksymalnej dla miesiąca letniego.

2. Układ technologiczny analizowanej oczyszczalni ścieków

Analizowanym obiektem jest mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków komunalnych z podwyższonym stopniem usuwania biogenów i pełną przeróbką wytwarzanych osadów ściekowych o projektowanej równoważnej liczbie mieszkańców równej 1 100 000. Ścieki po wstępnym oczyszczeniu w hali krat kierowane są do piaskowników napowietrzanych, skąd poprzez pompownię ścieków surowych trafiają na osadniki wstępne radialne. Po oczyszczeniu mechanicznym ścieki poddawane są oczyszczaniu biologicznemu w bioreaktorach. Z komór biologicznych ścieki kierowane są do osadników wtórnych skąd część zsedymetowanego osadu biologicznego recyrkulowana jest do reaktorów biologicznych, a pozostały osad nadmierny przekazywany jest na obiekty gospodarki osadowej. Osad wstępny zagęszczany jest w zagęszczaczach grawitacyjnych, a osad nadmierny zagęszczany jest mechanicznie na zagęszczarkach taśmowych, a następnie poddawany jest procesowi beztlenowej fermentacji metanowej w Wydzielonych Komorach Fermentacyjnych.

Na terenie analizowanej oczyszczalni ścieków znajdują się cztery osadniki wstępne radialne o średnicy 42,0 m i wysokości i pojemności czynnej równej, odpowiednio 2,2 m oraz 3013 m³. Czas przetrzymania dla przepływu nominalnego wynosi 2,07 h przy obciążeniu osadnika 1,06 m³/m²/h. Dla przepływu maksymalnego czas przetrzymania wynosi 1,51 h przy obciążeniu osadnika 1,46 m³/m²/h.

3. Charakterystyka emisji ze źródeł powierzchniowych pasywnych

W transporcie zanieczyszczeń gazowych z cieczy do atmosfery znaczącą rolę odgrywa temperatura cieczy, która ma wpływ na jej lepkość oraz dyfuzję molekularną cząsteczek zanieczyszczeń gazowych. Wraz ze wzrostem temperatury napięcie powierzchniowe cieczy maleje, zwiększa się dyfuzja molekularna cząstek, czego konsekwencją jest wzrost emisji do atmosfery [7]. Zwiększenie temperatur cieczy powoduje zwiększoną emisję związku chemicznego, jednak w zależności od jego bezwymiarowej stałej Henry'ego, emisja może zwiększyć się w większym lub mniejszym stopniu. Poza temperaturą cieczy, istotny wpływ na wielkość emisji odorantów z emitatorów powierzchniowych mają również takie czynniki jak turbulencja cieczy oraz prędkość wiatru nad powierzchnią zwierciadła. W zależności od tego, jak zmieniają się te czynniki, obserwuje się różne zmiany wielkości emisji zapachu. Związane jest to z faktem, że zapach jest mieszaniną związków, które mają różne stałe Henry'ego, co powoduje, że w zależności od panujących warunków emisja poszczególnych związków będzie się nierównomiernie zmieniać, wpływając na skład mieszaniny, a co za tym idzie wpływając na sam zapach [2].

Biorąc pod uwagę źródła powierzchniowe pasywne najistotniejszy wpływ na wielkość emisji odorów ma temperatura cieczy oraz prędkość wiatru na jej powierzchni. Wysoka temperatura cieczy powodować będzie znaczące zwiększenie emisji odorów, dlatego poboru próbek zapachu dokonano przy różnych temperaturach (dla różnych okresów w ciągu roku), w celu sprawdzenia w jakim stopniu zwiększa się wielkość emisji wraz ze wzrostem temperatury ścieków.

4. Obliczenia modelowe

4.1. Charakterystyka obszaru badań

Badania przeprowadzone zostały w promieniu 1,5 km od oczyszczalni. Rozpatrywany obszar zajmowany jest głównie przez tereny rolnicze oraz łąki. Na wschodzie oraz południowym – zachodzie analizowanego terenu znajdują się średniej wielkości skupiska leśne. Na wschód od oczyszczalni biegnie duża rzeka nizinna. Najbliższe pojedyncze budynki mieszkalne znajdują się 300 m na południe, a większe osiedla mieszkalne zlokalizowane są około 1400 m na południe od oczyszczalni.

4.2. Metodologia oraz dane wejściowe do obliczeń

Wykonanie obliczeń rozprzestrzeniania się odorów przy zastosowaniu polskiego modelu referencyjnego wymaga, tak, jak w przypadku innych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, informacji w zakresie danych meteorologicznych z wielolecia, informacji dotyczących pokrycia terenu, parametrów poszczególnych emitorów oraz wielkości emisji zanieczyszczeń [6].

Zastosowany model wyznacza stężenia zanieczyszczeń w wyznaczonych punktach obliczeniowych przy zastosowaniu formuły gaussowskiej w postaci:

$$C(x, y, z) = \frac{1000E}{2\pi\sigma_x\sigma_y\sigma_z u} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left[\exp\left(-\frac{(z-H_e)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H_e)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right],$$

gdzie:

$C(x, y, z)$ – stężenie zanieczyszczenia w punkcie o współrzędnych x, y, z , ou_E/m^3 ;

x, y, z – współrzędne punktu obliczeniowego, m;

E – natężenie emisji zanieczyszczenia ze źródła punktowego, ou_E/s ;

$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ – odchylenia standardowe rozkładu normalnego stężeń zanieczyszczenia w smudze kierunku osi OX, OY, OZ, m;

u – prędkość wiatru wzdłuż osi OX, m/s;

H_e – wysokość efektywnej emisji zanieczyszczenia ze źródła, m.

W celu określenia stężenia zapachowego na powierzchni osadnika pobierano próbki gazów przez okres siedmiu miesięcy dla zmiennych warunków meteorologicznych oraz zmiennych parametrów dopływających

ścieków zgodnie z metodyką opisaną w PN-EN 13725 [8]. Do poboru użyto próbnika oraz worków z PTFE charakteryzujących się brakiem pochłaniania bądź wydzielania zapachów. Również inne elementy zestawu do poboru prób wykonane są z materiałów bezwonnych, nie pochłaniających zapachu. Zgodnie z zaleceniami worki były uprzednio kondycjonowane. Próbkę pobierane były w uśrednionym czasie 30 min [12].

Bezpośrednio po poborze, próby zostały przetransportowane do Laboratorium Badań Olfaktometrycznych w celu oznaczenia stężeń zapachowych. Pomiaru stężenia zapachowego dokonano przy zastosowaniu metody olfaktometrii dynamicznej, zgodnie z procedurami opisanymi w PN-EN: 13725 [8,12]. Urządzeniem pomiarowym był czterostanowiskowy olfaktometr TO8 wraz z niezbędnym oprzyrządowaniem. W ramach przeprowadzonych badań oznaczono stężenia zapachowe w próbkach gazów pobranych w okresie wiosenno-letnim oraz jesienno-zimowym z powierzchni osadnika, a następnie wyznaczono wartość emisji zapachów (tabela 1).

Tabela 1. Wielkość emisji odorów

Table 1. Odor emissions

Miesiąc	Stężenie odorów [oue/m ³]	Temperatura ścieków [°C]	Jednostkowa emisja odorów [oue/s/m ²]	Emisja [ou _E /s]	Emisja całkowita z czterech osadników [ou _E /s]
maj	735	16,3	32,5	44525	178100
czerwiec	717	17,2	31,9	41785	167140
lipiec	927	20,4	41,0	83159	332636
sierpień	1645	20,6	72,9	99873	399492
październik	871	19,7	38,6	52882	211528
grudzień	706	16,7	31,2	42744	170976
luty	699	15,4	30,9	42333	169332

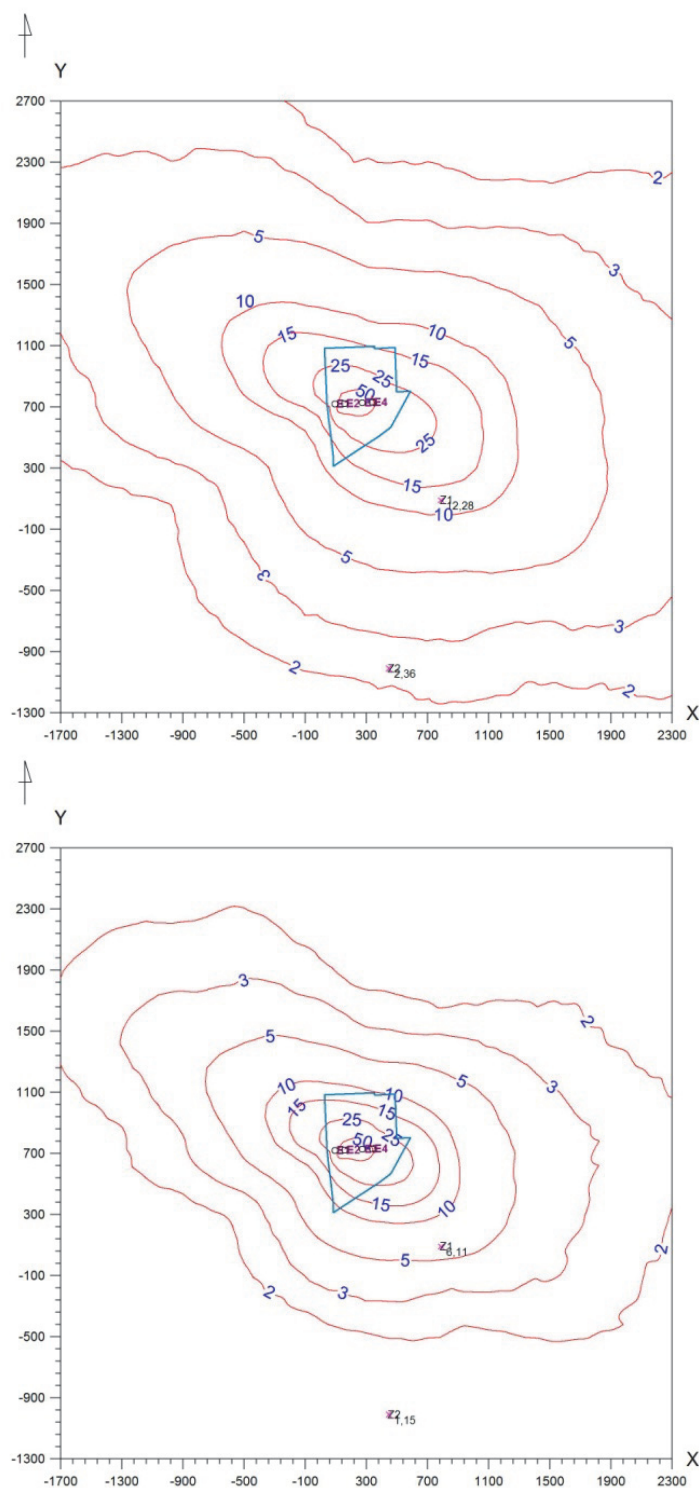
Wyznaczono lokalizację oraz parametry źródeł emisji odorów (wysokość, powierzchnię, prędkość oraz temperaturę gazów odlotowych), określono aerodynamiczną szorstkość terenu oraz dobrano parametry meteorologiczne dla analizowanego obszaru (statystykę stanów równowagi atmosfery, prędkości i kierunków wiatru).

Na terenie oczyszczalni znajdują się cztery osadniki radialne średnicy 42 m i wysokości lustra ścieków 3,0 m npt, z których emitowane są do atmosfery odory. Każdy osadnik wstępny jako emitator powierzchniowy zastąpiono pięcioma emitatorami zastępczymi. Za pomocą modelu, dla wielkości siatki obliczeniowej 3,0 x 3,0 km i kroku siatki równym 50 m, przeprowadzono obliczenia częstości przekroczeń stężenia zapachu równego 1 ou_E/m^3 oraz 5 ou_E/m^3 w ciągu roku poza terenem analizowanej oczyszczalni ścieków. Przyjęto dopuszczalną częstość przekroczeń 1 ou_E/m^3 na podstawie projektu rozporządzenia [5] równą 3% oraz na podstawie wytycznych holenderskich [1], wg których stężenie zapachu w powietrzu w zakresie od 1 ou_E/m^3 do 5 ou_E/m^3 jest, ogólnie akceptowalne” przez ludzi i jego dopuszczalna częstość przekroczeń wynosi maksymalnie 2% czasu w ciągu roku.

Obliczenia rozprzestrzeniania się odorów przeprowadzono dla danych emisyjnych z miesiąca sierpnia oraz lutego tj. strumieni emisji równych 99873 ou_E/s oraz 42333 ou_E/s (dwóch skrajnych wielkości emisji). Graficzne rozkłady wyników obliczeń częstości przekroczeń przedstawiono na rysunkach numer 2 oraz 3.

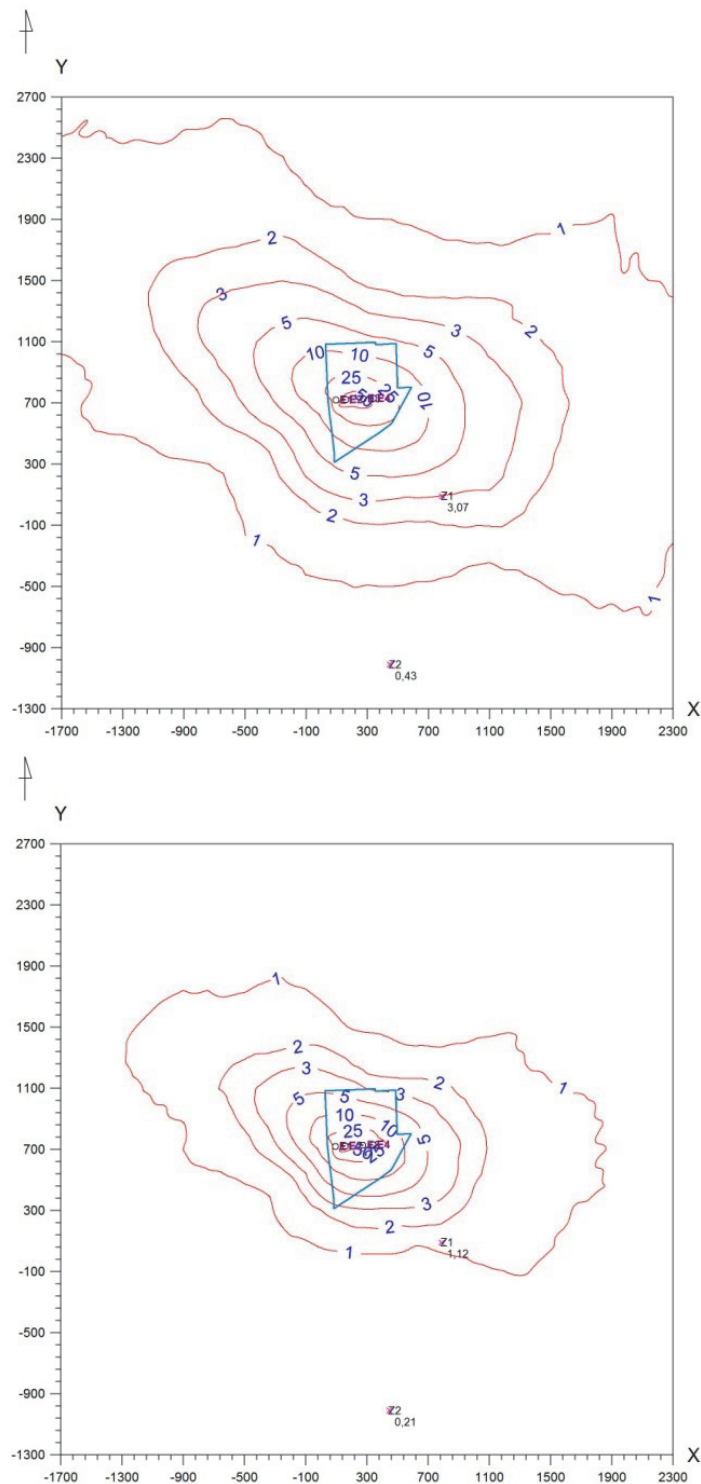
4.3. Wyniki obliczeń i ich dyskusja

Przeprowadzone obliczenia polskim modelem referencyjnym pozwoliły na określenie zasięgu oddziaływania zapachowego analizowanych osadników wstępnych oczyszczalni ścieków komunalnych dla dwóch różnych scenariuszy emisji odorów – założenia wielkości emisji odorów z wyznaczonych podczas miesiąca letniego (sierpień) oraz miesiąca zimowego (luty). Wykazały one, iż analizowany obiekt może być przyczyną uciążliwości zapachowej dla okolicznych osiedli mieszkalnych zlokalizowanych na południe od oczyszczalni ścieków. Wskazują na to wyniki obliczeń zarówno częstości przekroczeń stężenia zapachu równego 1 ou_E/m^3 i 5 ou_E/m^3 .



Rys. 2. Częstość przekroczeń $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ w ciągu roku dla emisji maksymalnej (sierpień) i minimalnej (luty)

Fig. 2. The frequency of exceedances of $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ per year for the maximum (August) and minimum (February) emission



Rys. 3. Częstość przekroczeń $5 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ w ciągu roku dla emisji maksymalnej (sierpień) i minimalnej (luty)

Fig. 3. The frequency of exceedances of $5 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ per year for the maximum (August) and minimum (February) emission

Zasięg oddziaływania zapachowego wyznaczony dla danych emisyjnych wyznaczonych w miesiącach letnich jest prawie dwukrotnie większy niż dla miesięcy zimowych. Szczególnie narażone na oddziaływanie zapachowe są budynki mieszkalne zlokalizowane najbliżej oczyszczalni, około 300 m na południe od granicy działki oczyszczalni, gdzie częstość przekroczeń $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ dla wariantu maksymalnego emisji wynosi około 12,3%, a $5 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ 3,07% i odpowiednio 6,11% i 1,12% dla wariantu emisji minimalnej. Na negatywne oddziaływanie zapachowe mogą być narażone również duże osiedla mieszkalne położone około 1450 m na południe od oczyszczalni, jednak częstość przekroczeń dopuszczalnych poziomów stężeń zapachu nie będzie większa niż 1,15% dla dopuszczalnego stężenia równego $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$.

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań olfaktometrycznych oraz analiz wykonanych obliczeń przy użyciu modelu dyspersji zanieczyszczeń w powietrzu stwierdzono, że analizowane osadniki wstępne oczyszczalni ścieków mogą być przyczyną uciążliwości zapachowej poza terenem analizowanego obiektu gospodarki komunalnej.

Wykonane obliczenia wskazują również na istotność zagadnienia w zakresie zmienności wielkości emisji odorów ze źródeł powierzchniowych pasywnych dla zmiennych warunków meteorologicznych oraz charakterystyki pracy tych źródeł. Ma to szczególne znaczenie podczas analizy uciążliwości zapachowej oraz szacowania zasięgu oddziaływania tego rodzaju obiektów. Zignorowanie tego zagadnienia może bowiem prowadzić do znacznego przeszacowania lub niedoszacowania wyników obliczeń rozprzestrzeniania odorów oraz oceny zasięgu zapachowego oddziaływania obiektów, na których obszarze zlokalizowane są źródła powierzchniowe pasywne.

Należy podkreślić, iż zasięg zapachowego oddziaływania analizowanych osadników wyznaczony na podstawie danych emisyjnych z miesięcy letnich jest prawie dwukrotnie większy niż dla miesięcy zimowych. W związku z tym, przy określaniu zasięgu oddziaływania zapachowego obiektów, na których obszarze zlokalizowane są źródła powierzchniowe pasywne za pomocą narzędzi modelowych powinno się wyznaczać emisję odorów dla różnych scenariuszy meteorologicznych i parametrów technologicznych obiektów poddanych badaniom.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



*Zadanie współfinansowane ze środków Unii Europejskiej
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego*

Literatura

1. **Belgiorno V., Naddeo V., Zarra T.:** *Odour impact assessment handbook*. Wiley. 125–174 (2013).
2. **Hudson N., Ayoko G.A.:** *Odour sampling 1: Physical chemistry considerations*. Bioresource Technology. 99(10), 3982–3992 (2008).
3. **Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszynski B.:** *Odory*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002.
4. Polish Norm PN-EN: 13725, *Air Quality. Determination of odour concentration by dynamic olfactometry*, 2007.
5. Projekt ustawy *Ustawa o przeciwdziałaniu uciążliwości zapachowej*, 2009.
6. Rozporządzenie MŚ z 26.01.2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz.U.Nr 16, poz.87).
7. **Schwarzenbach R., Gschwend P.:** *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons. New York 2003.
8. **Sówka I., Miller U., Skrętowicz M., Nych A., Zwoździak J.:** *Warunki i wymogi niezbędne do prawidłowego funkcjonowania Laboratorium Badań Olfaktometrycznych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 1207–1215 (2013).
9. **Sówka I., Skrętowicz M., Zwoździak J., Nych A., Zwoździak P., Zwoździak J.:** *Porównanie przydatności i dokładności metod oceny stopnia uciążliwości zapachowej zakładu przemysłowego*. Przemysł Chemiczny. 91, 985–989 (2012).
10. **Stuetz R.:** *Odours in wastewater treatment: Measurement, Modeling and Control*. IWA Publishing 2001.
11. **Tchobanoglous G., Burton F., Stensel D.:** *Wastewater engineering. Treatment and reuse*, Metcalf & Eddy, McGrawHill 2004.
12. VDI guidelines – 3880, *Olfactometry – Static sampling*, Beuth Verlag, Berlin 2009.

Impact of Seasonal Variation of Odour Emission from Passive Area Sources on Odour Impact Range of Selected WWTP

Abstract

Odour emission from Wastewater Treatment Plants (WWTP) is a common cause of odour nuisance to neighbouring areas and passive area sources such as primary clarifiers or sludge thickeners are the main objects contributing to odour nuisance of WWTP. Due to the peculiar character of those sources, odour emission from them can vary significantly depending on number of factors such as pH, temperature of sewage, wind velocity, BOD or COD load. Because of that, while estimating odour impact range of passive area sources by dispersion modelling it must be taken into consideration when odour emission data has been collected. This paper focuses on determining odour impact range of WWTP primary clarifiers for two various emission cases – maximum and minimum emission determined during 7 months of study. Maximum emission was observed during summer (August) and minimum one in winter season (February). The analysed object was mechanical biological wastewater treatment with full sludge treatment designed to collect sewage from one of the major Polish cities. Collection of odour samples was carried out in accordance with the methodology described in VDI 3880 and PN-EN 13725. Odour concentration measurement was made using the method of dynamic olfactometry, in accordance with the procedures described in EN: 13725 "Air Quality. Determination of odour concentration by dynamic olfactometry". For selected emission sources model calculations were conducted using Gaussian dispersion model for neighboring areas, which are exceptionally exposed to odours. Calculations showed big differences in odour impact range for two analysed emission scenarios – odour impact range calculated using emission data from August is almost two times greater than for calculations using emission data from February.

Słowa kluczowe:

odory, oczyszczalnia ścieków, uciążliwość zapachowa

Keywords:

odour, wastewater treatment plant, odour nuisance



Zmiany wskaźników fizykochemicznych wody kanału Dąbrówka spowodowane działalnością kopalni rud cynku i ołowiu

*Agnieszka Policht-Latawiec, Włodzimierz Kanownik,
Marcin Lekstan
Uniwersytet Rolniczy, Kraków*

1. Wstęp

Determinantem obecnego stanu środowiska naturalnego można uznać poprzednie stulecie, a w zasadzie postępujący gwałtownie w tym okresie rozwój przemysłu [14, 20]. W tym czasie w wielu regionach na świecie nastąpiły niespotykane wcześniej przekształcenia środowiska naturalnego [17]. Działalność przemysłowa, gwałtowny wzrost liczby ludności i związana z tym, często niekontrolowana urbanizacja [26], intensyfikacja rolnictwa, nadmierna eksploatacja wód wpłynęły na zanieczyszczenie środowiska i jego degradację [2, 18, 28]. W ostatnich kilku dekadach, wraz ze wzrostem populacji ludzkiej oraz postępującym uprzemysłowieniem, wyraźnie zaznaczył się wzrost zapotrzebowania na wodę użytkową. Równocześnie zwiększył się wpływ człowieka na zasoby wodne, co skutkuje także pogorszeniem jej jakości [9, 30]. Najlepszym sposobem ochrony wody powierzchniowej i podziemnej w zlewni jest prowadzenie racjonalnej i zrównoważonej gospodarki w zarządzaniu jej zasobami oraz zapewnienie ciągłego monitoringu jej jakości [6, 25]. Nie jest to jednak proste zadanie ze względu na mnogość i zróżnicowanie źródeł zanieczyszczeń oraz szeroki zakres czynników na to wpływających [3, 23, 27]. Wzrastające zapotrzebowanie na żywność wraz z nierównomiernością opadów atmosferycznych oraz rosnącą temperaturą powietrza sprawia, iż konieczność zapewnienia odpowiedniej ilości wody dla potrzeb rolnictwa staje się kwestią bardzo ważną [11]. Również

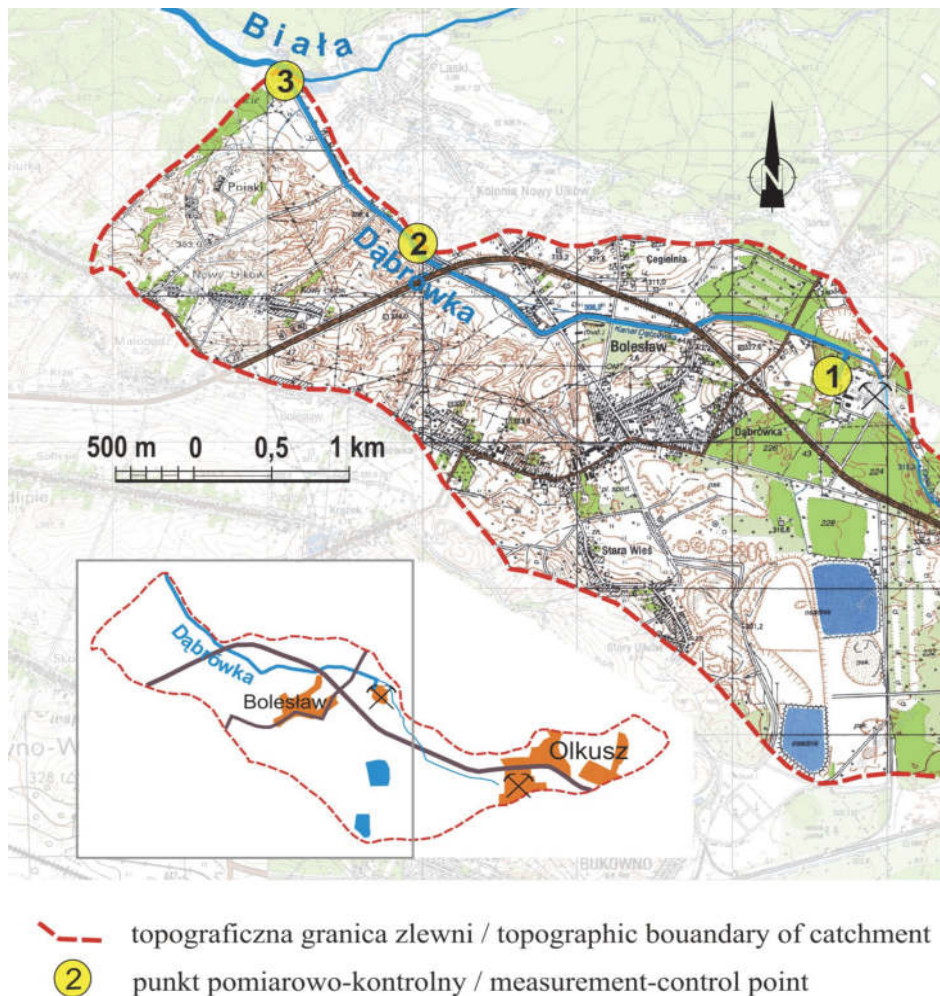
istotne są odpowiednie parametry jakościowe wody [8, 33]. W związku z tym niezbędne są nowe inwestycje i programy zarządzania, które pozwolą na optymalne wykorzystanie dostępnych zasobów wodnych oraz zachowanie ich w dobrym stanie [16]. Jakość wody jest szczególnie istotna w odniesieniu do aglomeracji miejskich, gdzie z jednej strony należy dostarczyć odpowiednie ilości wody do celów komunalnych, a z drugiej strony wytwarzane są ogromne ilości ścieków powstałych na bazie doprowadzonej wody [31].

Wody kopalniane stanowią szczególne zagrożenie dla środowiska naturalnego i życia człowieka [7, 15, 21, 29]. W związku z powyższym, priorytetem polskiej polityki ekologicznej jest rozwiązanie problemu zanieczyszczenia wód, zwłaszcza wód kopalnianych, co wpisuje się w ramy polityki wodnej Unii Europejskiej. Podstawą prawną Unii Europejskiej w dziedzinie polityki wodnej jest Dyrektywa 2000/60/EC, która określa zakres ochrony wód gruntowych, śródlądowych i przybrzeżnych [12]. Ochrona wód koncentruje się na redukcji zanieczyszczeń, promowaniu zrównoważonego gospodarowania zasobami wodnymi, ochronie środowisk wodnych i poprawie stanu ekosystemów wodnych. W celu zmniejszenia negatywnego wpływu wód kopalnianych na środowisko i gospodarkę wodną stosowane są zarówno działania techniczno-organizacyjne ograniczające wielkość zrzutu wód zasolonych po ich wypompowaniu na powierzchnię, jak i rozwiązania technologiczne oczyszczania tych wód [13, 19].

Celem niniejszej pracy jest określenie zmian wartości wskaźników fizykochemicznych wody w kanale Dąbrówka, będącego odbiornikiem wód pochodzących w 99% z odwodnienia kopalni rud cynku i ołowiu Zakładu Górniczo-Hutniczego Bolesław w Bukownie, który jest przedsiębiorstwem wydobywczo-przetwórczym. Kopalniane wody dołowe to specyficzny rodzaj ścieków, które nie powstają w trakcie procesu technologicznego zakładu, tylko są naturalnym skutkiem prowadzonej działalności górniczej. W jej wyniku następuje zaburzenie naturalnego układu warstw wodonośnych, których główną bazą drenażową stają się wyrobiska górnicze, gdzie zaczynają się kierować strumienie wód podziemnych. Wpływ antropopresyjnej działalności człowieka na środowisko naturalne w rozpatrywanym rejonie jest bardzo duży [4]. Na obszarze badań oprócz kopalni znajdują się inne zakłady przemysłowe oraz oczyszczalnie ścieków, które również mają wpływ na jakość środowiska, głównie wodnego.

2. Materiał i metody

Kanałem Dąbrówka odprowadzane są wody dołowe z kopalni rud cynku i ołowiu Pomorzany w Olkuszu (rys. 1), wypompowywane na powierzchnię szybami Dąbrówka i Mieszko, wody poftotacyjne ze stawów osadowych [1], wody pochodzące ze spływu z hałd odpadów po produkcyjnych [5] oraz oczyszczone ścieki z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni przy szybie Dąbrówka. Stanowią one ponad 99% wody w kanale Dąbrówka.



Rys. 1. Usytuowanie punktów pomiarowo-kontrolnych w zlewni Dąbrówka
Fig. 1. Location of measurement-control points in the Dąbrówka catchment

Naturalny przepływ Dąbrówki jest bardzo niski ze względu na lej depresyjny powstały w wyniku odwodnienia górotworu. Wielkość zrzutu wód kanałem Dąbrówka do rzeki Białej, pochodzących z odwodnienia

kopalni Pomorzany, zależy przede wszystkim od wielkości dopływu wód do wyrobisk górniczych, średnio w latach 2000–2010 wynosił $165 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, czyli $2,75 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Przyzakładowa oczyszczalnia ścieków bytowych zlokalizowana przy szybie Dąbrówka wprowadza do kanału średnio od 0,05 do $0,13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ścieków oczyszczonych. Oczyszcza ona wody pokąpielowe i bytowe załogi zakładu w tym rejonie. Praca zmianowa wpływa na wzrost obciążenia oczyszczalni na przełomie zmian, na skutek dopływu wód pokąpielowych [22]. Kanałem odprowadzane są również wody ze stawów osadowych Działu Przeróbki Mechanicznej Olkusz-Pomorzany. Dział ten przerabia rudę siarczkową cynkowo-ołowianą pochodzącą z kopalni Pomorzany, produkując koncentraty cynku i ołowiu oraz bulk, czyli koncentrat kolektywny cynkowo-ołowiowy, a także kamień popłuczkowy. Ilość wód odprowadzanych ze stawów osadowych zależy od utrzymania wielkości zawrotu wody nadosadowej do Działu Przeróbki Mechanicznej oraz od wykorzystania w okresie wiosenno-letnim wód nadosadowych do zasilania sieci zraszającej obiekt stawów osadowych w celu wyeliminowania zjawiska wtórnego pylenia. Ilość wód poflotacyjnych nie przekraczała $3 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Pozostała część niewykorzystanej wody, stanowiąca niewielki procent całości, kierowana jest kanałem poflotacyjnym do kanału Dąbrówka i dalej do rzeki Białej, do której kanał wpada w km 4+720 (według ewidencji Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Gliwicach). Rzeka Biała jest ciekim IV rzędu o długości 9 km, lewobrzeżnym dopływem Białej Przemszy, do której uchodzi w km 30.

Badania hydrochemiczne kanału Dąbrówka prowadzono w roku 2012. Wodę do badań pobierano raz w miesiącu (łącznie w 12 terminach) w 3 punktach pomiarowo-kontrolnych: punkt 1 w km 4+800 kanału Dąbrówka – zrzut wód dołowych z kopalni poprzez szyb Dąbrówka, punkt 2 w km 1+600 biegu ciek (poniżej drogi krajowej 94), punkt 3 – 50 m przed połączeniem kanału Dąbrówka z rzeką Białą (rys. 1). Powierzchnia zlewni Dąbrówki wynosi $16,64 \text{ km}^2$. W górnej części zlewni znajdują się tereny osiedlowe i przemysłowe, poniżej teren użytkowany jest jako grunty leśne. W środkowej części (pomiędzy punktem 1 i 2) znajduje się miejscowość Bolesław, w której zamieszkuje 2500 mieszkańców. Dolna część zlewni użytkowana jest rolniczo z niewielkim udziałem terenów osiedlowych, które mogą stanowić potencjalne źródło zanieczyszczeń badanej wody. Mapę zlewni kanału Dąbrówka opracowano na mapie

topograficznej w skali 1:10000, a granicę zlewni wyznaczono na podstawie Rastrowej Mapy Podziału Hydrograficznego Polski.

W terenie w wyznaczonych punktach pomiarowo-kontrolnych oznaczano odczyn wody za pomocą pehametru CP-104, przewodność elektrolityczną właściwą w 20°C (EC) konduktometrem CC-102, a zawartość tlenu rozpuszczonego i stopień nasycenia wody tlenem za pomocą tlenomierza CO-411. W laboratorium oznaczono zawiesinę ogólną metodą suszarkowo-wagową, substancje rozpuszczone przez odparowanie, stężenie jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} (żelazo ogólne) oraz metali ciężkich Zn i Pb metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) na spektrometrze UNICAM SOLAR 969. Stężenie azotu amonowego (N-NH_4^+), azotynowego (N-NO_2^-) i azotanowego (N-NO_3^-) oraz fosforanów (PO_4^{3-}) i chlorków (Cl) oznaczono metodą przepływowej analizy kolorymetrycznej na aparacie FIAstar 5000, natomiast siarczany (SO_4^{2-}) metodą strąceniową. Przy opracowywaniu wyników określono minimalne i maksymalne wartości oraz obliczono średnie arytmetyczne i wartości środkowe (medianę) dla poszczególnych wskaźników. Jakość wody oceniono zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 30 października 2014 roku [32]. Wnioskowanie statystyczne o istotności różnic wartości wskaźników pomiędzy punktami pomiarowo-kontrolnymi przeprowadzono nieparametrycznym testem Kruskala-Wallisa. Po określeniu istotności różnic pomiędzy porównywanymi grupami, dla wytypowanych wskaźników jakości wody, przeprowadzono analizę statystyczną dla par punktów pomiarowo-kontrolnych testem U Manna-Whitney'a na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Testy nieparametryczne wybrano ze względu na brak normalności rozkładu większości analizowanych wskaźników zgodnie z wynikami testu Shapiro-Wilka oraz brak równości wariancji określony testem Fishera-Snedecora.

3. Charakterystyka obszaru badań

3.1. Zakład Górniczo-Hutniczy Bolesław S.A.

W skład Zakładu Górniczo-Hutniczego (ZGH) Bolesław S.A. w Bukowni wchodzi przedsiębiorstwa wydobywczo-przetwórcze, które produkują cynk elektrolityczny i jego stopy. Cynk jest produkowany przede wszystkim z koncentratu blendy cynkowej, otrzymywanej na bazie własnych rud cynkowo-ołowianych pozyskiwanych w kopalni Pomorzany. Ostatnim elementem ciągu technologicznego są stawy osadowe

odpadów poflotacyjnych (składowisko odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne). Odpady wytwarzane są podczas procesu wzbogacania rud Zn-Pb w Dziale Przeróbki Mechanicznej Olkusz-Pomorzany, skąd hydrotransportem przesyłane są w rejon stawów. W związku z działalnością ZGH Bolesław odwadnia, a następnie częściowo pobiera wody pochodzące z odwadniania zakładu górniczego na własne potrzeby (cele technologiczne i socjalno-bytowe), część z nich wykorzystywana jest do produkcji wody pitnej przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Olkusz, a nadmiar niewykorzystanych wód odprowadzany jest głównie przez kanał Dąbrówka do rzeki Białej, a następnie do Białej Przemszy. Kopalnia Pomorzany została oddana do użytku w 1974 roku z projektowaną zdolnością wydobywczą $2\ 100\ 000\ \text{t}\cdot\text{rok}^{-1}$ w etapie początkowym. Złoża eksploatowanych rud Zn-Pb zalegają w silnie zawodnionym górotworze. Dodatkowo stosowana tzw. mokra technologia grawitacyjno-flotacyjna przerobu rudy wymusza konieczność odprowadzenia około $130\ \text{mln}\ \text{m}^3$ rocznie wód kopalnianych i ścieków do odbiorników powierzchniowych. W rekordowym okresie w latach 1997–1999 odpompowywano z niej ponad $300\ \text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ wody. Wody zanim zostaną wypompowane na powierzchnię przechodzą przez system osadników w celu minimalizowania ilości zawieszin. System ten składa się z osadników polowych, oddziałowych oraz osadników głównych.

3.2. Charakterystyka zlewni kanału Dąbrówka

W związku z napływem wód powierzchniowych oraz podziemnych do wyrobisk kopalni, koniecznym staje się ich wypompowanie na powierzchnię, a miejsca w których to następuje można uznać za nowe źródła cieków. Tak jest w przypadku kanału Dąbrówka, w którym 99% wód pochodzi z odwodnienia zakładu górniczego. Administracyjnie teren zlewni kanału Dąbrówka przynależy do gmin Olkusz, Bolesław, Bukowno i Klucze w północno-zachodniej części województwa małopolskiego. Analizowany obszar położony jest na terenie Garbu Tarnogórskiego zbudowanego z dolomitu kruszczo-nośnego z gniazdami rud ołowiu i cynku, a także srebra i kadmu. Ołów i srebro w rejonie Olkusza były eksploatowane już od XIII wieku [10]. Zlewnia charakteryzuje się niemal zupełnym brakiem wód powierzchniowych i głębokim zaleganiem szczelinowych wód podziemnych. Jest to spowodowane warunkami geologicznymi i hydrogeologicznymi oraz osuszeniem skał wodonośnych, będących wynikiem działalności górniczej.

4. Wyniki badań

W okresie badań odczyn wody kanału Dąbrówka był lekko zasadowy pH od 7,2 do 8,1. Przewodność elektrolityczna właściwa mieściła się w granicach od 573 do 1043 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Przez cały okres badań woda w kanale charakteryzowała się bardzo dobrymi warunkami tlenowymi – średni stopień nasycenia wody tlenem był powyżej 100%, a stężenie tlenu rozpuszczonego nie spadło poniżej 7 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (tab. 1).

Wartości substancji rozpuszczonych we wszystkich punktach pomiarowo-kontrolnych i terminach pomiaru były wyższe od wartości granicznej (500 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) dla I klasy jakości. Maksymalne ich stężenie wynosiło 712 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Spośród pozostałych wskaźników charakteryzujących zasolenie wody, stężenie siarczanów (SO_4^{2-}) było na poziomie II klasy jakości. Natomiast średnie stężenie wapnia było bliskie wartości granicznej dla klasy I (89 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w punkcie 1; 98 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w punkcie 2 i 99 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w punkcie 3). Podwyższone stężenie siarczanów i wapnia spowodowane jest mineralogią złóż rud cynku i ołowiu w rejonie olkuskim, które składają z siarczków cynku, ołowiu i żelaza. Wietrzenie chemiczne tych minerałów prowadzi do tworzenia się łatwo rozpuszczalnych form mineralnych, przede wszystkim uwodnionych siarczanów magnezu, wapnia i żelaza. Najwyższe stężenie siarczanów wynosiło 275 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, wapnia (Ca^{2+}) – 118 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, magnezu (Mg^{2+}) – 49 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, sodu (Na^+) – 15 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i potasu (K^+) – 3,1 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w punkcie 2, natomiast chlorków (Cl^-) – 32 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w punkcie 2 i 3.

Na całej długości ciek, spośród badanych biogenów, tylko średnie stężenie azotu azotanowego w punkcie 1 przekroczyło wartość graniczną dla I klasy jakości (tab. 1). Wysokie stężenie N- NO_3 w wodach odpompowywanych z kopalni wynika z faktu, iż zbiornik wód jurajskiego piętra wodonośnego w rejonie Olkusza jest zbiornikiem odkrytym, pozbawionym ważnej pokrywy utworów izolujących [34]. Dodatkowo charakteryzuje się on bardzo dobrymi warunkami przepływu wód podziemnych. Sprawia to, iż z jednej strony zbiornik ten cechuje się bardzo wysoką zasobnością, z drugiej jednak strony jest bardzo podatny na zanieczyszczenia. Duża krasowość tego terenu powoduje największe zagrożenie dla wód podziemnych, głównie przez zanieczyszczenia o znacznej powierzchni oddziaływania pochodzące z obszarów zabudowanych, zwłaszcza tych o nieuporządkowanej gospodarce wodno-ściekowej.

Tabela 1. Zakres i średnie wartości wskaźników fizykochemicznych oraz klasa jakości wody kanału Dąbrówka

Table 1. Range and mean values of physicochemical indices and water quality class in the Dąbrówka channel

Wskaźnik	Punkt pomiarowo-kontrolny						Wartości dopuszczalne dla klasy [32]	
	1	2	3	1	2	3	I	II
	Zakres			Średnia				
Wskaźnik charakteryzujący stan fizyczny								
ZO [mg·dm ⁻³]	0,0–5,8	0,9–10,9	1,4–14,2	3,5	5,5	6,5	≤ 25	≤ 50
Grupa wskaźników charakteryzujących warunki tlenowe								
TR [mg·dm ⁻³]	7,9–11,1	7,7–11,4	7,4–11,3	9,8	9,6	9,6	≥ 7	≥ 5
SNT [%]	94–113	91–116	92–113	103	102	102	-	
Grupa wskaźników charakteryzujących zasolenie								
EC [μS·cm ⁻¹]	573–872	734–996	731–1043	681	810	823	≤ 1000	≤ 1500
SR [mg·dm ⁻³]	524–584	556–712	592–704	553	664	681	≤ 500	≤ 800
SO ₄ ²⁻ [mg·dm ⁻³]	141–209	167–275	207–262	181	239	238	≤ 150	≤ 250
Cl ⁻ [mg·dm ⁻³]	11–30	20–32	26–32	24	27	28	≤ 200	≤ 300
Ca ²⁺ [mg·dm ⁻³]	78–104	80–118	78–117	89	98	99	≤ 100	≤ 200
Mg ²⁺ [mg·dm ⁻³]	19–33	16–49	26–43	27	31	33	≤ 50	≤ 100
Na ⁺ [mg·dm ⁻³]	6–8	9–15	9–14	7	11	11	-	
K ⁺ [mg·dm ⁻³]	0,9–2,2	1,3–3,1	1,3–3,0	1,6	2,1	2,2	-	
Wskaźnik charakteryzujący zakwaszenie								
Odczyn (pH)	7,2–8,1	7,4–8,1	7,5–8,1	7,7	7,8	7,8	6 – 8,5	6 – 9
Grupa wskaźników charakteryzujących warunki biogenne								
PO ₄ ³⁻ [mg·dm ⁻³]	0,00–0,17	0,00–0,15	0,00–0,09	0,05	0,05	0,05	≤ 0,2	≤ 0,31
N-NH ₄ ⁺ [mg·dm ⁻³]	0,00–0,58	0,00–0,94	0,05–0,77	0,09	0,42	0,38	≤ 0,78	≤ 1,56
N-NO ₂ ⁻ [mg·dm ⁻³]	0,00–0,01	0,00–0,05	0,00–0,05	0,006	0,021	0,026	-	
N-NO ₃ ⁻ [mg·dm ⁻³]	3,0–4,2	1,0–1,7	0,9–1,6	3,4	1,4	1,3	≤ 2,2	≤ 5
Metale, w tym metale ciężkie								
Fe [mg·dm ⁻³]	0,00–0,43	0,29–0,72	0,43–0,77	0,14	0,60	0,60	-	
Mn [mg·dm ⁻³]	0,00–0,14	0,16–0,40	0,18–0,44	0,04	0,27	0,28	-	
Zn [mg·dm ⁻³]	0,61–1,07	0,45–0,75	0,32–0,65	0,74	0,59	0,48	≤ 1	
Pb [mg·dm ⁻³]	0,015–0,034	0,014–0,024	0,011–0,028	0,023	0,018	0,017	0,0072	

ZO – zawiesina ogólna, TR – tlen rozpuszczony, SNT – stopień nasycenia tlenem, EC – przewodność elektrolityczna właściwa, SR – substancje rozpuszczone

- stan bardzo dobry – I klasa jakości
- stan dobry – II klasa jakości
- stan chemiczny dobry
- stan chemiczny poniżej dobrego

Tabela 2. Porównanie wartości wskaźników fizykochemicznych wody kanału Dąbrówka pomiędzy punktami pomiarowo-kontrolnymi testem nieparametrycznym Kruskala-Wallisa

Table 2. Comparison of physicochemical indices of water in the Dąbrówka channel between the control points using Kruskal-Wallis non-parametric test

Wskaźnik	Punkt pomiarowo-kontrolny			Wyniki testu Kruskala-Wallisa	
	1	2	3	Wartość testu	Prawdopodobieństwo testowe
	Mediana				
Wskaźnik charakteryzujący stan fizyczny					
Zawiesina ogólna [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	3,8	4,6	5,6	1,88	0,39
Grupa wskaźników charakteryzujących warunki tlenowe					
Tlen rozpuszczony [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	10,0	9,4	9,4	0,06	0,97
Stopień nasycenia tlenem [%]	104	102	100	0,14	0,93
Grupa wskaźników charakteryzujących zasolenie					
Przewodność w 20°C [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	669	783	800	9,59	0,008*
Substancje rozpuszczone [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	552	684	699	15,2	0,0005
SO ₄ ²⁻ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	182	252	240	11,4	0,003
Cl ⁻ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	25	27	28,5	7,51	0,02
Ca ²⁺ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	85	92	93	2,77	0,25
Mg ²⁺ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	26	28	32	3,72	0,16
Na ⁺ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	7	10,5	11	16,0	0,0003
K ⁺ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	1,6	2,2	2,3	5,0	0,08
Wskaźnik charakteryzujący zakwaszenie					
Odczyn (pH)	7,6	7,7	7,8	0,98	0,61
Grupa wskaźników charakteryzujących warunki biogenne					
PO ₄ ³⁻ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,04	0,03	0,05	0,02	0,99
N-NH ₄ ⁺ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,00	0,38	0,28	6,54	0,04
N-NO ₂ ⁻ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,01	0,02	0,03	5,49	0,06
N-NO ₃ ⁻ [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	3,3	1,4	1,2	13,9	0,001
Metale, w tym metale ciężkie					
Fe [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,10	0,66	0,64	14,2	0,0008
Mn [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,03	0,25	0,24	15,4	0,0004
Zn [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,73	0,54	0,46	9,99	0,007
Pb [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,021	0,015	0,013	5,07	0,08

* Wytłuszczone wartości oznaczają, że różnice są statystycznie istotne przy $p < 0,05$

Odwrotną zależność stwierdzono w przypadku stężeń azotu amonowego i azotynowego, które były kilkakrotnie wyższe w punkcie 2 i 3 niż w miejscu zrzutu wód kopalnianych, ale średnie wartości azotu amonowego mieściły się w I klasie ($0,78 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). W okresie badań stężenie fosforanów we wszystkich punktach było poniżej $0,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a średnia wartość na całej długości kanału Dąbrówka wynosiła $0,05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, czyli wody te spełniały normy I klasy [32].

W pierwszym badanym punkcie, średnie stężenie żelaza ogólnego (jony Fe^{3+} i Fe^{2+}) wynosiło $0,14 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, natomiast w punkcie 2 i 3 – $0,60 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stężenie manganu wahało się od 0 do $0,44 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Średnie jego stężenie w badanych wodach, podobnie jak w przypadku żelaza, było najwyższe w punkcie 2 i 3. W wodzie kanału Dąbrówka stwierdzono, że średnie wartości cynku były niższe od wartości dopuszczalnej ($1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) w wodach powierzchniowych. W punkcie 1 położonym za zrzutem wód dołowych z kopalni, średnie stężenie tego pierwiastka wynosiło $0,74 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, lecz w okresie badań jednorazowo odnotowano wartość $1,07 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ przekraczającą dopuszczalną. W każdej badanej próbce wody stężenie ołowiu było powyżej $0,0072 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, co spowodowało, że na całej długości kanału Dąbrówka stan chemiczny wody był poniżej dobrego (tab. 1).

Tabela 3. Istotność różnic wartości wskaźników wody pomiędzy parami punktów pomiarowo-kontrolnymi – różnica pomiędzy medianami oraz prawdopodobieństwo testu nieparametrycznego U Manna-Whitney'a
Table 3. Significance of differences of water indicators values between individual control points – difference between medians and probability of non-parametric Mann-Whitney U-test

Punkt	EC			SR			SO_4^{2-}			Cl^-		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	×	0,009	0,009	×	0,002	0,001	×	0,012	0,001	×	0,066	0,012
2	114	×	0,495	132	×	0,141	70	×	0,834	2	×	0,318
3	131	17	×	147	15	×	58	-12	×	3,5	1,5	×
Punkt	Na^+			N-NH_4^+			N-NO_3^-			Fe		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	×	0,001	0,001	×	0,015	0,045	×	0,002	0,002	×	0,002	0,001
2	3,5	×	0,529	0,38	×	0,898	-1,9	×	0,338	0,56	×	0,793
3	4,0	0,5	×	0,28	-0,10	×	-2,1	-0,2	×	0,54	-0,02	×
Punkt	Mn			Zn								
	1	2	3	1	2	3						
1	×	0,001	0,001	×	0,052	0,005						
2	0,22	×	0,793	-0,19	×	0,083						
3	0,21	-0,01	×	-0,27	-0,08	×						

EC – przewodność elektrolityczna właściwa; SR – substancje rozpuszczone

	×			prawdopodobieństwo testowe
różnica	×	×	×	
pomiędzy medianami	×	×	×	

* Wyświetlenie wartości oznacza, że różnice są statystycznie istotne przy $p < 0,05$

Analiza statystyczna wykonana testem nieparametrycznym Kruskala-Wallisa wykazała, że wartości wskaźników jakości wody różnią się statystycznie istotnie pomiędzy punktami pomiarowo-kontrolnymi w przypadku: przewodności elektrolitycznej właściwej, substancji rozpuszczonych, siarczanów, chlorków, sodu, azotu amonowego i azotanowego, żelaza, manganu i cynku (tab. 2).

Na podstawie analizy przeprowadzonej testem nieparametrycznym U Manna-Whitney'a stwierdzono statystycznie niższe wartości przewodności elektrolitycznej właściwej, substancji rozpuszczonych, siarczanów, sodu, azotu amonowego, żelaza i manganu oraz wyższe wartości stężenia azotu azotanowego w punkcie 1 w stosunku do punktów w środkowym i dolnym biegu. Statystycznie istotnie wyższe stężenia chlorków oraz niższe stężenia cynku wystąpiły w punkcie 3 w stosunku do punktu 1 (tab. 3).

5. Wnioski

Na podstawie klasyfikacji elementów fizykochemicznych wspierających elementy biologiczne określono, że woda na całej długości badanego kanału Dąbrówka spełnia wymogi klasy II. W przypadku klasyfikacji chemicznej dokonanej na podstawie analizy stężeń ołowiu wody te zakwalifikowano do stanu poniżej dobrego.

W górnej części kanału Dąbrówka wody charakteryzowały się statystycznie niższym stężeniem wskaźników zasolenia, azotu amonowego oraz żelaza i manganu, a wyższym stężeniem cynku oraz azotu azotanowego.

Na prawie 5 kilometrowym odcinku kanału Dąbrówka zaobserwowano tendencje spadkową stężenia azotu azotanowego, co zadecydowało o zmianie klasy jakości wody z II na I. Również w przypadku stężenia cynku i ołowiu stwierdzono niższe wartości w miejscu ujścia kanału do rzeki Białej, ale nie miały one wpływu na poprawę oceny stanu chemicznego badanej wody.

Literatura

1. **Bauerek A., Łączny J. M.:** *Zanieczyszczenie wód spływu powierzchniowego ze skarpy osadnika odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb typu doliny Mississippi w Bolesławiu k. Olkusza*. Przegląd Geologiczny. 58(1), 54–59 (2010).
2. **Bogdał A., Kanownik W., Wiśnios M.:** *Zmiany wartości i stężeń fizykochemicznych wskaźników jakościowych wód rzeki Prądnik-Białucha (Wyżyna Krakowsko-Częstochowska)*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 8, 358–361 (2012).
3. **Boyacioglu H.:** *Utilization of environmetric & index methods as water quality comparative assessment tools focusing on heavy metal content*. Archives of Environmental Protection. 38(3), 17–28 (2012).
4. **Cabala J., Tepe L.:** *Metalliferous Constituents of Rhizosphere Soils Contaminated by Zn–Pb Mining in Southern Poland*. Water Air Soil Pollut. 178, 351–362 (2007).
5. **Cabala J., Zogala B., Dubiel R.:** *Geochemical and Geophysical Study of Historical Zn-Pb Ore Processing Waste Dump Areas (Southern Poland)*. Polish J. of Environ. Stud. 17(5), 693–700 (2008).
6. **Gozzard E., Mayes W.M., Potter H.A.B., Jarvis A.P.:** *Seasonal and spatial variation of diffuse (non-point) source zinc pollution in a historically metal mined river catchment, UK*. Environmental Pollution. 159, 3113–3122 (2011).
7. **Harat A., Grmela A.:** *Wpływ wód kopalnianych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego na zmiany jakości wody w rzece Olza w latach 2000–2007*. Monitoring Środowiska Przyrodniczego. 9, 57–62 (2008).
8. **Kanownik W., Kowalik T., Bogdał A., Ostrowski K.:** *Quality categories of stream waters included in a small retention program*. Pol. J. of Environ. Stud. 22(1), 159–165 (2013).
9. **Kiedrzyńska E., Urbaniak M., Kiedrzyński M., Skłodowski M., Zalewski M.:** *Punktowe źródła zanieczyszczeń jako zagrożenie dla jakości wód Pilicy*. Gaz Woda i Technika Sanitarna. 6, 254–256 (2012).
10. **Kondracki J.:** *Geografia regionalna Polski*. PWN Warszawa 2013.
11. **Kosińska K., Miśkiewicz T.:** *Precipitation of heavy metals from industrial wastewaters by *Desulfovibrio Desulfuricans**. Environmental Engineering Protection. 38(2), 52–60 (2012).
12. **Kowalewski Z.:** *Implementation of Water Framework Directive principles in Polish legislation*. Geomatics and Environmental Engineering. 3(3), 67–73 (2009).
13. **Koźlak W.:** *Badania układów „szkła wodne sodowe – wybrane sole ołowiu” dla oceny możliwości zastosowania krzemianów do usuwania jonów Pb^{2+} z zanieczyszczonych ekosystemów wodnych*. Journal of Ecology and Health. 15(3), 115–121 (2011).

14. **Lackóová L., Halászová K., Pokrývková J., Stred'anský J.:** *Environmental impacts in Slovak Republic*. ENVIRO 2013, ISBN 978-80-552-1101-5, Slovenská poľnohospodárska univerzita. 107–113 (2013).
15. **Macklin M. G., Hudson-Edwards K. A., Dawson E. J.:** *The significance of pollution from historic metal mining in the Pennine ore fields on river sediment contaminant fluxes to the North Sea*. The Science of the Total Environment. 194/195, 391–397 (1997).
16. **Majewski W.:** *Światowy dzień wody*. Gospodarka Wodna. 3, 97–100 (2012).
17. **Mayes W.M., Potter H.A.B., Jarvis A.P.:** *Inventory of aquatic contaminant flux arising from historical metal mining in England and Wales*. Science of the Total Environment. 408, 3576–3583 (2010).
18. **Melcer B., Olejnik M.:** *Wpływ wybranych czynników na zanieczyszczenia związkami biogennymi powierzchniowych wód płynących w zlewni Baryczy*. Acta. Sci. Pol. Formatio Circumiectus. 5 (2), 59–71 (2006).
19. **Mesci B.:** *Adsorptive removal of zinc by bentonite: application of time series modeling method*. Archives of Environmental Protection. 37 (3), 101–113 (2011).
20. **Mizera A.:** *Znaczenie wody w środowisku człowieka – gospodarowanie zasobami i ochrona*. Aura. 6, 8–11 (2008).
21. **Nocoń W., Nocoń K., Barbusiński K., Kernert J.:** *The influence of zinc-lead ore mining industry on the level of Biała Przemsza bottom sediments contamination*. Architecture Civil Engineering Environment. 1, 65–70 (2012).
22. Operat wodno-prawny dla ZGH Bolesław S.A. na odwodnienie, pobór oraz odprowadzenie wód z odwodnienia zakładu górnictwa, wód poftotacyjnych ze stawów osadowych i oczyszczonych ścieków bytowych poprzez Kanał Dąbrówka do rzeki Białej. Fundacja „Nauka i Tradycje Górnicze” z siedzibą na Wydziale Górnictwa i Geoinżynierii Akademii Górniczo-Hutniczej im St. Staszica w Krakowie, Kraków 2007.
23. **Pasieczna A.:** *Wpływ przemysłu na środowisko przyrodnicze regionu śląsko-krakowskiego*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi. 24(2/2), 67–85 (2008).
24. **Pasieczna A., Dusza-Dobek A., Markowski W.:** *Wpływ górnictwa węgla kamiennego i hutnictwa metali na jakość wód Białej Przemszy i Bobrka*. Górnictwo i Geologia. 5(4), 181–190 (2010).
25. **Pawłowski L.:** *Role of environmental monitoring in implementation of sustainable development*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 333–345 (2011).
26. **Policht-Latawiec A., Bogdał A., Kanownik W., Kowalik T., Ostrowski K., Gryboś P.:** *Jakość i walory użytkowe wody małej rzeki fliszowej*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 16, 546–562 (2014).

27. **Policht-Latawiec A., Kanownik W.:** *Zawartość metali ciężkich w osadach dennych zbiornika wodnego Domaniów.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 18, 351–353 (2012).
28. **Policht-Latawiec A., Kanownik W., Łukasik D.:** *Wpływ zanieczyszczeń punktowych na jakość wody rzeki San.* Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. 4(1), 253–269 (2013).
29. **Policht-Latawiec A., Kapica A.:** *Wpływ kopalni węgla kamiennego na jakość wody rzeki Wisły.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15 (3), 333–345 (2013).
30. **Rajda W., Kanownik W.:** *Some water quality indices in small water-courses in urbanized areas.* Archives of Environmental Protection. 33(4). 31–38 (2007).
31. **Rak J., Tchórzewska-Cieślak B.:** *Zapobieganie szkodom w środowisku wodnym.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 10, 399–402 (2011).
32. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 października 2014 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2014, poz. 1482).
33. **Szczepka M.:** *Plany gospodarowania wody w obszarach dorzeczy.* Aura. 5, 9–12 (2009).
34. **Żurek A., Czop M., Motyka J.:** *Azotany w wodach jurajskiego piętra wodonośnego w rejonie Olkusza.* Geologia. 36(1), 109–134 (2010).

Changes of Physicochemical Indices of the Dąbrówka Channel Water Caused by the Activity of Zinc and Lead Ore Mines

Abstract

The paper presents changes of physicochemical indices of water in the Dąbrówka channel which is the receiving water of waters originating in the first place from drainage of zinc and zinc ores mines from ZGH Bolesław Company in Bukowno. Mining wastewaters are treated as a specific kind of sewage which do not form during a technological process but are the natural outcome of conducted mining activity. Beside mining wastewaters pumped out from the Pomorzany mine, the Dąbrówka channel drains also post-floatation waters from tailings ponds and runoffs from industrial wastes heaps. Hydrochemical tests were conducted in 2012. Water for analyses was collected once a month (total of 12 dates) in 3 control points: point 1 – at km 4+800 of the Dąbrówka channel – discharge of mining waters from the mine through the Dąbrówka shaft, point 2

– at 1+600 of the watercourse (below the national road 94), point 3 – at 3–50 m before the confluence of the Dąbrówka channel and the Biała River. The area of the Dąbrówka catchment is 16.64 km². Settlement and industrial areas are situated in the upper part of the catchment, the area below is used as forest grounds. Bolesław town is situated in the central part (between points 1 and 2). The lower part of catchment is managed for agriculture with a minor share of settlement areas. Hydrochemical tests conducted on site comprised measurement of water pH, electrolytic conductivity (EC), dissolved oxygen concentration and degree of water saturation with oxygen. Laboratory assessments comprised total suspended solids by drying and weighing method, total dissolved solids by evaporation, concentrations of Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ (total iron) and heavy metals Zn and Pb by means of atomic absorption spectrometry (ASA) on UNICAM SOLAR 969 spectrometer. Concentration of ammonium nitrogen (N-NH₄⁺), nitrite (N-NO₂⁻) and nitrate (N-NO₃⁻) nitrogen as well as phosphates (PO₄³⁻) and chlorides (Cl⁻) were determined using flow colorimetric analysis on FIAstar 5000 apparatus, whereas sulphate (SO₄²⁻) concentration was assessed by precipitation method. Quality of the Dąbrówka channel water was estimated in compliance with the Regulation of the Minister of the Environment of 30 October 2014. Statistical inference about the significance of differences between the indices values among the control points was conducted using Kruskal-Wallis non-parametric test and then by non-parametric Mann-Whitney U-test on the significance level $\alpha = 0.05$. On the basis of the investigations it was determined that water along the whole length of the Dąbrówka channel does meet the requirements of class II. Because of high concentration of lead, the water was classified to the state below good. The mining wastewater discharged from the zinc and lead ore mines was characterized by statistically lower concentrations of salinity indices, ammonium, and Fe and Mn, but higher content of heavy metals (Zn) and nitrate nitrogen than waters in the lower course of the channel.

Słowa kluczowe:

jakość wody, metale ciężkie, zanieczyszczenia

Keywords:

water quality, heavy metals, pollutions



Porównanie możliwości zastosowania przesiewaczy bębnowych i wibracyjnych do segregacji odpadów mineralnych i komunalnych

Katarzyna Ławińska, Remigiusz Modrzewski, Piotr Wodziński
Politechnika Łódzka

1. Wstęp

Przesiewacze bębnowe są maszynami, które powstały w XIX w. i były one długi czas eksploatowane w różnych gałęziach gospodarki narodowej, głównie w przemyśle zbożowo-młynarskim. Następnie zostały one zastąpione maszynami wibracyjnymi oraz zataczającymi i zaprzestano ich produkcji. W ostatnim czasie maszyny te pojawiły się ponownie, a to za sprawą zastosowania ich w liniach technologicznych do segregacji odpadów komunalnych. Następnie przesiewacze bębnowe pojawiły się ponownie w innych przemysłach, w tym w przeróbce odpadów mineralnych [7].

Do przesiewania odpadów (komunalnych i mineralnych) mogą być również stosowane przesiewacze o sitach płaskich (przesiewacze wibracyjne) [8]. To one właśnie są dzisiaj najczęściej używane we wszystkich dziedzinach gospodarki narodowej.

Celem niniejszego opracowania jest dokonanie analizy obu typów przesiewaczy, pod kątem przydatności do przesiewania odpadów.

Autorzy niniejszego opracowania postanowili opisać przesiewacze bębnowe i wibracyjne (płaskie) w świetle nowych wyników badań [9], wykonanych w ostatnich latach w Politechnice Łódzkiej.

2. Przesiewacze bębnowe

2.1. Charakterystyka ruchu złoża w przesiewaczu bębnowym

Przesiewacze bębnowe należą do grupy aparatów bębnowych, do których zaliczane są także granulatory bębnowe, mieszalniki bębnowe (np. do materiałów ziarnistych) oraz inne aparaty technologiczne. Ruch złoża ziarnistego w takim aparacie bębnowym jest opisany znanymi wyrażeniami analitycznymi, z których najważniejszym parametrem jest prędkość wirowania, zwana też prędkością krytyczną:

$$\omega_{kr} = \sqrt{\frac{g}{R}} \left[\frac{\text{rad}}{\text{s}} \right] \quad \text{lub} \quad n_{kr} = \frac{30}{\pi} \sqrt{\frac{g}{R}} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \left[\frac{\text{obr}}{\text{min}} \right] \quad (1)$$

R – jest promieniem wewnętrznym bębna, a D jego średnicą. Prędkość wirowania jest to taka prędkość, przy której siły ciężkości i odśrodkowa ziarna równoważą się a po przekroczeniu, której odbywa się jednoczesny ruch ziarna i bębna sita.

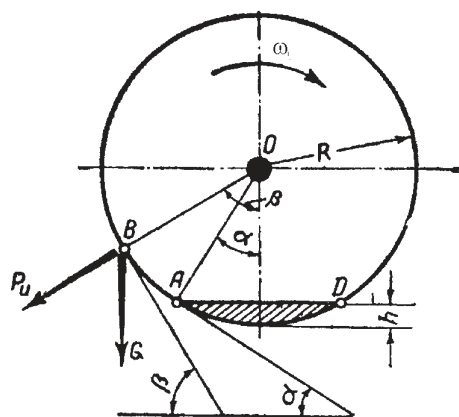
Ruch ziarna w bębnie sitowym został schematycznie przedstawiony na rysunku 1. Warstwa materiału ziarnistego pokazana została w postaci zakreskowanego pola, gdzie α jest kątem tarcia zewnętrznego materiału o bęben. W trakcie ruchu obrotowego mamy do czynienia z podnoszeniem materiału na pewną wysokość, określoną kątem β ($\beta > \alpha$). Jest to tzw. kąt podniesienia, który dla surowców mineralnych wynosi 40–48°. Dlatego wielu autorów [2–4] podaje wzór do wyznaczenia prędkości roboczej aparatu bębnowego.

$$n_{rob} = \frac{12}{\sqrt{R}} \left[\text{obr} / \text{min} \right] \quad (2)$$

gdzie R jest w [m].

W tabeli 1 zestawiono średnice i promienie wewnętrzne bębnow oraz policzone dla nich wartości prędkości krytycznej, a także pośrednie prędkości obrotowe. Średnica bębna zmienia się w zakresie od 0,5 do 3,0 m jest to, bowiem zakres spotykany w przesiewaczach przemysłowych. Natomiast na rysunku 2 pokazano wykres, w którym na osi odciętych odłożono średnicę bębna D [m], a na osi rzędnych prędkości obrotowe

we bębna n [obr./min.]. Każda krzywa została zbudowana dla danej wartości wyróżnika szybkości $\varepsilon = \frac{n_b}{n_{kr}} = 0,2 - 1,0$.



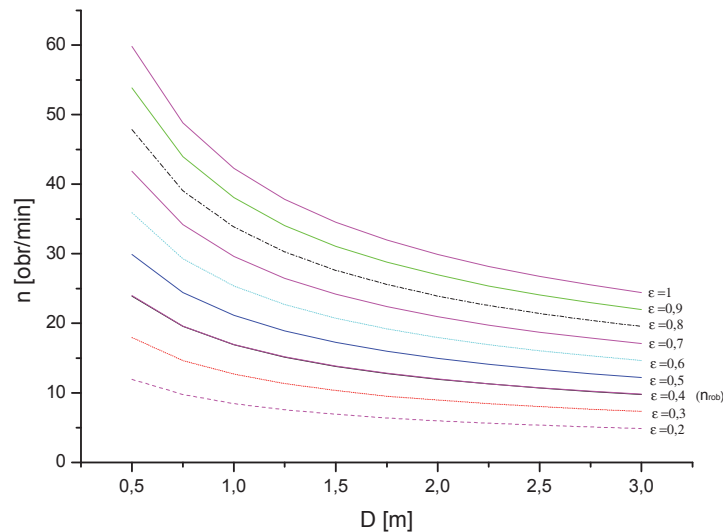
Rys. 1. Podnoszenie ziarna w bębnie sitowym

Fig. 1. Grain lifting in a screen drum

Tabela 1. Prędkości obrotowe i średnice przesiewaczy bębnowych

Table 1. Rotational speeds and diameters of drum screens

Lp.	D m	R m	n_{kr} obr/min	0,2 n_{kr}	0,3 n_{kr}	0,4 n_{kr}	0,5 n_{kr}	0,6 n_{kr}	0,7 n_{kr}	0,8 n_{kr}	0,9 n_{kr}	n_{robr} obr/min
1	0,50	0,250	59,82	11,96	17,95	23,93	29,91	35,89	41,87	47,86	53,84	24,00
2	0,75	0,375	48,84	9,768	14,65	19,54	24,42	29,30	34,19	39,07	43,96	19,60
3	1,00	0,500	42,30	8,460	12,69	16,92	21,15	25,38	29,61	33,84	38,07	16,97
4	1,25	0,625	37,83	7,566	11,35	15,13	18,91	22,70	26,48	30,26	34,05	15,18
5	1,5	0,750	34,54	6,908	10,36	13,82	17,27	20,72	24,18	27,63	31,09	13,86
6	1,75	0,875	31,98	6,396	9,50	12,79	15,99	19,19	22,39	25,58	28,78	12,82
7	2,00	1,000	29,91	5,982	8,97	11,96	14,96	17,95	20,94	23,93	26,98	12,00
8	2,25	1,125	28,20	5,640	8,46	11,28	14,10	16,92	19,74	22,56	25,38	11,31
9	2,50	1,250	26,75	5,350	8,02	10,70	13,37	16,05	18,72	21,40	24,07	10,73
10	2,75	1,375	25,51	5,102	7,65	10,20	12,75	15,31	17,86	20,41	22,96	10,232
11	3,00	1,500	24,42	4,884	7,33	9,768	12,21	14,65	17,09	19,54	21,98	9,80



Rys. 2. Zależność prędkości obrotowej przesiewacza bębnowego od średnicy bębna, dla różnych wartości wyróżnika szybkobieżności

Fig. 2. Dependence of the drum screen rotational speed on the drum diameter for various values of specific speed

Na rysunku 3 pokazano trzy podstawowe typy przesiewaczy bębnowych z osią centralną (rysunek 3a), z osią i podporami rolkowymi (rysunek 3b) i osadzonymi na podporach (rysunek 3c). Przesiewacze szybkobieżne mogą być tylko maszynami z osiami (czopami) centralnymi bębna przesiewającego. Przesiewacze wolnoobrotowe mogą być wykonane w dwóch pozostałych wariantach konstrukcyjnych.

Na rysunku 4 przedstawiono niektóre rodzaje ruchu złoża ziarnistego w bębnie. Zaistnienie jednego z przedstawionych ruchów jest uzależnione od tzw. wyróżnika prędkości przesiewacza bębnowego, będącego stosunkiem prędkości obrotowej danego przesiewacza do prędkości wirowania (krytycznej), dla której właściwy jest ruch 1 (rysunek 4). W przesiewaczach istniejących stosowana jest tzw. prędkość robocza n_{rob} (patrz tabela 1). Wynosi ona na ogół 0,4 prędkości wirowania. W takim wypadku złoża ziarniste w bębnie porusza się ruchem 3 (rysunek 4), a niekiedy porusza się jeszcze wolniej. Z procesowego punktu widzenia powinniśmy osiągnąć ruch 2 (ruch kaskadowy, kataraktowanie). Wtedy wskaźniki procesowe przesiewania będą najwłaściwsze. Ale taki ruch uzyskamy dla wyróżnika prędkości 0,8–0,9, a nie 0,4. Pewnym rozwiązaniem zmierzającym do uzyskania korzystnego, kataraktowego ruchu złoża ziarnistego w bębnie sitowym jest zastosowanie przegród we-

wewnętrznych, które podnoszą materiał przesiewany na pewną wysokość, po czym materiał ten zsuwa się z przegrody, spadając na dno bębna. Podobne efekty uzyskuje się, gdy zamiast cylindrycznego bębna zastosujemy graniastosłup o podstawie wielokąta foremnego (np. sześciokąta). W bębnach stosowanych obecnie prędkość obwodowa cylindra sitowego wynosi w granicach $u_0 = 0,7-1$ m/s.

Kolejnym ważnym problemem, występującym w aparatach bębnowych, w tym w przesiewaczach bębnowych, jest wyznaczenie prędkości osiowej strugi ziarnistej, poruszającej się wzdłuż osi bębna. Decyduje ona o wydajności przepustowej maszyny, a jej znajomość jest niezbędna do obliczeń procesowych aparatu bębnowego. Schemat służący do wyznaczania prędkości transportowej aparatu bębnowego pokazano na rysunku 5. Przy podnoszeniu ziarna porusza się ono ruchem po linii FA, a przy opadaniu po linii AF. Jeśli kąt nachylenia całego bębna do poziomu wynosi α to również α jest kątem nachylenia linii FA do poziomu, a kąt δ nachylenia linii AF wynosi $\delta + \alpha \approx 2\alpha$. Krzywe FA są krzywymi podnoszenia, a krzywe AF – opadania. Prędkość transportową możemy obliczyć z półempirycznego wzoru

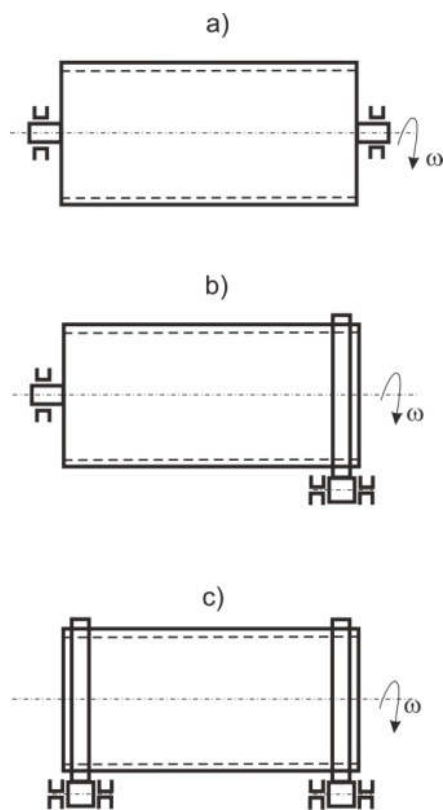
$$v = 0,105 R n \operatorname{tg}(2\alpha) \quad [\text{m/s}] \quad (3)$$

gdzie promień bębna R wyznaczono w [m], a prędkość obrotową n w [obr/min].

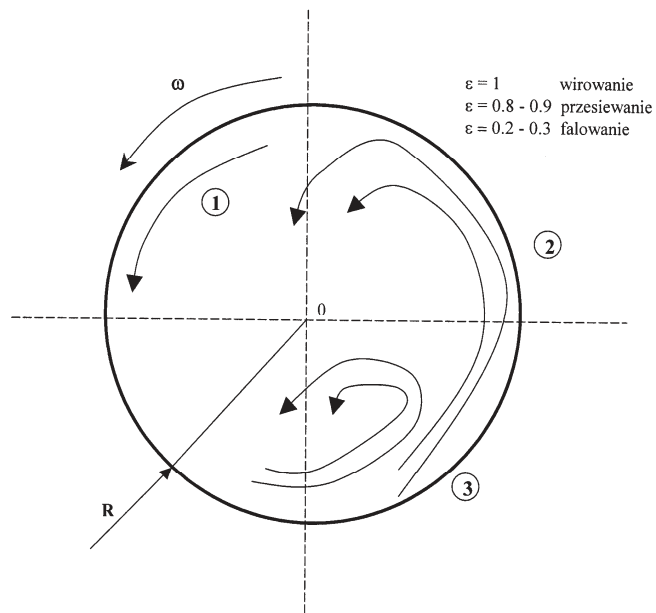
Jeżeli h jest grubością warstwy ziarnistej w bębnie (p. rysunek 1) to wydajność przesiewacza bębnowego określa następujący wzór.

$$Q [\text{Mg/h}] = 0,72 \mu \gamma n \operatorname{tg}(2\alpha) \sqrt{R^3 h^3} \quad (4)$$

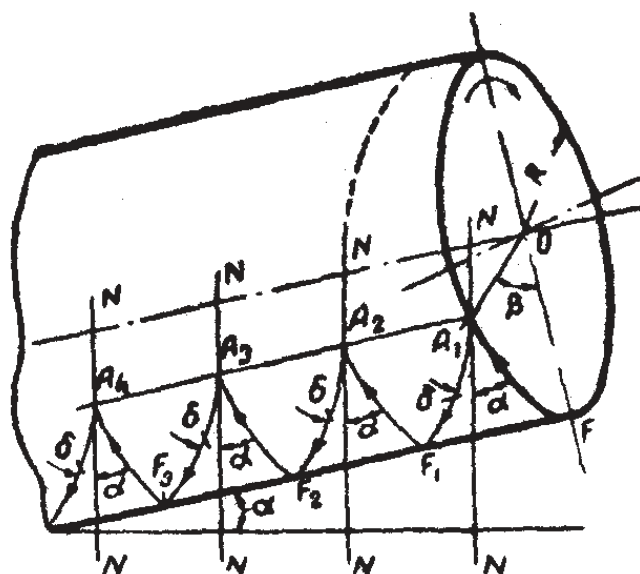
gdzie współczynnik spulchnienia $\mu \approx 0,8-0,6$, parametry R i h są wyrażone w [m], a masa właściwa γ w [kg/m^3]. W praktyce zakładamy, że h zmienia się w granicach od podwójnej średnicy zastępczej średnich ziaren nadawy, do podwójnego wymiaru otworów sitowych. Dla surowców skalnych to: od 1–5 cm do 12–15 cm.



Rys. 3. Przesiewacze bębnowe
Fig. 3. Drum screens



Rys. 4. Rodzaje ruchu złoża ziarnistego
Fig. 4. Types of particulate deposit motions



Rys. 5. Prędkość ziarna wzdłuż bębna sitowego
Fig. 5. Grain velocity along the screen drum

2.2. Moc i wydajność przesiewaczy bębnowych

Istotnym problemem występującym w przesiewaczach bębnowych jest moc, niezbędna do wprowadzenia w ruch obrotowy bębna sitowego. Na rysunek 6 pokazano wielkości charakterystyczne przesiewacza bębnowego, których jest konieczna do wyznaczenia mocy silnika napędowego. Zakładamy, iż wartość współczynnika tarcia materiału skalnego o bęben wynosi $f = 0,4$, a współczynnik tarcia czopów rolek podporowych wynosi $f_1 = 0,1$, współczynnik tarcia potoczystego rolek po obwodzie bębna – $k = 0,5$ mm, kąt $\varphi = 35^\circ$, zaś stosunek promieni $\rho/r = 0,25$. Moc niezbędna do spowodowania ruchu obrotowego przesiewacza wynosi

$$N = \frac{R \cdot n (G + 13G_0)}{21500} \quad [\text{kM}] \quad (5)$$

gdzie:

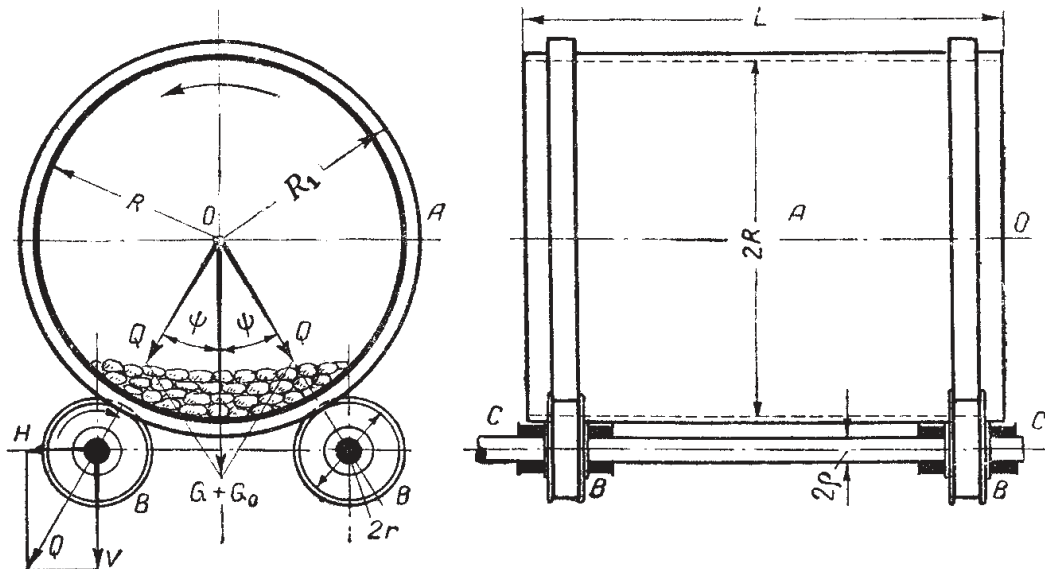
G – całkowity ciężar bębna [kG],

G_0 – ciężar kruszyw wewnątrz bębna [kG],

R – promień bębna [m],

N – obroty bębna [obr/min].

Wzór (5) został przytoczony w wersji oryginalnej [2, 3, 4] i dlatego użyto w nim jednostki układu MKS.



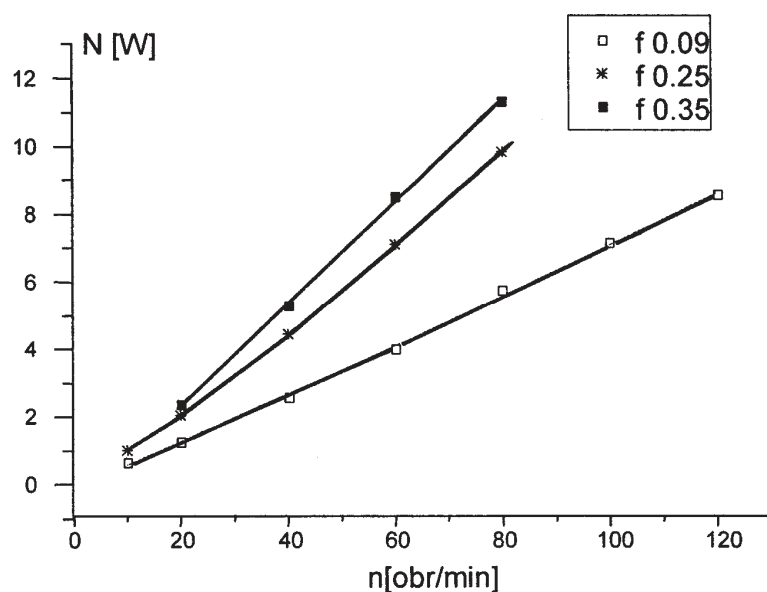
Rys. 6. Wyznaczenie mocy niezbędnej do napędu przesiewacza
Fig. 6. Determination of power necessary for driving the screen

W Katedrze Aparatury Procesowej Politechniki Łódzkiej zostały zrealizowane programy badawcze celem, których było wyznaczenie mocy niezbędnej wprowadzenia w ruch obrotowy aparatu bębnowego. Wyniki tych badań mogą być uznane, jako orientacyjne albowiem zostały one wykonane w skali laboratoryjnej. Podstawowym jest znany powszechnie wzór na moc w ruchu obrotowym

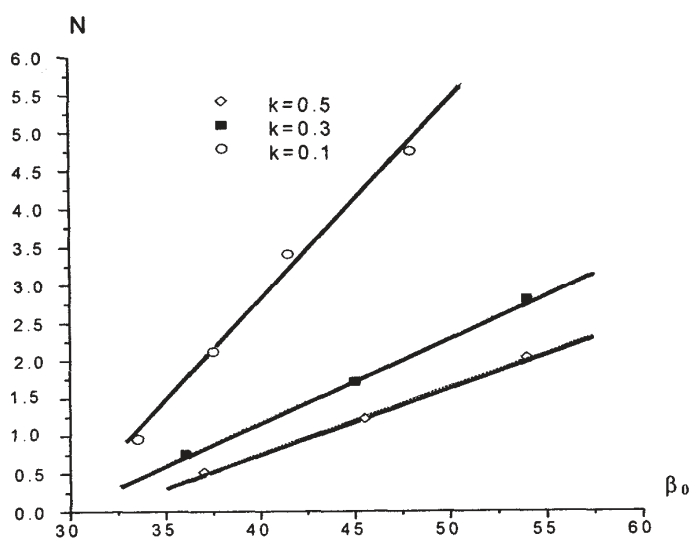
$$N = M \cdot \omega \quad (6)$$

Zasadniczymi parametrami mającymi wpływ na pobieraną przez aparat bębnowy moc są:

- prędkość obrotowa,
- gęstość nasypowa medium,
- współczynnik tarcia materiału o ściankę bębna,
- kąt β ,
- stopień wypełnienia k.



Rys. 7. Wpływ prędkości obrotowej na zapotrzebowanie mocy dla prób przy różnych wartościach współczynnika tarcia materiału o ściankę bębna
Fig. 7. Impact of rotational speed on the power demand for tests involving different values of the coefficient of material friction against the drum wall



Rys. 8. Zależność mocy od kąta β i stopnia wypełnienia k
Fig. 8. Dependence of power on angle β and filling ratio k

Niektóre z uzyskanych wyników badań pokazano na rysunku 7 i 8. Analiza tych wyników prowadzi do zależności funkcyjnej postaci:

$$N = A \cdot n^{1,13} \cdot f^{0,20} \cdot k^{0,82} \cdot \rho^{1,07} \quad (7)$$

gdzie:

n – obroty bębna,

f – współczynnik tarcia materiału o ściankę,

k – stopień wypełnienia bębna materiałem,

ρ – gęstość nasypowa.

Wyznaczenie wydajności przesiewaczy odbywa się za pomocą wykresu pokazanego na rysunku 9. Na osi odciętych odłożono wydajność przesiewania w Mg/h, natomiast na osi rzędnych średnicę okrągłych otworów sitowych w mm. Poszczególne linie są słuszne dla średnic bębna sitowego w m. Cały wykres natomiast został sporządzony dla 1 m długości bębna. W przypadku surowców skalnych średnice bębna wyznaczamy według wzoru empirycznego

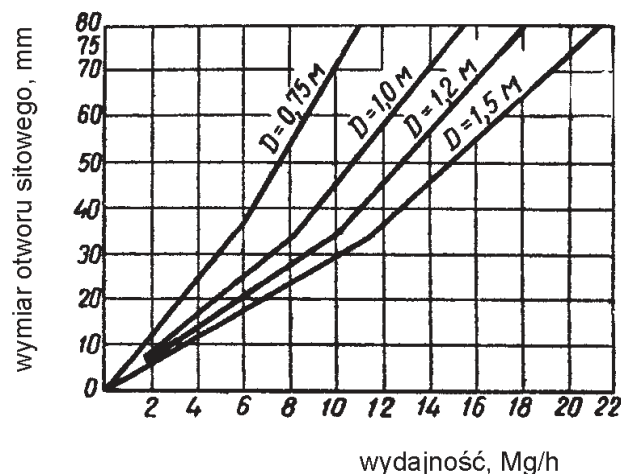
$$D = 20,23 \sqrt{\frac{Q}{\gamma}} \quad (8)$$

gdzie:

D – średnica bębna, m,

Q – wydajność, Mg/h,

γ – ciężar właściwy, g/cm³.



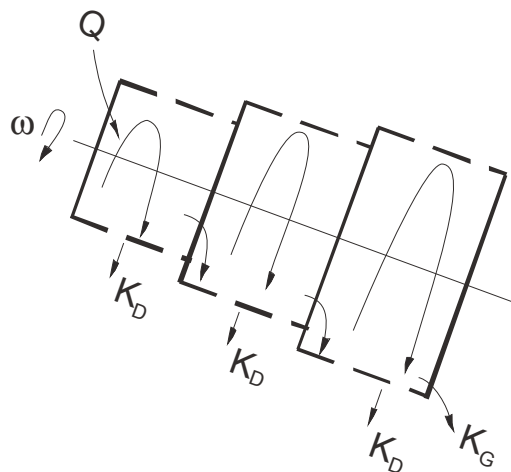
Rys. 9. Wyznaczenie wydajności przesiewacza

Fig. 9. Determination of a screen capacity

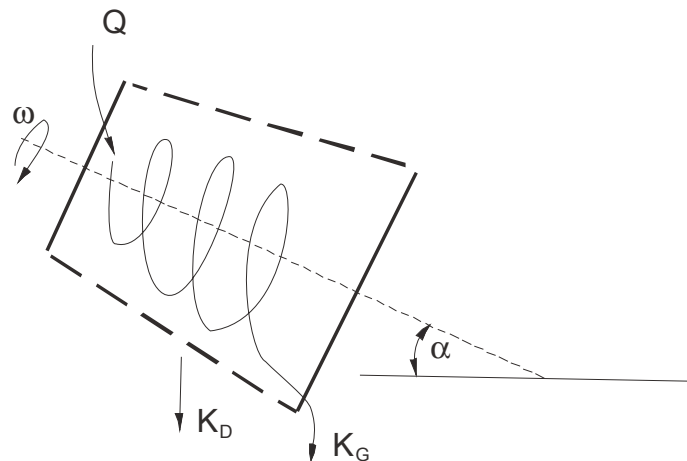
2.3. Możliwości modernizacji przesiewaczy bębnowych

Autorzy niniejszego opracowania proponują inne konstrukcje aparatów bębnowych (rysunku 10 i 11). Są to aparaty zaopatrzone w bębny kaskadowe lub stożkowe. Zastosowanie sita stożkowego sprawia, iż można uzyskać przesiew materiału ziarnistego wzdłuż sita, przy nachyleniu osi sita $\alpha = 0$ (pozioma oś przesiewacza). Ponadto w przypadku sit stożkowych i kaskadowych (rysunek 10), uzyskujemy zmianę wyróżnika prędkości w jednym przesiewaczu, co jest korzystne, ponieważ w końcowej części bębna mamy do czynienia z nadawą już częściowo odsianą (o zmienionym składzie granulometrycznym). W materiale przesiewanym mamy większość ziaren dużych, bardzo drobne już zostały w większości odsiane.

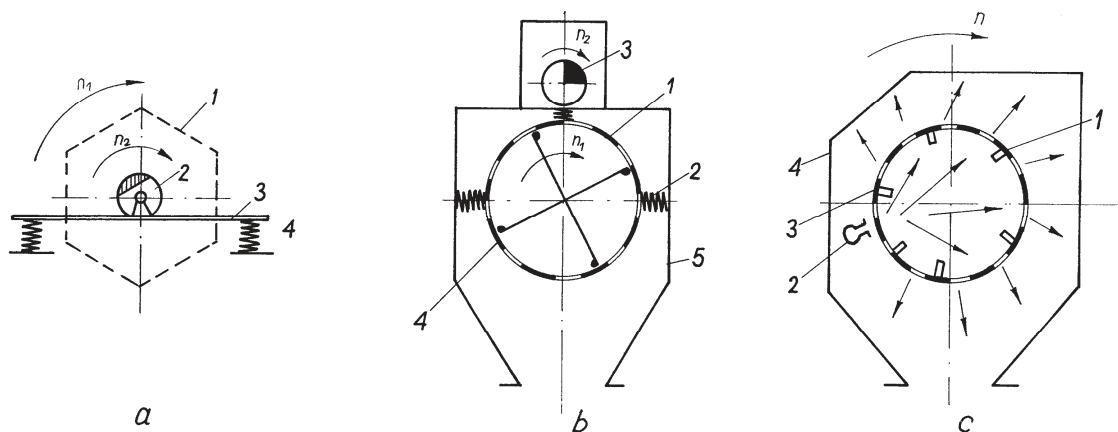
Inne modernizacje przesiewaczy bębnowych pokazano na rysunku 12. Znane są bębny w postaci graniastosłupów o podstawie wielokątów foremnych (np. sześciokąta) – rysunek 12a. Do tego do takiego aparatu bębnowego dołączono napęd wibracyjny, zapewniający ruch drgający osi bębna. Inny rodzaj przesiewacza bębnowego pokazano na rysunku 12b, gdzie obok ruchu drgającego całego przesiewacza, występuje ruch krzyżaka oczyszczającego bęben i wspomagającego przesiewanie. W pewnych wypadkach np. przesiewanie materiałów bardzo drobno uziarnionych do oczyszczania otworów sitowych stosuje się nadmuch do wewnątrz bębna sitowego (rysunek 12c).



Rys. 10. Schemat kaskadowego przesiewacza bębnowego
Fig. 10. Diagram of a cascade drum screen



Rys. 11. Schemat stożkowego przesiewacza bębnowego
Fig. 11. Diagram of a cone drum screen



Rys. 12. Przesiewacze bębnowe
Fig. 12. Drum screens

Przesiewacze bębnowe mogą pracować zarówno na sucho jak i mokro. Ciekawy jest wynik badań przemysłowych przesiewaczy bębnowych, uzyskany dla przesiewania kruszyw mineralnych. Okazało się, że przesiewanie na mokro (przy zachowaniu wszystkich wielkości charakterystycznych dla procesu) daje około 1,7 razy wyższą skuteczną wydajność procesową niż na sucho.

Niestety praca na mokro wiąże się z licznymi problemami, szczególnie, gdy przesiewane są odpady mineralne bądź komunalne. Chodzi o kwestie związane z ochroną środowiska [5], a konkretnie dużą ilość zanieczyszczonej wody, która jest pozostałością po takim procesie. Zatem stosowanie procesów mokrych ma sens ekonomiczny tylko wtedy, gdy instalacja do segregacji odpadów znajduje się blisko oczyszczalni ścieków.

Dla surowców skalnych można założyć, iż skuteczna wydajność przesiewania na sucho w przesiewaczu bębnowym wynosi 6,5 Mg w ciągu 24 godzin z 1 m² powierzchni sita bębnowego. Wielkość ta odnosi się do 1 mm wymiaru otworu sita (np. średnicy otworu sitowego). W przypadku przesiewania na mokro wydajność ta wynosi 11 Mg na 24 h i 1 m², przy 1 mm otworze sitowym. Większe otwory sitowe proporcjonalnie powiększają tę wydajność.

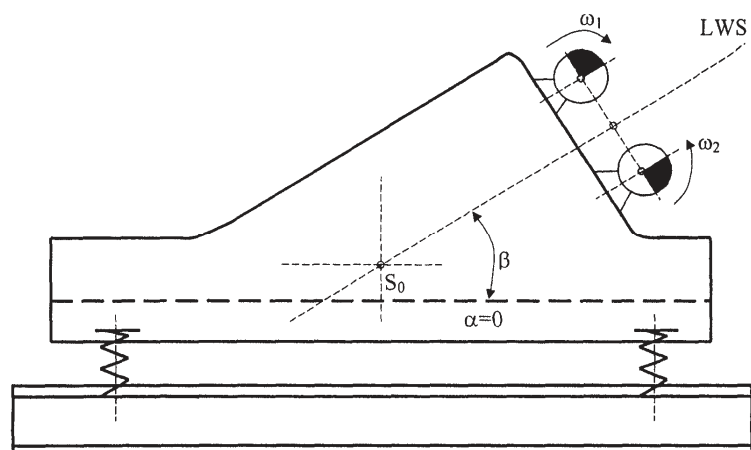
Kąt nachylenia osi bębnowych tych przesiewaczy wynosi 1–14°, ale najczęściej zawarty jest w granicach 4–7°. Sprawność przesiewania w przemysłowych przesiewaczach bębnowych, przy przesiewaniu surowców skalnych, waha się w granicach $\eta = 40\text{--}60\%$.

W przypadku przesiewania odpadów mineralnych parametry te są w zasadzie zbliżone, nieco gorzej jest w przypadku odpadów komunalnych ze względu na znaczne zróżnicowanie charakteru tych odpadów.

3. Przesiewacze o sitach płaskich

3.1. Podstawowe rodzaje przesiewaczy o sitach płaskich

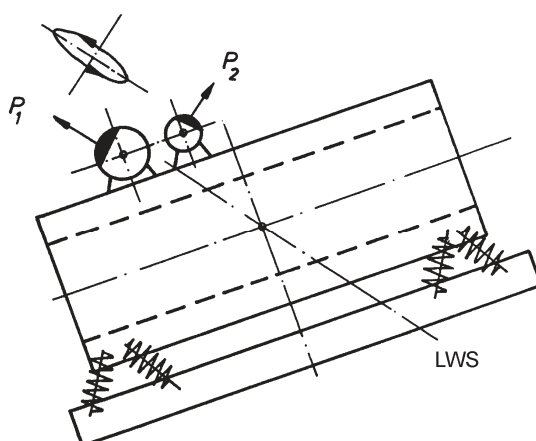
W chwili obecnej najbardziej rozpowszechnione są przesiewacze o sitach płaskich, które są wykonywane w niezliczonej ilości wariantów konstrukcyjnych. Do przesiewania odpadów komunalnych powinny być wykorzystane duże przesiewacze „górnice”, tzn. takie, które są stosowane w przerobie kopalnych surowców mineralnych. Takie same przesiewacze powinny być stosowane w przeróbce odpadów mineralnych, które przecież są odpadami pogórnicznymi, a więc przerobionymi kopalinami.



Rys. 13. Przesiewacz o podwyższonym rzeszocie i napędzie dwuosiowym
Fig. 13. Screens with elevated riddle and bi-axial drive

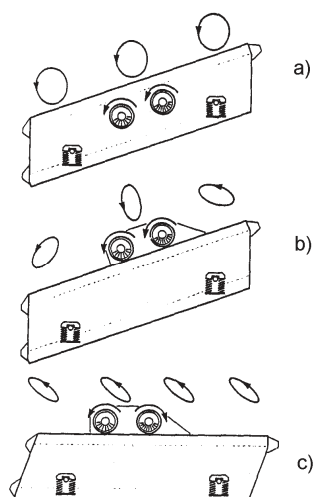
Do przesiewania odpadów powinny być używane przesiewacze jednopłaszczyznowe [1] a więc takie sита, których wykonują ruch płaski o dowolnym kształcie toru. Typowy przesiewacz tego typu pokazano na rysunku 13. rzeszoto posiada odpowiednio podwyższone burty boczne tak, aby na nich można ustawić układ napędowy, składający się z dwóch wibratorów rotacyjnych (wałów niewyważonych). Wały te pracują synchronicznie, przeciwbieżnie, co osiąga się za pomocą przekładni zębatej lub poprzez efekt samosynchronizacji dynamicznej. Przesiewacze o takiej budowie są obecnie rozpowszechnione w przemyśle wydobywczym i pochodnych.

Inny rodzaj maszyny przesiewającej pokazano na rysunku 14. Również i tutaj zastosowano dwuosiowy napęd rotacyjny [1,6], ale rzeszoto ma typowo prostopadłościenny kształt. Maszyna taka pozwala na kształtowanie torów ruchu przesiewacza w ruchu drgającym, poprzez przesuwanie całego układu napędowego, względem środka ciężkości bryły rzeszota. Przesiewacz taki może być poziomy, podobnie jak poprzedni, bowiem usytuowanie układu napędowego zapewnia ruch warstwy po poziomym sicie. Oba omówione przesiewacze są maszynami budowanymi obecnie i mogą być z powodzeniem zastosowane do segregacji odpadów.

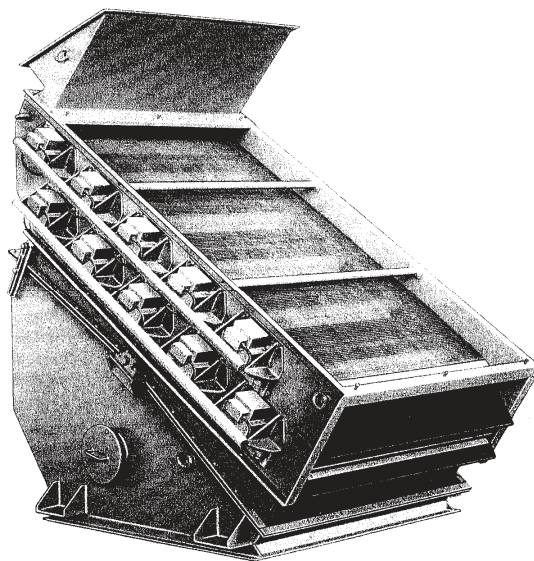


Rys. 14. Przesiewacz eliptyczny, dwuosiowy
Fig. 14. Elliptical, bi-axial screen

Na rysunku 15 pokazano trzy inne podstawowe rodzaje przesiewaczy, napędzane wibratorami rotacyjnymi, dwuosiowymi [1,6]. W układzie „a” mamy do czynienia z kołowym ruchem całego rzeszota. W układzie „b” uzyskujemy eliptyczne toru ruchu rzeszota, przy czym mamy do czynienia ze zróżnicowanym rozkładem amplitud drgań poszczególnych punktów rzeszota oraz ze zróżnicowanym kształtem torów drgań. Wreszcie układ „c” zapewnia uzyskanie jednakowych eliptycznych torów drgań, co daje możliwość poziomego usytuowania sit. Na rysunku 15 pokazano, więc obecnie najbardziej rozpowszechnione typy dwuosiowych przesiewaczy wibracyjnych.



Rys. 15. Przesiewacze z dwoma wałami napędowymi (warianty konstrukcyjne)
Fig. 15. Screens with two drive shafts (design variants)



Rys. 16. Przesiewacz membranowy

Fig. 16. Membrane screen

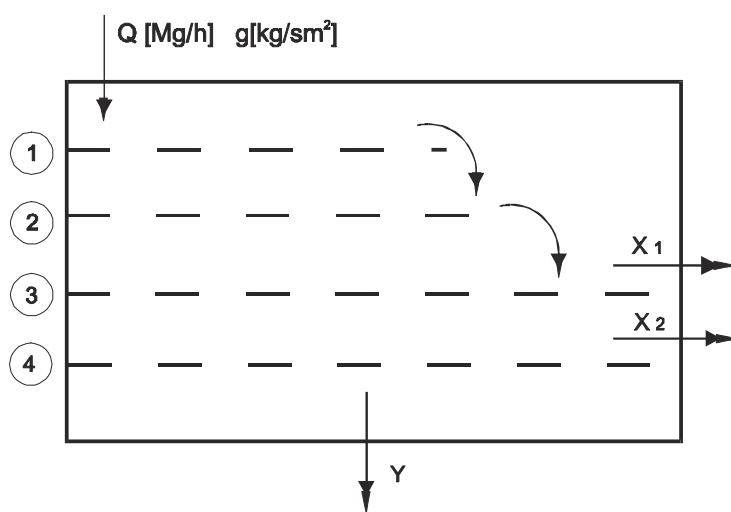
Do przesiewania odpadów może być także użyty przesiewacz membranowy (rys. 16). Jest to nowoczesna maszyna przesiewająca, charakteryzująca się tym, iż w ruch wprowadzone jest tylko samo sito, a nie całe rzeszoto [6]. Przesiewacze takie są produkowane przez firmy krajowe i zagraniczne.

3.2. Metody intensyfikacji procesu przesiewania na przesiewaczach o sitach płaskich

Proces przesiewania odpadów mineralnych i komunalnych, mimo że jest uznany za opanowany, nastrocza jednak wiele trudności. Użytkownicy maszyn przesiewających mają na ogół problemy z uzyskaniem wymaganej wydajności procesowej, przy czym podstawowe parametry procesowe: typ przesiewacza, jego dynamika, skuteczna wydajność przesiewania, pozostają na ogół niezmiennie. Czy w takiej sytuacji intensyfikacja procesu przesiewania może nastąpić tylko poprzez wymianę parku maszynowego? Czy nie istnieją możliwości udoskonalenia istniejących przesiewaczy i przebiegającego w nich procesu klasyfikacji materiałów ziarnistych?

Na rysunku 17 przedstawiono zastosowanie sit dodatkowych w przesiewaczu wielopokładowym, w którym sita 1 i 2 są dodatkowe zaś

3 i 4 to sita zasadnicze, wymagane przez technologię procesu. Sita 1 i 2 są odpowiednio dobrane (ze względu na wymiar charakterystyczny otworu sitowego), na podstawie wykresu składu ziarnowego nadawy. Skład ziarnowy materiału wyjściowego umożliwi określenie wielkości otworów sitowych, na których zostają zatrzymane ziarna znacznie większe od założonych granic podziałowych. Te ziarna, bowiem będą hamowały proces segregacji warstwy i stanowiły przeszkodę dla poprawnego przebiegu procesu. Przesiewanie nadawy na sitach wstępnych przebiegać będzie łatwo, ponieważ zasadnicza jej część to ziarna łatwo odsiewalne (dla sit dodatkowych). Można też zastosować jeden pokład sitowy, który w pierwszej swojej części mieć będzie większy rozstaw niż w drugiej. Celowość zastosowania takiego rozwiązania można wyjaśnić na podstawie rysunku 18, który obrazuje nadawę (kruszywo mineralne) o różnych zawartościach klasy górnej, tzn. ziaren dużych. Stanowią one istotny opór procesowy i dlatego zależy nam na możliwie szybkim usunięciu ziaren dużych ze strumienia nadawy.

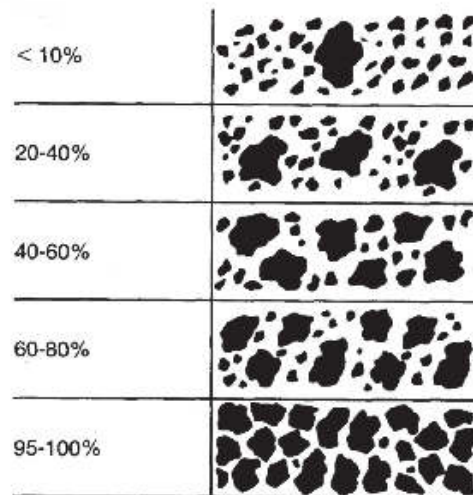


Rys. 17. Schemat przesiewania na dodatkowych sitach

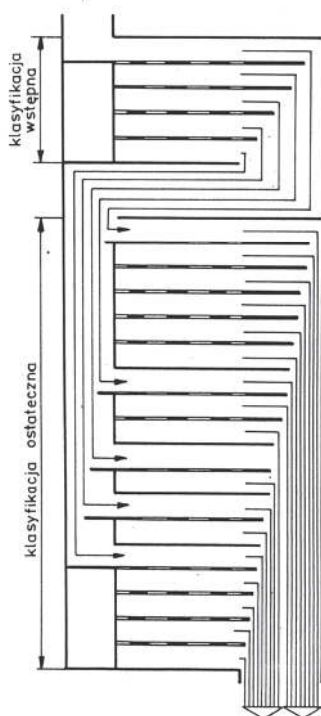
Fig. 17. Diagram of screening on additional sieves

Innym sposobem intensyfikacji procesu przesiewania, polegającym na zastosowaniu sit dodatkowych, jest odpowiednie ustawienie całego zestawu sit (schematu przesiewania). Idea tej metody została pokazana na rysunku 19. Nadawa jest kierowana na pierwszy zestaw nadsobnych sit wstępnych, przy czym wielkości otworów tych sit (w odróżnieniu od metody opisanej powyżej), obejmują cały zakres granulacji mate-

riału wyjściowego. Końcowe przesiewanie natomiast odbywa się na kilku pakietach sit nadsobnych tak, iż każdemu situ z pakietu wstępnego, odpowiada oddzielny zestaw sitowy z pakietu końcowego. Na rysunku 20 pokazano tę metodę w zastosowaniu do nadsobno – podsobnego układu sit, umieszczonych w oddzielnych przesiewaczach.

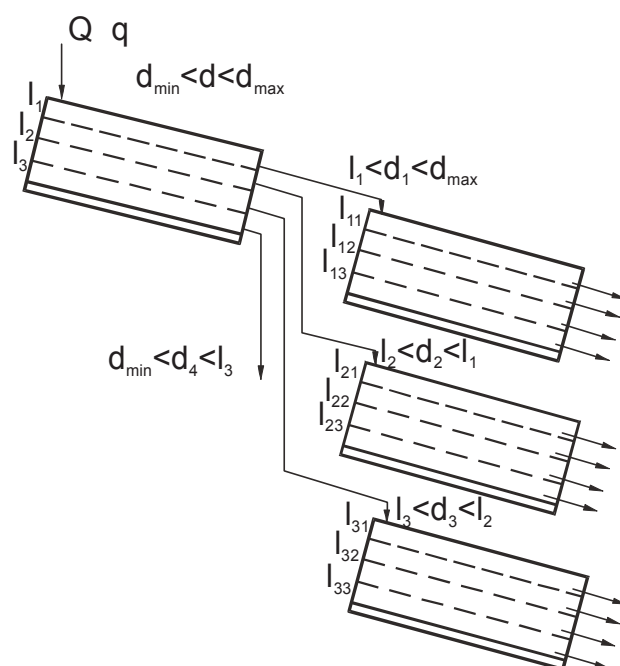


Rys. 18. Wpływ zawartości klasy górnej w nadawie na łatwość odsiewu
Fig. 18. Impact of the composition of the upper size fraction in the feed on the screening ease



Rys. 19. Schemat przesiewania etapowego
Fig. 19. Gradual screening diagram

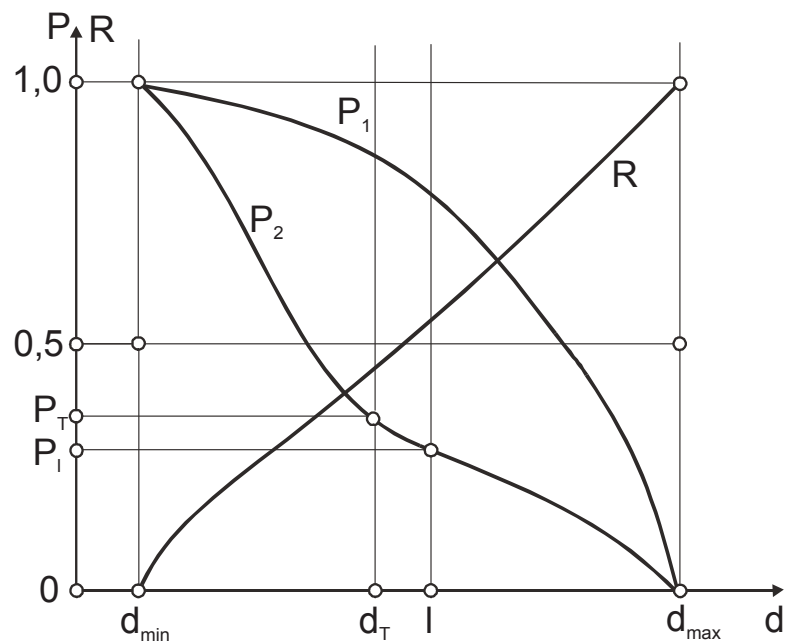
Fig. 19. Gradual screening diagram



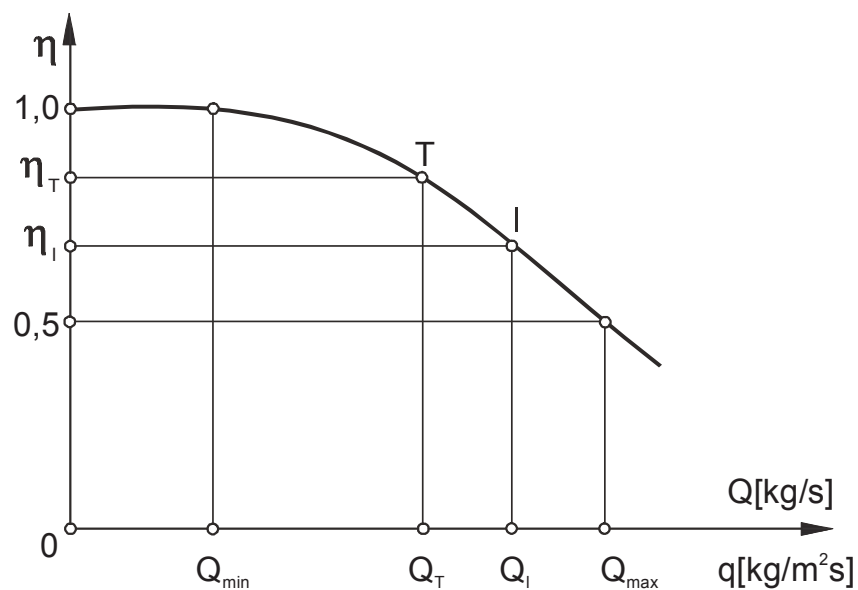
Rys. 20. Układ sit i przesiewaczy w przesiewaniu etapowym
Fig. 20. Arrangement of screens and sieves in gradual screening

Inną metodą intensyfikacji jest metoda powiększania otworu sitowego polegająca na zastosowaniu większych otworów sitowych, o wymiarze l , powiększonych w stosunku do założonej granicy podziałowej d_T . Na rysunku 21 przedstawiono typowe wykresy składu granulometrycznego pozostałości sitowych P_1 i P_2 oraz przesypów R . Jeżeli założona granica podziałowa wynosi d_T , a powiększona l , to odpowiadają im określone pozostałości sitowe P_T i P_l . Jeżeli natomiast zobaczymy wykres wydajnościowo – sprawnościowy dla danego procesu (rysunek 22), to sprawnościom η_T (dla założonej granicy podziałowej) i η_l (dla otworu powiększonego), odpowiadają odpowiednio wydajności Q_T i Q_l . Im bardziej poziomy jest wykres wydajnościowo – sprawnościowy tym większy efekt procesowy uzyskamy stosując metodę powiększania otworu sitowego.

Reasumując możemy powiedzieć, iż metoda powiększania otworu sitowego sprowadza się do konkluzji, że niekiedy warto nieznacznie stracić na sprawności przesiewania (po zastosowaniu nowego, powiększonego otworu sitowego l , w stosunku do założonego d_T), ale za to znacznie zyskać na wydajności.



Rys. 21. Wykres składów ziarnowych nadawy
Fig. 21. Feed particulate composition chart



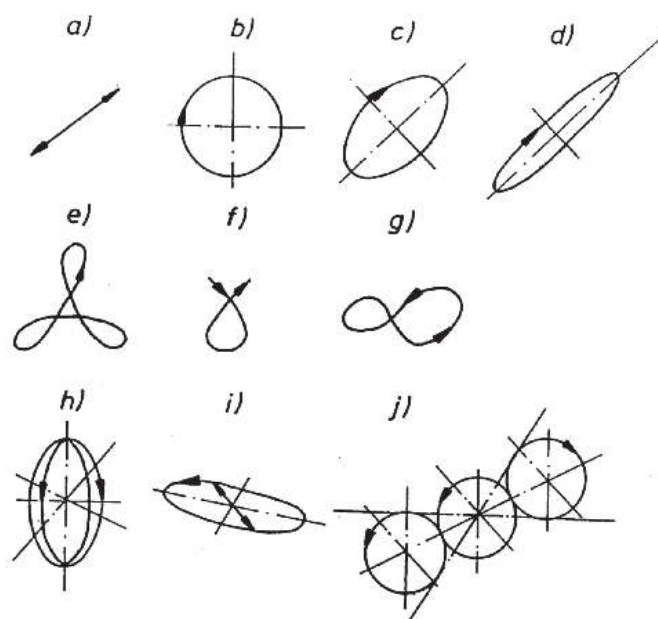
Rys. 22. Wykres wydajnościowo-sprawnościowy
Fig. 22. Capacity versus efficiency chart

Niezwykle ważnym czynnikiem, zwiększającym skuteczną wydajność przesiewacza, a rzadko w praktyce przemysłowej stosowanym, jest zapewnienie określonych warunków zasilania nadawą. Prawidłowo zasil-

ny przesiewacz zawsze współpracuje z podajnikiem pośrednim – zasilającym. Znane są różne konstrukcje podajników zasilających. Do ich napędu stosuje się powszechnie znane wibratory rotacyjne (silniki niewyważone). Znane są takie podajniki z napędem elektromagnetycznym.

Podajnik zasilający powinien być zbudowany tak, aby jego szerokość na końcu rynny (w miejscu podawania), odpowiadała szerokości sita przesiewacza. Zapewni to nam wykorzystanie całej powierzchni sita. Ponadto podajnik zasilający powinien znajdować się możliwie najniżej nad najwyższym pokładem sitowym, co ustrzeże nas przed dynamicznymi obciążeniami sita, a więc zapewni jego trwałość.

Ponieważ odpady mineralne, jako materiał drobno i bardzo drobno uziarniony są przesiewane w grubych warstwach, dlatego kształt toru sita w jego ruchu drgającym ma podstawowe znaczenie dla pokonania oporu warstwy. Opór ten decyduje, bowiem o skutecznej wydajności procesu.



Rys. 23. Tory sit przesiewaczy wibracyjnych

Fig. 23. Trajectories of vibrational screens sieves

Na rysunku 23 przedstawiono różne tory sit, które mogą mieć miejsce w maszynach przesiewających. Na rysunku 23a–f pokazano tory sit przesiewaczy jednopłaszczyznowych tzn. takich drgania, których wykonywane są w płaszczyźnie głównej maszyny. Są to więc tory płaskie.

Natomiast tory g–j (rysunek 23), są to tory przestrzenne, nieliniowe, będące efektem nałożenia się na siebie drgań elementarnych (składowych).

Jak widać przesiewacze o płaskich sitach dają znaczne możliwości budowania zróżnicowanych linii technologicznych i łatwo jest dostosować je do zmieniających się wymagań procesowych przy segregacji różnego rodzaju odpadów.

4. Podsumowanie

Przesiewacze o sitach płaskich są najwłaściwszymi maszynami do przesiewania odpadów. Zdecydowanie należy polecić je przed przesiewaczami bębnowymi. Zastosowanie przesiewacza z sitami płaskimi polega na doborze maszyny spośród produkowanych przesiewaczy. Najlepiej jest zastosować przesiewacz wolnostojący wraz z całym wyposażeniem.

Przesiewacze bębnowe wykorzystują 1/6–1/8 powierzchni sitowej maszyny, co stanowi istotną ich wadę, w porównaniu do przesiewaczy o sitach płaskich.

Ponadto przesiewacze płaskie dają liczne możliwości intensyfikowania procesu, stosownie do zmiennych warunków, jak np. zmieniający się skład nadawy, różna jej wilgotność itp. Ma to szczególne znaczenie w przesiewaniu odpadów komunalnych. Cechy tej brak niestety przesiewaczom bębnowym.

Segregacja odpadów mineralnych i komunalnych jest procesem, którego efektywność można zwiększyć, ale wymaga to spełnienia kilku warunków.

Po pierwsze segregację odpadów należy prowadzić w warstwie o szerokości 2–3 m tak, aby wszystkie operacje technologiczne były realizowane na maszynach o tej szerokości warstwy. Tylko wtedy można mówić o skutecznej realizacji poszczególnych operacji.

Po drugie należy dążyć do prowadzenia procesów suchych: mechanicznych, magnetycznych, pneumatycznych itp. Stosowanie procesów mokrych wydaje się uzasadnione tylko wówczas, gdy instalacja do segregacji odpadów znajduje się w bezpośredniej bliskości oczyszczalni ścieków. Umożliwi to „zamykanie” obiegów wodnych i tak linia technologiczna nie będzie zagrożeniem dla naturalnego środowiska.

I wreszcie po trzecie linia technologiczna do segregacji odpadów powinna być złożona z wolnostojących, automatycznych urządzeń tak, aby użytkownik mógł niemalże dowolnie zmieniać konfigurację tej linii,

wykorzystując w niej inne maszyny i urządzenia, pochodzące z innych technologii. W przypadku przesiewania taką „elastyczność” w dostosowywaniu się do potrzeb dają tylko przesiewacze o płaskich, prostokątnych sitach.

Literatura

1. **Banaszewski T.:** *Przesiewacze*. Śląsk, 1990.
2. **Levenson L. B., Cigielnij P. M.:** *Drobilno - sortirowocznyje maszyny i ustanowi*. Moskwa 1952.
3. **Levenson L. B. i inni:** *Droblenije i grochoczenije poleznych iskopajennyh Gostoptachizdat*. Moskwa 1927.
4. **Levenson L. B.:** *Barabannyje grochoty*. Mechanobr, 1927.
5. **Piecuch T.:** *Utylizacja odpadów przemysłowych*. Koszalin 1996.
6. **Sztaba K.:** *Przesiewanie*. Śląsk 1993.
7. **Wodziński P.:** *Przesiewacze bębnowe w inżynierii środowiska*. Rozdz. w monografii: *Zarządzanie środowiskiem na terenach uprzemysłowionych – nowoczesne systemy, techniki i technologie*, 203–212, Centrum Mechanizacji Górnictwa KOMAG, Gliwice 2005.
8. **Wodziński P.:** *Recykling mineralnych materiałów odpadowych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15(2), 1378–1392 (2013).
9. **Wodziński P., Modrzewski R.:** *Screens for segregation of mineral waste*. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 47, 267–274 (2011).

Comparison of the Potential of Using Drum and Vibrating Screens for Segregating Mineral and Municipal Waste

Abstract

This paper is devoted to drum and vibrating screens and addresses their possible application in the process of screening municipal and mineral waste. The basis for this article are conclusions from a relevant research that has been conducted for many years at the Department of Process Equipment of the Lodz University of Technology.

The authors describe the principles of operation and significant parameters of the presented screening machines. They describe the deposit movement in the screen drum, specify critical velocity and rotational speed for the drum dimensions between 0.5 and 3.0 m and discuss the power and capacity of the presented machinery. The paper involves basic types of drum screens, however, new designs of the equipment are proposed. Those new

designs include machines equipped with cone and cascade sieves. The advantage of such solutions is that particulate material can be screened along the sieve with a zero inclination of the sieve axis. Furthermore, drums can take the form of prisms with regular polygonal bases. Drums designs enable the use of equipment facilitating the screening process. Examples of such solutions include a movable cross used for cleaning sieve holes and, in the case of very fine particulate materials, the use of blow-in inside the screen drum. Drum screens provide for both dry and wet operation. Screening efficiency in industrial drum screens for rock is 40–60%.

Another group of equipment that should be used in processing mineral waste are screens with flat sieves. They have been used for many years in the processing of minerals and the multitude of their designs provides for new opportunities for other branches of industry. A single-plane screen is a good solution for screening waste. The sieve of this screen performs a plane motion of any trajectory shape. Another type of equipment that can be used for segregating waste is an elliptical bi-axial screen. This machine enables the shaping of the screen motions trajectory in a vibrating motion. Both screens may be horizontal, as the arrangement of the power transmission system provides for the movement of the material layer on a horizontal sieve. Bi-axial vibrational screens driven with rotating (bi-axial) vibrators in various designs are currently the most common ones. An example of a modern screening machine is a membrane screen in which only the sieve, and not the entire riddle, moves.

Special methods and equipment are used for the screening of fine and very fine particulate materials that are supposed to intensify the screening process. One of the examples is the use of additional sieves in a multi-deck screen. The sieves are selected according to the characteristic dimensions of sieve holes, on the basis of the feed particulate composition. Another example of the intensification of screening is the use of gradual screening (involving the use of additional sieves). There is also the sieve holes enlargement method. It involves the use of sieve holes larger than the assumed limit of classification. This method proves that sometimes it is advisable to slightly compromise the screening efficiency in order to increase capacity.

All the types of screens presented in the paper may be successfully used for screening mineral and municipal waste. Furthermore, screens with flat sieves enable the construction of different process lines and they could be easily adapted to the changing waste segregation process requirements.

Słowa kluczowe:

przesiewacz, sito, drgania, materiał ziarnisty

Keywords:

screen, sieve, vibrations, granular material



Wpływ emisji CO₂ na koszty produkcji energii elektrycznej z węgla kamiennego

Zbigniew Grudziński, Katarzyna Stala-Szlugaj
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN

1. Wstęp

Polska jest krajem, w którym udział paliw kopalnych w produkcji energii elektrycznej jest bardzo wysoki; w 2013 roku wyniósł on 83%. Z węgla kamiennego energetycznego wytwarza się połowę energii elektrycznej i trzy czwarte ciepła. W świecie największy udział węgla (dane za 2012 r. [14]) w produkcji energii elektrycznej występuje w RPA (94%), a kraje w których ten udział wynosi powyżej 60% to: Kazachstan (82%), Chiny (79%), Australia (70%), Izrael (70%) i Indie (68%). Z krajów UE największy udział węgla w energetyce posiadają Grecja (56%), Bułgaria (55%), Czechy (54%), i Niemcy (47%).

W referacie zajęto się zagadnieniem związanym z emisyjnością (CO₂) węgla kamiennego energetycznego i jego wpływem na koszty produkcji energii elektrycznej.

2. Wielkość emisji CO₂ w świecie

Istotnym czynnikiem wpływającym na ceny energii elektrycznej są koszty związane z emisją CO₂. Koszty zakupu uprawnień do emisji CO₂ będą mieć coraz większy udział w kosztach produkcji energii elektrycznej. Jest to spowodowane dużą emisją CO₂ związaną z wytwarzaniem energii elektrycznej z węgla w porównaniu z innymi nośnikami energii; dla UE ograniczenie emisji CO₂ stanowi główny priorytet w polityce klimatycznej [np. 1, 10]. W Europie dla węgla największym konkurentem w produkcji energii elektrycznej jest gaz. Emisja CO₂ przy

wytwarzaniu energii z węgla jest około 2,5 krotnie większa niż w przypadku gazu, a w przypadku nowoczesnych elektrowni węglowych jest większa około 2 krotnie. To powoduje, że wydarzenia związane z rynkiem handlu uprawnieniami do emisji CO₂ są niezwykle istotne dla energetyki w Polsce i wpływają na ocenę konkurencyjności węgla w stosunku do innych paliw.

W 2012 roku, mimo trwającego od 5 lat znacznego osłabienia wzrostu gospodarczego, emisja CO₂ rośnie cały czas i osiągnęła poziom 34,5 mld ton (tabela 1). Od roku 1990 (1990–2012) emisja CO₂ wzrosła o 52%. Do roku 2000 wzrost był na poziomie 1,1% rocznie, a od 2000 r. 2,6% rocznie. Od 2000 roku emisja wzrosła o 36%. Te informacje stawiają pod znakiem zapytania możliwość osiągnięcia celu, jaki postawił sobie ONZ – ograniczenia wzrostu temperatury o 2°C do 2050 r. [4]. Emisja CO₂ z UE, USA i Chin stanowi około 55% światowej emisji. Udział UE27 w światowej emisji spadł z 15% w 1990 do 9% w 2012 r.

Tabela 1. Emisja CO₂ w mld ton; źródło: opracowanie własne na podst. [19, 4]
Table 1. CO₂ emissions (million tonnes)

Rok	Świat	UE 15	UE 27	USA	Chiny
1990	22,7	3,3	4,3	5,0	2,6
2000	25,4	3,3	4,1	5,9	3,6
2010	33,0	3,2	3,9	5,5	8,7
2012	34,5	3,0	3,8	5,4	9,9
Zmiana w latach 1990–2000	12%	0%	-5%	18%	39%
Zmiana w latach 2000–2012	36%	-9%	-8%	-8%	177%
Zmiana w latach 2010–2012	5%	-6%	-3%	-2%	13%
Zmiana od 1990	52%	-9%	-12%	8%	284%

W tabeli 2 zestawiono informacje dla wybranych krajów (o największej emisji) o zmianach w emisji CO₂, w przeliczeniu na mieszkańca. Kraje uszeregowano według wielkości emisji w 2012 roku w podziale na kraje z Europy i pozostałe państwa.

Z zestawienia wynika, że w krajach UE od 1990 r. emisje w przeliczeniu na mieszkańca zmniejszyły się o 19%, a od 2010 r. o 5%. W tym

czasie kraje wysoko uprzemysłowane takie jak: Korea Płd., Tajwan, Australia zwiększyły emisje w przeliczeniu na jednego mieszkańca (o 18–120%).

Tabela 2. Dynamika zmian emisji CO₂ (per capita) w wybranych krajach; źródło: opracowanie własne na podst. [4]

Table 2. Dynamics of changes in CO₂ emissions (per capita) in selected countries

Kraj	Emisja per capita				Zmiana	
	1990	2000	2010	2012	2012/1990	2012/2010
UE	9,1	8,4	7,8	7,4	-19%	-5%
Kraju Europy						
Holandia	10,8	10,9	10,7	9,8	-9%	-8%
Niemcy	12,7	10,4	9,9	9,7	-24%	-2%
Polska	8,2	7,5	8,7	8,4	2%	-3%
W. Brytania	10,3	9,2	8,2	7,7	-25%	-6%
Ukraina	14,9	7,2	6,6	7,1	-52%	8%
Włochy	7,5	8,1	6,9	6,3	-16%	-9%
Hiszpania	5,9	7,6	6,1	6,1	3%	0%
Francja	6,9	6,9	6,2	5,8	-16%	-6%
Inne kraje						
Australia	16,0	18,5	19,4	18,8	18%	-3%
USA	19,6	20,6	17,6	16,4	-16%	-7%
Arabia Saud.	10,2	12,9	15,6	16,2	59%	4%
Kanada	16,2	17,9	16,2	16,0	-1%	-1%
Korea Płd.	5,9	9,8	12,2	13,0	120%	7%
Rosja	16,5	11,3	11,9	12,4	-25%	4%
Taiwan	6,2	10,5	11,9	11,8	90%	-1%
Japonia	9,5	10,2	9,7	10,4	9%	7%
Chiny	2,1	2,8	6,4	7,1	238%	11%
RPA	7,3	6,9	6,4	6,3	-14%	-2%

Największy wzrost emisji wyniósł w Chinach (aż o 238%) i obecnie jest na poziomie Wielkiej Brytanii i Ukrainy (w przeliczeniu na jednego mieszkańca). Kanada utrzymała swoją emisję na poziomie z roku 1990 ale ta sytuacja spowodowała, że pod koniec 2011 r. kraj ten poinformował o wycofaniu się z Protokołu z Kioto. Powodem tej decyzji była konieczność zakupu brakujących jednostek emisji gazów cieplarnia-

nych (AAU – *Assigned Amount Units*), których wartość można oceniać na kwotę rzędu 10–15 mld USD. Kanada zadeklarowała 6% redukcję CO₂; w 2012 r. wyemitowała 24% więcej niż w 1990 r., a w przeliczeniu na 1 mieszkańca emisja tylko 1% niższa niż w roku 1990. Kraj, który wystąpi z porozumienia Kioto, nie będzie musiał kupować brakujących jednostek emisji.

Spalanie węgla jest odpowiedzialne za 43% emisji CO₂. W tabeli 3 przedstawiono wielkości emisji z paliw kopalnych według sektorów przemysłowych. W udziałach procentowych produkcja energii elektrycznej odpowiada za 38% emisji. Na kolejnych miejscach znajduje się sektor transportu (z udziałem 22%) oraz przemysł (z udziałem 20%) i odnosi się to przede wszystkim do produkcji stali.

W celu obniżenia emisji CO₂ w energetyce węglowej podejmowanych jest wiele działań, jednym z nich jest stosowanie metod do wychwytywania i składowania CO₂ (tzw. CCS – *Carbon Capture and Storage*) [7–9]. Kolejną może być poprawa efektywności spalania węgla czy też stosowanie nowoczesnych metod jego spalania [5].

Tabela 3. Wielkości emisji CO₂ z paliw kopalnych w podziale na sektory przemysłu (dane za 2010 r.); źródło: opracowanie własne na podst. [4, 15]

Table 3. CO₂ emissions from fossil fuels by sectors of industry (data for 2010)

Sektor przemysłu	Węgiel	Ropa	Gaz	Inne	Razem
Emisja w mld ton					
Produkcja energii elektrycznej	8,4	0,7	2,2	0,1	11,4
Produkcja i przekształcanie paliw	0,8	0,9	1,0	0,1	2,8
Przemysł	3,3	1,5	1,3	–	6,1
Transport	–	6,5	0,2	–	6,7
Inne	0,5	1,3	1,5	–	3,3
Emisja razem	13,0	10,9	6,2	0,2	30,3
Emisja %					
Produkcja energii elektrycznej	28%	2%	7%	0.3%	38%
Produkcja i przekształcanie paliw	3%	3%	3%	0.3%	9%
Przemysł	11%	5%	4%	–	20%
Transport	–	21%	1%	–	22%
Inne	2%	4%	5%	–	11%
Emisja razem	43%	36%	20%	1%	100%

3. Rynek uprawnień do emisji CO₂

Handel uprawnieniami do emisji CO₂ w Europie (EUA – European Union Allowance – uprawnienie do emisji CO₂) jest regulowany dyrektywą 2003/87/WE. Rynek ten funkcjonuje od stycznia 2005, obecnie w ramach tzw. trzeciego okresu rozliczeniowego (2013–2020). Uczestnictwo w systemie jest obowiązkowe dla określonych w dyrektywie rodzajów działalności. Uprawnienia do emisji są zbywalne i podlegają obrotowi zarówno na giełdach, jak i na rynku pozagiełdowym (za pośrednictwem brokera, OTC – *Over the counter*). Można je także sprzedać lub kupić na zasadzie umowy handlowej z jakąkolwiek dowolnie wybraną firmą [6, 13].

Najbardziej płynnym rynkiem terminowym uprawnień do emisji CO₂ jest Europejska Giełda Klimatyczna (ECX – European Climate Exchange) z siedzibą w Londynie.

Na rysunku 1 przedstawiono średnie miesięczne zmiany ceny (*spot*) uprawnień do emisji EUA (giełda ICE/ECX) w EUR/tonę CO₂ w latach 2006–2012. Na wykresie zaznaczono daty poszczególnych okresów rozliczeniowych uprawnień do emisji (2005–2007, 2008–2012, 2013–2020). Natomiast poziom średnich rocznych cen uprawnień do emisji (kontrakty na grudzień danego roku) przedstawiono w tabeli 4.



Rys. 1. Średnie miesięczne ceny uprawnień do emisji EUA (ECX), w EUR/tonę CO₂ – kontrakty *futures* na grudzień danego roku; źródło: opracowanie własne na podst. [16]

Fig. 1. Average monthly CO₂ emissions allowance price (EUA) in the ECX emissions trading exchange, €/tCO₂ – the futures contracts for December

Uprawnienia do emisji przyznawane są podmiotom objętym systemem kilkuletniego okresu rozliczeniowego (2005–2007, 2008–2012, 2013–2020), przy czym wysokość uprawnień z okresu na okres ulega zmniejszeniu – w każdym kolejnym okresie przedsiębiorstwo otrzymuje mniej uprawnień, niż rzeczywisty poziom emisji w okresie poprzednim. Bezpłatne uprawnienia do emisji przydzielane przez państwo w formie certyfikatów upoważniające do emisji CO₂ stają się niewystarczające i dlatego prawa do emisji otrzymują określoną cenę [20]. Ceny uprawnień do emisji w III okresie rozliczeniowej kształtują się na poziomie ok. 5–6 EUR.

Tabela 4. Średnia roczna cena uprawnień do emisji CO₂ (w EUR/1 tonę CO₂) na giełdzie ECX, źródło: opracowanie własne na podst. [16]

Table 4. Average yearly CO₂ emissions allowance price in the ECX emissions trading exchange, €/tCO₂

I okres rozliczeniowy		II okres rozliczeniowy		III okres rozliczeniowy	
Rok	Cena	Rok	Cena	Rok	Cena
2005	21,5	2008	22,2	2013	4,5
2006	14,8	2009	13,1	2014	5,5
2007	0,4	2010	14,5		
		2011	13,0		
		2012	7,4		

4. Ocena wpływu cen uprawnień do emisji CO₂ na ceny energii elektrycznej – analiza CDS

Wdrażanie unijnego pakietu klimatyczno-energetycznego powoduje, że poziom cen uprawnień do emisji CO₂ będzie w coraz większym stopniu oddziaływał na poziom cen energii elektrycznej. Ten element kosztowy w istotny sposób może wpłynąć na konkurencyjność cenową między poszczególnymi nośnikami energii – szczególnie w sytuacji, gdy konieczne będzie nabywanie pełnej puli (100%) potrzebnych pozwoleń na emisję CO₂ po cenach rynkowych [1, 2, 3].

W celu zbadania wpływu cen pozwoleń na emisję CO₂ na koszty wytwarzania energii elektrycznej, przeprowadzono analizę teoretycznej marży wytwórcy energii, czyli tzw. *spreadu*.

Definicja tego pojęcia określa *spread* jako różnicę pomiędzy rynkową ceną energii elektrycznej, a ceną paliwa zużytego do jej wytworzenia – z odpowiednim uwzględnieniem sprawności danego procesu (obie wielkości muszą być wyrażone w tych samych jednostkach: np. EUR/MWh, USD/GJ czy zł/MWh).

Jeśli paliwem jest węgiel – używa się terminu *Dark Spread*, a dla gazu – *Spark Spread*. Jeśli dodatkowo w obliczaniu *spreadu* uwzględni się koszt emisji CO₂ (związanej ze spalaniem danego paliwa), to do nazw *spreadów* dodaje się słowo *Clean*.

Tak więc *Clean Dark Spread* (CDS) oznacza teoretyczną marżę wytwórcy energii z węgla przy rynkowych cenach energii, cenach paliwa i pozwoleń na emisję – obliczaną według prostej zależności:

$$\text{CDS} = C_{\text{EE}} - C_{\text{w}} - C_{\text{CO}_2} \quad [\text{zł/MW}\cdot\text{h}] \quad (1)$$

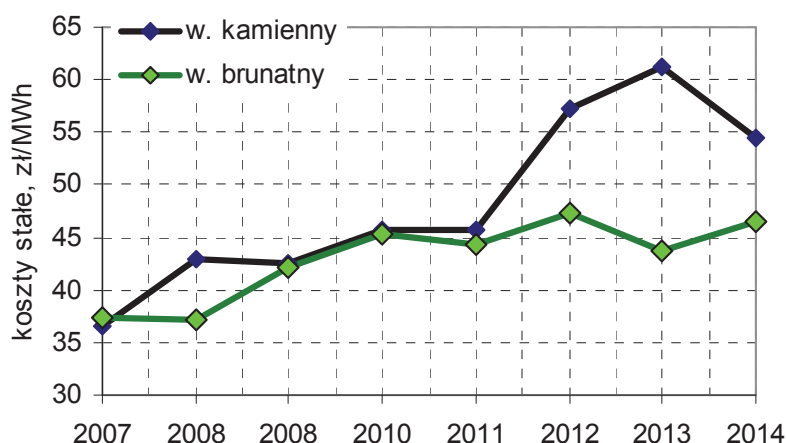
gdzie:

- C_{EE} – cena energii elektrycznej,
- C_{w} – cena zakupu paliwa,
- C_{CO_2} – cena pozwoleń na emisję.

Można przyjąć, że teoretyczna marża wytwórcy powinna pokryć tzw. stałe koszty wytwarzania energii. Na rysunku 2 przedstawiono porównanie kosztów stałych w krajowych elektrowniach na węgiel kamienny i brunatny w latach 2010–2014 (wg danych [11]).

Poniżej przedstawiono obliczenia symulacyjne, które pokazują jak zmienia się teoretyczna marża wytwórcy (CDS) przy założonych cenach węgla i cenach energii elektrycznej przy przyjętych cenach uprawnień do emisji. Wyniki obliczeń pokazują także jaka może być maksymalna cena węgla przy danych warunkach rynkowych.

W tabeli 5 zestawiono dane wejściowe przyjęte do obliczeń CDS. Założono zmienność cen rynkowych energii elektrycznej w przedziale 150–220 zł/MWh, a cen węgla w przedziale 7–15 zł/GJ. Obliczenia wykonano dla dwóch poziomów cen uprawnień do emisji: 5 i 15 EUR/1 tonę CO₂, przy założeniu, że elektrownia musi kupić 100% potrzebnych pozwoleń. Przyjęto również dwa poziomy sprawności elektrowni: 36% (wariant I) i 44% (wariant II). Wyniki obliczeń CDS dla tych wariantów zestawiono w tabelach 6 i 7.



Rys. 2. Porównanie kosztów stałych w krajowych elektrowniach na węgiel kamienny i brunatny; źródło: opracowanie własne na podst. [11]

Fig. 2. Comparison of fixed costs in the domestic power station of hard coal and lignite

Poziom cen uprawnień do emisji 15 EUR to szacunek na koniec III okresu rozliczeniowego przyjęty na podstawie przedstawianych obecnie prognoz tych cen [6, 12].

Tabela 5. Dane wejściowe przyjęte do obliczeń CDS – wariant I i II

Table 5. The data input to the CDS calculation - Option I and II

Parametr	Wariant I	Wariant II
Cena energii	od 150 do 220 zł/MWh	
Cena węgla	od 7 do 15 zł/GJ	
Ceny uprawnień do emisji CO ₂	obliczenia wykonano dla dwóch poziomów: 5 i 15 EUR/tonę CO ₂	
Kurs PLN/EUR	4,2 zł/EUR	
Sprawność elektrowni	36%	44%
Współczynnik emisji CO ₂ (WE) – wg KOBIZE [17, 18]	93,87 kg/GJ = 0,9387 ton CO ₂ /MWh	93,87 kg/GJ = 0,7680 ton CO ₂ /MWh

Każda z tabel wynikowych (6 i 7) składa się z dwóch części: w części górnej poziom cen uprawnień do emisji wynosi 5 EUR/tonę CO₂, a w części dolnej – 15 EUR/tonę CO₂. Liczby w poszczególnych polach tabeli wyrażają obliczone wartości CDS w zł/MWh. Wyróżniony poziom cen węgla w granicach 9–11 zł/GJ to szacowany obecny poziom cen węgla energetycznego w dostawach do energetyki zawodowej.

Tabela 6. Wyniki symulacyjnych obliczeń CDS przy przyjętych założeniach, w zł/MWh – **Wariant I – sprawność elektrowni 36%**

Table 6. The results of simulation calculations using assumptions CDS in zł/MWh – **Option I –36% power efficiency**

Cena węgla		Cena energii elektrycznej, zł/MWh							
zł/GJ	zł/MWh	150	160	170	180	190	200	210	220
Cena uprawnień do emisji – 5 EUR/tonę CO₂									
7	70	60	70	80	90	100	110	120	130
8	80	50	60	70	80	90	100	110	120
9	90	40	50	60	70	80	90	100	110
10	100	30	40	50	60	70	80	90	100
11	110	20	30	40	50	60	70	80	90
12	120	10	20	30	40	50	60	70	80
13	130	0	10	20	30	40	50	60	70
14	140	-10	0	10	20	30	40	50	60
15	150	-20	-10	0	10	20	30	40	50
Cena uprawnień do emisji – 15 EUR/tonę CO₂									
7	70	21	31	41	51	61	71	81	91
8	80	11	21	31	41	51	61	71	81
9	90	1	11	21	31	41	51	61	71
10	100	-9	1	11	21	31	41	51	61
11	110	-19	-9	1	11	21	31	41	51
12	120	-29	-19	-9	1	11	21	31	41
13	130	-39	-29	-19	-9	1	11	21	31
14	140	-49	-39	-29	-19	-9	1	11	21
15	150	-59	-49	-39	-29	-19	-9	1	11

Tabela 7. Wyniki symulacyjnych obliczeń CDS przy przyjętych założeniach, w zł/MW – **wariant II – sprawność elektrowni 44%**

Table 7. The results of simulation calculations using assumptions CDS in zł/MWh – **Option II – 44% power efficiency**

Cena węgla		Cena energii elektrycznej, zł/MWh							
zł/GJ	zł/MWh	150	160	170	180	190	200	210	220
Cena uprawnień do emisji – 5 EUR/tonę CO₂									
7	57	77	87	97	107	117	127	137	147
8	65	68	78	88	98	108	118	128	138
9	74	60	70	80	90	100	110	120	130
10	82	52	62	72	82	92	102	112	122
11	90	44	54	64	74	84	94	104	114
12	98	36	46	56	66	76	86	96	106
13	106	28	38	48	58	68	78	88	98
14	115	19	29	39	49	59	69	79	89
15	123	11	21	31	41	51	61	71	81
Cena uprawnień do emisji – 15 EUR/tonę CO₂									
7	57	44	54	64	74	84	94	104	114
8	65	36	46	56	66	76	86	96	106
9	74	28	38	48	58	68	78	88	98
10	82	20	30	40	50	60	70	80	90
11	90	12	22	32	42	52	62	72	82
12	98	3	13	23	33	43	53	63	73
13	106	-5	5	15	25	35	45	55	65
14	115	-13	-3	7	17	27	37	47	57
15	123	-21	-11	-1	9	19	29	39	49

Na podstawie danych ARE [11] (rys. 2) można przyjąć, że minimalna teoretyczna marża wytwórcy, która umożliwi pokrycie kosztów związanych z produkcją energii elektrycznej przy założonej cenie paliwa i uprawnień emisji CO₂, wynosi około 50 zł/MWh – w przypadku elektrowni na węglu kamiennym.

W tabelach wynikowych (6 i 7) pola zawierające obliczone wartości CDS ≥ 50 zł/MWh wyróżniono kolorem szarym. Takie wartości oznaczają, że – przy danej cenie węgla i energii elektrycznej oraz poziomie cen uprawnień do emisji CO₂ – wytwórca osiągnie marżę pozwalającą przynajmniej na pokrycie kosztów stałych.

Liczby ujemne –oznaczają, że wytwarzanie energii jest całkowicie nieopłacalne. Przy takich zestawach parametrów (dane wejściowe) ceny energii nie pokryją nawet kosztów paliwowych i kosztów uprawnień.

Porównanie wyników obliczeń CDS w wariantach I i II wskazuje, jak duży wpływ ma uzyskany efekt ma sprawność elektrowni: przy wyższej sprawności (tabela 7) mniejsza jest emisja CO₂ (wskaźnik: 0,7680 tony/MWh) oraz mniejsze są koszty zakupu paliwa, potrzebnego do produkcji 1 MWh energii elektrycznej.

Warto też zauważyć, że zmiana ceny węgla tylko o 1 zł/GJ powoduje zmianę CDS w granicach 8 do 10 zł/MWh.

4. Posumowanie

Mimo występującego od kilku lat osłabienia tempa wzrostu gospodarki światowej emisja CO₂ ma tendencję wzrostową od w 2000 roku w tempie ok. 2,6% rocznie. Te informacje stawiają pod znakiem zapytania możliwość osiągnięcia celu jaki postawił sobie ONZ ograniczenia wzrostu temperatury o 2°C do 2050.

Spalanie węgla odpowiada za 43% światowej emisji CO₂ a udział produkcji energii elektrycznej w tej emisji wynosi ok. 65%.

Emisja CO₂ w wyniku spalania węgla przez elektrownie wiąże się z koniecznością zakupu uprawnień do emisji. To powoduje, że emisja staje się bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na koszty produkcji energii elektrycznej.

Ceny uprawnień na giełdach podlegają dużym wahaniom. W latach 2005–2014 ceny zmieniały się w granicach 0,4–22,2 EUR/1 tonę CO₂. Wpływ na to ma wiele czynników, które często mają działanie przeciwstawne i powodują destabilizację rynku. Wśród głównych czynników, faktów i wydarzeń oddziałujących na poziom cen uprawnień do emisji CO₂ i przebiegi trendów cenowych można wymienić:

- zwiększenie celów redukcyjnych emisji w UE w perspektywie 2030,
- zmiany cen surowców energetycznych, a zwłaszcza ropy i gazu,
- relacje cen pomiędzy głównymi surowcami energetycznymi (węgiel – gaz),
- niepewność ekonomiczną rozwoju w UE i światowej gospodarki,
- nadwyżkę uprawnień, która powstała pod koniec II okresu rozliczeniowego,

- możliwość wprowadzania przez Komisję Europejską czy Parlament Europejski dodatkowych uregulowań prawnych zmierzających do ograniczenia podaży uprawnień w przyszłości oraz zmian w systemie ETS,
- przyjęcie przez Komisję Europejską dyrektywy o efektywności energetycznej. W przyszłości może przyczynić się do zmniejszenia zużycia energii w wyniku wdrażania technologii bardziej efektywnie wykorzystujących energię.

Przedstawiony schemat obliczeniowy pokazuje, jak przy danych warunkach rynkowych kształtuje się opłacalność produkcji energii elektrycznej. Obliczenia umożliwiają ocenę, jak ceny uprawnień do emisji CO₂ wpłyną na ceny energii elektrycznej. W obliczeniach pokazano zmianę CDS (*Clean Dark Spread*) w funkcji zmian cen energii i zmian cen węgla przy założonych dwóch poziomach cen emisji. Zademonstrowano dwa przypadki obliczeniowe różniące się założoną sprawnością przetwarzania w elektrowni na poziomie 36% – wariant I oraz 44% – wariant II (nowe bloki).

W zestawieniach tabelarycznych wyróżniono trzy obszary wyników, obrazujących zestawy parametrów, dla których CDS:

- przyjmuje wartości ujemne (wytwarzanie energii jest całkowicie nieopłacalne). Ceny energii nie pokryją nawet kosztów paliwowych i kosztów uprawnień,
- przyjmuje wartości powyżej 50 zł/MWh. Można przyjąć, że ten poziom to minimalna teoretyczna marża wytwórcy, która umożliwi pokrycie kosztów związanych z produkcją energii elektrycznej,
- ma wartości dodatnie, ale jest niższy niż 50 zł/MWh. Wówczas ceny energii pokryją koszty zakupu paliwa i uprawnień do emisji lecz nie pokryją całości kosztów stałych elektrowni.

Literatura

1. **Grudziński Z.:** *Metody oceny konkurencyjności krajowego węgla kamiennego do produkcji energii elektrycznej*. Studia Rozprawy Monografie Nr 180. Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków, 271 (2012a).
2. **Grudziński Z.:** *Sytuacja na giełdach handlu emisją a ceny energii elektrycznej*. Polityka Energetyczna tom 15, z. 3. Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków, PL ISSN 1429–6675, 77–90 (2012b).

3. **Grudziński Z.:** *Metody oceny konkurencyjności paliw do wytwarzania energii elektrycznej.* Przegląd Górniczy Nr 5, Wyd. ZG SITG Katowice, 9–16 (2014).
4. **Olivier J., Janssens-Maenhout G, Peters J.:** *Trends in global CO₂ emissions*, Report. Wyd: Wspólne Centrum Badawcze Komisji Europejskiej (JRC), Environmental Assessment Agency (www.pbl.nl/en/) 2013.
5. **Olkuski T.:** *Sposób poprawy negatywnego skutku oddziaływania węgla na środowisko przyrodnicze poprzez stosowanie alternatywnych metod jego wykorzystania.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 1474–1488 (2013).
6. **Preś J., Jankowski P, Hofman W.:** *Analiza rynku handlu uprawnieniami do emisji CO₂ – raporty miesięczne z lat 2013–2014.* Wyd. Dom Maklerski Consus SA (www.cire.pl).
7. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E.:** *Możliwości zastosowania odpadów energetycznych do mineralnej sekwestracji CO₂.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1591–1603 (2011).
8. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E.:** *Mineralna karbonatyzacja przy zastosowaniu surowców naturalnych – metodą redukcji CO₂?* Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management. Kraków, 30(3), 99–110 (2014).
9. **Uliasz-Bocheńczyk A., Stryczek S., Mokrzycki E., Pomykała R.:** *Określenie wpływu sekwestracji ditlenku węgla na właściwości technologiczne zaczynów cementowych celem bezpiecznego dla środowiska składowania geologicznego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 14, 875–884 (2012).
10. **Wojtkowska-Lodej G.:** *Wyzwania klimatyczne i energetyczne a polityka Unii Europejskiej.* Polityka Energetyczna 17(3), Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków, 269–280 (2014).
11. ARE – Sytuacja techniczno – ekonomiczna sektora elektroenergetycznego (kwartalnik), numery z lat 2005–2014.
12. CIRE – Centrum Informacji o Rynku Energii (www.cire.pl).
13. Consus – handel emisją (www.consus.eu).
14. Euracoal: Coal industry across Europe 5th Edition 2013 (www.euracoal.org)
15. IEA – CO₂ emissions from fuel combustion – 2011, Wyd – International Energy Agency (www.iea.org/).
16. ICE/ECX – ceny uprawnień do emisji CO₂ (www.theice.com).
17. KASHUE – KOBIZE – Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji – za lata 2012 – 2013.

18. KOBIZE – Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (www.kobize.pl).
19. Komisja Europejska (<http://ec.europa.eu>).
20. <http://www.handel-emisjami.pl/>

Impact of CO₂ Emissions on the Costs of Hard Coal-based Electricity Generation

Abstract

An important factor that will affect the price of electricity will be the cost associated with CO₂ emissions. The costs of CO₂ emission allowances will increase their share in the total cost of electricity production. Poland is a country in which the share of fossil fuels in electricity generation mix is very high. It dropped to the level of 83% in 2013. The largest share of coal (data for 2012) in the electricity generation mix in the world was in South Africa (94%). The global CO₂ emissions continues to grow, even though there has been economic slowdown over the last 5 years. In 2012, the CO₂ emissions reached a level of 34.5 billion tones. Since 1990, CO₂ emissions increased by 52%. Until 2000, the growth was at the level of 1.1% per year, and since 2000 it was 2.6% per year. Coal combustion is responsible for 43% of CO₂ emissions. In order to investigate the impact of the price of CO₂ emission allowances on the cost of electricity generation, an analysis of the theoretical margin that generators may achieve (CDS spread) was carried out. This paper presents results of simulations that show how the theoretical margin (CDS) changes under assumed coal prices and electricity prices based on the assumed prices of CO₂ emission allowances. The results also show what could be the maximum price of coal under given market conditions.

Słowa kluczowe:

emisja CO₂, węgiel kamienny, produkcja energii elektrycznej, koszty

Keywords:

CO₂, emissions, hard coal, electricity generation, costs



Emisja stałych cząstek z liniowych źródeł zanieczyszczenia jako główny czynnik wpływający na poziom stężenia pyłu zawieszonego PM_{10} , $PM_{2,5}$, $PM_{1,0}$ w powietrzu atmosferycznym aglomeracji warszawskiej

*Dariusz Dmochowski, Anna Dmochowska, Stanisław Biedugnis
Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Warszawa*

1. Wstęp

Miejski pył zawieszony bogaty jest w związki organiczne oraz nieorganiczne, dominują w jego składzie: produkty ropopochodne, sadza, związki krzemu, glinu, związki metali ciężkich oraz siarczany. Skład pyłu często ulega zmianom w zależności od rodzaju źródła emisji, pory roku i warunków atmosferycznych [1,6].

Obecność pyłów, których głównym źródłem na terenach zurbanizowanych jest komunikacja, wiąże się przede wszystkim z procesem spalania paliw płynnych, zużywaniem się części eksploatacyjnych pojazdów, ścieraniem się opon samochodowych oraz ścieraniem się nawierzchni asfaltu. Procesy te składają się na tzw. liniową emisję zanieczyszczeń. Charakteryzuje się ona zazwyczaj stężeniami pyłu zawieszonego na niższym poziomie niż stężenia tych zanieczyszczeń pochodzących ze źródeł punktowych. Cechuje ją również niejednorodność rozkładu, czyli różnorodność wydzielanej masy w czasie i przestrzeni. Kontrola i szacowanie tego rodzaju emisji jest procesem bardzo trudnym i czasochłonnym [2,9].

Zjawisko zanieczyszczenia pyłami zawieszonymi w największym stopniu występuje w dużych aglomeracjach miejskich w dzielnicach o wysokim stopniu urbanizacji i gęstej sieci komunikacyjnej, gdzie na

stosunkowo małych obszarach porusza się duża liczba pojazdów, a utrudniona komunikacja, szczególnie w godzinach szczytu, przyczynia się do wysokiej emisji spalin [3].

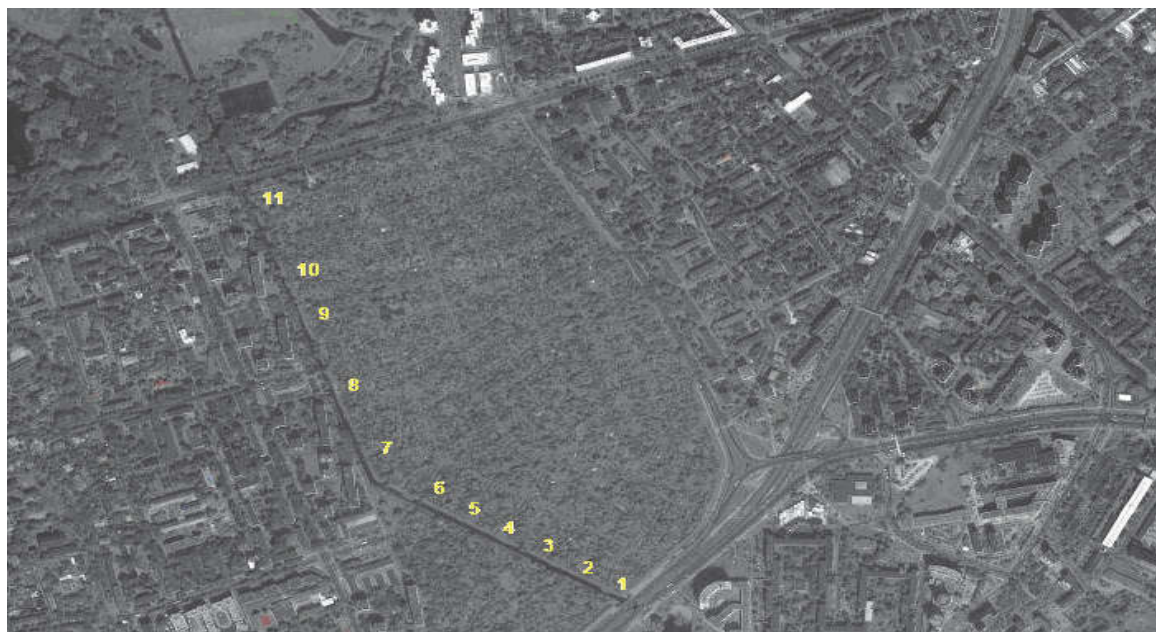
Czas utrzymywania się pyłów zawieszonych w atmosferze oraz ich rozprzestrzenianie się zależą od wysokości na jakiej się unoszą, warunków klimatycznych oraz rozmiarów ich cząstek. Pył PM_{10} może być przenoszony na odległość do 1000 km oraz może być także usuwany z atmosfery m.in. przez sedymentację lub opady atmosferyczne. Natomiast pyły $PM_{2,5}$ mogą być transportowane na odległość do 2500 km [1,4]. Pył $PM_{2,5}$, powstający przy spalaniu paliw płynnych zawiera w swoim składzie metale ciężkie w różnych, często dobrze rozpuszczalnych formach, jak np. chlorki. Po okresie od czterech do siedmiu dni ulegają one przemianom chemicznym do form mniej rozpuszczalnych i mobilnych w środowisku naturalnym, takich jak: tlenki, siarczany, węglany, fosforany [8,5].

Wymagania dotyczące metod oceny jakości powietrza, regulują: Rozporządzenie Ministra Środowiska z 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (DzU 2012, poz. 1032), Dyrektywa 2004/107/WE oraz Dyrektywa 2008/50/WE oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu określa poziomy dopuszczalne i docelowe niektórych substancji w powietrzu, w tym pyłów PM_{10} i $PM_{2,5}$. Dopuszczalny poziom średniodobowego stężenia dla pyłu PM_{10} wynosi $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i może być przekraczany nie więcej niż 35 razy w ciągu roku, natomiast poziom dopuszczalny stężenia średniorocznego wynosi $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Poziom informowania dla stężenia 24-godzinne cząstek pyłu o średnicy mniejszej od $10 \mu\text{m}$ wynosi $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a poziom alarmowania wynosi $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Priorytetem w ochronie powietrza jest ograniczenie emisji zanieczyszczeń, w tym pyłów oraz spełnienie standardów jakości powietrza, które określa Dyrektywa 2008/50/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy (CAFE). W dokumencie tym skoncentrowano się na zagadnieniu pyłu $PM_{2,5}$, które było wielokrotnie pomijane w polskim prawodawstwie.

Podstawowym celem pracy było wykazanie, że główne arterie komunikacyjne na terenie Warszawy są jednym z najistotniejszych źródeł pyłu zawieszzonego w powietrzu atmosferycznym.

2. Metodyka badań

W latach 2011–2014, przeprowadzono pomiary stężeń pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym na terenie ogródków działkowych, zlokalizowanych na Przyczółku Grochowskim – prawobrzeżnej części aglomeracji warszawskiej. Ogródki działkowe zajmują obszar 32,085 ha.



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru prób powietrza.

Źródło: www.mapawarszawy.pl

Fig. 1. Location of sampling points of air. Source: www.mapawarszawy.pl

Do badań wytypowano 11 punktów, w których dokonano pomiaru pyłu zawieszonego pod kątem analizy frakcji pyłu zawieszonego: PM_{10} , $PM_{2,5}$ oraz $PM_{1,0}$. Punkty pomiarowe zlokalizowane były wzdłuż linii od Trasy Łazienkowskiej do Alei Waszyngtona. Pierwszym z nich był teren ogródka działkowego oddalonego od Trasy Łazienkowskiej o 20 m. Ostatnim punktem pomiarowym było wejście na teren ogródków, umiejscowione w odległości 30 m od Alei Waszyngtona, czyli ok. 960 m od Trasy Łazienkowskiej, będącej główną arterią komunikacyjną, łączącą centrum Warszawy z prawobrzeżną częścią miasta. Jest to dwukierunkowa droga szybkiego ruchu z trzema pasami ruchu w każdym kierunku. Szacunkowa ilość pojazdów przemieszczających się po omawianej trasie w ciągu doby wynosi ok. 110 tys. [7,9]. Drugą ulicą okalającą ogródki działkowe jest

Aleja Waszyngtona – jedna z głównych ulic dzielnicy Praga Południe. Ulica ta znajduje się w ciągu komunikacyjnym przecinającym znaczną część miasta na linii wschód-zachód, w związku z czym natężenie ruchu pojazdów również jest wysokie i wynosi ok. 50 tys/dobę [8,10].

Każdy pomiar pyłu zawieszonego na terenie ogródków działkowych został wykonany na wysokości 1,5 m od powierzchni ziemi w godzinach szczytu komunikacyjnego. Próbkę powietrza analizowano czterokrotnie w ciągu roku, w miesiącach: luty, czerwiec, wrzesień, listopad.

Do badań zastosowano pyłomierz DustTrack II a za pomocą oprogramowania TrakPro, dokonano analizy danych zebranych przez pyłomierz. Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci graficznej.

3. Omówienie wyników badań

Poniżej zaprezentowano wyniki przeprowadzonych badań w postaci graficznej oraz wartości odchylenia standardowych w postaci tabelarycznej.

Tabela 1. Wartości odchylenia standardowego dla pomiarów stężenia miejskiego pyłu zawieszonego $PM_{1,0}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], $PM_{2,5}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] z podziałem na frakcje, w latach 2011–2014

Table 1. The standard deviation for the measurement of the concentration of urban particulate matter $PM_{1,0}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], $PM_{2,5}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] divided into fractions in 2011–2014

Punkty poboru	Odl. od trasy	$PM_{1,0}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				$PM_{2,5}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			
		2011	2012	2014	2015	2011	2012	2013	2014
1	20	0.54	0.35	0.55	0.44	2.91	0.87	0.07	1.04
2	50	13.90	0.08	0.55	0.88	1.38	0.16	0.86	0.12
3	100	12.39	0.52	0.58	0.02	8.86	0.03	1.89	0.01
4	150	7.12	0.34	0.06	0.86	13.32	0.12	1.53	0.28
5	200	12.57	0.02	0.46	1.82	15.68	0.21	0.30	1.07
6	250	14.03	0.18	0.04	1.22	2.53	0.38	0.20	0.43
7	400	6.26	0.15	0.22	2.09	3.91	0.44	0.18	0.80
8	550	1.95	0.47	0.96	0.05	0.52	0.29	1.22	0.06
9	700	3.04	0.19	0.31	0.61	4.37	0.48	0.21	0.51
10	800	10.40	0.60	0.09	1.01	7.96	1.25	1.59	0.08
11	960	8.13	1.70	0.59	0.28	12.03	0.15	0.50	0.16

Tabela 2. Wartości odchylenia standardowego dla pomiarów stężenia miejskiego pyłu zawieszonego $PM_{10,0}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] z podziałem na frakcje, w latach 2011–2014

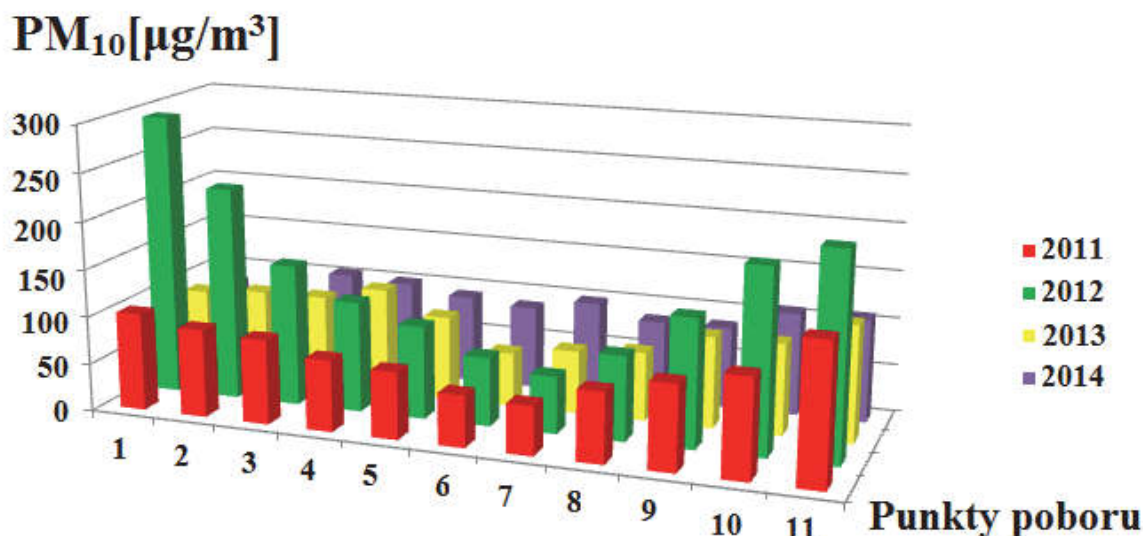
Table 2. The standard deviation for the measurement of the concentration of urban particulate matter $PM_{10,0}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] divided into factions in 2011–2014

Punkty poboru	Odl. od trasy	$PM_{10,0}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			
		2011	2012	2013	2014
1	20	1.06	2.97	0.76	5.94
2	50	4.01	2.26	1.61	6.19
3	100	3.43	3.56	0.25	6.70
4	150	8.41	0.99	2.51	6.76
5	200	10.62	1.98	0.11	4.98
6	250	17.56	0.22	0.33	5.45
7	400	17.76	0.11	1.40	4.89
8	550	9.32	1.46	0.96	7.16
9	700	4.28	2.40	0.07	6.39
10	800	2.35	2.05	1.19	9.39
11	960	14.52	1.50	1.75	8.53

Uzyskane wartości odchyłeń standardowych pomiarów poszczególnych frakcji pyłu zawieszonego kształtowały się w szerokim przedziale od 0,02 do 17,76, najwyższe ich wartości uzyskano w 2011 roku na punktach pomiarowych, usytuowanych od Trasy Łazienkowskiej pomiędzy 100 a 400 metrem.

Na rysunku 2 przedstawiono poziom stężenia pyłu zawieszonego PM_{10} w zależności od odległości od Trasy Łazienkowskiej w latach 2011–2014.

Stężenie pyłu frakcji PM_{10} w latach 2011–2014 ma tendencję spadkową. Największe stężenie tego pyłu zanotowano w 2012 r. i wynosiło ono $294,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, przekraczając tym samym dopuszczalną normę około siedmiokrotnie. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu, stężenie to kształtowało się na poziomie informowania i było bardzo bliskie poziomowi alarmowania.



Rys. 2. Stężenie pyłu zawieszonego PM₁₀ w zależności od odległości od Trasy Łazienkowskiej w latach 2011–2014

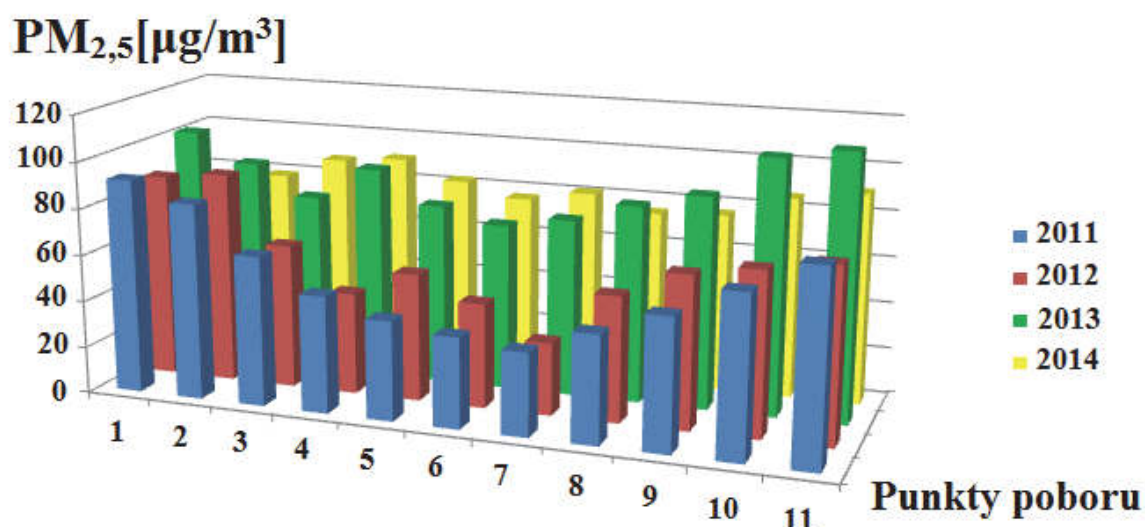
Fig. 2. The concentration of PM₁₀ depending on the distance from Łazienkowska in 2011–2014

Wszystkie pomiary przeprowadzone w latach 2011–2014 wykazały przekroczenie dopuszczalnych norm dla pyłu frakcji PM₁₀. W zależności od odległości punktu pomiarowego od Trasy Łazienkowskiej i Alei Waszyngtona, stężenia poszczególnych frakcji pyłu zawieszonego ulegały znacznym zmianom. W pierwszych siedmiu punktach pomiarowych występuje malejąca zależność liniowa między stężeniem pyłu PM₁₀ a odległością od Trasy Łazienkowskiej. W pozostałych czterech punktach pomiarowych, zlokalizowanych bliżej Alei Waszyngtona, zależność ta zmienia się i stężenie pyłu odpowiednio wzrasta.

Na rysunku 3 przedstawiono poziom stężenia pyłu zawieszonego PM_{2,5} w zależności od odległości od Trasy Łazienkowskiej w latach 2011–2014.

Najwyższe stężenie pyłu PM_{2,5} w rocznym okresie badawczym wystąpiło w 2013 r., natomiast najniższe stężenie wystąpiło w roku 2014.

W przypadku pyłu frakcji PM_{2,5} najwyższą wartość – 113,1 µg/m³ odnotowano w 2013 r. w odległości 960 m od Trasy Łazienkowskiej, czyli około 30 m od Alei Waszyngtona i przekracza ono dopuszczalną normę prawie pięciokrotnie.



Rys. 3. Stężenie pyłu zawieszonego $PM_{2,5}$ w zależności od odległości od Trasy Łazienkowskiej, w latach 2011–2014

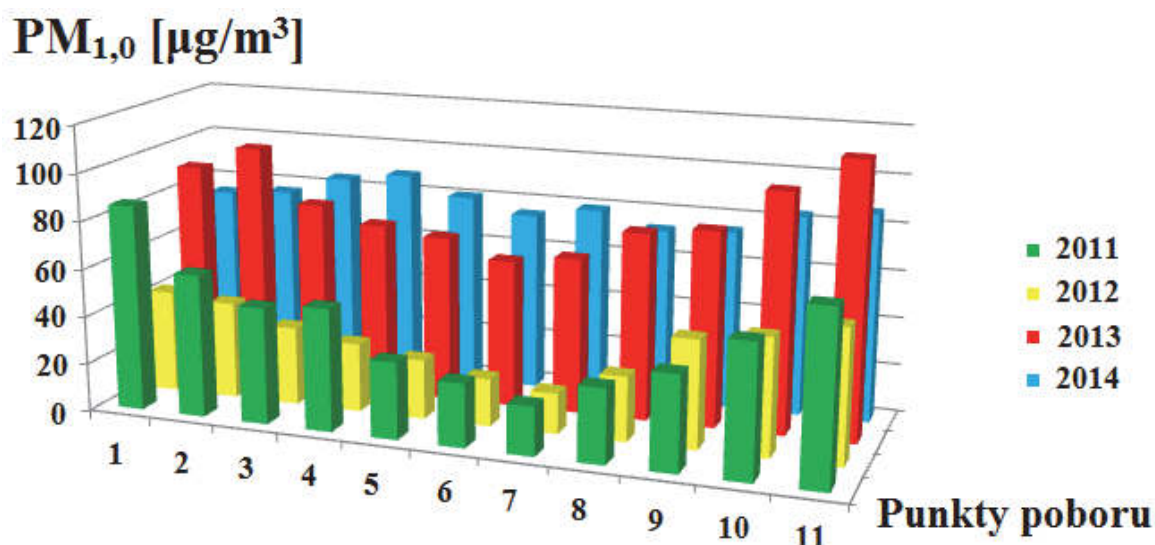
Fig. 3. The concentration of particulate matter $PM_{2,5}$ depending on the distance from Łazienkowska in 2011–2014

W zależności od odległości punktów pomiarowych od Trasy Łazienkowskiej Alei Waszyngtona, wartości stężeń pyłu $PM_{2,5}$ w środkowych punktach pomiarowych są najniższe. Natomiast w punktach pomiarowych położonych w pobliżu Trasy Łazienkowskiej i Alei Waszyngtona, stężenia pyłu wykazują tendencję rosnącą.

Na rysunku 4 przedstawiono poziom stężeń pyłu zawieszonego $PM_{1,0}$ w zależności od odległości od Trasy Łazienkowskiej w latach 2011–2014.

Dla frakcji pyłu $PM_{1,0}$ najniższe wartości stężeń zanotowano w 2012 r., natomiast w roku 2013 wartości te były najwyższe. Maksymalne stężenie pyłu frakcji $PM_{1,0}$ wynosiło $114,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Podobnie jak w przypadku pyłu $PM_{2,5}$, odnotowane wartości wskazują na wyraźną zależność od odległości od Trasy Łazienkowskiej i Alei Waszyngtona.

Uzyskane wyniki badań są porównywalne z danymi raportowanymi w 2013 roku przez Państwową Inspekcję Ochrony Środowiska we Wrocławiu. Badania monitoringowe pyłu zawieszonego PM_{10} wykazały maksymalne stężenia mieszczące się w przedziale $143,0\text{--}152,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



Rys. 4. Stężenie pyłu zawieszonego $PM_{1,0}$ w zależności od odległości od Trasy Łazienkowskiej w latach 2011–2014

Fig. 4. The concentration of particulate matter $PM_{1,0}$ depending on the distance from Łazienkowska in 2011–2014

5. Wnioski

1. Obserwowane w czteroletnim okresie badawczym wysokie stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym aglomeracji warszawskiej, powodują zarówno zagrożenie dla bezpieczeństwa ekologicznego w rejonie, ale także mogą wpływać na obniżenie bezpieczeństwa zdrowotnego użytkowników ogródków działkowych i okolicznych mieszkańców.
2. Wyniki pomiarów pyłu zawieszonego i jego frakcji wykazały jednoznacznie przekroczenia dopuszczalnych norm w punktach pomiarowych położonych najbliżej Trasy Łazienkowskiej i Alei Waszyngtona.
3. Maksymalne stężenie pyłu zawieszonego $PM_{10,0}$, wynoszące $294,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, oznaczone w 2012 r., przekraczało niemalże siedmiokrotnie dopuszczalną normę. Uzyskane dane pomiarowe są zbieżne z badaniami przeprowadzonymi w centrum Wrocławia, gdzie stwierdzono 10-krotne przekroczenie normy zapylenia.
4. Odnotowane wysokie stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym na terenie ogródków działkowych mogą budzić niepokój, gdyż miejskie pyły łącznie z pyłami opadowymi w pobliżu tras komunikacyjnych, zawierają wysokie stężenia metali ciężkich, które wraz z wiatrem i wodami powierzchniowymi są przenoszone na duże odległości.

5. Analiza uzyskanej bazy danych pomiarowych tworzonej w latach 2011–2014 wykazała, że niejednokrotnie dochodzi do przekraczania stężeń alarmowych, którego wartość wynosi $200,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Należy zatem prowadzić intensywne badania monitoringowe na tym obszarze oraz opracować odpowiednią politykę prewencyjną.

Literatura

1. **Badyda A.:** *Wieloaspektowy wpływ ruchu drogowego i zatorów komunikacyjnych na środowisko społeczne aglomeracji miejskiej na przykładzie Warszawy*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
2. **Chłopek Z.:** *Ochrona środowiska naturalnego. Pojazdy samochodowe*. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2002.
3. **Jankowska E., Więcek E.:** *Pyły*. Warszawa, CIOP 2011.
4. **Janka R.M.:** *Zanieczyszczenia pyłowe i gazowe*. Wyd. 1, PWN, Warszawa 2014.
5. **Walczak B.:** *Pyły drogowe jako potencjalne zagrożenie dla ekosystemów miejskich na przykładzie Zielonej Góry*. Uniwersytet Zielonogórski. Praca doktorska 2008.

Wydawnictwa

6. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.: *Raport o stanie środowiska w Polsce 2008*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2010.
7. Główny Urząd Statystyczny: *Transport – wyniki działalności 2011 r.* Warszawa 2012.
8. Główny Urząd Statystyczny: *Strategia Zrównoważonego Rozwoju Systemu Transportowego Warszawy do 2015 roku i na lata kolejne*. Warszawa 2010.
9. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Szczecinie: *Raport o stanie środowiska w województwie zachodniopomorskim w latach 2006–2007*, Szczecin 2008.
10. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Warszawie: *Roczna ocena jakości powietrza w województwie mazowieckim. Raport za rok 2012*, Warszawa 2013.

Akty prawne

Dyrektywa 2008/50/WE.

Dyrektywa 2004/107/WE.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu (Dz. U. 2012, poz. 1032).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. 2012 nr 0 poz. 1031).

Strony internetowe

www.wios.warszawa.pl/download/1/106/1pylyzaw2008.pdf

z dn. 26.03.2014 r.

warszawa.gazeta.pl/warszawa/1,34889,4844459.html

www.mapawarszawy.pl

www.wroclaw.pios.gov.pl

Emissions of Solid Particles from Linear Sources of Pollution as a Major Factor in the Level of Concentration of PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0} in Ambient Air of Warsaw Agglomeration

Abstract

The paper presents the results of the research into the dust from the linear sources of pollution emitted close to the right-bank Warsaw allotments. The results of dust measurements and its fraction show that the legal limits of the concentration of dusts floating in the atmospheric air for the measurement points are exceeded. The points are located in the nearest distance from Trasa Łazienkowska and alley Waszyngtona – two busy roads in the right-bank Warsaw. The results show that the dust and its fractions can pose the ecological safety hazards and can constitute a significant reduction of health safety of both allotments users and local residents.

Słowa kluczowe:

emisja pyłów ze źródeł liniowych zanieczyszczenia,
stężenia pyłu PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0}

Keywords:

the dust emissions from linear sources of pollution,
level concentrations of PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0}



Ocena efektywności energetycznej zmodernizowanych pompowni melioracyjnych

Jerzy Bykowski, Michał Napierała, Czesław Przybyła
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Pompownie melioracyjne, zgodnie z Prawem wodnym [25], należą do urządzeń melioracji podstawowych i do głównych obiektów służących poprawie stosunków wodnych w glebie oraz ochronie terenów zalewowych podczas powodzi [24]. Jako składowe urządzeń wodnomelioracyjnych przyczyniają się ponadto do bezpośredniej intensyfikacji produkcji rolniczej, poprawiając równocześnie sytuację gospodarczą w danym regionie [12]. Wobec powyższego, obiekty te powinny charakteryzować się dużą sprawnością i niezawodnością funkcjonowania, przy możliwie prostej i taniej obsłudze [7]. Problemy związane z utrzymaniem i obsługą pompowni melioracyjnych, są jednak następstwem wielu czynników wynikających nie tylko ze sprawności samych agregatów pompowych, ale z ogólnego stanu całego systemu melioracyjnego. Dlatego, aby móc zapewnić skuteczną efektywność ekonomiczną układu pompowego konieczna jest dbałość o racjonalną eksploatację wszystkich urządzeń wodnomelioracyjnych [3,15,16,18–20].

Podjmując działania mające na celu obniżenie nakładów na bieżącą eksploatację i utrzymanie pompowni melioracyjnych oraz zmniejszanie ich energochłonności stosuje się zwykle metody najprostsze [6]. Obecnie zmniejszenie zużycia energii, a tym samym poprawienie wskaźników ekonomicznych uzyskuje się poprzez dwie kategorie zabiegów: zabiegi technologiczne oraz zabiegi związane z jakością regulacji wykorzystania energii [9]. Polegają one zwykle na modernizacji obiektów i wymianie dotychczas eksploatowanych agregatów pompowych na no-

we, łatwiejsze i tańsze w obsłudze pompy zatapialne. Posiadają one wbudowane systemy zabezpieczające silnik przed awarią oraz zaopatrzone są przeważnie w systemy „miękkiego” rozruchu (tzw. soft-starty) oraz kompensacji mocy biernej.

2. Cel, zakres i metodyka pracy

Celem pracy była ocena poprawy efektywności energetycznej i związanych z tym oszczędności finansowych zmodernizowanych 11 pompowni melioracyjnych eksploatowanych przez Wielkopolski Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych (WZMiUW) – Rejonowy Oddział w Lesznie.

Modernizacja badanych obiektów została wykonana w latach 2010 i 2011 i polegała na wymianie pomp wraz z armaturą, instalacji elektrycznej i automatyki. W miejsce starych pomp wałowych produkcji Warszawskiej Fabryki Pomp zamontowano nowoczesne agregaty zatapialne firmy KSB.

W badaniach i analizach wykorzystano dane z dokumentacji projektowych, specyfikacji technicznych i instrukcji eksploatacji oraz faktury za energię elektryczną i dane dotyczące ogólnych kosztów eksploatacji i utrzymania poszczególnych obiektów. Analizą objęto trzyletni okres eksploatacji urządzeń od 2010 do 2012 roku.

Analizowany okres badań charakteryzował się dużą zmiennością opadów atmosferycznych, przy rocznej sumie opadów wg. stacji meteorologicznej w Lesznie wynoszącej w 2010 roku 728 mm, w 2011 rok 388 mm i w 2012 – 530 mm [26]. Lata te według klasyfikacji Kaczorowskiej [11] określono odpowiednio jako: mokry (2010), bardzo suchy (2011) oraz przeciętny (2012).

Głównym założeniem modernizacji urządzeń pompowych była możliwość przepompowania tej samej objętości wody V przy mniejszych nakładach energii i czasu. Ocenę efektywności jej wykonania przeprowadzono zatem na podstawie wskaźnika „ ee ”, który szacuje ilość zaoszczędzonej energii elektrycznej w ciągu roku, według poniższej formuły (1):

$$ee = \left(\left(\frac{\rho g Q_S H_S}{\eta_{SS} \eta_{SP}} - \frac{\rho g Q_N H_N}{\eta_{NS} \eta_{NP}} \right) \cdot T * W_{obc.} \right) [\text{kWh/rok}] \quad (1)$$

gdzie:

- ee – wskaźnik poprawy efektywności ekonomicznej [kWh/rok];
(index of economic improvement investments [kWh/rok]);
- ρ – gęstość cieczy – $\rho_{\text{woda}} \approx 1000$ [kg/m³];
(density of the liquid – $\rho_{\text{water}} \approx 1000$ [kg/m³]);
- g – przyspieszenie ziemskie – $g \approx 9,81$ [m/s²];
(gravity acceleration – $g \approx 9,81$ [m/s²]);
- η_{SS} – sprawność nominalna silnika przed modernizacją [-];
(nominal efficiency of engine before refurbishment [-]);
- η_{NS} – sprawność nominalna silnika po modernizacji [-];
(nominal efficiency of engine after refurbishment [-]);
- η_{SP} – sprawność nominalna pompy przed modernizacją [-];
(nominal efficiency of pump before refurbishment [-]);
- η_{NP} – sprawność nominalna pompy po modernizacji [-];
(nominal efficiency of pump after refurbishment [-]);
- H_S – wysokość podnoszenia pompy przed modernizacją [m];
(head pump before refurbishment [m]);
- H_N – wysokość podnoszenia pompy po modernizacji [m];
(head pump after refurbishment [m]);
- Q_S – wydajność nominalna pompy przed modernizacją [m³/s];
(nominal pump capacity before refurbishment [m³/s]);
- Q_N – wydajność nominalna pompy po modernizacji [m³/s];
(nominal pump capacity after refurbishment [m³/s]);
- T – średni czas pracy pompowni w roku [h];
(average annual work time [h]);
- W_{obc} – średni wskaźnik obciążenia agregatu pompowego [od 0 do 1].
(average rate of pump unit overloaded [from 0 to 1]).
Dla analizowanych obiektów wskaźnik W_{obc} przyjęto na poziomie 0,7, jako średnie obciążenie określone na podstawie wieloletnich obserwacji.

Do oceny efektywności finansowej zmodernizowanych pompowni melioracyjnych wykorzystano metodę Life Cycle Cost (LCC) [2,4,8, 22,23], która pozwala określić rzeczywiste wyniki podjętych działań mających na celu zmniejszenie kosztów eksploatacji i utrzymania pompowni, zmierzających do ogólnej poprawy efektywności ekonomicznej w rozważanym cyklu życia, w oparciu o zależność (2):

$$LCC = K_p + \sum_{n=1}^{n=t} \frac{Ke \cdot (1 + re)^n}{\left(1 + \left(\frac{1 + in}{1 + i} - 1\right)\right)^n} \text{ [zł]} \quad (2)$$

gdzie:

- K_p – koszty początkowe inwestycji (koszty modernizacji);
(the initial cost of investment);
- Ke – roczne koszty eksploatacji (utrzymania i użytkowania) pompowni;
(annual operating costs of pumping);
- re – stopa wzrostu cen energii 3% w skali roku (przyjęto wg [1]);
(rate of increase in energy prices 3% per annum according to [1]);
- in – nominalna stopa dyskonta 6% przyjęta na podstawie [13];
(6% discount rate according to [13]);
- i – stopa inflacji 3,6% przyjęta na podstawie [5];
(3,6% inflation according to [5]);
- t – kolejny rok użytkowania obiektu;
(the following year);
- n – 1...20 –kolejne lata użytkowania obiektu (n=20 lat – zakładany cykl życia pomp [12]
(work years in whole LCC according to [12]).

Obliczenia wykonano dla okresu przed modernizacją (LCC_1) i po wykonaniu modernizacji (LCC_2) urządzeń, dla jednostrefowej taryfy energii elektrycznej. Koszty początkowe (K_p) do obliczenia LCC w obu przypadkach przyjęto na poziomie kosztów modernizacji urządzeń.

W pracy przyjęto ponadto założenie, że roczne koszty utrzymania (konserwacja, obsługa itp.) pompowni są stałe, określone jako średnia wartość z analizowanego okresu lat 2010–2012. Zmianie ulega jedynie koszt użytkowania pompowni określony jako ilość zużytej energii E [kWh] potrzebnej na przepompowanie określonej objętości wody. W pracy uwzględniono również możliwy przyrost opłat za energię elektryczną e [zł/kWh] (1). W opracowaniu nie uwzględniono natomiast innych możliwości poprawy efektywności eksploatacyjnej działania pompowni.

Z uwagi na specyfikę obszaru w jakim funkcjonują poszczególne pompownie melioracyjne (występowanie okresowej lub stałej depresji), na podstawie literatury [10, 17, 21] oraz własnych obserwacji, dokonano także ich klasyfikacji na poszczególne typy użytkowania (tabela 1).

Tabela 1. Klasyfikacja i charakterystyka analizowanych pompowni melioracyjnych po modernizacji**Table 1.** Classification and characteristics of the analyzed land reclamation pumping station after refurbishment

Typ użytkowania pompowni Type of pump houses using	Nazwa Name	Obszar odwadniany Drained area F_p [ha]	Liczba pomp Number of pumps [szt.]	Wydajność Capacity Q_j [m ³ /s]	Moc Power P_j [kW]	Wysokość podnoszenia Total Head H [m]
KORYTOWE CHANNEL	ZAKRZEWO	250	2	0,50	18	2,42
	ZBĘCHY	342	2	0,50	18	2,42
OKOŁO ZBIORNIKOWE RESERVOIR	DRZECZKOWO	133	3	0,35	18	3,52
	WONIEŚĆ	45	2	0,35	18	3,54
	WOJNOWICE	144	2	0,35	18	3,54
	KĄTY	292	4	0,35	18	3,39
WAŁOWE LEVEE	WARSZEWO	2 010	5	0,50	32	4,50
	IZBICE	620	2	0,50	18	1,82
	NIEŁĘGOWO	1 383	4	0,50	32	5,66
	JANISZEWO	520	3	0,40	32	4,50
	TARNOWA ŁĄKA	2 000	4	0,50	32	4,50

3. Wyniki analizy

Rejonowy Oddział Wielkopolskiego Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych (RO WZMiUW) w Lesznie dla którego prowadzono analizy, jest administratorem łącznie dwunastu pompowni melioracyjnych. Stanowią one 24% ilościowego stanu ewidencyjnego wszystkich pompowni i obejmują swym zasięgiem 13% ogólnej powierzchni odwadniającej w województwie wielkopolskim. Na terenie administrowanym przez RO Leszno znajduje się łącznie 158 tys. ha użytków rolnych, z czego 25 tys. ha przypada na trwałe użytki zielone (głównie łąki). Około 1,5% (7 769 ha) trwałych użytków zielonych można użytkować tylko dzięki pracy pompowni i utrzymaniu w technicznej sprawności sieci rowów i kanałów melioracyjnych oraz wałów przeciwpowodziowych, chroniących te obszary przed zalaniem.

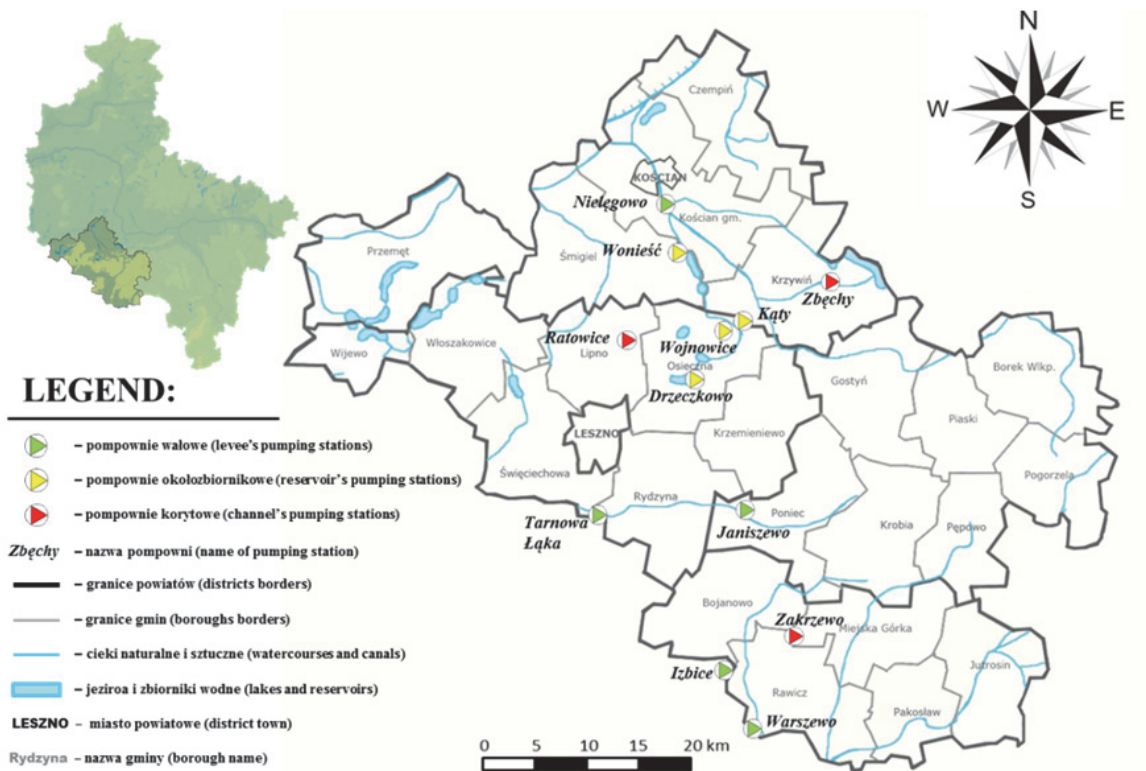
Jak przedstawiono w poprzednim rozdziale pracy analizą objęto 11 pompowni melioracyjnych na których przeprowadzono modernizację w latach 2010–2011, sklasyfikowanych w 3 grupach – pompownie korytowe, około zbiornikowe i wałowe. Ich lokalizację przedstawiono na rysunku 1, a charakterystykę po modernizacji i klasyfikację w tabeli 1.

Zasadniczą cechą pompowni korytowych jest przede wszystkim konstrukcja w układzie zwartym blokowym [17]. Oznacza to, że w pompowniach tego typu nie ma rurociągu tłocznego, a więc dodatkowych strat ciśnienia na rurociągu, a sama pompa tłoczy nadmiar wody bezpośrednio do tego samego rowu (kanału) lub cieku nadrzędnego. Obiekty te zlokalizowane są zazwyczaj na mniejszych ciekach, gdzie na skutek ukształtowania terenu, przy wyższych stanach wody nie ma możliwości grawitacyjnego odpływu i konieczne jest pompowanie.

Pompownie okołozbiornikowe są zlokalizowane w obrębie zbiornika retencyjnego lub przeciwpowodziowego. Ich zadaniem jest przepompowywanie wody z rowów opaskowych i terenów przyległych do zbiornika.

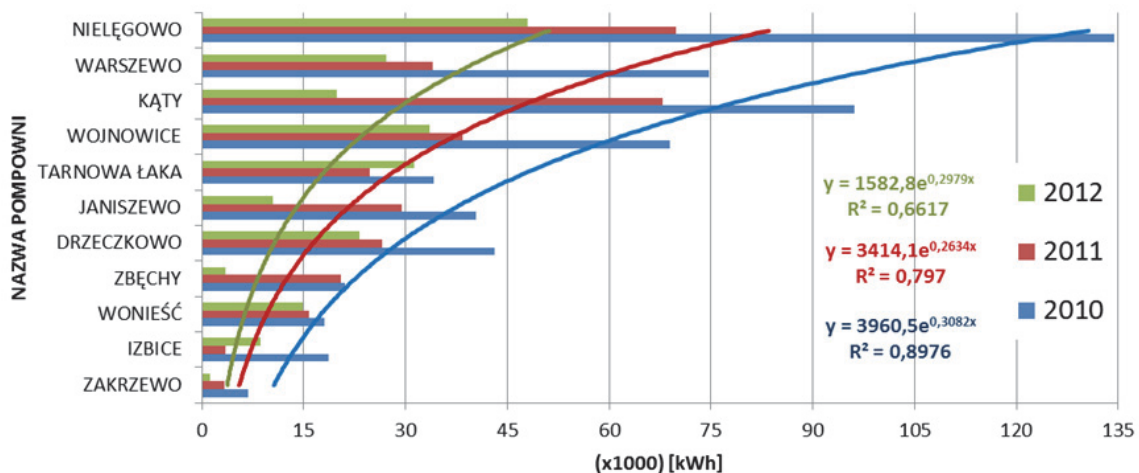
Występująca tutaj depresja ma charakter stały, gdyż poziom wody w zbiorniku jest zawsze wyższy od poziomu terenu otaczającego zbiornik. Nie ma więc możliwości grawitacyjnego odprowadzania nadmiaru wody z terenów przyległych. Pompownie wałowe są położone w obrębie wałów przeciwpowodziowych, chroniących tereny przyległe od wpływów wahań stanów wody w rzece (kanale). W okresie występowania intensywnych i długotrwałych opadów powstaje sytuacja, w której stany wody w rzece (kanale) są wyższe od poziomu terenu wokół (polder). Sytuacja taka jest określana jako depresja okresowa. Pompownie okołozbiornikowe i wałowe według istniejącej systematyki [17] są konstrukcji pół luźnej, co znaczy, że zainstalowane pompy posiadają tylko i wyłącznie rurociąg tłoczny.

Na rysunku 2 zestawiono roczne zużycie energii elektrycznej w poszczególnych pompowniach melioracyjnych w latach 2010–2012, w układzie, od obiektu z najmniejszym, do obiektu z największym sumarycznym jej zużyciem. Było ono istotnie zróżnicowane, przy czym można wskazać generalnie i co zrozumiałe, że największe zużycie odnotowano w roku 2010 – mokrym pod względem sumy opadów. Nadmienić przy tym należy, że zestawienie obejmuje całą energię elektryczną użytą w okresie rozliczeniowym, w tym również na ogrzewanie i oświetlenie budynku pompowni. Dlatego w oparciu o dostępne dane określono średni poziom wykorzystania energii elektrycznej na proces pompowania. W analizowanym okresie lat 2010–2012 wyniósł on średnio aż 80%, co świadczy o wysokim poziomie efektywności całego procesu eksploatacji.



Rys. 1. Lokalizacja analizowanych pompowni melioracyjnych na obszarze RO WZMiUW w Lesznie

Fig. 1. Location of analyzed land reclamation pumping stations in the area of RO WZMiUW in Leszno

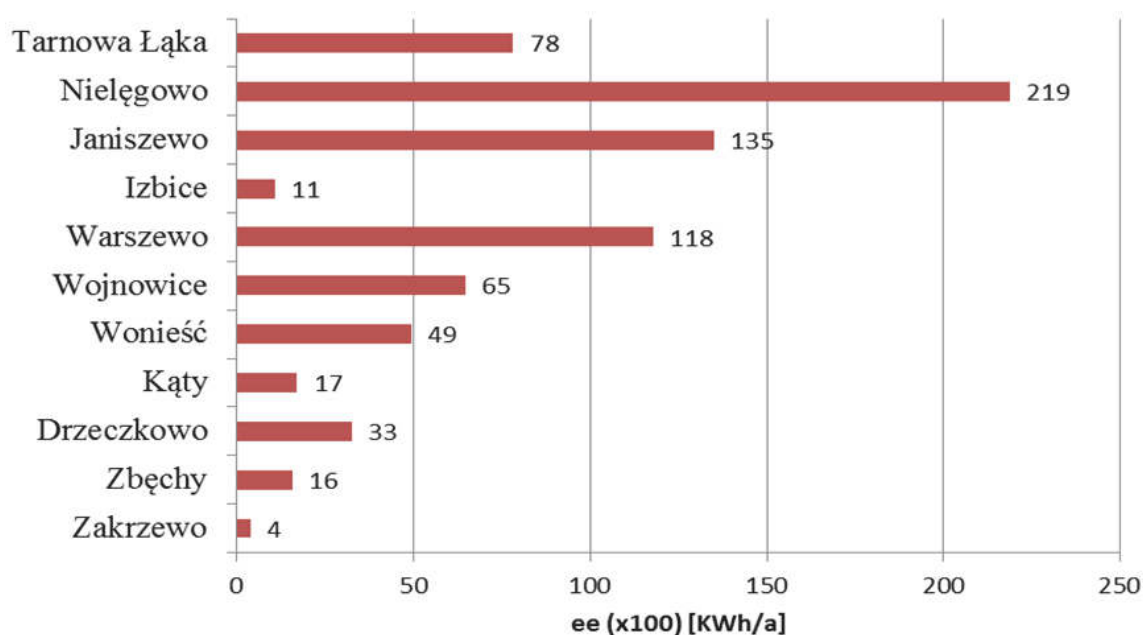


Rys. 2. Roczne zużycie energii elektrycznej przez analizowane pompownie melioracyjne w latach 2010–2012

Fig. 2. Annual electricity consumption by analyzed land reclamation pumping stations in years 2010–2012

Najwyższy, uzyskano na pompowniach: Izbice, Wonieść oraz Zakrzewo. Praktycznie 95% zużytej w nich energii elektrycznej przeznaczono na pompowanie. Najmniejszy, na jednej z największych pompowni – Tarnowa Łąka, w której aż 32% pobranej energii elektrycznej zostało zużyte na procesy nie związane z pompowaniem. Wskazuje to na istnienie dodatkowych możliwości optymalizowania zużycia energii elektrycznej i co z tym związane całkowitych kosztów eksploatacji tego obiektu.

Ocenę poprawy efektywności eksploatacji analizowanych pompowni melioracyjnych po modernizacji urządzeń wykonano na podstawie wskaźnika „*ee*”, oszacowanego opisaną w metodyce formułą (1). Im większa jego wartość (wyrażona w kWh w stosunku rocznym), tym większa efektywność energetyczna przeprowadzonych działań. Jak wynika z rysunku 2 największe roczne oszczędności energii elektrycznej po modernizacji uzyskano dla pompowni w Nielegowie (21 900 kWh), a najmniejsze w Zakrzewie (400 kWh). Obliczona średnia wartość wskaźnika dla analizowanych obiektów wyniosła 6 800 kWh w okresie rocznym.



Rys. 1. Wskaźnik poprawy efektywności energetycznej „*ee*” określony dla 11 zmodernizowanych pompowni melioracyjnych

Fig. 1. Index of economic improvement investments “*ee*” specified for 11 modernized land reclamation pumping stations

W tabeli 2 zestawiono nakłady finansowe poniesione na modernizację urządzeń oraz średnio roczne (z lat 2010–2012) łączne koszty eksploatacji i zakupu energii elektrycznej, w analizowanych pompowniach melioracyjnych.

Tabela 2. Koszty modernizacji pompowni melioracyjnych oraz średnioroczne łączne koszty eksploatacji, w tym koszty zużycia energii elektrycznej

Table 2. Costs of retrofits' land reclamation pumping stations and the average total cost of utilization, including the cost of electricity consumption

Nazwa pompowni Name of pumping stations	Koszty modernizacji Retrofits' costs K_p [tys. zł]	Średnioroczne łączne koszty eksploatacji K_e , w tym energii elektrycznej K_{ee} Average total cost of utilization K_e , including the cost of electricity K_{ee}		Średnioroczne koszty jedn. eksploatacji The average annual cost of operating unit K_{je} [zł/ha]
		K_e [tys. zł]	K_{ee} [tys. zł]	
ZAKRZEWO	1 395	31,1	11,8 (37,9%)	373
ZBĘCHY	1 469	43,3	15,4 (35,6%)	378
DRZECZKOWO	1 821	39,1	19,3 (49,4%)	877
WONIEŚĆ	1 360	36,3	10,8 (29,8%)	2 667
WOJNOWICE	1 548	67,2	30,7 (45,7%)	1 589
KĄTY	2 677	52,8	35,2 (66,7%)	537
WARSZEWO	3 282	154,5	34,7 (22,5%)	230
IZBICE	2 647	27,6	8,4 (30,4%)	133
NIEŁĘGOWO	2 398	79,0	56,0 (70,9%)	172
JANISZEWO	1 629	75,3	26,5 (35,2%)	435
TARNOWA ŁĄKA	2 188	91,3	29,8 (32,6%)	141
RAZEM (TOTAL):	22 414	697,5	278,6 (39,9%)	-

Na modernizację analizowanych pompowni wydatkowano łącznie 22,4 mln zł. Nakłady na poszczególne obiekty były istotnie zróżnicowane i wynosiły od 1,360 (pompownia Wonieść) do 3,282 mln zł (pompownia Warszewo), przy średniej 2,038 mln zł na pompownię. Średnio roczne koszty eksploatacji poszczególnych pompowni w latach 2010–2012 wynosiły od 27,6 do 154,5 tys. zł i obejmowały koszty utrzymania obiektów, w tym robót na ujęciach i rowach doprowadzających oraz koszty energii elektrycznej. Te ostatnie wynosiły od 8,4 do 56,0 tys. zł, co stanowiło od 22,5 do 70,9%, w przypadku największej pompowni Niełęgowo. Średnio rocznie na energię elektryczną w analizowanych pompowniach wydatkowano prawie 700 tys. zł, co stanowiło około 40% łącznych kosztów eksploatacji obiektów. Obliczone średnio roczne koszty jednostkowe były także zróżnicowane i wynosiły od 141 do nawet 2700 zł,

w przeliczeniu na hektar odwadnianego terenu (tab. 2). Średnio roczne koszty użytkowania i utrzymania pompowni jakie ponosi WZMiUW – Rejonowy Oddział w Lesznie stanowią obecnie nieco ponad 3% wartości poniesionych nakładów modernizacyjnych.

W oparciu o przedstawione dane obliczono wg zależności (1) koszty cyklu życia LCC dla poszczególnych pompowni, natomiast bilans ekonomiczny porównywanych wariantów eksploatacji przed i po modernizacji wykazano w oparciu o różnicę kosztów cyklu życia (3):

$$\Delta LCC = LCC_2 - LCC_1 \text{ [zł]} \quad (3)$$

gdzie:

ΔLCC – różnicowe koszty w cyklu życia (differential life cycle costs),

LCC_1 – koszt cyklu życia pompowni przed modernizacją
(life cycle costs before refurbishment),

LCC_2 – koszt cyklu życia pompowni po modernizacji
(life cycle costs after refurbishment).

Tabela 3. Koszty cyklu życia projektu przed (LCC_1) i po (LCC_2) modernizacji pompowni oraz uzyskane oszczędności w okresie 20 lat życia projektu (ΔLCC_{20}) i wartości średnio roczne (ΔLCC_{ROK})

Table 3. Life Cycle Costs before (LCC_1) and after (LCC_2) retrofit's pumping stations and the savings in the 20 years of the project life (ΔLCC_{20}) and the average annual values (ΔLCC_{ROK})

Typ Type	Nazwa Name	LCC_2 (zł)	LCC_1 (zł)	ΔLCC_{20} (zł)	ΔLCC_{ROK} (zł)
KORYTOWE ¹ CHANNEL	ZAKRZEWO	1 974 165	1 954 715	19 450	973
	ZBĘCHY	2 294 310	2 241 976	52 334	2 617
OKOŁO ZBIORNIKOWE ² RESERVOIR	DRZECZKOWO	2 621 900	2 549 613	72 287	3 614
	WONIEŚĆ	2 032 093	1 997 916	34 177	1 709
	WOJNOWICE	2 850 865	2 786 792	64 073	3 204
	KĄTY	3 811 654	3 711 970	99 684	4 984
WAŁOWE ³ LEVEE	WARSZEWO	6 132 678	5 927 233	205 445	10 272
	IZBICE	3 158 797	3 132 595	26 202	1 310
	NIEŁĘGOWO	4 206 097	3 964 673	241 424	12 071
	JANISZEWO	3 122 806	2 971 278	151 528	7 576
	TARNOWA ŁĄKA	3 906 040	3 802 676	103 364	5 168
POMPOWNI KORYTOWE¹		2 134 237	2 098 345	35 892	1 795
POMPOWNI OKOŁOZBIORNIKOWE²		2 829 128	2 761 573	67 555	3 378
POMPOWNI WAŁOWE³		4 105 284	3 959 691	145 593	7 280

Jak wykazały wyniki obliczeń zestawione w tabeli 3 średni całkowity koszt eksploatacji stacji pomp poniesiony w całym cyklu życia (20 lat) w porównywanych opcjach przed i po modernizacji był najwyższy dla pompowni wałowych, najniższy zaś dla pompowni korytowych.

Jednocześnie bilans ekonomiczny przeprowadzonej modernizacji wskazuje, że największe oszczędności po modernizacji uzyskano na pompowniach polderowych, najmniejsze natomiast z modernizacji pompowni korytowych. Szacuje się, że średnio roczne oszczędności z podjętych działań modernizacyjnych wyniosły dla pompowni polderowych średnio rocznie 7 280 zł, a dla pompowni korytowych 1795 zł.

Należy jednak nadmienić, że całkowite średnie koszty różnicowe ΔLCC , określające oszczędności z przeprowadzonej modernizacji urządzeń pompowych stanowią zaledwie 5% poniesionych nakładów modernizacyjnych. Stąd możliwy do wyznaczenia prosty okres zwrotu nakładów wynosi zatem średnio 20 lat, czyli tyle na ile założono okres życia obiektu inwestycyjnego. Świadczy to o stosunkowo małej rentowności przeprowadzonych inwestycji. Z analiz wynika jednak, że średnio na pompowni zamontowane zostały 3 agregaty pompowe, gdy zaś w praktyce eksploatacyjnej korzysta się zazwyczaj przemiennie tylko z jednej pompy. Można więc stwierdzić, że czynnik ten ma najistotniejszy wpływ na uzyskane wyniki opłacalności realizacji inwestycji (wysokie koszty modernizacji).

Co ważne, analiza wykazała, że w wyniku podjętych działań modernizacyjnych obniżone zostały koszty zużycia energii elektrycznej pompowni – średnio o 13% (od 9 do 22%). Podjęte działania przyczyniły się również do zmniejszenia energochłonności procesu odwodnienia 1 ha gruntu. Dla pompowni korytowych oszczędności wyniosły 5 zł/ha/rok, dla pompowni wałowych 6 zł/ha/rok, a dla pompowni okołozbiornikowych aż 24 zł/ha/rok.

Należy podkreślić, że inwestor nie zastosował innych, dodatkowych sposobów oraz możliwości zmniejszenia kosztów eksploatacji pompowni melioracyjnych [4,8,23]. Obecnie nowoczesne systemy obsługi oparte na metodach predykcyjnych wykorzystują w sterowaniu systemem melioracyjnym skomplikowane programy eksperckie, pozwalające w maksymalny sposób optymalizować prace pomp [14].

4. Wnioski

1. Analiza techniczno-ekonomiczna oparta na metodzie *LCC (Life Cycle Cost)* oraz wskaźniku poprawy efektywności ekonomicznej przedsięwzięcia „*ee*” jest dobrym narzędziem do określania efektywności podjętych działań modernizacyjnych pompowni melioracyjnych. Obliczony bilans wykazał łączny efekt finansowy o wartości 1, 070 mln zł, co daje średnio oszczędności na funkcjonowanie i utrzymanie pompowni w kwocie 53,5 tys. zł rocznie.
2. W wyniku podjętych działań modernizacyjnych zmniejszono udział energii elektrycznej w ogólnych kosztach eksploatacji o 6%, a ich kierunek należy uznać za właściwy. Jednak rzeczywisty efekt podjętych działań na poszczególnych obiektach będzie zależał od przebiegu warunków hydrometeorologicznych na obszarze oddziaływania poszczególnych pompowni.
3. Uwzględniając dotychczasowe doświadczenia w eksploatacji pompowni melioracyjnych proponuje się dla WZMiUW w Poznaniu, RO w Lesznie następujące kierunki działania, zmierzające do bardziej efektywnego użytkowania pompowni melioracyjnych:
 - uzupełnić istniejący monitoring o pomiar i rejestr aktualnego poboru mocy w zależności od geometrycznej wysokości podnoszenia, gdyż dane te dostarczają informacji na temat aktualnego stanu urządzeń, dzięki czemu możliwa jest bardziej efektywna eksploatacja całego systemu;
 - dostosować pojemność zbiorników wyrównawczych do wydajności pompowni, tak aby jego rezerwy pozwalały na pracę pomp w okresach pozaszczytowych, o niższych stawkach taryfowych za zużyty energię elektryczną;
 - uzależnić reżim pracy pomp od rzeczywistych potrzeb wodnych i warunków przyrodniczych panujących na odwadnianym terenie, a nie od sztywnych reguł pompowania bazujących na rzędnych eksploatacyjnych;
 - na obiektach o dość stałym reżimie pracy (pompownie okołozbiornikowe) zaleca się wprowadzić predykcyjną strategię utrzymania, pozwalającą „w rzeczywistym czasie” obserwować zmiany zachodzące w układzie

Literatura

1. **Agencja Rynku Energii:** *Aktualizacja prognozy zapotrzebowania na paliwa i energię do roku 2030.* Ministerstwo Gospodarki. Warszawa 2011.
2. **Askin J.:** *Life cycle cost analysis for pumping systems.* WORLD PUMPS. Elsevier science. Sierpień 1998.
3. **Bykowski J., Kozaczyk P., Przybyła Cz., Sielska I.:** *Problemy eksploatacji systemów melioracyjnych Nizin Obrzańskich.* Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 506, 111–118 (2005).
4. **Durmus K., Alptekin Y.E., Suleyman Y.K., Fatma C.K., Salih E.A., Cenk C.:** *Energy efficiency in pumps.* Energy Conversion and Management. 49, 1662–1673 (2008).
5. **Główny Urząd Statystyczny (GUS)** *Consumer Price Index (CPI).* http://www.stat.gov.pl/gus/5840_1632_PLK_HTML.htm.
6. **Hartman M., Łowiec E. Bogusławski P. Mandrek S.:** *Pięć lat doświadczeń w automatyzacji przepompowni melioracyjnych na Żuławach, Problemy odwodnień terenów depresyjnych.* Jachranka 18–19 września 1997 r. Materiały konferencyjne IMUZ. 131–138 (1997).
7. **Henning H.:** *Kosten des Betriebes konventioneller Schöpfwerke.* Zeitschrift für Landeskultur, H2. 1970.
8. **Hovstadius G.:** *The Real Price of Pumping.* PUMPS&SYSTEMS, Randall Publishing, January 2002.
9. **Jędral W.:** *Efektywność energetyczna pomp i instalacji pompowych.* PEMP, Warszawa 2007.
10. **Klugiewicz J.:** *Polderyzacja terenów depresyjnych.* Towarzystwo Wolnej Wszechnicy Polskiej, 451. Warszawa 1992
11. **Kaczorowska Z.:** *Najsuchsze i najwilgotniejsze pory roku w Polsce w okresie 1900–1959.* Prz. Geof., 7/15, 3 (1962).
12. **Marcilonek S.:** *Eksploatacja urządzeń melioracyjnych.* PWRiL, Warszawa 1979.
13. **Ministerstwo Rozwoju Regionalnego:** *Wytyczne w zakresie wybranych zagadnień związanych z przygotowaniem projektów inwestycyjnych.* Warszawa 2011.
14. **Nien-Sheng H., Chien-Lin H.; Chih-Chiang W.:** *Intelligent real time operation of a pumping station for an urban drainage system.* Journal of Hydrology. 489, 85–97 (2013).
15. **Nyc K., Pokładek R.:** *Eksploatacja systemów melioracyjnych podstawą racjonalnej gospodarki wodnej w środowisku przyrodniczo-rolniczym.* Współczesne problemy Inżynierii Środowiska. XIV. Wrocław 2009.
16. **Nyc K., Pokładek R.:** *Współczesne problemy eksploatacji w melioracjach.* Woda, Środowisko, Obszary Wiejskie. Falenty, 4, 31–46 (2004).

17. **Prochal P.:** *Podstawy melioracji rolnych t. II.* Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne. 418, Warszawa 1987.
18. **Przybyła Cz., Bykowski J., Marcinkowska R.:** *Efektywność robót konserwacyjnych urządzeń melioracyjnych w programie „Rowy”.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 14, 834–843 (2012).
19. **Przybyła C., Bykowski J., Mroziak K., Napierała M.:** *Dynamika zmian stanów wód gruntowych i zapasów wody w glebach polderu Zagórów w zasięgu oddziaływania budowli hydrotechnicznych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 793–806 (2013).
20. **Przybyła Cz, Kozaczyk P., Sielska I, Bykowski J., Mroziak K.:** *Zmiany uwilgotnienia gleb polderu Nielegowo w okresach wegetacyjnych lat 2005 do 2007.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 11 899–911 (2009).
21. **Przybyła C., Kozdrój P., Bykowski J., Napierała M., Mroziak K.:** *Techniczno-ekonomiczna analiza efektywności energetycznej pompowni melioracyjnych.* Inżynieria Ekologiczna. Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej. 39, 114–123 (2014).
22. **Pump Life Cycle Costs: A Guide to LCC Analysis for Pumping Systems.** Hydraulic Institute/Europump, N. Jersey 2001.
23. **Reynolds L.K., Bunn S.:** *Improving energy efficiency of pumping systems through real time scheduling systems.* Integrating Water Systems. 325–329 (2010).
24. **Świdorski M.:** *Analiza LCC narzędziem wspomagającym ocenę projektów inwestycyjnych związanych z technika pompową.* IX FORUM Użytkowników Pomp, Szczyrk 2003.
25. *Prawo wodne Dz.U. 2001 Nr 115 poz. 1229.* USTAWA z dnia 18 lipca 2001 r.
26. **Wielkopolski Internetowy Serwis Informacji Agrometeorologicznej (WISIA):** <http://www.agrometeo.pl>.

Energy Efficiency Assessment of Retrofits' Land Reclamation Pumping Stations

Abstract

Great importance of land reclamation pumping stations in flood protection makes that operation and maintenance this kind of objects in the most cases is a priority. However, due to the significant resources allocated each year for maintenance a full technical efficiency of pumping stations, writers together

with the Department of Drainage and Water Administration in Poznan, Regional Department in Leszno (WZMIUW, RO Leszno), the efforts to assess the possibility of improving the effectiveness of these devices were taken.

The study was conducted in 2010–2012, when the 11 from among 12 existing pumping station made a complete renovation, including replacing all pumps, power supply and control system. In accordance with the strategy of the Polish Energy Policy we are obligated until 2030 to reduce energy consumption and increase energy yield of all production processes and supply about 15%. Therefore, the authors' intention was a series of measures seeking to optimize work of the existing pumping stations. In this case, the results of retrofiting achievement was compared by the use of index of economic improvement investments (“*ee*”). In this way, the present results of carried investment was determined.

In calculations the model Life Cycle Cost (LCC) developed jointly by Europump and Hydraulic Institute were taken advantage. This model allows to determine the actual effects of the activities carried out throughout the whole life of pumping system (20 years), differentiating and comparing the results. Analyses were performed with respect to the proposed classification and distribution this objects on levee's, reservoir's and channel's pumping station.

According to research, electricity costs account for 40% of the total expenditures carried by WZMIUW, RO Leszno. As a result of modernization the costs of electricity in total operating costs was reduced by 6%.

The analysis conducted for land reclamation pumping stations point to a need for more detailed control of these facilities, including the introduction of the current monitoring continuous recording of rainfall and water level control inlet and the water level in the receiver. Obtained information in this way (with a certain advance) would allow to conduct a more optimal management of water in the catchment area of the pumping station, and thus on their a more efficient operation.

Słowa kluczowe:

efektywność energetyczna pomp, efekty modernizacji,
Koszty w Cyklu Życia (LCC)

Keywords:

pumps energy efficiency, retrofits' effects, Life Cycle Costs (LCC)



Analiza możliwości pozyskiwania strategicznych surowców mineralnych

*Wiesław Blaschke, Beata Witkowska-Kita, Katarzyna Biel
Centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania Środowiskowego
w Katowicach Oddziału Instytutu Mechanizacji Budownictwa
i Górnictwa Skalnego w Warszawie*

1. Wstęp

W 2010 r., powołana przez Komisję Unii Europejskiej tzw. Ad-hoc Working Group, przedstawiła [8] raport analizujący dostępność do 41 surowców mineralnych mających istotne znaczenie dla gospodarki wspólnoty. Informacje o pracach Grupy przedstawiono w artykule „Analiza możliwości pozyskiwania krytycznych surowców mineralnych” opublikowanych w niniejszym zeszycie Rocznika Ochrona Środowiska [4].

W wyniku przeprowadzonej, przez Ad-hoc Working Group Komisji Unii Europejskiej, analizy 41 surowców podzielono je wstępnie na trzy grupy o różnym stopniu dostępności. Wydzielono grupy surowców krytycznych, surowców strategicznych i surowców deficytowych. Grupę surowców strategicznych stanowi 12 kopaliny/surowców o bardzo ważnym znaczeniu ekonomicznym i specyficznych uwarunkowaniach związanych z krytycznością i ryzykiem niedoboru podaży. Są to: ren, tellur, żelazo, aluminium, boksyty, magnezyt, molibden, mangan, wanad, cynk, nikiel, chrom. Wśród nich zwracają uwagę surowce masowo wykorzystywane w kluczowych branżach przemysłowych (żelazo, aluminium) oraz tzw. surowce strategiczne np. tradycyjne składniki stali stopowych (wanad, chrom, mangan, molibden) [8,13,14].

Przedstawiona lista 12 surowców strategicznych jest propozycją, która może ulec modyfikacji w wyniku dalszych prac Grupy ds. Podaży Surowców Mineralnych.

Kompleksowa ocena potencjału surowcowego krajów Unii Europejskiej, niezbędnego dla jej harmonijnego i zrównoważonego rozwoju gospodarczego oraz postępu technologicznego, jest jednym z priorytetów polityki surowcowej Unii Europejskiej [13,14].

2. Technologie pozyskiwania surowców strategicznych

W niniejszym artykule przeprowadzono analizę literaturową technologii pozyskiwania surowców strategicznych [1–3,11,12,15,16]. Głównym źródłem tych surowców są rudy a także odzysk niektórych surowców (ren, tellur) ze szlamów wytwarzanych w przemyśle przetwórczym. Najpowszechniej stosowane są procesy przeróbki i wzbogacania.

Wzbogacanie rud metali podzielić można na: wzbogacanie mechaniczne oraz chemiczne.

Do podstawowych metod wzbogacania mechanicznego surowców zaliczonych do grupy surowców strategicznych zaliczyć należy:

- metody grawitacyjne – zastosowano w przypadku manganu, wanadu i chromu,
- wzbogacanie na drodze klasyfikacji – zastosowano w przypadku magnezytów,
- wzbogacanie w cieczach ciężkich – zastosowano w przypadku żelaza, manganu i cynku,
- wzbogacanie w hydrocyklonach – zastosowano w przypadku żelaza, manganu i cynku,
- wzbogacanie na stołach koncentracyjnych – zastosowano w przypadku żelaza,
- wzbogacanie magnetyczne – zastosowano w przypadku żelaza, cynku i chromu,
- wzbogacanie na drodze elektrolizy – zastosowano w przypadku aluminium.

Do metod wzbogacania fizyko-chemicznego zalicza się:

- suchy sposób wzbogacania (prażenie, spiekanie, destylacja) – zastosowano w przypadku żelaza, magnezytów i boksytów,

- mokry sposób wzbogacania (przemywanie, ługowanie) – zastosowano w przypadku żelaza,
- flotację – zastosowano w przypadku żelaza, manganu, wanadu, cynku i niklu.

W tabeli 1 zestawiono technologie pozyskiwania surowców strategicznych.

Tabela 1. Zestawienie technologii pozyskiwania surowców strategicznych [źródło: opracowanie własne na podstawie [1–3,11,12,15,16]]

Table 1. Technologies for sourcing strategic raw materials [source: own study based on [1–3,11,12,15,16]]

Surowiec	Technologia
ren	<ul style="list-style-type: none"> – Przeróbka koncentratów molibdenitowych, – przeróbka rud miedzi, – odzysk renu w postaci nadrenianu(VII) amonu metodą strąceniową, z kwasów płuczkowych (technologia wycofana), – odzysk renu z kwasów płuczających gazy pieca zawiesinowego.
tellur	<ul style="list-style-type: none"> – Produkcja telluru jest związana z pozyskiwaniem metali szlachetnych ze szlamów anodowych hutnictwa miedzi (2–8% Te) oraz w mniejszym zakresie ołowiu. Wymaga prowadzenia procesów hydrometalurgicznych oraz rafinacji surowego telluru przez destylację lub topienie strefowe.
żelazo	<ul style="list-style-type: none"> – Wzbogacanie ręczne wraz z przemywaniem rudy żelaza, – wzbogacanie przez przemywanie rud limonitowych, – przemywanie rud żelaza przed procesem wzbogacania, – wzbogacanie rud syderytowych w cieczach ciężkich, – wzbogacanie rud w cyklonach z cieczą ciężką, – wzbogacanie rud żelaza w osadzarkach, – wzbogacanie rud hematytowych na stołach koncentracyjnych,

Surowiec	Technologia
żelazo (cd.)	<ul style="list-style-type: none"> – wzbogacanie rud hematytowych we wzbogacalnikach zwojowych, – wzbogacanie flotacyjno-magnetyczne drobnopryśniętej rudy magnetytowo-hematytowej, – wzbogacanie magnetyczne skarnowej rudy magnetytowej, – przeróbka rud magnetytowych, – przeróbka rud hematytowych, – przeróbka przez prażenie rud syderytowych, – przeróbka rud syderytowych, – przeróbka rud magnetytowo-hematytowych, – przeróbka rud magnetytowo-ilmenitowych, – przeróbka rud kompleksowych, – przeróbka rud pirytowych.
aluminium	<ul style="list-style-type: none"> – Elektrolityczna metoda otrzymywania aluminium metodą Hall-Héroulta, – przeprowadzenie boksytu w łatwo rozpuszczalny glinian sodu: <ul style="list-style-type: none"> • metodą mokrą Bayer’a – w tym procesie otrzymany czysty tlenek glinu przetwarza się na czysty metal w procesie Hall-Héroulta, • metodą suchą – w tym procesie tworzy się glinian sodu i tlenek żelaza(III).
boksyt	<ul style="list-style-type: none"> – Ponad 90% ilości całkowitej boksytów wydobywa się odkrywkowo, a urobek na ogół nie jest poddawany procesom wzbogacania, – w niektórych zakładach operacje przeróbcze (suszenie lub prażenie boksytów w temperaturze 600°C w piecach obrotowych) polegają na kruszeniu, przesiewaniu i płukaniu urobku w celu odseparowania materiału obcego.
magnezyt	<ul style="list-style-type: none"> – Rozdrobnienie, sortowanie i klasyfikacja urobku magnezytowo-serpentynitowego, – prażenie magnezytu.

Surowiec	Technologia
molibden	<ul style="list-style-type: none"> – Wzbogacanie rud kwarcowo-molibdenitowych, – rozdzielanie koncentratów kolektywnych molibdenitowo-scheelitowych, – wydzielanie kolektywnego koncentratu miedziowo-molibdenowego, – rozdzielanie kolektywnego koncentratu miedziowo-molibdenowego.
mangan	<ul style="list-style-type: none"> – Wzbogacanie ręczne rud manganu, – wzbogacanie rud manganu w cieczach ciężkich, – wzbogacanie rud manganu w osadzarkach, – wzbogacanie rud manganu we wzbogacalnikach magnetycznych, – wzbogacanie rud manganu metodą magnetohydrodynamiczną, – kolektywna i selektywna flotacja rud manganu, – wzbogacanie flotacyjne rud manganu o różnej zawartości manganu w nadawie, – wzbogacanie manganowych rud tlenkowo-węglanowych.
wanad	<ul style="list-style-type: none"> – Wzbogacanie grawitacyjne rud wanadu, – wzbogacanie flotacyjne rudy Pb-V, – wzbogacanie flotacyjne rud wanadu, – wydzielanie koncentratów żelazowo-wanadowych z rud tytanomagnetytowych.
cynk	<ul style="list-style-type: none"> – Wzbogacanie utlenionych rud ołowiu w cieczach ciężkich, – wzbogacanie galeny w osadzarkach, – wzbogacanie rud cynkowo-ołowiowo-miedziowych z zastosowaniem stołów koncentracyjnych, – wzbogacanie częściowo utlenionych rud ołowiu z zastosowaniem wzbogacalników zwojowych, – wydzielanie franklinitu z utlenionych rud cynku na drodze wzbogacania magnetycznego,

Surowiec	Technologia
cynk (cd.)	<ul style="list-style-type: none"> – wzbogacanie rud cynku metodą grawitacyjno-flotacyjną, – flotacja selektywna rud cynkowo-miedziowych, – flotacja kolektywno-selektywna rud cynkowo-miedziowych, – wzbogacanie uzupełniające koncentratów cynku, – flotacja selektywna rud cynkowo-ołowiowych, – flotacja kolektywna rud cynkowo-ołowiowych, – flotacja kolektywna rud miedziowo-cynkowo-ołowiowo-żelazowych, – flotacja kolektywno-selektywna rud miedziowo-cynkowo-ołowiowo-żelazowych.
nikiel	<ul style="list-style-type: none"> – Magnetyczno-flotacyjne wzbogacanie rud miedziowo-niklowych, – selektywna flotacja miedzi z rud miedziowo-niklowych, – kolektywna flotacja rud miedziowo-niklowych, – kolektywno-selektywna flotacja rud miedziowo-niklowych, – kolektywna flotacja rud miedziowo-niklowych z późniejszym rozdzieleniem na ciągi flotacji miedzi i flotacji niklu, – wzbogacanie flotacyjne kamienia niklowego.
chrom	<ul style="list-style-type: none"> – Ręczne wzbogacanie rud chromu, – wzbogacanie grawitacyjne grubowprysniętych rud chromu, – wzbogacanie grawitacyjne drobnowprysniętych rud chromu, – wzbogacanie magnetyczne rud chromu, – przeróbka rud chromu ze złóż pierwotnych, – przeróbka rud chromu ze złóż okruchowych.

3. Występowanie, produkcja i zapotrzebowanie na surowce strategiczne

Na podstawie analizy literaturowej poniżej przedstawiono informacje dotyczące źródła występowania, produkcji oraz zapotrzebowania krajowego na surowce strategiczne [1,2,5–7,9–11,16].

3.1. Ren

- *źródła występowania* – domieszka w cechsztyńskich rudach miedzi Monokliny Przedsudeckiej w okolicach Lubina, które eksploatowane są przez KGHM Polska Miedź S.A. Obecność renu stwierdzona została także w łupkach bitumicznych, węglach kamiennych i brunatnych oraz w ropie naftowej,
- *produkcja* – ren w postaci renianu(VII) amonu jest pozyskiwany przez KGHM Ecoren (spółce zależnej KGHM Polska Miedź S.A.), zgodnie z nowatorską technologią przetwarzania kwaśnego roztworu płuczkowego, wycofywanego z obiegu technologicznego HM Głogów II (200 tys. m³/rok). Wiosną 2010 r. na terenie Legnickiego Parku Technologicznego LETIA zakończono budowę instalacji do produkcji renu metalicznego (do 3,5 Mg/rok renu), co awansuje Polskę do wąskiego grona wytwórców tego metalu na świecie, czyniąc ją równocześnie jedynym producentem renu z własnych złóż w Europie,
- *zapotrzebowanie krajowe* – od 2006 r., kiedy rozpoczęto produkcję renianu(VII) amonu na skalę przemysłową według nowej technologii, jego sprzedaż zagraniczna jest prowadzona przez przedstawicielstwo KGHM Ecoren na rynku międzynarodowym-Traxys Belgium IW S.A. Do grona odbiorców należały m.in.: USA (Ultamet, Engelhard), Japonia (Sumitomo Metal Mining), Wielka Brytania (Rolls Royce, Johnson Matthey) i Austria (Plansee). Wielkość i wartość obrotów surowcami renu, w tym także na rynku krajowym, jest trudna do oszacowania ze względu na ich ujmowanie łącznie z surowcami niobu, a także utajnienie statystyk handlu nimi w ostatnich latach.

3.2. Tellur

- *źródła występowania* – w Polsce nie ma perspektyw na odkrycie złóż kopalin telluru. Niewielkie jego ilości stwierdzono w złożach rud miedzi na Monoklinie Przedsudeckiej,
- *produkcja* – nie prowadzi się odzysku telluru ze szlamów anodowych powstających po elektorafinacji miedzi ze względu na niskie koncentracje telluru w produktach przejściowych KGHM „Polska Miedź” SA.,
- *zapotrzebowanie krajowe* – Krajowe zapotrzebowanie na tellur zaspokajane jest w całości importem zmiennych jego ilości, głównie z Belgii i innych krajów europejskich, a częściowo z Japonii, USA i Chin.

3.3. Żelazo

- *źródła występowania* – w Polsce rudy żelaza występują pomiędzy Częstochową a Zawierciem oraz w rejonie Suwałk,
- *produkcja* – w Polsce nie wydobywa się rud żelaza, ani nie produkuje ich koncentratów. Polska jest znaczącym producentem surowki żelaza. W latach 2005–2009 jej podaż była bardzo zmienna i osiągnęła maksimum 5,8 mln Mg w 2007 r., a minimum w 2009 r. na poziomie 3,1 mln Mg,
- *zapotrzebowanie krajowe* – hutnictwo żelaza w Polsce bazuje głównie na importowanych rudach i koncentratkach żelaza. W latach 2005–2009 import był bardzo zmienny (wahał się w granicach od 3,8 do 8,7 mln Mg/rok). Import surowki żelaza w latach 2005–2008 pozostawał na dość stabilnym poziomie 221–238 tys. Mg/rok, przy redukcji do 156 tys. Mg w 2009 r. Natomiast eksport, kierowany głównie do odbiorców z Unii Europejskiej, wykazywał bardzo duże wahania, pomiędzy 19 tys. Mg w 2006 r. a zaledwie 5 tys. Mg w 2005 r.

3.4. Aluminium

- *źródła występowania* – w Polsce glin występuje w niewielkich ilościach w postaci:
 - hydrargilitu $\text{Al}(\text{OH})_3$ w Nowej Rudzie,
 - hydrargilitu $\text{Al}(\text{OH})_3$ w okolicach Jordanowa na Dolnym Śląsku,
 - diasporu w Jordanowie na Dolnym Śląsku,

- nefelinu w bazaltach z Dolnego Śląska, w fonolitach z Bogatyni oraz w cieszynitach z okolic Bielska i Cieszyna,
- *produkcja* – w Polsce, w kilku dużych zakładach przetwórczych produkuje się stopy aluminium oraz wyroby z aluminium i jego stopów m.in. w Hucie Aluminium Konin (stopy odlewnicze, blachy i taśmy z aluminium i stopów aluminium, wsad na folie aluminiowe), Grupie Kęty S.A. (stopy odlewnicze, profile, rury, pręty, druty z aluminium i stopów aluminium), Nowoczesnych Produktach Aluminiowych Skawina Sp. z o.o. (walcówka, druty, stopy odlewnicze, proszki), Przedsiębiorstwie Przerobu Złomu Nicromet (Zakłady w Bestwinie, Oświęcimiu i Skawinie produkujące ze złomów stopy odlewnicze i aluminium niestopowe), Grupie Alumetal S.A. (Zakłady w Kętach i Gorzycach produkuje się ze złomów stopy odlewnicze, stopy wstępne i aluminium niestopowe), Poland Smelting Technologies POLST Sp. z o.o. (Zakład w Wałbrzychu produkujący ze złomów stopy odlewnicze), Walcowni Metali Dziedzice S.A. (pręty i profile ze stopów aluminium) i Hucie Będzin S.A. w upadłości likwidacyjnej (taśmy, krążki, kształtki z aluminium). W 2008 r. zakończono produkcję aluminium pierwotnego z aluminy kalcyonowanej w Hucie Aluminium w Koninie. Natomiast obecnie huta jest największym producentem stopów aluminium oraz wyrobów walcowanych z aluminium w Polsce,
- *zapotrzebowanie krajowe* – w 2007 r. dostawy aluminium niestopowego do Polski osiągnęły ok. 106 tys. Mg, a w latach 2008–2009 spadły do ok. 72 tys. Mg/rok. Większość dostaw pochodziła z krajów europejskich (ok. 94% importu), najwięcej z Niemiec (ok. 23%), Rosji (ok. 21%), Słowacji (ok. 20%) i Belgii (ok. 16%). Poza Europą znaczące ilości zakupiono tylko w Mozambiku. Eksport aluminium jest niewielki i nie ma dużego znaczenia w bilansie tego surowca.

3.5. Boksyt

- *źródła występowania* – w Polsce boksyty występują koło Nowej Rudy na Dolnym Śląsku. W zwietrzelinie gabrowej, pod węglonośną serią skał karbońskich spotyka się nieregularne nagromadzenia boksytów. W Lubelskim Zagłębiu Węglowym, między Parczewem a Radzyniem Podlaskim, poniżej pokładów węgla, na głębokości

ok. 1000 m, występują silnie zwiertzałe skały wulkaniczne. Wśród zwiertzeliny stwierdzono skały boksytowe będące produktem jej przeobrażenia. W północnej części GZW, w okolicach Mierzęcic i Najdziszowa, w kotłach krasowych wapienia muszlowego gromadzą się glinki ogniotrwałe, wśród których występują nieprawidłowe skupienia boksytów,

- *produkcja* – w Polsce nie wydobywa się boksytów ponieważ złoża są niewielkie i nie przedstawiają wartości przemysłowej,
- *zapotrzebowanie krajowe* – całe krajowe zapotrzebowanie pokrywane jest importem, głównie boksytów surowych i kalcynowanych.

3.6. Magnezyt

- *źródła występowania* – w Polsce rozpoznanych i eksploatowanych jest 6 złóż magnezytów. Znajdują się w masywach Grochowej-Braszowice (złoża Braszowice i Grochów) i Szklar (złoża Szklary) koło Ząbkowic Śląskich oraz w masywie Gogołów-Jordanów (złoża Wiry). W wyniku wieloletniego wydobycia, wiele mniejszych złóż w masywach Grochowej-Braszowice i Sobótki zostało wyeksploatowanych,
- *produkcja* – od wielu lat firma „Magnezyty Grochów” Sp. z o.o. prowadzi wydobycie magnezytów w kopalni odkrywkowej „Konstanty” ze złoża Braszowice. Po rozdrobnieniu, sortowaniu optycznym i klasyfikacji urobku magnetyzowo-serpentytowego, uzyskuje się koncentrat magnezytu surowego (kruszony lub mielony) o zawartości tlenu magnezu od 43 do 45%. Koncentrat magnezytu surowego znajduje zastosowanie przy produkcji kilku gatunków magnezytu mielonego (magnezytu R40) oraz magnezytu surowego kruszonego. Ponadto w zakładzie „Magnezyty Grochów” Sp. z o.o. wytwarzane są niższej jakości magnezyty mielone R35 i R30, pozyskiwane ze skał magnezytowo-serpentytowych. Łączna produkcja gatunków R40, R35 i R30 w ostatnich latach wyniosła ok. 85–150 tys. Mg/rok. Od 2001 r. w zakładzie „Magnezyty Grochów” Sp. z o.o. rozpoczęto produkcję aktywnego (kalcynowanego) tlenu zawierającego 70–86% tlenu magnezu, którego produkcja nie przekraczała 50 Mg/rok,
- *zapotrzebowanie krajowe* – w Polsce obroty **magnezytem surowym** wynoszą ok. 2 tys. Mg/rok. Importowany magnezyt surowy pochodzi

głównie ze Słowacji. Do 2005 r. i ponownie od 2008 r. prowadzono niewielki eksport magnezytu surowego do Czech i Niemiec. Największe znaczenie gospodarcze ma import **magnezytów prażonych**.

3.7. Molibden

- *źródła występowania* – w Polsce, zasoby molibdenu występują w złożach rud Cu Monokliny Przedsudeckiej, a także w złożach węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. W 2008 r. rozpoznano złożę rud Mo z W i Cu typu porfirowego Myszków (550,8 mln Mg), którego zasoby molibdenu wynoszą 295 tys. Mg,
- *produkcja* – w 2009 r. w kopalni KGHM „Polska Miedź” wydobyto urobek zawierający 1380 Mg molibdenu. W procesie wzbogacania rud miedzi do koncentratu miedziowego przechodzi ok. 44% molibdenu, natomiast podczas przerobu hutniczego ww. rud, molibden koncentruje się w odpadach,
- *zapotrzebowanie krajowe* – w Polsce, zapotrzebowanie na surowce molibdenu pokrywane jest importem koncentratów molibdenitowych, tlenków i proszku molibdenu oraz molibdenu metalicznego głównie z Chin i z krajów Europy Zachodniej. Do Polski sprowadzane są również duże ilości żelazomolibdenu, który stanowi najważniejszy surowiec molibdenu. Wielkość importu żelazomolibdenu waha się w granicach 750–1550 Mg/rok. Głównym dostawcą żelazomolibdenu są: Rosja, Belgia, Armenia.

3.8. Mangan

- *źródła występowania* – w Polsce nie rozpoznano złóż rud manganu i brak jest perspektyw na ich odkrycie. Natomiast czernie manganowe występują w okolicach Pińczowa i Starachowic w postaci lokalnych skupień gniazdowych, stosowanych w przemyśle szklarskim i chemicznym,
- *produkcja* – w Polsce od 1999 r. prowadzono produkcję żelazomanganianu na bazie importowanych rud i koncentratów manganu w Hucie „Pokój” S.A. w Rudzie Śląskiej. W 2001 r. firma STALMAG Sp. z o.o. w Rudzie Śląskiej przejęła produkcję żelazomanganu wielkopieczowego,

- *zapotrzebowanie krajowe* – w Polsce, zapotrzebowanie na surowce manganu pokrywane jest importem rud i koncentratów manganu głównie z Brazylii, Ukrainy, RPA, Francji i Szwajcarii.

3.9. Wanad

- *źródła występowania* – w Polsce odnotowano obecność wanadu (0,4% V_2O_5) w złożach rud żelaza w rejonie Suwałk, w dolnośląskich łupkach miedzionośnych (0,035% V_2O_5), w bitumicznych łupkach ordowickich w północno-wschodniej Polsce (0,15% V_2O_5). Zawartość wanadu (0,01–0,03%) odnotowano w złożach rud miedzi na Monoklinie Przedśudeckiej w ilości ok. 140 tys. Mg. Ponadto, wanad w stanie mocno rozproszonym, występuje w węglach kamiennych na Górnym Śląsku,
- *produkcja* – w Polsce wanad nie jest pozyskiwany z żadnych potencjalnych źródeł,
- *zapotrzebowanie krajowe* – w Polsce zapotrzebowanie na surowce wanadu pokrywane jest głównie importem.

3.10. Cynk

- *źródła występowania* – cynk pozyskiwany jest głównie z rud złóż polimetalicznych, a w mniejszym stopniu z rud węglanowych i krzemianowych. Rudy węglanowe i krzemianowe tworzą samodzielne złoża rud cynku lub cynkowo-ołowiowych. Pierwotnym źródłem cynku w Polsce są złoża rud siarczkowych cynkowo-ołowiowych w rejonie Zagłębia Śląsko-Krakowskiego oraz złoża rud miedzi na Monoklinie Przedśudeckiej. Występowanie rud cynkowych, zawierających cynk, ołów, srebro oraz kadm, odnotowano w rejonie Olkusza,
- *produkcja* – w zakładzie Bolesław Recycling (spółka należąca do Grupy Kapitałowej ZGH Bolesław) pozyskiwany jest tlenkowy koncentrat cynkowy z odpadów cynkonośnych (przeważnie ze szlamów z elektrolizy cynku). Wykorzystywany jest on do produkcji cynku metalicznego metodą ISP (Imperial Smelting Process) w Hucie Cynku Miasteczko Śląskie,

- *zapotrzebowanie krajowe* – w Polsce zapotrzebowanie na surowce cynku, w tym cynk metaliczny, oraz jego wyrobów pokrywane jest przez producentów krajowych. Natomiast zapotrzebowanie na stopy cynku, tlenek cynku, cynk rafinowany oraz złom i odpady cynku zaspokajane było importem.

3.11. Nikiel

- *źródła występowania* – nikiel pozyskiwany jest głównie z rud krzemianowych (Dolny Śląsk) i laterytowych w formie żelazoniklu i tlenku niklu. Natomiast z rud siarczkowych niklowo-miedziowych pozyskiwany jest w postaci koncentratów rud niklu. Rudy krzemianowe niklu tworzą samodzielne złoża Szklary, którego eksploatacja zakończyła się w 1983 r. Zasoby tego złoża wynosiły 117 tys. Mg niklu. Ponadto rudy krzemianowe niklu są kopaliną, która towarzyszy magnezytowi w złożu Grochów. Pierwotnym źródłem niklu w Polsce są złoża rud miedzi na Monoklinie Przedśudeckiej,
- *produkcja* – w Polsce surowce niklu produkowane są w Hucie Miedzi Głogów oraz Hucie Miedzi Legnica należących do spółki KGHM Polska Miedź S.A. Produktami handlowymi są głównie: spieki tlenku niklu oraz inne produkty pośrednie hutnictwa niklu, nikiel niestopowy, stopy niklu, siarczan(VI) i chlorek niklu oraz odpady i złom niklu,
- *zapotrzebowanie krajowe* – w Polsce zapotrzebowanie na większość surowców niklu pokrywane jest importem. Do 2008 r. głównym dostawcą niklu metalicznego była: Rosja, Holandia, Niemcy, Ukraina i Wielka Brytania. Dostawcami surowców niklu, tj. stopy i proszek niklu oraz siarczan(VI) i chlorki niklu były: Niemcy, Austria, Finlandia, Francja i Włochy. W latach 2007–2008 odnotowano wzrost importu do Polski odpadów i złomu niklu, które sprowadzane były głównie z Niemiec. W latach 2005–2009 eksport siarczanu(VI) niklu, produkowanego w KGHM Polska Miedź S.A. odbywał się głównie do Czech i Niemiec, natomiast w 2009 r. siarczan(VI) niklu w dużej ilości trafił do Finlandii.

3.12. Chrom

- *źródła występowania* – w Polsce nie rozpoznano złóż chromitów (jedynie pierwotne źródło chromu) oraz brak jest perspektyw na ich odkrycie,
- *produkcja* – w związku z brakiem złóż chromitów w Polsce, nie odnotowano także krajowej produkcji. W Hucie Łaziska S.A. do końca 1998 r. produkowano żelazochrom na bazie chromitów metalurgicznych,
- *zapotrzebowanie krajowe* – w Polsce, zapotrzebowanie na chromity, pokrywane jest w całości importem z RPA, Pakistanu, Czech, Turcji i Kazachstanu.

4. Podsumowanie i wnioski

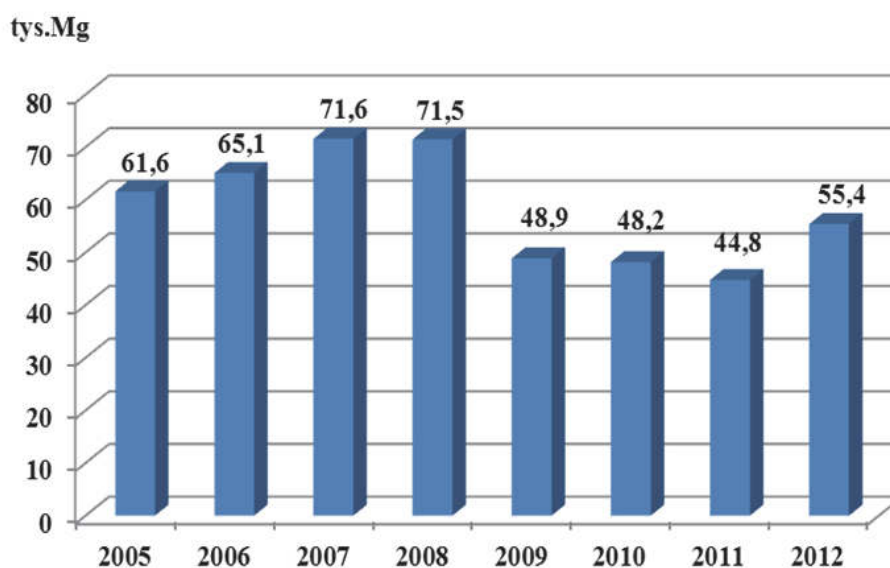
Możliwości pozyskania surowców mineralnych zaliczanych do strategicznych są w Polsce niewielkie ze względu m. in. na brak złóż o znaczeniu gospodarczym, brak perspektyw na odkrycie złóż takich surowców lub współwystępowanie surowców z innymi metalami [1].

Przykładowo, w Polsce nie ma perspektyw na odkrycie złóż kopaliny telluru chociaż niewielkie jego ilości stwierdzono w złożach rud miedzi na Monoklinie Przedsudeckiej. Udział źródeł wtórnych w łącznej podaży telluru jest też znikomy. Pomimo, że żelazo jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków w skorupie ziemskiej, w Polsce brak jest złóż rud żelaza o znaczeniu gospodarczym, jak i perspektyw na ich odkrycie. W Polsce nie wydobywa się także boksytów ponieważ jego złoża, które znajdują się na Dolnym Śląsku oraz Lubelskim Zagłębiu Węglowym, są niewielkie i nie przedstawiają wartości przemysłowej. Samodzielne złoża rud wanadu są małe i na ogół już wyeksploatowane. Obecnie w Polsce wanad nie jest pozyskiwany z żadnych potencjalnych źródeł. W Polsce nie rozpoznano złóż chromitów, które są jedynymi pierwotnymi źródłami chromu, nie ma też perspektyw na ich odkrycie. W związku z brakiem złóż chromitów w Polsce, nie odnotowano także krajowej produkcji. Pozostałe surowce strategiczne współwystępują z innymi metalami, np. występowanie renu związane jest z obecnością molibdenu, związki manganu stanowią zanieczyszczenie rud żelaza, cynk współwystępuje z miedzią, a złoża rud cynkowych przeważnie występują z rudami ołowiu, nikiel występuje w ilościach śladowych w rudach mie-

dzi, zwłaszcza w łupkach miedzionośnych. Natomiast glin występuje w niewielkich ilościach w bazaltach, fonolitach a także w cieszynitach, a molibden w wytworach magmowych [1].

W 2012 r. odnotowano wzrost zapotrzebowania dla: boksytów i magnezytu, manganu, molibdenu, rud cynku oraz rud i koncentratów żelaza, a także żelazostopów. Zapotrzebowanie na te surowce wyrażono wielkością zużycia rzeczywistego lub pozornego w porównaniu do wielkości z lat 2008–2011. I tak, np.: dla boksytów zapotrzebowanie w Polsce wynosi +53%, a dla magnezytu +10%, dla koncentratów rud cynku +40%, a dla cynku +3%. Zapotrzebowanie na rudy i koncentraty manganu wynosi +33%, a na mangan +73%. Zapotrzebowanie na molibden oszacowano na poziomie +200%. Zapotrzebowanie na stopy żelaza waha się od -11% (żelazokrzemomangan) do +128 (żelazowanad) [1].

Całe krajowe zapotrzebowanie boksytów surowych i kalcynowanych pokrywane jest głównie importem. Po trzyletnim okresie wzrostu importu do wielkości 71,5 tys. Mg w latach 2008–2009 r. nastąpiło jego zmniejszenie o ok. 30% (rysunek 1). Najbardziej ograniczono dostawy boksytów kalcynowanych z Chin, a w mniejszym stopniu boksytów surowych z Grecji. Niewielkie ilości boksytów są przedmiotem reeksportu.



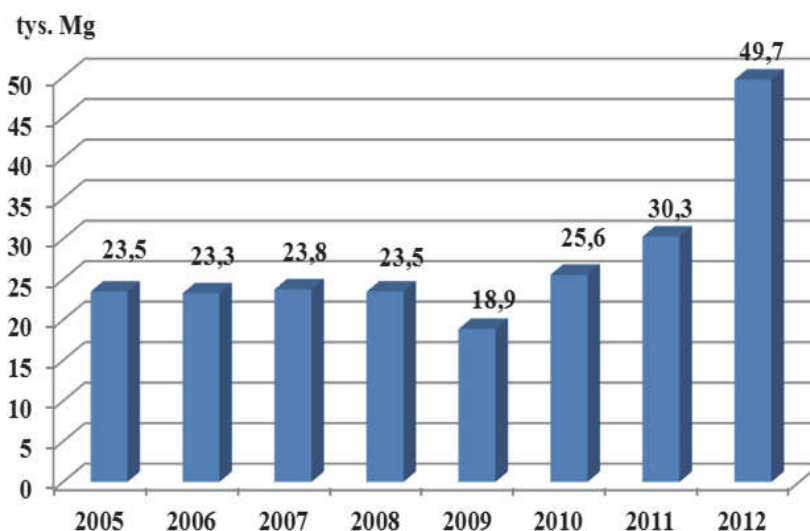
Rys. 1. Struktura importu boksytów w latach 2005–2012

Fig. 1. Structure of imports of bauxite in the years 2005–2012

Importowany magnezyt surowy pochodzi głównie ze Słowacji. W ostatnich latach import wzrósł do 4,8–6,0 tys. Mg/rok. Głównie importuje się magnezyty prażone, kalcynowane i topione oraz magnezje prażone, kalcynowane i topione otrzymywane z wody morskiej lub solanek. Największe znaczenie gospodarcze ma import magnezytów prażonych, który w ostatnim czasie wahał się w przedziale 68–108 tys. Mg. Dostawcami magnezytów prażonych są głównie Chiny, Brazylia i Słowacja. Import syntetycznej magnezji prażonej z Holandii i Irlandii został ograniczony do ok. 2–6 tys. Mg/rok. Import magnezytów i magnezji topionych z Chin, Australii i Izraela wynosi ok. 5–6 tys. Mg/rok. Dostawcami magnezytów i magnezji kalcynowanych są głównie: Francja, Niemcy i inne kraje Europy Zachodniej i Południowej w ilości ok. 5–7 tys. Mg/rok.

W Polsce, zapotrzebowanie na surowce cynku, w tym cynk metaliczny, oraz jego wyrobów pokrywane jest przez producentów krajowych. Natomiast zapotrzebowanie na stopy cynku, tlenek cynku, cynk rafinowany oraz złom i odpady cynku zaspokajane jest importem.

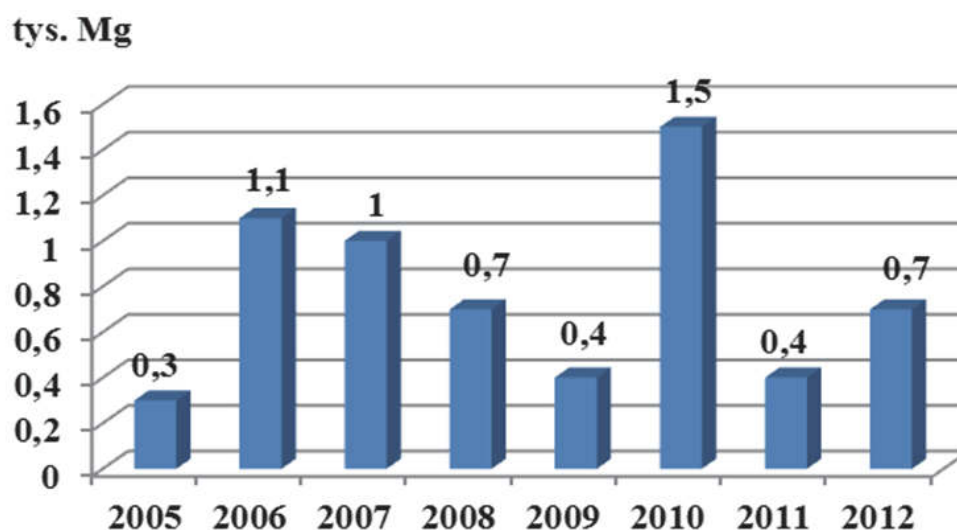
Import wybranymi surowcami cynku, tj. tlenek cynkowy, stopy cynku, odpady i złom cynku i pył cynkowy w Polsce przedstawiono na łącznie na rysunku 2. Od 2010 r nastąpił wzrost importu tych surowców, osiągając w 2012 r. wartość prawie 50 tys. Mg.



Rys. 2. Struktura importu wybranych surowców cynku łącznie w latach 2002–2012

Fig. 2. Structure of imports of selected raw zinc in the years 2005–2012

W Polsce, zapotrzebowanie na surowce manganu pokrywane jest importem rud i koncentratów manganu głównie z Brazylii, Ukrainy, RPA, Francji i Szwajcarii. W latach 2005–2012 import ten charakteryzował się dużą zmiennością i wzrostem w latach 2007–2008, po czym w latach 2009–2012 wyraźnie spadł i ustabilizował się na niskim poziomie 2,3–4,2 tys. Mg/rok. Zapotrzebowanie na mangan metaliczny oraz tlenek manganu(IV) pokrywane jest importem z Chin, RPA, Niemiec i Holandii. Obserwuje się wyjątkową zmienność wielkości importu manganu, co przedstawiono na rysunku 3. W 2010 r. osiągnięto wartość importu na poziomie 1,5 tys. Mg, a w latach wcześniejszych i późniejszych wartości importu wahały się w granicach od 0,3–1,1 tys. Mg.



Rys. 3. Struktura importu manganu w latach 2005–2012

Fig. 3. Structure of imports of manganese in the years 2005–2012

W latach 2005–2007 odnotowano wzrost importu tlenku manganu(IV), który osiągnął wartość 3,1 tys. Mg w 2007 r., natomiast w latach 2008–2009 import malał i w 2009 r. osiągnął wartość 1,5 tys. Mg.

Głównym dostawcą manganianu(VII) potasu były Chiny oraz Hiszpania, Indie, Czechy, Holandia i Niemcy. Wartość importu manganianu(VII) potasu wahała się w granicach 0,3–0,5 tys. Mg w latach 2005–2012.

W Polsce, zapotrzebowanie na surowce wanadu pokrywane jest głównie importem. Żelazowanad jest sprowadzany z Rosji, RPA, Czech,

Chin oraz z krajów Europy zachodniej w ilości 240–480 Mg/rok. Głównym dostawcą tlenku wanadu są Niemcy i Holandia.

Hutnictwo żelaza w Polsce bazuje głównie na importowanych rudach i koncentraty żelaza. W latach 2005–2012 import był bardzo zmienny i wahał się w granicach od 3,8 do 7,8 mln Mg/rok. Import pierwotnymi surowcami żelaza w latach 2005–2008 kształtował się na poziomie 6789–8576 tys. Mg, w 2009 r. nastąpił gwałtowny spadek importu do poziomu 3792 tys. Mg, po czym w latach 2010–2012 wzrósł do 6576 tys. Mg. Importowane rudy i koncentraty żelaza pochodziły głównie z Ukrainy, Rosji, Brazylii w ostatnich latach także z Bośni i Hercegowiny, Kanady i Słowacji.

W 2012 r. zanotowano natomiast spadek zapotrzebowania na następujące surowce: aluminium (-10%), chrom (-32%), chromity (-13%), nikiel (-15%), niob (-100%) i tellur (-8%) [1].

Większość dostaw aluminium pochodziła z Rosji, Islandii, Niemiec, i Belgii Poza Europą znaczące ilości zakupiono w USA, RPA i Mozambiku.

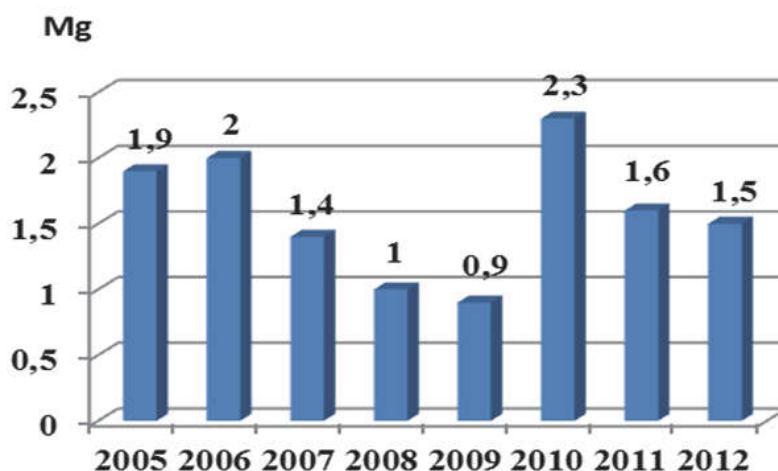
Wielkość i wartość obrotów surowcami renu jest trudna do oszacowania ze względu na ich ujmowanie łącznie z surowcami niobu, a także utajnienie statystyk handlu nimi w ostatnich latach.

W Polsce, zapotrzebowanie na chromity, pokrywane jest w całości importem z RPA, Pakistanu, Czech, Turcji i Kazachstanu. Wielkość importowanych chromitów do Polski w latach 2008–2012 wykazywała tendencję wzrostową, ze znacznym spadkiem w 2009 r. i wahała się w granicach 27–38 tys. Mg/rok. Oprócz chromitów do Polski importuje się także żelazochrom w ilościach 6–14 tys. Mg/rok oraz chrom metaliczny w ilościach 10–140 tys. Mg/rok

Zapotrzebowanie na większość surowców niklu w Polsce jest pokrywana importem. Głównymi dostawcami niklu metalicznego jest Rosja, Holandia, Niemcy, Ukraina i Wielka Brytania. Wielkość importu metalicznego niklu w latach 2005–2008 miała tendencję wzrostową (1,5–3,1 tys. Mg), po czym nastąpił spadek importu w latach 2009 i 2010, a potem wzrost do poziomu 2,8 tys. Mg w 2012 r.

Krajowe zapotrzebowanie na tellur zaspokajane jest w całości importem zmiennych jego ilości, głównie z Belgii, Holandii i Niemiec i innych krajów europejskich, a częściowo z Japonii, USA i Chin.

Zmienny charakter importu telluru pokazano na rysunku 4.



Rys. 4. Struktura importu telluru w latach 2005–2012

Fig. 4. Structure of imports of tellurium in the years 2005–2012

Z powyższych rozważań można wyciągnąć wniosek, że zapotrzebowanie na surowce strategiczne jest pokrywane głównie importem. Na przestrzeni analizowanego okresu czasowego, w latach 2005–2012, import tych surowców jest zmienny (np. mangan metaliczny, metaliczny nikiel, boksyty tellur i in.), a w niektórych przypadkach obserwuje się tendencję wzrostową, jak jest np. dla surowców cynku.

Literatura

1. *Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 2012* (red. T. Smakowski, R. Ney, K. Galos). Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2014.
2. *Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce*. Praca zbiorowa pod redakcją M. Szuflickiego, A. Malon, M. Tymińskiego. Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2013.
3. **Blaschke W., Blaschke Z.:** *Przeróbka mechaniczna, w Surowce Mineralne Świata* (red. A. Bolewski). Tom Al-Be-Li-Mg, Tom Ba-B-F-Sr, Tom Ni-Co, Tom Mo-W-Re-Sc, Wyd. Geologiczne, Warszawa, (1976,1978, 1984,1985).
4. **Blaschke W., Witkowska-Kita B., Biel K.:** *Analiza możliwości pozyskiwania krytycznych surowców mineralnych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 17 (2015).
5. **Bolewski A., Manecki A.:** *Mineralogia opisowa*. Skrypt uczelniany Nr 932, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 1984.

6. **Chodyniecka L., Zawiślak L.:** *Mineralogia i petrografia kopalin metalicznych i chemicznych*. Skrypt uczelniany Nr 1356, Politechnika Śląska, Gliwice 1987.
7. **Ciba J.:** *Mała Encyklopedia pierwiastków*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
8. *Critical raw materials for the EU – Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*. EU Commission Enterprise and Industry (2010).
9. **Gruszczyk H.:** *Nauka o złożach*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1984.
10. **Kabata-Pendias A.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 1993.
11. **Kijewski P., Wirth H.:** *Ren – występowanie w złożu rud miedzi, produkcja i jej perspektywy*. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Nr 81, 103–115 (2011).
12. *Mała encyklopedia technologii przeróbki kopalin*. Inżynieria Mineralna, pod red.: Blaschke W., Blaschke Z. Tom 20–22. Wydawnictwo PTPK, Kraków 2011.
13. **Radwanek-Bąk B.:** *Zasoby kopalin Polski w aspekcie oceny surowców krytycznych Unii Europejskiej*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi (Mineral Resources Management), Zeszyt 1, Tom 27, 5–19 2011.
14. **Smakowski T.:** *Surowce mineralne – krytyczne czy deficytowe dla gospodarki UE i Polski*. Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN, Nr 81, 59–68 (2011).
15. *Surowce mineralne Polski, Surowce metaliczne – cynk, ołów*. Praca zbiorowa pod redakcją R. Neya, Wydawnictwo Centrum PPGSMiE PAN, Kraków, r. 1, 2 i 3, (1997).
16. *Surowce mineralne Polski, Surowce skalne – surowce węglanowe*. Praca zbiorowa pod redakcją R. Neya, Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN, Kraków, r. 9, (2000).

Analysis of Potential Obtaining of Strategic Minerals

Abstract

In 2008 Committee on Critical Mineral Impacts of the U.S. Economy, presented a definition of strategic raw materials, which was also adopted by the countries of the European Union.

A group of strategic raw materials includes 12 minerals/materials with a very critical economic importance and specific conditions related to the criticality and risk of shortage of supply. The risk of the shortage of supply is main-

ly due to a limited number of sources of origin. These are: rhenium, tellurium, iron, aluminum, bauxite, magnesite, molybdenum, manganese, vanadium, zinc, nickel and chromium. The attention is put on the raw materials used in large quantities in the key industries (iron, aluminum) and the strategic raw materials which include among others: traditional ingredients of alloy steel (vanadium, chromium, manganese, molybdenum). The above list of 12 strategic raw materials is a proposal, which can be modified as a result of the reduction of strategic raw materials resources in European countries. The strategic raw materials are found in temperate locations in the world and have few substitutes.

The analysis of the literature on identified technologies has showed that the most recognizable way to enrich the specific raw materials is by processing their ores, which are the carriers of many metals.

The ore is processed to improve their chemical composition, to standardize their chemical and physico-chemical properties, to ensure the appropriate sizes of the ore pieces.

Since the mined ores are mostly not suitable for direct processing, an important process is multi-enrichment. The enrichment of ores can be divided into: mechanical and chemical enrichment.

The process of ore processing was applied to the following materials: rhenium, iron, molybdenum, manganese, vanadium, zinc, nickel and chromium.

A comprehensive assessment of mineral potential of the European Union countries and the so-called identification of strategic raw materials a priority of the EU raw materials policy.

Słowa kluczowe:

surowce strategiczne, raport Komitetu UE, technologie pozyskiwania, produkcja, zapotrzebowanie

Keywords:

strategic raw materials, the report of the Committee of the EU, technology acquisition, production, demand



Wpływ niewłaściwej gospodarki ściekowej i rolnej na stan fizykochemiczny wód jeziora Głębocek kilka lat po rekultywacji

*Krzysztof Berleć, Adam Traczykowski, Katarzyna Budzińska,
Bożena Szejniuk, Magdalena Michalska, Anita Jurek,
Agata Guścior, Magdalena Majewska
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz*

1. Wstęp

Przeżyźnienie jezior jest problemem wagi światowej i wiąże się ściśle ze wzrostem zaludnienia oraz z nieuniknionym rozwojem przemysłu jak również rolnictwa [3]. Nadmiar biogenów może spowodować zachwianie równowagi funkcjonowania zbiornika, czego następstwem jest całkowite załamanie stabilności biocenotycznej, co doprowadza do zupełnej degradacji środowiska [22]. Bezpośrednim tego objawem jest masowy rozwój fitoplanktonu, zmniejszenie przezroczystości wody i zwiększenie zużycia tlenu w procesach rozkładu i mineralizacji materii organicznej [11]. Po przystąpieniu do Unii Europejskiej Polska zobowiązana jest do wdrożenia Ramowej Dyrektywy Wodnej (2000/60/WE), której głównym celem jest osiągnięcie do roku 2015 dobrego stanu ekologicznego i chemicznego wód powierzchniowych [17,18].

Nadmierny dopływ związków biogenych do wód przyczynia się do stopniowego ich zeutrofizowania, co przy wysokiej podatności jezior na degradację może zachodzić bardzo intensywnie [15]. Eutrofizacja w widoczny sposób wpływa na obniżenie jakości wód, powodując przede wszystkim utratę właściwości użytkowych. Zapewnienie odpowiedniego stanu sanitarno-higienicznego wód powierzchniowych jest impulsem do podejmowania przez władze samorządowe działań rekultywacyjnych,

których założeniem jest poprawa stanu czystości wód. Największym problemem, który utrudnia zabiegi rekultywacyjne, pozostaje duże obciążenie jezior związkami biogennymi, czyli związkami fosforu i azotu.

Problem rekultywacji wód powierzchniowych jest analizowany w Polsce od wielu lat, jednak związany z tym aspekt ekonomiczny istotnie ogranicza, a niekiedy uniemożliwia przeprowadzenie tego rodzaju inwestycji. Stąd dane literaturowe dotyczące tej tematyki są stosunkowo ubogie, a ponadto najczęściej dotyczą zbiorników o różnej morfometrii, położonych w zlewniach o diametralnie odmiennej charakterystyce.

Celem pracy było określenie skuteczności metod rekultywacji jeziora Głębołek na podstawie zawartości w wodzie pierwiastków biogennych i ich związków.

2. Materiał i metody badań

Jezioro Głębołek położone jest w północnej części województwa kujawsko-pomorskiego, na terenie Tucholi. Zbiornik ten wchodzi w skład makroregionu Pojezierza Południowopomorskiego i mezoregionu Dolina Brdy. Obszar zlewni jeziora to teren bezleśny o przewadze użytków rolnych (77,9%) oraz zabudowy miejskiej (22,1%) [8].

Jezioro zajmuje powierzchnię 17,4 ha, a objętość misy jeziora wynosi 552 tys. m³. Długość linii brzegowej – 1930 m, maksymalna długość/szerokość jeziora – 705/335 m. Zbiornik ten nie posiada dopływów powierzchniowych, zasilany jest wodami z opadów atmosferycznych oraz z czwartorzędowego poziomu wodonośnego. Jest jeziorem okresowo bezodpływowym, wypływa z niego ciek Hozjanna, który stanowi prawoboczny dopływ Brdy. Cechy morfologiczne jeziora, m.in. jego głębokość (max. 5 m, średnia – 3,3 m) oraz charakterystyczne układy termiczne, sprzyjają polimiktycznej dynamice mas wody w zbiorniku, z tendencją do okresowej stratyfikacji termicznej w czasie wiosenno-letnim [19]. Przeprowadzona ocena stopnia podatności jeziora na degradację sytuuje je w trzeciej, najmniej odpornej na wpływy zewnętrzne, kategorii podatności.

Ocena stanu wód powierzchniowych jeziora Głębołek zgodna z wymogami Ramowej Dyrektywy Wodnej 2000/60/WE, określona jest przez dwa stany: ekologiczny i chemiczny. Stan ekologiczny jest określany za pomocą elementów biologicznych (podstawowych) wspomagają-

nych przez elementy pomocnicze – hydromorfologiczne oraz fizykochemiczne. Stan chemiczny określany jest przy pomocy szeregu badanych wskaźników, tzw. substancji priorytetowych [20]. Ocenę stanu wód dokonuje się według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych [23].

W 2010 roku stan ekologiczny odpowiadał złemu, a chemiczny nie był badany, przez co jezioro było zagrożone nie spełnieniem wymogów środowiskowych dyrektywy [20].

Jezioro Głęboć, jak wiele innych jezior miejskich latami było zasilane ściekami pochodzącymi przede wszystkim ze spływów powierzchniowych z obszarów rolniczych oraz źródeł punktowych (odcieki ze zbiorników na gnojowicę). W konsekwencji zbiornik przestał być atrakcyjnym elementem terenu zurbanizowanego, a stał się obiektem uciążliwym dla mieszkańców, nierzadko stanowiąc zagrożenie sanitarne. Z tego powodu jezioro Głęboć zostało poddane licznym zabiegom rekultywacyjnym i ochronnym [14].

Obiekty poddawane procesowi rekultywacji nie są identyczne i wymagają indywidualnego traktowania w każdym przypadku. Mając na uwadze przyczyny degradacji, proponowane sposoby rekultywacji dla jeziora Głęboć, przede wszystkim muszą radykalnie ograniczyć dopływ ścieków bytowych, a poza tym ich celem powinna być deeutrofizacja, jako skutek trwałego obniżenia zawartości przyswajalnych form fosforu i azotu we wszystkich elementach ekosystemu [2]. Rekultywacja jeziora w Tucholi odbywała się według dwóch odrębnych projektów. Pierwszy polegał na wybudowaniu wzdłuż brzegów betonowego rowu opaskowego (został zrealizowany jego północny fragment). Kolejnym etapem rekultywacji jest coroczne wykaszanie trzciny i usuwanie jej poza obręb zlewni. Z kolei drugi projekt, wdrożony w 1993 roku polegał na instalacji w jeziorze urządzeń napowietrzających oraz wprowadzeniu i rozmieszczeniu w misie jeziora tzw. „biostruktur”. W obu przypadkach spodziewano się pozytywnych efektów po upływie 8 lat od momentu rozpoczęcia rekultywacji. Metody zastosowane w tym płytkim zbiorniku, w szczególności długoletnie sztuczne napowietrzanie i system biostruktur, nie przyniosły spodziewanych efektów poprawy stanu trofii, nie poradziły sobie nawet z zahamowaniem postępującej degradacji jeziora [8]. Przeprowadzone badania potwierdzały silne zeutrofizowanie jeziora

w Tucholi, co przyczyniło się do podjęcia próby zmniejszenia trofii przez inaktywację fosforu [14].

W metodzie inaktywacji fosforu w toni wodnej do usuwania z wód powierzchniowych substancji koloidalnych stosuje się proces koagulacji, głównie solami glinu i żelaza, które w wodzie łatwo ulegają hydrolizie i wytrącają się w postaci hydrokompleksów o różnym ładunku powierzchniowym, w zależności od pH wody. W wyniku oddziaływania elektrostatycznego zachodzi sorpcja oraz koagulacja substancji rozpuszczonych i koloidalnych – powstają kłaczkki, które sedymentują [21]. Zalecana jest dla jezior płytkich jak i głębszych, zwanych dimiktycznymi, w których mimo obniżenia obciążenia zewnętrznego związkami biogennymi, żyzność podtrzymywana jest przez uwalnianie ich z osadów dennych. W metodzie tej mogą być wykorzystane związki żelaza lub glinu, jednak najczęściej używanymi koagulantami są sole glinu w postaci uwodnionych siarczanów. Spowodowane jest to ich trwałością i brakiem wrażliwości na zmiany potencjału oksydo-redukcyjnego [6].

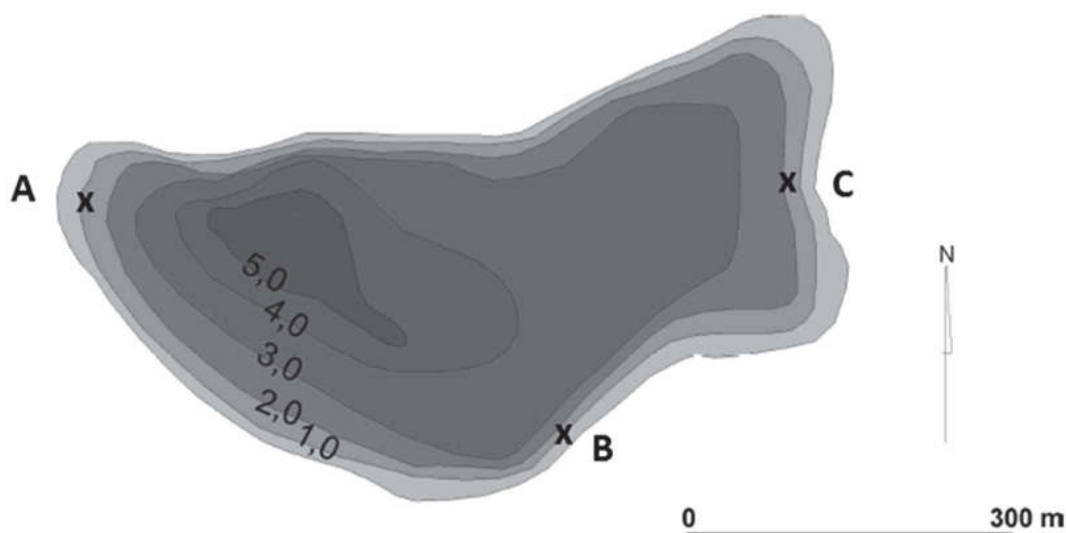
Przed przystąpieniem do rekultywacji obliczono obciążenie jeziora ładunkiem substancji biogennych wprowadzanych do jeziora z jego zlewni i porównano z wyliczonymi wg kryteriów Vollenweidera tzw. ładunkami dopuszczalnymi i krytycznymi.

Rekultywację jeziora w Tucholi przeprowadzono w dwóch etapach. Jesienią 2001 zostało wprowadzone 15 ton, a wiosną 2003 roku 20 ton koagulantu glinowego PAX 18. Łącznie do jeziora dostarczono $16,5 \text{ g Al/m}^2$ powierzchni dna zbiornika. Roztwór chlorku poliglinowego został wprowadzany bezpośrednio pod powierzchnię wody. Zabieg ten był przeprowadzany z łodzi wyposażonej w urządzenia dozujące koagulant. Dzięki temu w okresie 3 do 4 dni możliwe było równomierne rozprowadzenie substancji w wodach zbiornika wodnego. Badania wykazały, że zastosowanie koagulantu glinowego spowodowało prawie całkowitą eliminację fosforu mineralnego z wody [14].

Przedmiotem badań była woda, pochodząca z jeziora będącego kilka lat po rekultywacji. Oznaczono w niej wskaźniki fizyko-chemiczne, związane bezpośrednio z zabiegami rekultywacyjnymi, w celu określenia skuteczności zastosowanych metod.

Woda pobierana była w odstępach miesięcznych od marca 2011 roku do lutego 2012 roku, w trzech punktach z głębokości 20 cm (rysunek 1) do sterylnych butelek o pojemności 0,5 litra. Pojemniki napęlnia-

no całkowicie pobieraną wodą, a następnie szczelnie zamknięte, zabezpieczone przed wpływem światła i nadmiernym ogrzaniem transportowano do laboratorium, w którym zostały przeprowadzone badania. Próbkę wody pobierane były zgodnie z normą PN-87/C-04632/02.



Rys. 1. Mapa batymetryczna jeziora Głęboczek [9]

Fig. 1. Bathymetric map of the lake Głęboczek

Badanie zawartości fosforu ogólnego, fosforanów, azotanów, azotynów i glinu przeprowadzono metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru NOVA 400, natomiast azotu ogólnego w zmineralizowanych próbkach metodą Kjeldahla zgodnie z normą PN 73/C-04576.12.

Pomiaru temperatury oraz pH dokonano *In situ*.

3. Wyniki i dyskusja

Wyniki badań własnych przedstawiono w tabeli 1. Parametrem od którego istotnie zależą przemiany związków biogenych jest temperatura. W badaniach własnych najwyższą temperaturę ($23,2^{\circ}\text{C}$) odnotowano w lipcu, natomiast najniższą ($2,4^{\circ}\text{C}$) w lutym. Średnia temperatura dla wszystkich pomiarów wyniosła $12,7^{\circ}\text{C}$ i nie odbiegała od średniej dla zbiorników o podobnych parametrach. Podobne wyniki, ale w jeziorze o większej powierzchni i głębokości uzyskali Gawrońska i wsp. [5] podczas badań przeprowadzanych w obrębie rekultywowanego jeziora Długiego w Olsztynie, gdzie temperatura na przełomie kwietnia i maja wynosiła 15°C .

Duża zmienność uwarunkowań meteorologicznych i środowiskowych powoduje ciągłą zmianę termicznej struktury wody. Dotyczy to w szczególności jezior płytkich, o niewielkiej powierzchni. Temperatura jest głównym czynnikiem warunkującym rozpuszczalność tlenu w wodzie, którego niedobór wpływa negatywnie na zbiorniki śródlądowe. Tlen jest zużywany przede wszystkim w trakcie procesów mikrobiologicznego rozkładu materii organicznej i oddychania hydrobiontów. Uzyskane wyniki odpowiadają zawartościom tlenu w przedziale od 9,9 do 11,8 mg·dm⁻³. Dla większości organizmów wodnych niebezpieczne są spadki stężenia tlenu poniżej 5 mg·dm⁻³ [7].

Kolejnym z analizowanych parametrów istotnie wpływającym na stan wód jest pH. W badaniach własnych najwyższe pH (8,9) odnotowano w marcu, zaś najniższe (7,42) w październiku. Średnia wartość pH wynosiła 8,31 (tabela 1). Uzyskane wyniki są porównywalne z wynikami opublikowanymi przez WIOŚ w Bydgoszczy w 2010 r. [24], w których odczyn mieścił się w zakresie od 8,1 do 8,9. Podobnie jak w badaniach Szattena [20] otrzymane wyniki wskazywały na wzrost pH w środku okresu wegetacyjnego. Badania prowadzone przed rekultywacją wykazały o wiele wyższy poziom pH, który przekraczał granicę 9,3 przy całkowitym wyczerpaniu wolnego dwutlenku węgla [6].

Oznaczenie wybranych wskaźników oceny jakości (czystości) wody jest podstawowym miernikiem kondycji jeziora zarówno dla przyrodników, jak i użytkowników jeziora. Jest również oczywiste, że każda, nawet najlepsza klasyfikacja, jest w pewnej mierze uproszczeniem złożonej rzeczywistości [10]. Pierwiastkiem decydującym o postępie eutrofizacji wód powierzchniowych jest azot oraz jego związki. W badaniach własnych najwyższe stężenia azotu ogólnego (19,36 mg·dm⁻³) uzyskano w lipcu, zaś najniższą (16,22 mg·dm⁻³) w grudniu. Średnie stężenie azotu ogólnego wynosiło 17,19 mg·dm⁻³. Największą zawartość azotanów (1,2 mg·dm⁻³) odnotowano na przełomie października i listopada, zaś najniższe (0,4 mg·dm⁻³) w lipcu. Średnie stężenie azotanów wynosiło 0,94 mg·dm⁻³, przy niskiej wartości odchylenia standardowego świadczącej o małej rozbieżności wyników (tabela 1).

Tabela 1. Wartość wybranych wskaźników jakości wody**Table 1.** Value of selected indicators of water quality

Miesiąc	Miejsce poboru	pH	Temperatura (°C)	Stężenie wskaźnika jakości wody (mg·dm ⁻³)					
				N _{og}	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	P _{og}	P-PO ₄ ³⁻	Al
III	A	8,70	8,9	16,30	1,0	0,05	0,14	0,64	0,01
	B	8,73	8,9	16,28	1,0	0,03	0,19	0,88	nw
	C	8,90	9,2	16,65	1,1	0,04	0,15	0,23	nw
IV	A	7,85	9,8	16,89	1,1	0,04	0,28	0,06	nw
	B	7,92	9,6	17,01	1,1	0,02	0,31	0,09	nw
	C	8,36	10,1	17,15	0,8	0,03	0,29	0,04	nw
V	A	7,98	13,0	16,75	1,0	0,04	0,61	0,25	0,01
	B	7,75	12,8	16,90	1,1	0,04	0,54	0,12	0,01
	C	8,42	13,2	16,70	0,6	0,03	0,35	0,19	nw
VI	A	8,62	15,3	16,81	0,8	0,05	0,30	0,11	nw
	B	8,49	15,6	16,79	0,6	0,02	0,27	0,07	nw
	C	8,54	15,2	16,85	0,5	0,04	0,26	0,06	nw
VII	A	8,72	23,2	19,28	0,9	0,03	0,13	0,06	nw
	B	8,69	22,6	19,36	0,7	0,02	0,15	0,05	nw
	C	8,93	22,3	19,32	0,4	0,04	0,17	0,04	nw
VIII	A	8,58	21,8	16,91	1,0	0,04	0,20	0,02	nw
	B	8,86	22,1	17,05	0,9	0,03	0,28	0,06	nw
	C	8,51	21,4	16,85	1,0	0,05	0,27	0,06	nw
IX	A	8,42	18,9	17,95	1,1	0,05	0,23	0,09	nw
	B	8,73	18,3	18,35	1,0	0,04	0,22	0,10	nw
	C	8,49	18,4	18,25	0,8	0,03	0,25	0,10	nw

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

Miesiąc	Miejsce poboru	pH	Temperatura (°C)	Stężenie wskaźnika jakości wody (mg·dm ⁻³)					
				N _{og}	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	P _{og}	P-PO ₄ ³⁻	Al
X	A	7,82	15,2	16,64	1,1	0,03	0,59	0,11	nw
	B	7,85	14,8	16,87	1,1	0,04	0,54	0,09	nw
	C	7,42	15,0	16,73	1,2	0,03	0,55	0,15	nw
XI	A	8,31	12,7	16,59	1,0	0,04	0,31	0,32	nw
	B	8,52	12,3	16,79	1,2	0,02	0,30	0,34	nw
	C	8,34	12,3	16,78	1,2	0,05	0,27	0,31	nw
XII	A	8,58	8,9	16,22	0,9	0,04	0,18	0,19	nw
	B	8,35	8,9	16,29	0,7	0,04	0,20	0,21	nw
	C	8,28	8,6	16,32	0,7	0,05	0,19	0,19	nw
I	A	8,28	3,1	16,78	1,0	0,04	0,21	0,12	nw
	B	8,19	3,7	16,93	1,1	0,03	0,21	0,12	nw
	C	8,13	3,5	16,81	1,0	0,06	0,23	0,17	nw
II	A	8,51	2,8	18,03	1,2	0,04	0,23	0,23	nw
	B	8,72	2,4	18,36	1,0	0,04	0,24	0,20	nw
	C	8,64	2,4	18,29	1,0	0,05	0,24	0,21	nw
X̄		8,31	12,70	17,19	0,94	0,04	0,28	0,17	0,01
S _x		0,33	6,25	0,88	0,20	0,01	0,13	0,17	0,00
Min		7,4	2,4	16,22	0,4	0,02	0,13	0,02	0,00
Max		8,9	23,2	19,36	1,2	0,06	0,61	0,88	0,012

nw – nie wykryto; nd – not detected

Z badań przeprowadzonych przez Lossowa i wsp. [13] wynika, że poziom azotanów po rekultywacji, mieścił się w granicach $0,12\text{--}0,71\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (III–V). Na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych poziom, azotanów w I klasie czystości wód śródlądowych nie powinien przekraczać $5,0\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Porównując otrzymane wyniki z zawartymi w w/w rozporządzeniu, można stwierdzić, że zawartość azotanów w jeziorze Głębocek mieściła się w zalecanych normach.

W przeprowadzonych analizach najwyższe stężenie azotynów ($0,06\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) odnotowano w styczniu, zaś najniższe ($0,02\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) w listopadzie. Średnie stężenie azotynów wynosiło $0,04\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a niska wartość odchylenia standardowego świadczyła o małej rozbieżności wyników.

Porównywalne wyniki otrzymali Lossow i wsp. [14], w badaniach których poziom azotynów po rekultywacji metodą inaktywacji fosforu mieścił się w granicach od $0,016$ do $0,013\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Uzyskane wyniki zawartości azotynów klasyfikują jezioro do II i III klasy czystości wody.

Jednym z najważniejszych parametrów decydujących o jakości wód powierzchniowych jest zawartość związków fosforu. Pierwiastek ten jest limitujący dla azotu, w związku z czym to on decyduje o ewentualnym pojawieniu się zakwitów sinicowych i nasileniu eutrofizacji [11]. Podczas przeprowadzonych badań stężenie fosforu ogólnego w powierzchniowej warstwie wód mieściło się w zakresie od $0,13\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (lipiec) do $0,61\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (maj). Średnia wartość tego parametru wynosiła $0,28\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, co według normy zaproponowanej przez Kudelską [12] w wytycznych monitoringu podstawowego jezior z 1994 roku, klasyfikowało jezioro Głębocek poza najniższą III klasę czystości ($\leq 0,2\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Maehl [16] stwierdził, że aby utrzymać odpowiednią przejrzystość wody w płytkich jeziorach, zawartość fosforu praktycznie powinna wynosić od $0,05$ do $0,15\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Poziom ortofosforanów mieścił się w zakresie od $0,02$ (sierpień) do $0,88\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (marzec). Tak wysoka wartość może być spowodowana niekorzystnymi warunkami atmosferycznymi (niska temperatura) panującymi na początku wiosny i przypuszczalnie opóźniającą się wegetacją roślin. Średnie stężenie PO_4^{3-} wynosiło $0,17\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, co według normy wyznaczonej przez Kudelską [12] klasyfikowało jezioro Głębocek do III

klasy czystości ($\leq 0,08 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) [7]. Ortofosforany oznaczone przez Goszczyńskiego [8] w jeziorze występowały w trakcie miksji wiosennej w granicach od $0,042$ do $0,111 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Takie stężenia przekraczały normatywy określone dla najniższej III klasy czystości. Wartości te zmniejszyły się dwukrotnie w tzw. półroczu letnim, co prawdopodobnie zostało spowodowane intensywnym rozwojem organizmów roślinnych. Podczas rekultywacji metodą inaktywacji fosforu, przeprowadzoną przez zespół prof. Lossowa, prowadzone były obserwacje dotyczące zmian zawartości fosforanów w jeziorze Głębocek. Według wiosennych badań Lossowa i wsp. [14] w 2002 i 2003 roku ortofosforany nie zostały wykryte w warstwie powierzchniowej zbiornika wodnego, a w wyniku przeprowadzonych zabiegów rekultywacyjnych, doprowadzono do całkowitej ich eliminacji.

Fosforu w stosunku do innych pierwiastków jest w wodach powierzchniowych niewiele, choć pierwiastek ten jest jednym z najbardziej niezbędnych w życiu organizmów [1]. Gałczyński [4] wskazał wartości graniczne podstawowych wskaźników eutrofizacji wód, powyżej których występuje proces przeżyźnienia zbiornika wodnego. Dla fosforu wartość ta dla wód stojących wynosi $>0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Szatten [19] w swych badaniach stwierdził, że zawartość fosforu ogólnego w powierzchniowej warstwie wód jeziora Głębocek jest zadowalająca. Jego stężenie wynosiło wówczas od $0,07 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (wiosną) do $0,08 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (latem). Obciążenie wód jeziora Głębocek fosforem ogólnym osiągnęło maksymalną wartość ($1,01 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) w badaniach przeprowadzonych późną wiosną. Średnie stężenie wynosiło wówczas $0,32 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, klasyfikując wody jeziora poniżej stanu dobrego [20].

Monitoring uwzględniał również glin, jako substancję z grupy szczególnie szkodliwych dla jakości wód, wykorzystywaną przy chemicznych metodach rekultywacji jezior. Wyniki badań własnych wykazały bardzo niskie jego stężenie w wodzie, a w większości przypadków nie wykryto tego pierwiastka, co spowodowane było granicą wykrywalności kolorymetru. Najwyższe ($0,01 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) stężenie jonów glinu stwierdzono w marcu i w maju. Żadna z oznaczonych wartości nie została sklasyfikowana poniżej stanu dobrego jakości wód powierzchniowych.

Badania dotyczące zawartości glinu w wodach jeziora przeprowadził również Szatten [20], który odnotował jego zawartość na poziomie $< 0,01 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wartość ta odpowiada klasie jakości wód powyżej stanu dobrego.

4. Wnioski

1. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że stopień eutrofizacji jeziora Głębołek bezpośrednio po rekultywacji widocznie się zmniejszył.
2. Poziom pierwiastków biogennych i ich związków, określony po kilku latach od rekultywacji jest wyższy od wyników uzyskanych w 2001 roku, co może świadczyć o silnej antropopresji.
3. Początkowa poprawa jakości wód po rekultywacji świadczy o przyjęciu właściwej dla tego jeziora metody rekultywacji, jednak postępująca ponowna jego degradacja wskazuje na jej zbyt małą intensywność.

Literatura

1. **Balcerzak W.:** *Eutrofizacja wód śródlądowych – prognozowanie i wpływ na technologię uzdatniania wody*. Monografia 373. Wyd. PK. Kraków 2009.
2. **Cieściński J.:** *Wybór optymalnych metod rekultywacji Jeziora Głębołek o rolniczo-miejskim charakterze zagospodarowania zlewni*. Rozprawa doktorska, ATR, Bydgoszcz 1991.
3. **Dmoch M., Solan M.:** *Zanieczyszczenia wód powierzchniowych substancjami pochodzącymi z rolnictwa*. Gosp. Wodna, 728, nr 8, 327 (2009).
4. **Gałczyński Ł.:** *Eutrofizacja wód – problem cywilizacji*. Gaz, woda i technika sanitarna, nr 12, 34 (2008).
5. **Gawrońska H., Lossow K., Grochowska J.:** *Rekultywacja jeziora Długiego w Olsztynie metodą inaktywacji fosforu*. Materiały V. Konf. Nauk-Tech „Ochrona i rekultywacja jezior”. 11–13 maj 2004, Grudziądz 2004.
6. **Gawrońska H., Lossow K., Grochowska J.:** *Rekultywacja jeziora Długiego w Olsztynie*. Wydawnictwo Edycja, Olsztyn 2005.
7. **Giziński A., Falkowska E.:** *Hydrobiologia stosowana: ochrona wód powierzchniowych*. Wyd. WSHE, 2003.
8. **Goszczyński J.:** *Zmiany jakości wód jeziora Głębołek*. Mat. Konf. Nauk-Tech., nt. „Ochrona i rekultywacja jezior”, 12–14 czerwiec 2000, Przysiek 2000.
9. **Jańczak J.:** *Atlas jezior Polski*. Bogucki Wyd. Naukowe, Poznań 1996.
10. **Jańczak J.:** *Badania monitoringowe jezior w Polsce – potrzeba zmian*. Gosp. Wodna, 640, nr 4, 168 (2002).
11. **Kentzer J.:** *Fosfor i jego biologicznie dostępne frakcje w osadach jezior różnej trofii*. Rozprawa habilitacyjna. Wyd. UMK w Toruniu.

12. **Kudelska D., Cydzik D., Soszka H.:** *Wytyczne monitoringu podstawowego jezior*. PIOŚ. Warszawa 1994.
13. **Lossow K., Gawrońska H., Łopata M., Jaworska B.:** *Rekultywacja jeziora Głębołek metodą inaktywacji fosforu*. UWM. Olsztyn 2002.
14. **Lossow K., Gawrońska H., Łopata M., Jaworska B.:** *Efektywność rekultywacji polimiktycznego jeziora Głębołek w Tucholi metodą inaktywacji fosforu*. Mat. Konf. Nauk.-Tech., nt. „Ochrona i rekultywacja jezior”, 11–13 maj 2004, Grudziądz 2004.
15. **Ławniczak E.A., Zbierska J., Andrzejewska B.:** *Bilans biogenów jeziora Tomickiego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environmental Protection) 12, 861–878 (2010).
16. **Maehl P.:** *Rekultywacja jezior – praktyczne metody oszacowania i redukcji ładunku fosforu z obszaru zlewni jeziora*. Mat. Konf. Nauk.-Tech. nt. „Ochrona i rekultywacja jezior”, 12–14 czerwiec 2000, Przysiek, 38 (2000).
17. **Pęczuła W.:** *Ekspozycja słomy jęczmiennej jako technika ograniczania zakwitów glonów w zbiornikach wodnych – mit czy skuteczne narzędzie?* Gosp. Wodna, 10, 407 (2009).
18. **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 Environmental Protection), 13, 723–746 (2011).
19. **Szatten D.:** *Stan czystości jeziora Głębołek na podstawie badań monitoringowych WIOŚ*. Inspekcja Ochrony środowiska, Bydgoszcz 2008.
20. **Szatten D.:** *Stan czystości jeziora Głębołek na podstawie badań monitoringowych WIOŚ*. Inspekcja Ochrony środowiska, Bydgoszcz 2010.
21. **Świdorska R., Anielak A.M.:** *Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environmental Protection), 6, 139–157 (2004).
22. **Żbikowski J.:** *Fauna profundalowa jeziora Rudnickiego Wielkiego w siódmym roku prowadzenia rekultywacji*. Mat. Konf. Nauk.-Tech., nt. „Ochrona jeziora ze szczególnym uwzględnieniem metod rekultywacji”. 15 październik 1993, 43, Toruń 1993.
23. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Dz. U nr 257, poz. 1545.
24. Raport o stanie środowiska województwa kujawsko-pomorskiego w 2010 roku. WIOŚ Bydgoszcz.

Impact of Improper Agricultural and Wastewater Management on Physicochemical State of Głęboćek Lake Water Several Years after Reclamation

Abstract

Bodies of water are very sensitive to environmental changes and play an important role in nutrient cycle in their catchment. Due to their natural features such as reduction of the land fill, they may cumulate organic matter from the catchment. Excess supply of nutrients to water bodies contributes to gradual water eutrophication.

This process can occur rapidly, particularly in shallow lakes, which are more susceptible to degradation. This also results in deterioration of habitat conditions for many organisms and limits the economic use of water. Eutrophication may lead to gradual shallowing and shrinkage of water bodies, and, consequently, to disappearance of lakes. Thus, proper diagnosis and reduction in the amount of pollutants flowing into lakes are key factors to improve water quality and prevent their further degradation.

Lake Głęboćek, like many other urban lakes year were powered by sewage. As a result, the tank has ceased to be an attractive element of urbanized land, and became the object of nuisance for residents, often acting health risks. For this reason, the lake has undergone numerous Głęboćek reclamation treatment and protection.

The object of this study was rehabilitated water from the lake Głęboćek in Tuchola. Samples were taken 12-fold in 3 places during the period from March 2011 to February 2012. In the tested water was determined by the colorimetric method phosphorus, phosphate, nitrogen, nitrate, nitrite, and aluminum. Additionally, the pH and temperature.

Lake Głęboćek is a reservoir, which is heavily influenced by human activities, direct and indirect. This is due to the central location of the water, the entire drainage area is densely populated and intensively exploited for agricultural purposes. One of the most important elements harboring an increase in trophic status of the lake, is its low average depth. In addition to the lake Głęboćek not affect any river, which prevents water exchange and causes the accumulation of pollutants.

Both the results of their own and other authors suggest that the degree of eutrophication of the lake Głębozec apparently decreased. The level of biogenic elements and their compounds was higher than the results obtained in 2001 (after restoration), which may indicate improper sewage and agricultural economy in the catchment of the lake. Oversize nutrient content indicate a renewed increase in trophic lake.

Słowa kluczowe:

rekultywacja jezior, jakość wód, substancje biogenne

Keywords:

lake restoration, quality of water, nutrients



Ustalenie parametrów wytrzymałościowych popioło-żuźla i piasku pylastego z wykorzystaniem niszczących badań nasypów modelowych

Przemysław Baran, Mariusz Cholewa
Uniwersytet Rolniczy, Kraków

1. Wstęp

Jedną z najstarszych form budownictwa, która towarzyszy ludzkości od zarania dziejów jest budownictwo ziemne [5]. Podstawową funkcję, jako materiału budowlanego, pełni tutaj grunt, z którego tworzone są struktury przestrzenne, takie jak nasypy budowlane oraz wykoppy. Grunt wykorzystany jako tworzywo do wykonywania budowli ziemnych został podzielony według normy EN ISO 14688 na grunt naturalny i antropogeniczny. W procesach produkcji energii elektrycznej i ciepłej w czasie spalania materiału węglowego powstają różnorodnego typu odpady, takie jak: popioły lotne, żuźle, popioło-żuźle, pozostałości z kotłów fluidalnych, odpad z odsiarczania spalin (np. gips), itp. Przez wiele lat nie potrafiono skutecznie zagospodarować wymienionych wyżej odpadów. Najczęściej lokowano je na składowiskach w postaci hałd. W ostatnich latach wspomniane odpady nazwano „Ubocznymi Produktami Spalania”. UPS posiadają bardzo dobre właściwości zagęszczające, co uzasadnia ich wykorzystanie w budowie obwałowań, grobli czy nasypów. Popioły często zostają wykorzystywane do poprawy i stabilizacji gruntów spoistych, które charakteryzują się dużym stopniem plastyczności oraz gruntów organicznych. Możliwe jest również mieszanie popiołów z grubookruchowymi odpadami powęglowymi dzięki czemu uzyskuje się materiał o bardzo dobrych parametrach fizycznych i mechanicznych [12]. Struktura gruntu naturalnego poprzez dodatek np. popiołu

lotnego ulega zmianie, czego efektem jest wzrost wytrzymałości na ścinanie i zmniejszenie odkształcalności [4]. Znajomość właściwości geotechnicznych gruntów naturalnych i antropogenicznych jest niezbędna do ekonomicznego i bezpiecznego projektowania budowli ziemnych. Należy podkreślić, iż obliczenia stateczności podłoża, skarp, a także parcia gruntu na konstrukcje oporowe, nie byłoby możliwe bez znajomości wytrzymałości gruntu na ścinanie oraz wartości parametrów określających tę wytrzymałość. Na problemy poprawnego ustalenia wartości kąta tarcia wewnętrznego (Φ) i spójności gruntu (c) zwraca uwagę Kawalec i in. w pracach [8, 9] oraz Gryczmański i in. [7], a także Pieczyrak [10], proponując alternatywną w stosunku do laboratoryjnej metodę pozyskania parametrów wytrzymałościowych, polegającą na próbnym obciążaniu korony nasypu. Wspomniana metoda wymaga badań *in situ* w dużej skali i rozwiązania odwrotnego zagadnienia brzegowego. W zagadnieniu takim dane są obciążenia eksploatacyjne lub graniczne, oraz odpowiadające im przemieszczenia; niewiadomymi są wartości parametrów gruntu. Autorzy niniejszego artykułu przedstawili podobną do omawianej powyżej metodę określania wartości wybranych parametrów wytrzymałościowych gruntu, opierając się nie na badaniach wielkoskalowych, a na laboratoryjnych badaniach w skali półtechnicznej. W ramach przedmiotowych badań przeprowadzono niszczące testy na nasypach modelowych, wykonanych z dwóch rodzajów gruntu: naturalnego (piasku pylastego) i antropogenicznego (popioło-żuźla). Celem tych badań było również skonfrontowanie uzyskanych wyników z parametrami wytrzymałościowymi oznaczonymi metodą standardową, a także określenie możliwości wykorzystania modelowych badań niszczących do oceny parametrów wytrzymałościowych gruntów antropogenicznych i naturalnych.

2. Zastosowane metody badawcze

Pierwszym z wykonanych badań było oznaczenie gęstości właściwej szkieletu gruntowego (ρ_s) metodą piknometru, co pozwoliło na wykonanie analizy sedymentacyjnej w celu określenia zawartości frakcji gruntów poniżej 0.063 mm. Oznaczenie uziarnienia popioło-żuźla oraz piasku pylastego w zakresie frakcji większych od wyżej wymienionej średnicy wykonano metodą przemywania. Aby możliwe było uformowanie nasypów modelowych przy założonym wskaźniku zagęszczenia (I_s),

wykonano oznaczenie wilgotności optymalnej (w_{opt}) i maksymalnej gęstości objętościowej szkieletu gruntowego (ρ_{ds}) wykorzystując standardowy aparat Proctora. Dysponując wynikami badań odnośnie uziarnienia i zagęszczenia, przygotowano grunty o wilgotności optymalnej w ilości około 1000 kg na każdy z wymienionych rodzajów. Następnie oznaczono wytrzymałość na ścinanie w standardowym aparacie bezpośredniego ścinania, co pozwoliło ustalić dla potrzeb analizy porównawczej, wartość spójności i kąta tarcia wewnętrznego badanych materiałów gruntowych.

W dalszej kolejności uformowano nasypy modelowe (pierwszy o nachyleniu skarpy 45° i drugi 60°), które uzbrojono w aparaturę pomiarową do mierzenia przemieszczeń i przykładając coraz większe obciążenie w konkretnych odstępach czasowych doprowadzono do oberwania się skarpy nasypu modelowego. Jako wynik badań niszczących uzyskano przebieg płaszczyzny poślizgu i wartość obciążenia granicznego przyłożonego na krawędzi naziomu w chwili zainicjowania się mechanizmu ścięcia. Te dane pozwoliły przejść do wykonania obliczeń metodą analizy wstecznej adoptując jedną z metod służących do oceny stateczności skarp.

Następnie założono przedziały kąta tarcia wewnętrznego i spójności oraz obliczono dla każdego z nich wartości współczynnika stateczności F , co pozwoliło ustalić tzw. krzywe graniczne, które skonfrontowano z wynikami uzyskanymi z zastosowania standardowego aparatu bezpośredniego ścinania. Uzyskane wyniki pozwoliły ponadto na określenie możliwości wykorzystania modelowych badań niszczących do oceny parametrów wytrzymałościowych gruntów antropogenicznych i naturalnych.

3. Wybrane parametry geotechniczne wykorzystanych materiałów badawczych

Pierwszym z materiałów badawczych był popioło-żużel – odpad paleniskowy o dużym zróżnicowaniu właściwości fizycznych i chemicznych pochodzący z Elektrowni Skawina (woj. małopolskie), powstały w procesie obróbki cieplnej węgla kamiennego z dodatkiem 10% biomasy, co dyktują uwarunkowania prawne. W skład biomasy wchodziły trociny oraz pelet słonecznikowy. Odpad pozyskiwany jest z dolnej części paleniska, gdzie mechanicznie jest usuwany z kotła, rozdrabniany i transportowany na składowisko [2]. Materiał do przedmiotowych badań został pozyskany ze składowiska. Rozkład uziarnienia badanego popioło-

żuźła wraz z wybranymi wartościami parametrów fizycznych przedstawiono w tabeli 1. Według normy PKN-CEN ISO/TS 17892-4 badany materiał sklasyfikowano jako piasek drobny pylasty z domieszką żwiru.

Tabela 1. Wybrane właściwości fizyczne popioło-żuźła z Elektrowni Skawina
Table 1. Selected physical properties of ash-slag from Skawina Power Station

Parametr geotechniczny	Symbol	Jedn.	Wartość
Zawartość frakcji:			
- żwirowa 63–2 mm	Gr	%	16,81
- piaskowa 2–0,063 mm	Sa		58,81
- pyłowa 0,063–0,002 mm	Si		21,82
- iłowa < 0,002 mm	Cl		2,56
Średnice miarodajne	d ₁₀	mm	0,016
	d ₃₀		0,070
	d ₅₀		0,130
	d ₆₀		0,215
Wilgotność optymalna	w _{opt}	%	33,2
Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu	ρ _{ds}	g/cm ³	1,14
Gęstość właściwa szkieletu	ρ _s		2,43

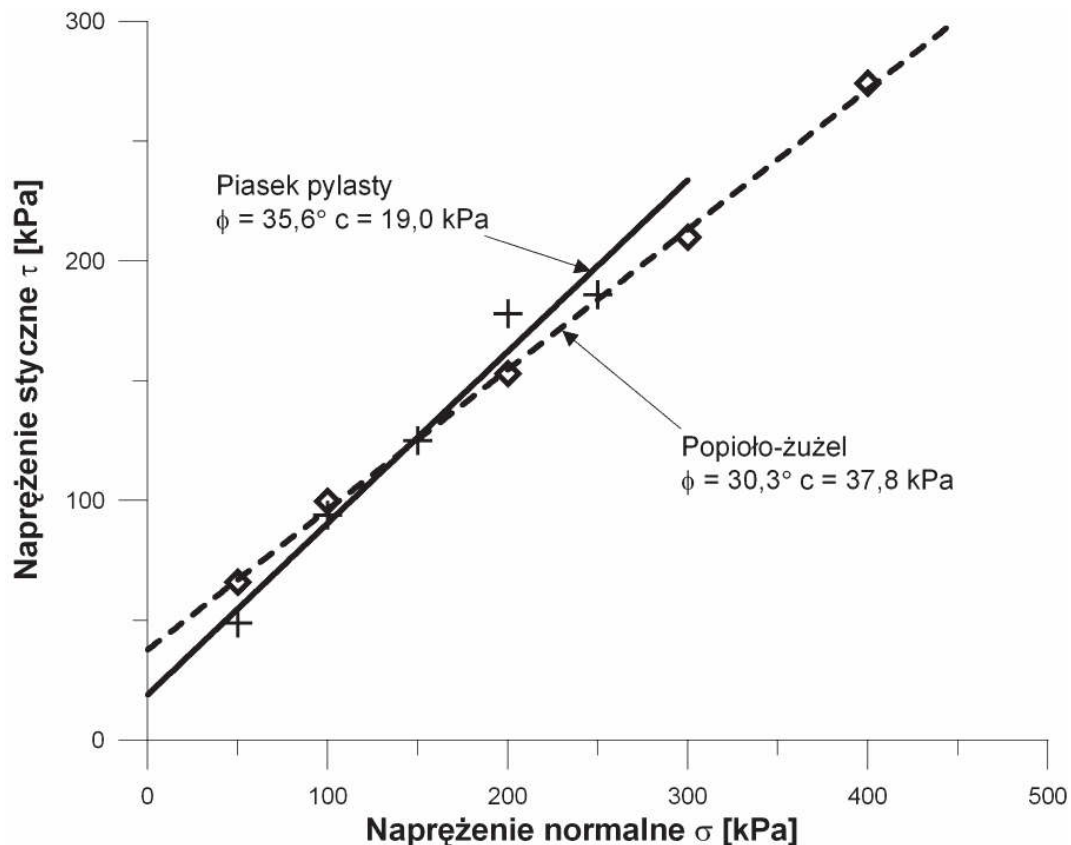
Drugim materiałem badawczym był grunt naturalny pozyskany z wykopów fundamentowych pod jedną z komercyjnych inwestycji zlokalizowanych w Krakowie-Bronowicach (woj. małopolskie). Z punktu widzenia geologicznego rejon poboru gruntu leży w obrębie Zapadliska Przedkarpackiego, tektonicznego obniżenia wypełnionego osadami mio-cenu. Osady te są reprezentowane przez ility warstw chodenickich (podpiętro grabowieckie) wieku Torton Górny. Nad wspomnianymi osadami znajdują się nadkłady gruntów czwartorzędowych, w skład których wchodzi: piaski średnie, piaski drobne, piaski pylaste, piaski gliniaste, oraz grunty spoiste – głównie gliny pylaste i piaszczyste [11].

Wybrane wartości parametrów fizycznych badanego gruntu naturalnego zestawiono w tabeli 2. Według normy PKN-CEN ISO/TS 17892-4 badany materiał sklasyfikowano jako piasek pylasty.

Tabela 2. Wybrane właściwości fizyczne piasku pylastego z Krakowa-Bronowic**Table 2.** Selected physical properties of silty sand from Kraków-Bronowice

Parametr geotechniczny	Symbol	Jedn.	Wartość
Zawartość frakcji:			
- żwirowa 63–2 mm	Gr	%	0,01
- piaskowa 2–0,063 mm	Sa		66,78
- pyłowa 0,063–0,002 mm	Si		29,23
- iłowa < 0,002 mm	Cl		3,98
Średnice miarodajne	d_{10}	mm	0,013
	d_{30}		0,053
	d_{50}		0,150
	d_{60}		0,200
Wilgotność optymalna	w_{opt}	%	9,7
Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu	ρ_{ds}	g/cm^3	1,99
Gęstość właściwa szkieletu	ρ_s		2,68

Wartości parametrów wytrzymałościowych wyznaczono w standardowym aparacie bezpośredniego ścinania. Badanie wykonano na pięciu próbkach o wymiarach 100 x 100 x 31,1 mm. Aparat standardowy został doposażony w ramki pośrednie tworzące strefę ścinania o grubości 1 cm. Badanie przeprowadzono na próbkach o wilgotności optymalnej, przy wskaźniku zagęszczenia $I_s = 0,95$. Próbkę poddano konsolidacji przy obciążeniu pionowym: 50, 100, 200, 300, 400 kPa (w przypadku popioło-żużla) oraz 50, 100, 150, 200, 250 kPa (w przypadku piasku pylastego) przez pół godziny, a następnie ścinano przy prędkości 0,2 mm/min. Wyniki przeprowadzonych badań parametrów wytrzymałościowych wraz z przebiegiem prostych Coulomba przedstawiono na rysunku 1.

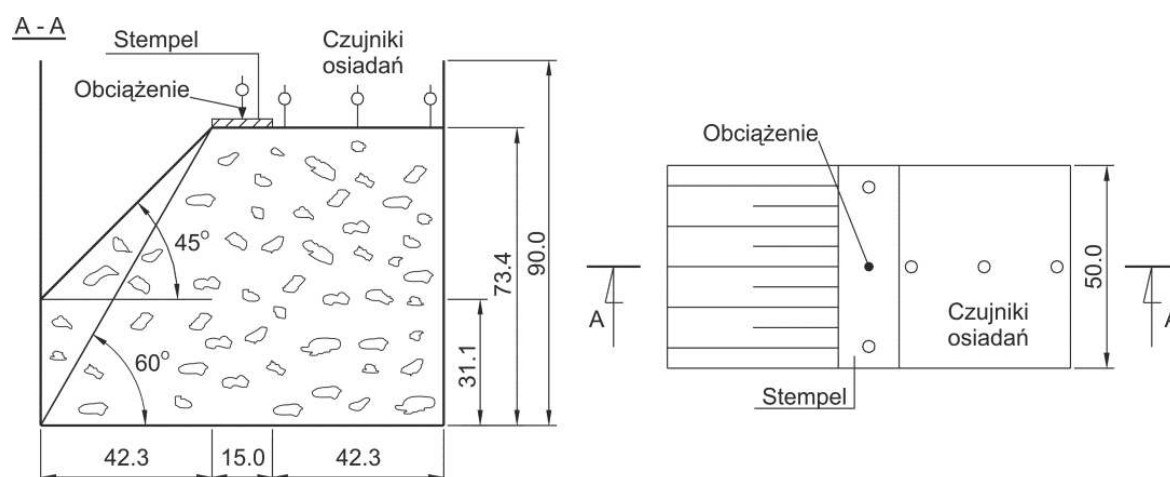


Rys. 1. Proste Coulomba dla badanych materiałów

Fig. 1. Coulombs lines for tested materials

4. Przebieg niszczących badań modelowych

Badania przeprowadzono w skrzyni modelowej (schemat skrzyni przedstawiono na rysunku 2) o długości 99,9 cm, szerokości 50,4 cm i wysokości ok. 100 cm. Skrzynia wykonana jest ze stalowej konstrukcji pokrytej blachą z elementami plexi, obudowana stalową ramą, do której zamontowana jest dźwignia dająca przełożenie 1:10. Na dłuższym końcu dźwigni zamontowane są wieszaki na obciążniki. Drugi koniec dźwigni mocowany jest do ramy, a kilkanaście centymetrów wcześniej dźwignia posiada mocowanie stempla, który jest umieszczany na powierzchni naziomu tuż przy krawędzi skarpy. Wymiary podstawy stempla to: 15x49,77 cm. Dodatkowo na stemple i naziomie zamocowano pięć czujników zegarowych do pomiaru osiadań.



Rys. 2. Schemat skrzyni modelowej

Fig. 2. Scheme of model test box

Popioło-żużel został wbudowany w dwa nasypy o nachyleniu skarp 45° i 60° . Każdy z nasypów był formowany warstwami przy założonym wskaźniku zagęszczenia $I_s = 0,95$ i wilgotności optymalnej, a pomiędzy formowane warstwy wprowadzono na wąskim odcinku paski barwionego popiołu w celu łatwiejszej identyfikacji przebiegu krzywej poślizgu. Po każdorazowym ułożeniu warstwy przeprowadzano kontrolę jej zagęszczenia i wilgotności. Po skończeniu formowania nasypu i nadaniu odpowiedniego nachylenia, średnio co 2 minuty, obciążano stempel wielokrotnością naprężenia 24,5 kPa. Badanie przerwano z chwilą utraty stateczności przy przyłożonym naprężeniu pionowym równym 722,8 kPa dla nasypu o nachyleniu skarpy 45° (rys. 3), oraz 598,9 kPa dla nasypu o nachyleniu skarpy 60° (rys. 4).

Po utracie stateczności badany model w płaszczyźnie przechodzącej przez jego środek (przekrój A-A, rys. 2) został rozkopany, aby odstać się do pasków barwionego popiołu. Na podstawie pomiaru ich przemieszczeń poziomych oraz widocznego obsunięcia się nasypu, dokonano analizy deformacji, określając przebieg płaszczyzny poślizgu (rys. 5 i 6).



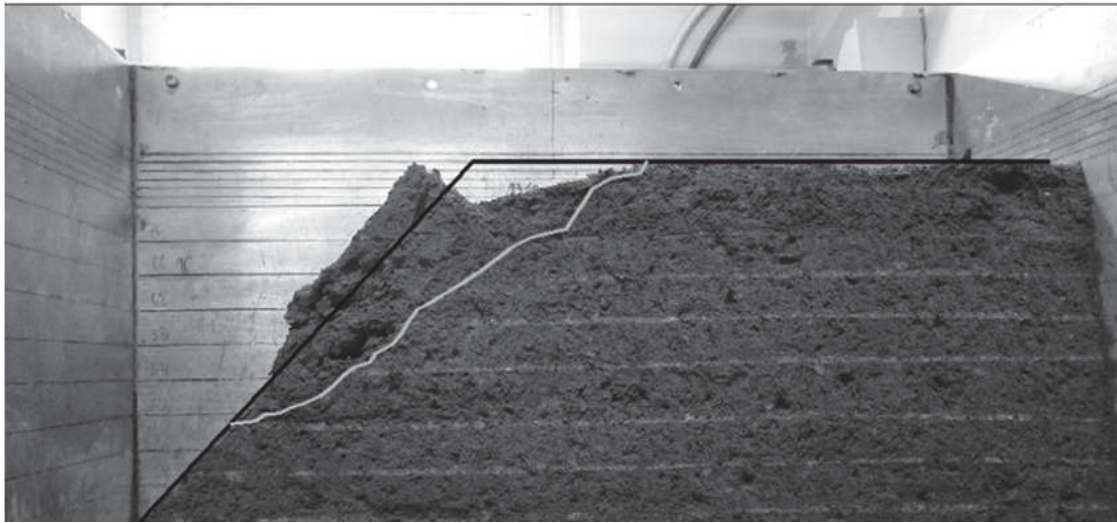
Rys. 3. Deformacje modelu nasypu z popioło-żużla na skutek utraty stateczności – skarpa o nachyleniu 45° (fot. K. Olsiński)

Fig. 3. Deformations of the embankment model made of ash-slag due to slope failure – slope elongation 45° (photo K. Olsiński)



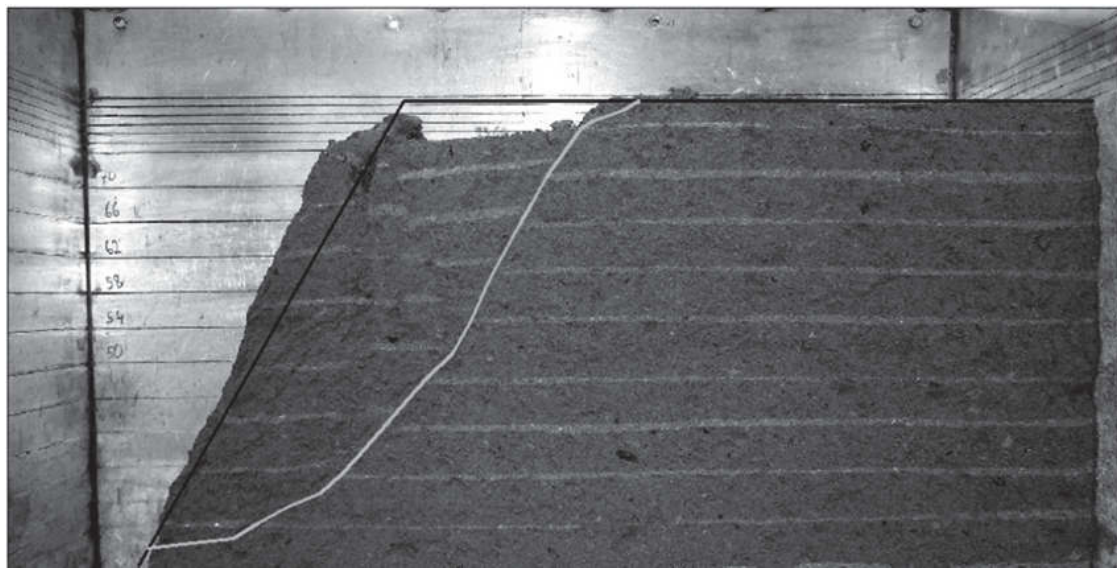
Rys. 4. Deformacje modelu nasypu z popioło-żużla na skutek utraty stateczności – skarpa o nachyleniu 60° (fot. P. Baran)

Fig. 4. Deformations of the embankment model made of ash-slag due to slope failure – slope elongation 60° (photo P. Baran)



Rys. 5. Deformacja modelu skarpy z popioło-żużlu wraz z przebiegiem powierzchni poślizgu – nachylenie 45° (fot. K. Olsiński)

Fig. 5. Deformations of the embankment model made of ash-slag with a failure surface – slope elongation 45° (photo K. Olsiński)



Rys. 6. Deformacja modelu skarpy z popioło-żużlu wraz z przebiegiem powierzchni poślizgu – nachylenie 60° (fot. K. Olsiński)

Fig. 6. Deformations of the embankment model made of ash-slag with a failure surface – slope elongation 60° (photo K. Olsiński)

Tą samą technologię formowania nasypów, którą opisano wyżej zastosowano do zbudowania nasypów modelowych o nachyleniu skarp 45° i 60° z piasku pylastego. Założono wskaźnik zagęszczenia równy $I_s = 0,98$ i wilgotność gruntu równą optymalnej. Po każdorazowym ułożeniu warstwy przeprowadzano kontrolę jej zagęszczenia i wilgotności – tak, jak miało to miejsce w przypadku nasypów z popioło-żużla. Procedura obciążania nasypów modelowych z piasku pylastego przebiegała identycznie, ale uzyskano inne wartości naprężeń granicznych: 238,8 kPa dla nasypu o nachyleniu skarpy 45° (rys. 3), oraz 217,0 kPa dla nasypu o nachyleniu skarpy 60° (rys. 4). Na podstawie pomiaru przemieszczeń poziomych pasków barwionego popiołu oraz widocznego obsunięcia się nasypu dokonano analizy deformacji, określając przebieg płaszczyzny poślizgu (rys. 5 i 6).



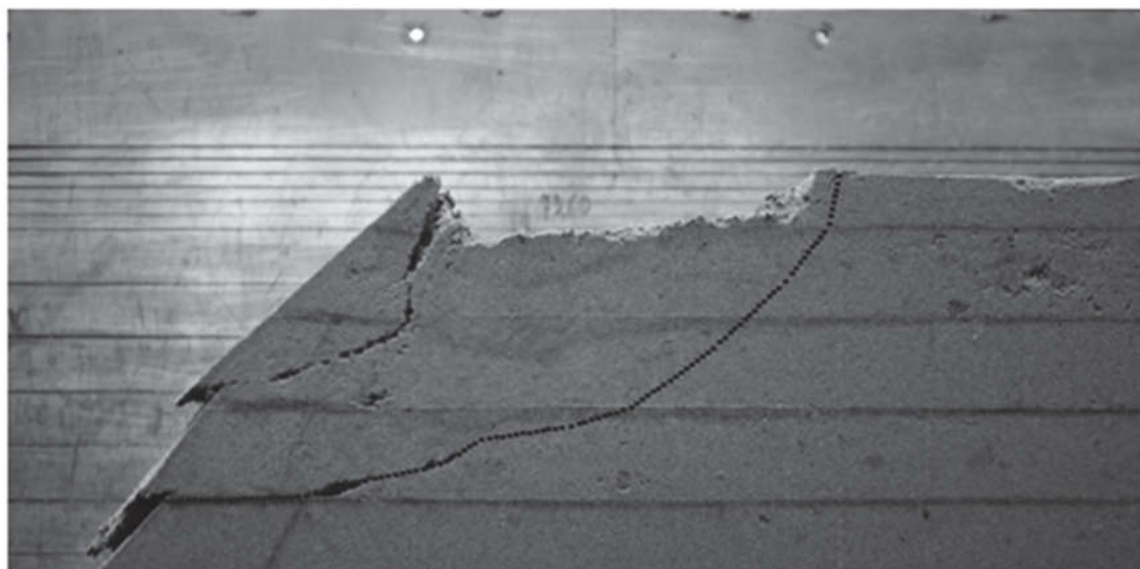
Rys. 7. Deformacje modelu nasypu z piasku pylastego na skutek utraty stateczności – skarpa o nachyleniu 45° (fot. P. Baran)

Fig. 7. Deformations of the embankment model made of silty sand due to slope failure – slope elongation 45° (photo P. Baran)



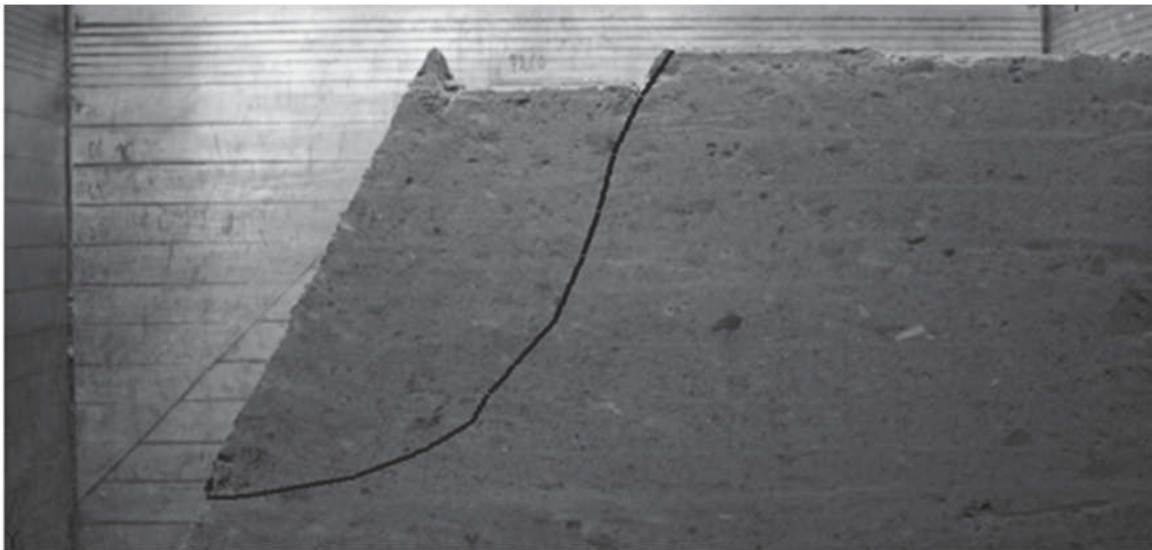
Rys. 8. Deformacje połowy modelu nasypu z piasku pylastego na skutek utraty stateczności – skarpa o nachyleniu 60° (fot. P. Baran)

Fig. 8. Deformations half of the embankment model made of silty sand due to slope failure – slope elongation 60° (photo P. Baran)



Rys. 9. Deformacja modelu skarpy z piasku pylastego wraz z przebiegiem powierzchni poślizgu – nachylenie 45° (fot. P. Baran)

Fig. 9. Deformations of the embankment model made of silty sand with a failure surface – slope elongation 45° (photo P. Baran)



Rys. 10. Deformacja modelu skarpy z piasku pylastego wraz z przebiegiem powierzchni poślizgu – nachylenie 60° (fot. P. Baran)

Fig. 10. Deformations of the embankment model made of silty sand with a failure surface – slope elongation 60° (photo P. Baran)

W wyniku przeprowadzonych badań niszczących nasypy modelowe można stwierdzić, że popioło-żużel charakteryzuje się znacznie większą możliwością przeniesienia obciążeń zewnętrznych w porównaniu z badanym gruntem naturalnym – piaskiem pylastym. Zarówno popioło-żużel jak i piasek pylasty, mimo różnych obciążeń niszczących, uzyskały podobne co do kształtu płaszczyzny poślizgu. W przypadku skarpy o nachyleniu 45° płaszczyzna poślizgu jest płycsza i przebiega znacznie łagodniej niż w przypadku skarpy o nachyleniu 60° , gdzie wspomniana płaszczyzna sięga znacznie głębiej i jest ostrzej nachylona – zwłaszcza w strefie blisko naziomu. Może to świadczyć zdaniem autorów, iż mechanizm zniszczenia propaguje się w tym samym kierunku, niezależnie od rodzaju materiału, pod warunkiem, że ten jest jednorodny.

5. Ustalenie granicznych parametrów wytrzymałościowych dla badanych modeli nasypów

Jednym z najczęściej wykorzystywanych kryteriów wytrzymałościowych gruntu jest kryterium Coulomba-Mohra, które można wyrazić w przestrzeni naprężeń głównych [6]:

$$\sigma_1 - \sigma_3 = (\sigma_1 + \sigma_3) \sin \Phi + 2c \cos \Phi \quad (1)$$

gdzie:

σ_1 i σ_3 – większe i mniejsze naprężenie główne,

oraz na płaszczyźnie naprężeń σ i τ :

$$\tau = \sigma \tan \Phi + c \quad (2)$$

W tym ostatnim przypadku, wzór jest wykorzystywany w obliczeniach stateczności metodami równowagi granicznej oraz ustaleniu kształtu skarpy w stanie granicznym, a także do ustalenia granicznej wartości naprężenia przyłożonego na krawędzi skarpy [3]. Powyższa postać wzoru umożliwia również wykorzystanie jej w celu znalezienia parametrów wytrzymałościowych na drodze badań w aparacie bezpośredniego ścinania. Zatem, prowadząc niszczące badania modelowe i odnosząc uzyskane wielkości mechaniczne do równania (2), możemy używając wybranej metody równowagi granicznej dotrzeć do parametrów wytrzymałościowych gruntu.

Założono, iż badane modele nasypów tuż przed zniszczeniem znajdowały się w stanie granicznym. W takiej sytuacji współczynnik stateczności F skarpy modelowej charakteryzował się wartością równą 1,0. Aby wykonać analizę stateczności posłużono się jedną z metod równowagi granicznej – metodą Morgensterna-Price'a, która rygorystycznie podchodzi do spełnienia wszystkich warunków równowagi jakim podlega masyw gruntowy. Szczegółowy opis zastosowanej metody można znaleźć w publikacji [1]. W tym rozdziale ograniczono się do opisu przebiegu ustalenia granicznych parametrów wytrzymałościowych.

Powstałe powierzchnie osuwiskowe ograniczone skarpią modelową i krzywą poślizgu podzielono na paski w liczbie od 25 do 30. Dla każdego paska obliczono pole powierzchni, objętość jaką zajmuje w przestrzeni modelu, ciężar, szerokość, kąt nachylenia podstawy i graniczną zewnętrzną siłę przyłożoną przez stempel w naziomie. Po wyznaczeniu tych danych następnym krokiem było wyznaczenie współczynników stateczności skarp modelowych w następujący sposób:

- założono przedział wartości kąta tarcia wewnętrznego i spójności dla piasku pylastego: $\Phi = 10\text{--}40^\circ$ (skarpa 45°), $\Phi = 20\text{--}50^\circ$ (skarpa 60°), $c = 5\text{--}30$ kPa,

- założono przedział wartości kąta tarcia wewnętrznego i spójności dla popioło-żuźła: $\Phi = 10\text{--}50^\circ$ (skarpa 45°), $\Phi = 20\text{--}60^\circ$ (skarpa 60°), $c = 0\text{--}40$ kPa,
- dla wszystkich kombinacji Φ i c z wyżej wymienionych przedziałów określono współczynnik stateczności F (tabela 3–6)
- na podstawie określonych wartości F znaleziono takie pary Φ i c dla których $F = 1$ (wartości graniczne parametrów wytrzymałościowych) i na ich podstawie wykreślono krzywe graniczne dla wszystkich modeli (rys. 11 i 12).

Tabela 3. Wartości współczynnika stateczności i granicznych parametrów wytrzymałościowych dla popioło-żuźła (skarpa 45°)

Table 3. Values of stability coefficient and limit strength parameters of ash-slag (slope 45°)

$\Phi [^\circ]$	c [kPa]				
	0	10	20	30	40
10	0,343	0,399	0,478	0,556	0,633
20	0,708	0,732	0,818	0,898	0,976
30	1,122	1,092	1,200	1,284	1,364
40	1,631	1,506	1,655	1,752	1,837
50	2,317	2,568	2,244	2,368	2,465
Φ_{gr}	27,05	27,44	24,76	22,64	20,62

Tabela 4. Wartości współczynnika stateczności i granicznych parametrów wytrzymałościowych dla popioło-żuźła (skarpa 60°)

Table 4. Values of stability coefficient and limit strength parameters of ash-slag (slope 60°)

$\Phi [^\circ]$	c [kPa]				
	0	10	20	30	40
20	0,264	0,365	0,453	0,537	0,619
30	0,418	0,523	0,616	0,704	0,789
40	0,608	0,716	0,813	0,904	0,992
50	0,863	0,974	1,074	1,169	1,26
60	1,255	1,367	1,471	1,57	1,665
Φ_{gr}	53,49	50,66	47,16	43,62	40,30

Tabela 5. Wartości współczynnika stateczności i granicznych parametrów wytrzymałościowych dla piasku pylastego (skarpa 45°)

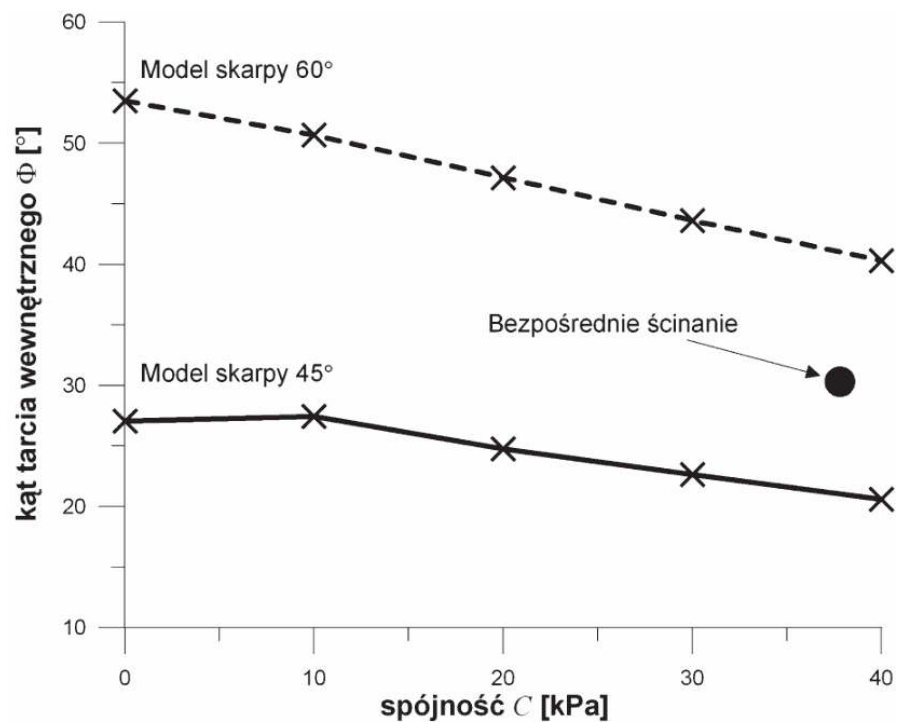
Table 5. Values of stability coefficient and limit strength parameters of silty sand (slope 45°)

Φ [°]	c [kPa]					
	5	10	15	20	25	30
10	0,471	0,571	0,671	0,771	0,87	0,969
15	0,664	0,764	0,864	0,964	1,064	1,163
20	0,867	0,967	1,067	1,167	1,266	1,366
25	1,082	1,182	1,282	1,382	1,482	1,582
30	1,316	1,416	1,516	1,616	1,716	1,816
35	1,575	1,675	1,775	1,875	1,975	2,075
40	1,868	1,968	2,067	2,167	2,267	2,367
Φ_{gr}	23,09	20,77	18,35	15,89	13,35	10,80

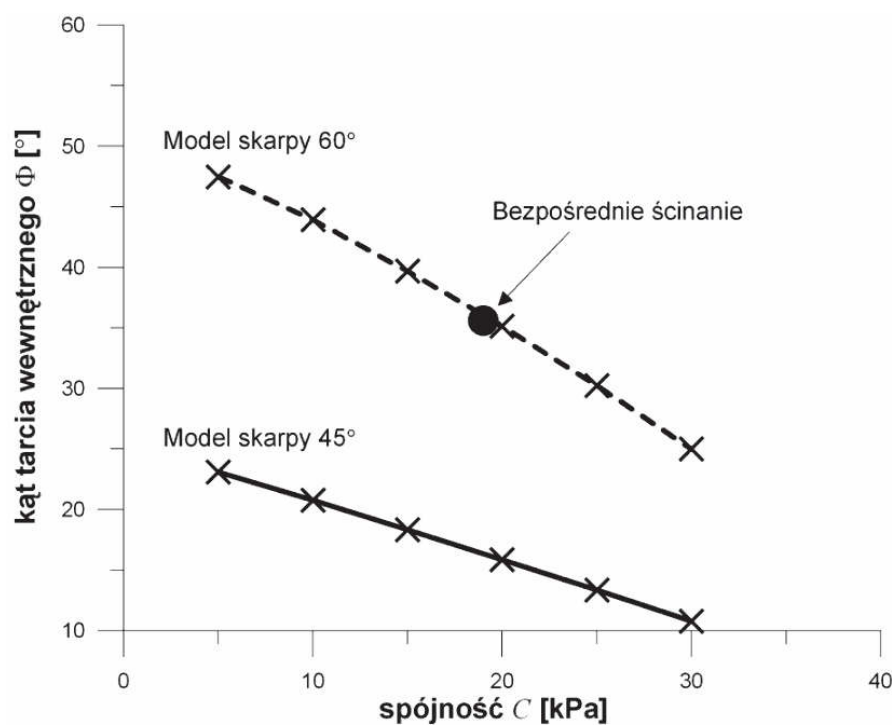
Tabela 6. Wartości współczynnika stateczności i granicznych parametrów wytrzymałościowych dla piasku pylastego (skarpa 60°)

Table 6. Values of stability coefficient and limit strength parameters of silty sand (slope 60°)

Φ [°]	c [kPa]					
	5	10	15	20	25	30
20	0,404	0,510	0,612	0,712	0,812	0,910
25	0,487	0,595	0,699	0,800	0,900	1,000
30	0,576	0,686	0,791	0,894	0,995	1,095
35	0,674	0,786	0,893	0,997	1,100	1,201
40	0,785	0,898	1,007	1,112	1,216	1,318
45	0,913	1,028	1,138	1,245	1,350	1,453
50	1,089	1,182	1,294	1,402	1,508	1,613
Φ_{gr}	47,47	43,92	39,69	35,13	30,24	25,00



Rys. 11. Krzywe graniczne dla modelu nasypu z popioło-żużla
 Fig. 11. Limit curves for the embankment model made of ash-slag



Rys. 12. Krzywe graniczne dla modelu nasypu z piasku pylastego
 Fig. 12. Limit curves for the embankment model made of silty sand

Jak można zauważyć na powyższych wykresach, mniejsze obciążenie niszczące nasyp modelowy, pociąga za sobą powstanie większych wartości granicznego kąta tarcia wewnętrznego przy odpowiednio mniejszej spójności granicznej. Zakres wartości granicznego kąta tarcia wewnętrznego jest w tym przypadku większy, niż dla gruntu mogącego przenieść większe obciążenie naziomu (krzywa graniczna jest ostrzej nachylona). Widoczne jest również, że grunt mogący przenieść większe obciążenie niszczące charakteryzuje się mniejszym przedziałem wartości granicznego kąta tarcia wewnętrznego (krzywa graniczna jest łagodniej nachylona).

Z punktu widzenia metod równowagi granicznej, wykorzystujących kryterium wytrzymałościowe gruntu opisane równaniem (2), warunki stateczności odpowiadające stanowi granicznemu ($F=1$), uzyska się dla dowolnej konfiguracji granicznych parametrów wytrzymałościowych, pod warunkiem, że dana konfiguracja kąta tarcia wewnętrznego i spójności leży na krzywej granicznej.

6. Wnioski

1. Ustalone parametry wytrzymałościowe w aparacie bezpośredniego ścinania nie potwierdzają w pełni mechanizmu utraty stateczności badanych skarp modelowych, gdyż konfiguracja uzyskanych wartości Φ i c nie pokrywa się we wszystkich przypadkach badanych modeli i użytych rodzajów gruntu z uzyskanymi krzywymi granicznymi.
2. Zgodność w ustalonych metodą bezpośredniego ścinania parametrach wytrzymałościowych, uzyskuje się dla modelu wykonanego z piasku pylastego o nachyleniu skarpy 60° , co sugeruje, iż mechanizm zniszczenia w aparacie skrzynkowym jest taki sam, jak dla badanego modelu.
3. W przypadku skarp modelowych o nachyleniu 45° , wartość parametrów wytrzymałościowych uzyskanych z aparatu bezpośredniego ścinania jest zawyżona. To oznacza, że przy granicznym obciążeniu naziomu, wspomniane parametry podstawione do obliczeń współczynnika stateczności, dadzą jego wartość powyżej 1,0.
4. Brak przecięcia się krzywych granicznych w jednym punkcie dla nachylenia skarpy 45° i 60° w przypadku tego samego gruntu, uniemożliwił ustalenie wartości parametrów wytrzymałości na ścinanie, które

- by były wspólne dla danego gruntu w różnych konfiguracjach nachylenia skarp.
5. Stosując w analizie wstecznej metody równowagi granicznej do ustalenia parametrów wytrzymałości na ścinanie gruntu, uzyskuje się docelowo zbiór tych parametrów, leżących na krzywej granicznej, wykreślanej dla konkretnego mechanizmu zniszczenia skarpy budowli ziemnej.
 6. Grunty pochodzenia antropogenicznego (w tym UPS) powinny być badane z punktu widzenia wytrzymałości na ścinanie przy użyciu testów niszczących, modelujących warunki pracy, zwłaszcza jeżeli docelowa budowla będzie pracować pod obciążeniem zewnętrznym.
 7. Zastosowana metoda oznaczania parametrów wytrzymałości na ścinanie, mimo znacznego wykorzystania materiału gruntowego, powinna być stosowana tam, gdzie zależy projektantowi na uzyskaniu właściwości mechanicznych gruntu pracującego w warunkach obciążenia zewnętrznego.

Podziękowania

Autorzy niniejszego artykułu pragną wyrazić wdzięczność za pomoc w realizacji badań modelowych Panom: mgr inż. Krzysztofowi Olsińskiemu i mgr inż. Piotrowi Dzikowi – absolwentom Wydziału Inżynierii Środowiska i Geodezji Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie.

Literatura

1. **Baran P., Cholewa M., Zawisza E., Kulasik K.:** *Problem jednoznacznego ustalenia parametrów wytrzymałości na ścinanie odpadów powęglowych i poenergetycznych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection) 15, 2071–2089 (2013).
2. **Cholewa M.:** *Stateczność nawodnionej skarpy z mieszanki popiołu-żuźlowej.* Inżynieria i Ochrona Środowiska. Tom 15, nr 2, 181–190 (2012).
3. **Dębicki E.:** *Obciążone skarpy ziemne w stanie równowagi granicznej.* Archiwum Hydrotechniki. Tom XIV. Zeszyt 2. (1967).
4. **Filipiak J.:** *Popiół lotny w budownictwie. Badania wytrzymałościowe gruntów stabilizowanych mieszanką popiołowo-cementową.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection) 13, 1043–1054 (2011).
5. **Gradkowski K.:** *Budowle i roboty ziemne.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2010.

6. **Gryczmański M.:** *Wprowadzenie do opisu sprężysto-plastycznych modeli gruntów*. Studia z zakresu inżynierii, nr 40. Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN. Warszawa 1995.
7. **Gryczmański M., Kawalec J., Kawalec B.:** *Destructive slope stability tests for assessment of mining waste strength parameters*. Slovak Journal of Civil Engineering. Vol. 4. 32–35 (1996).
8. **Kawalec J.:** *Ocena wytrzymałości odpadów górniczych na podstawie próbnych obciążeń nasypu*. Praca doktorska. Maszynopis. (2000).
9. **Kawalec J., Kawalec B.:** *Parametry wytrzymałościowe odpadów kopalnianych w świetle badań modelowych*. Materiały XLI Konferencji Naukowej KILiW PAN i KN PZITB Krynica '95. Tom 8 Geotechnika, 77–84 (1995).
10. **Pieczyrak J.:** *Problemy wyznaczania parametrów geotechnicznych na podstawie próbnych obciążeń*. XI Krajowa Konferencja Mechaniki Gruntów i Fundamentowania. Geotechnika w budownictwie i transporcie. Gdańsk. Tom 2, 127–131 (1997).
11. **Sarlej K., Sarlej L.:** *Dokumentacja geotechniczna na temat budowy Narodowego Centrum Radioterapii Hadronowej na terenie Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie*. Maszynopis. (2008).
12. **Zawisza E.:** *Geotechniczne i środowiskowe aspekty uszczelniania grubookruchowych odpadów powęglowych popiołami lotnymi*. Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej, nr 280. Rozprawy. Kraków 2001.

Determination of Strength Parameters of Ash-slag and Silty Sand Using a Destructive Embankments Model Tests

Abstract

Soil used as a material to form earth structures has been divided according to EN ISO 14688 on natural and anthropogenic soil. In the process of electricity and heat production, during combustion of carbonaceous material the various types of waste has been arising, such as: fly ashes, slags, ash-slugs, etc. These wastes have a very good compaction properties, which is use in the construction of flood banks, dykes and embankments. The ashes are often used to improve and stabilize cohesive soils (which are characterized by a high degree of plasticity) and organic soils. The addition of fly ash improves the shear strength of the soil and reduce the deformability. It is important that before using anthropogenic soil for construction purposes, examine its suitability for use within a given type of a structure and the most effective method of verification are laboratory and field tests. Knowledge of geotechnical properties of soils is

essential for the economic and safe design of earth structures. Stability calculations of a ground, slopes, and earth pressure on retaining structures, it would not be possible without the knowledge of soil shear strength and the values of the parameters defining this strength.

Destructive tests of model embankments, made of two types of soil: natural (silty sand) and anthropogenic (ash-slag) have been performing for the purpose of this article. The aim of this study was to reach the real values of strength parameters - parameters that determine the safety of earth structures, and to confront them with strength parameters obtained from a standard tests. Problems with determination of real values of the angle of internal friction and cohesion in soil inspire to seek alternative methods involving the trial loading of embankment in real dimensions, simulating a usability load. That method requires in situ studies on a large scale of the embankment and to solve the inverse boundary problem. In this issue the known data are operational or limit loads, and the corresponding displacement, and the unknowns are the values of soil parameters.

The authors of this article presented a similar to the described above method for determining the values of selected soil strength parameters, based not on the large scale but on laboratory test models in semi-technical scale. Parameters which we were looking for were: the angle of internal friction (Φ) and cohesion (c). After forming the embankments test model with slopes 45° and 60° , and performing overload tests, the limit load applied in top of the embankment model and slip surface have been obtaining. These data allowed to pass to the calculation phase using a back-analysis method by adopting one of the slopes stability methods estimation.

It was assumed that the tested models of embankments were in limit state just before the destruction. So, the stability coefficient F of the slope had value equals 1,0. To perform a stability analysis one of the limit equilibrium method (Morgenstern-Price method) was used. This method rigorously approaches to meet all of the equilibrium conditions governing the soil. A detailed description of the method can be found in another publication of the authors [1]. The determination of the limit strength parameters has been describing in this article.

The obtained landslide surfaces limited by a scarp and slip line have been dividing into 25 to 30 slices and the stability coefficients of model slopes was determining as follows:

- range values of the angle of internal friction and cohesion of silty sand has assumed: $\Phi = 10\text{--}40^\circ$ (slope 45°), $\Phi = 20\text{--}50^\circ$ (slope 60°), $c = 5\text{--}30$ kPa,
- range values of the angle of internal friction and cohesion of ash-slag has assumed: $\Phi = 10\text{--}50^\circ$ (slope 45°), $\Phi = 20\text{--}60^\circ$ (slope 60°), $c = 0\text{--}40$ kPa,

- for all combinations of the Φ and c from aforementioned range values, the stability coefficient have been obtaining (table 3–6).

On the basis of specific values of F , the pairs of Φ and c for which $F = 1$ (limit values of strength parameters) the limit curves have been plotting for all test models (Fig. 11 and 12). It was noted that smaller embankment failure load implicate the larger values of the limited angle of internal friction corresponding to lower limited cohesion. The range values of the angle of internal friction in this case is larger than in the soil that could take a larger load (limit curve is sharply inclined). There is also shown that the soil that could take a larger load is characterized by a smaller range of values of the angle of internal friction (limit curve is gently inclined).

From the limit equilibrium methods point of view, using the strength criterion described by equation (2), the conditions of stability corresponded to limit state ($F = 1$) is obtained for any configuration of limit strength parameters, provided that the configuration of the angle of internal friction and cohesion is laying on the limit curve.

Słowa kluczowe:

wytrzymałość na ścinanie, badania niszczące, analiza wsteczna, analiza stateczności

Keywords:

shear strength, destructive tests, back-analysis method, stability analysis



Usuwanie związków azotu z odcieków składowiskowych w pilotowej oczyszczalni hydrofitowej

Ewa Wojciechowska
Politechnika Gdańska

1. Wstęp

Oczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów komunalnych jest jednym z aktualnych problemów inżynierii środowiska, co spowodowane jest niekorzystnym składem odcieków, przede wszystkim wysokimi wartościami ChZT i stężeniami azotu amonowego, oraz obecnością trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) i metali ciężkich. Obok wysokosprawnych, lecz kosztownych metod oczyszczania, np. technik membranowych, możliwe jest zastosowanie obiektów hydrofitowych, samodzielnie lub w połączeniu z innymi metodami, w zależności od składu odcieków [22].

W ciągu ostatnich kilkunastu lat w krajach europejskich oraz w USA i Kanadzie powstało kilkanaście obiektów hydrofitowych zasilanych odciekami [18, 1, 10, 4, 11, 7, 12]. Stosowane są zarówno obiekty z powierzchniowym (SF), jak i podpowierzchniowym (SSF) przepływem ścieków (odcieków). Spośród obiektów o przepływie podpowierzchniowym dotychczas przeważnie stosowano złoża o przepływie poziomym (HSSF). Stosunkowo często stosowane są konfiguracje złożone z kilku stopni oczyszczania, o naprzemiennych warunkach przepływu [16, 19, 7]. Obiekty hydrofitowe mogą być poprzedzone wstępnym podczyszczaniem odcieków – najczęściej jest to wstępna sedymentacja lub napowietrzanie [8], rzadziej podczyszczanie biologiczne, np. SBR [4]. Aktualnie główne kierunki badań dotyczą wykorzystania złóż o przepływie pionowym (VSSF) oraz optymalizacją warunków ich pracy [24, 9, 22].

Projektowanie systemów hydrofitowych do oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów wykorzystuje doświadczenia wypracowane w obiektach przeznaczonych do oczyszczania ścieków bytowych i komunalnych [15]. Z uwagi na specyficzny skład odcieków konieczne jest jednak uwzględnienie dodatkowych założeń projektowych, w tym usunięcia znacznych stężeń żelaza, bardzo wysokie stężenia azotu amonowego, potencjalna toksyczność odcieków dla roślin, zmienność dopływu odcieków w czasie i ogólnie niewielka ilość odcieków, co może być przeszkodą dla rozwoju hydrofitów, konieczność usunięcia węglowodorów lotnych, TZO oraz pierwiastków śladowych [6]. Dodatkowo problemem są bardzo niskie stężenia labilnej materii organicznej wyrażonej w BZT₅ oraz wysokie stężenia materii organicznej niepodatnej na rozkład biochemiczny (niski iloraz BZT₅/ChZT) [20, 23].

Usunięcie bardzo wysokich stężeń azotu amonowego obecnych w odciekach wymaga zapewnienia odpowiednich warunków dla procesów nityfikacji i denityfikacji [3]. Azot amonowy może być usuwany w systemach o przepływie powierzchniowym (SF) lub podpowierzchniowym poziomym (HSSF), jednak usunięcie wysokich stężeń azotu amonowego wymaga zastosowania systemów o bardzo dużych powierzchniach [6]. Nityfikacja azotu amonowego wymaga warunków tlenowych. W złożach poziomych (HSSF) konieczne byłoby zastosowanie dodatkowej aeracji, co jednak wiąże się ze wzrostem kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Znacznie lepszym rozwiązaniem jest, w tym wypadku, zastosowanie złożów o przepływie pionowym (VSSF), zasilanych pulsacyjnie [5, 9]. Denityfikacja powstałych w wyniku nityfikacji azotanów wymaga z kolei warunków beztlenowych. Według Kadlec i Zmarthie [6] najlepszym rozwiązaniem byłoby zastosowanie w pierwszej kolejności złoża VSSF, a następnie systemu o przepływie powierzchniowym (SF), w którym istnieją dogodne warunki do denityfikacji.

W artykule przedstawiono zmiany stężeń związków azotu w odciekach składowiskowych oczyszczanych w wielostopniowym systemie hydrofitowym. Omówiono procesy usuwania form azotu z odcieków zachodzące w kolejnych złożach.

2. Materiały i metody

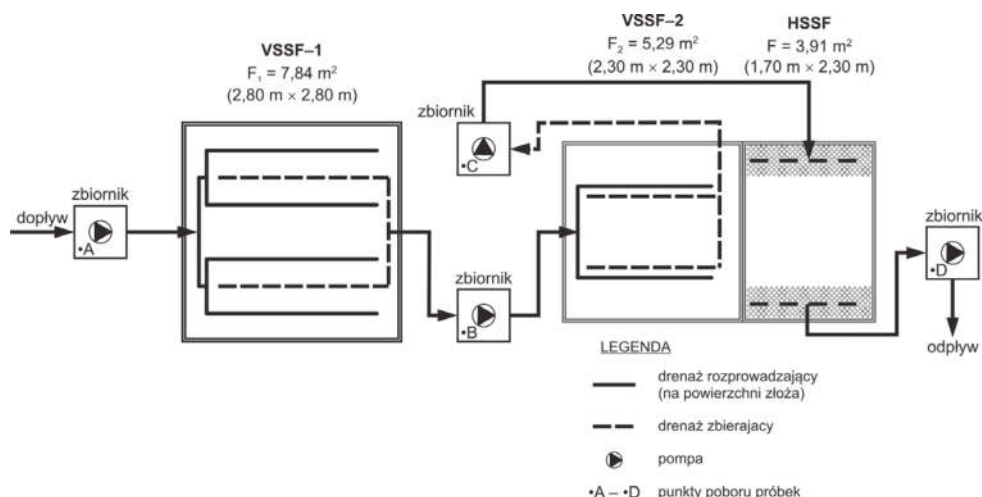
2.1. Obiekt badawczy

Pilotowy system hydrofitowy do oczyszczania odcieków został zbudowany na terenie składowiska odpadów komunalnych w Chlewnicy k/Potęgowa (woj. pomorskie) w lipcu 2008. System hydrofitowy składa się z dwóch złóż o przepływie pionowym (VSSF-1 i VSSF-2) oraz złoża o przepływie podpowierzchniowym poziomym (HSSF) (rys. 1). Powierzchnie złóż wynoszą: VSSF-1 – 7,84 m²; VSSF-2 – 5,29 m² i HSSF – 3,19 m². Złóża wypełniono żwirem i obsadzono trzcina pospolitą. Na początku układu technologicznego znajduje się zbiornik o pojemności 1 m³, którego zadaniem jest uśrednianie składu odcieków kierowanych na złoża hydrofitowe oraz wstępne usuwanie zawieszin.

Odcieki składowiskowe zbierane są drenażem i spływają do studzienki pośredniej, do której dopływają również ścieki bytowe, pochodzące z budynku socjalnego. Stopień rozcieńczenia odcieków ściekami bytowymi jest zmienny w związku z wahaniami ilości odcieków oraz zmiennym zużyciem wody przez pracowników. Złóża hydrofitowe były zasilane odciekami pulsacyjnie, tzn. zadana ilość odcieków była podawana do złóż 1 raz w ciągu doby.

W latach 2009–11 przeprowadzono 3 serie badań efektywności pracy obiektu, stosując różne obciążenia hydrauliczne, zmienny skład odcieków (odcieki doprowadzane ze składowiska – bez domieszek lub odcieki mieszane ze ściekami bytowymi) oraz różne warunki pracy złóż pionowych VSSF-1 i VSSF-2. W I okresie badawczym (2009) w celu zapewnienia lepszego ukorzenia trzciny, złoża pionowe pracowały w podtopieniu, tzn. poziom odcieków utrzymywany był ok. 10 cm powyżej warstwy wypełnienia, co w praktyce oznaczało, że warunki pracy złóż pionowych były zbliżone do warunków panujących w złożach poziomych. W II i III okresie badawczym (2010 i 2011) poziom zwierciadła wody w złożach VSSF-1 i VSSF-2 został obniżony i utrzymywany był na wysokości ok. 5 cm od dna. W zależności od okresu badawczego, stosowano różne obciążenia hydrauliczne. W okresach badawczych I i III stosowano jednostkową dawkę odcieków wynoszącą 95 dm³/d. W II okresie badawczym zmniejszono dawkę odcieków do 67 dm³/d, co było podyktowane wzrostem stężeń azotu ogólnego w odciekach w porównaniu do okresu sprzed uruchomienia obiektu i miało na celu utrzymanie

projektowanego obciążenia złóż ładunkiem azotu. Jednakże doprowadziło to do wystąpienia deficytów wody w ostatnim złożu w szczytowym okresie sezonu wegetacyjnego, przy intensywnej transpiracji trzciny.



Rys. 1. Schemat pilotowego systemu hydrofitowego do oczyszczania odcieków ze składowiska odpadów komunalnych w Chlewnicy

Fig. 1. Pilot constructed wetland for landfill leachate treatment in Chlewnica

W tabeli 1 w formie skrótowej przedstawiono założenia eksploatacji systemu hydrofitowego w Chlewnicy w kolejnych okresach badawczych.

Tabela 1. Założenia eksploatacji systemu hydrofitowego do oczyszczania odcieków w Chlewnicy w kolejnych okresach badawczych

Table 1. Brief description of operation conditions of constructed wetland for landfill leachate treatment in Chlewnica in subsequent research periods

Nr okresu badawczego (Rok)	Domieszka ścieków bytowych w odciekach (Tak/Nie)	Warunki pracy złóż pionowych	Obciążenie hydrauliczne [mm/d]
I (2009)	Tak	podtopione (podobne do złóż poziomych)	15
II (2010)	Nie	niepodtopione, zasilane pulsacyjnie 1 raz na dobę	11
III (2011)	Tak	niepodtopione, zasilane pulsacyjnie 1 raz na dobę	15

2.2. Metodyka badań

Analizy składu odcieków prowadzono w sezonach wegetacyjnych (V–X) w latach 2009–2011.

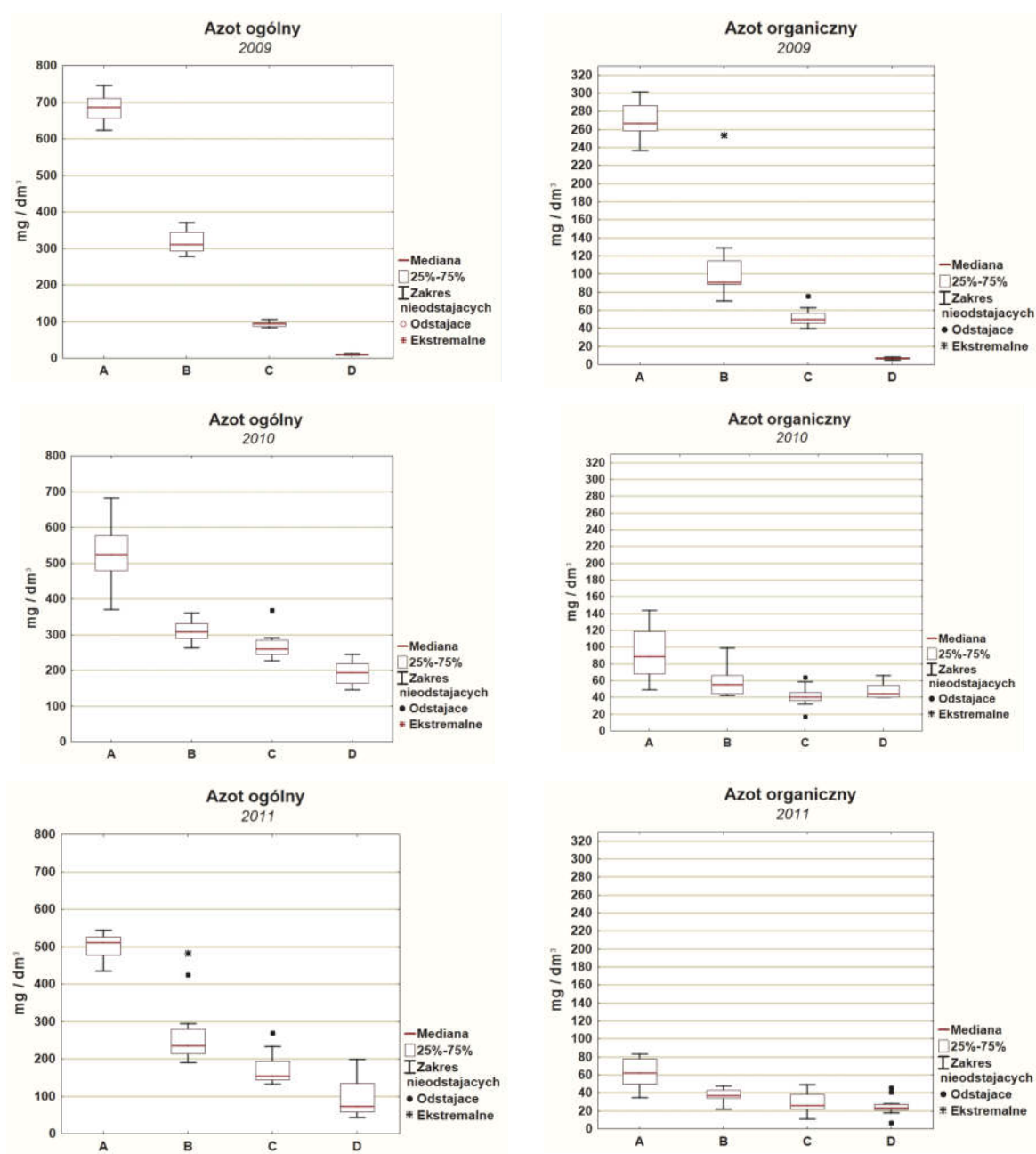
Próbki pobierane były ze zbiorników: A – zbiornik początkowy (przed złożami hydrofitowymi), B – zbiornik po złożu VSSF-1, C – zbiornik po złożu VSSF-2, D – zbiornik po złożu HSSF (odpływ z oczyszczalni pilotowej) (Rys.1). Próbki o objętości 2 dm³ pobierane były do szklanych pojemników i transportowane do laboratorium w warunkach chłodniczych. W pobranych próbkach odcieków oznaczano stężenia BZT₅, ChZT, azotu amonowego, azotu organicznego oraz azotu azotanowego. Oznaczenia wykonywano według Polskich Norm.

3. Wyniki i dyskusja

Stężenia azotu ogólnego i organicznego w odciekach po kolejnych złożach przedstawiono na rysunku 2. Stężenia azotu amonowego i azotanowego w odciekach po kolejnych złożach przedstawiono na rysunku 3.

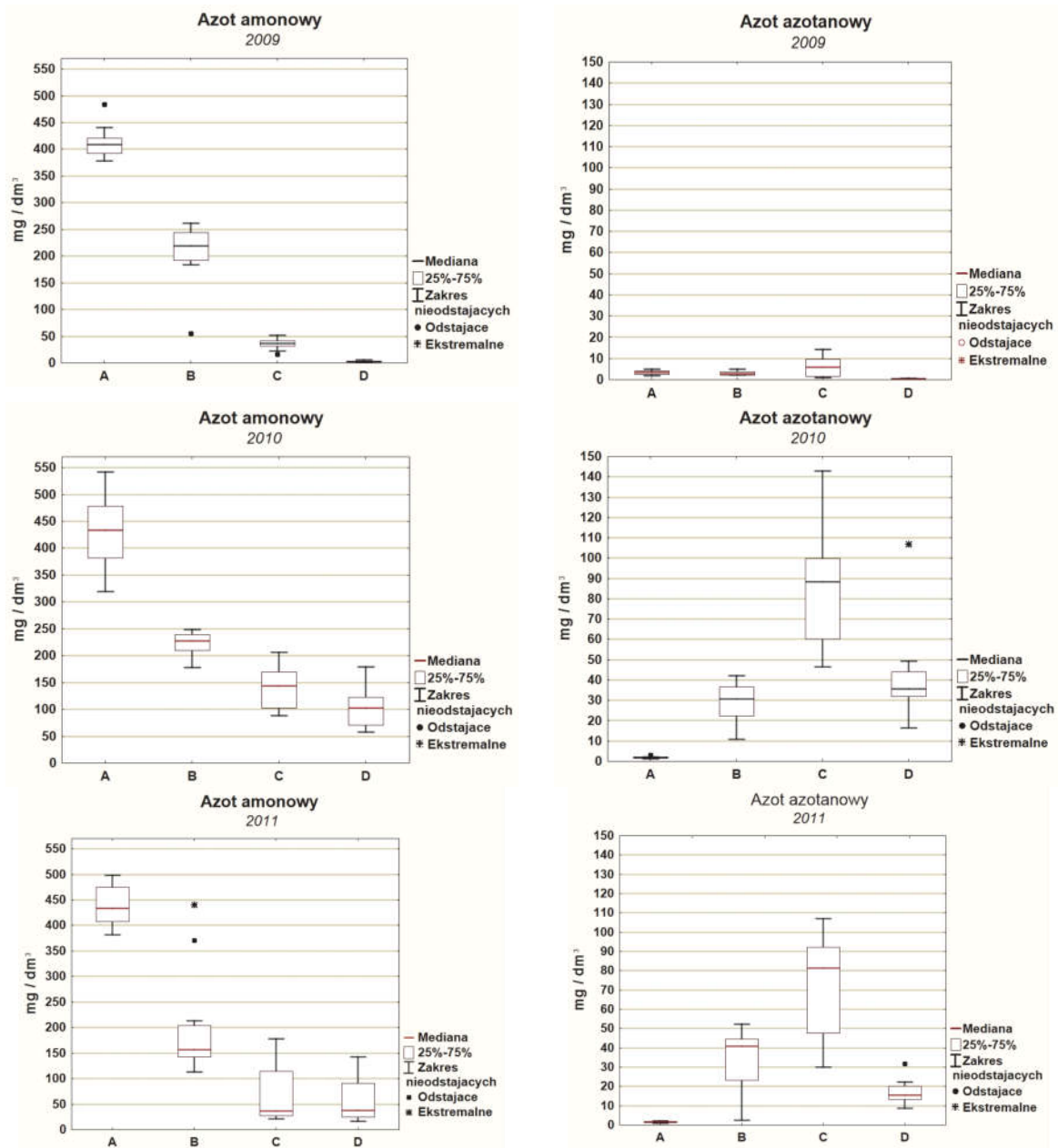
W odciekach dopływających do obiektu azot występował w postaci azotu amonowego oraz w postaci azotu organicznego. Szczególnie wysokie stężenia azotu organicznego występowały w odciekach w okresie badawczym I.

Stężenia azotu ogólnego w odciekach na dopływie do złoża VSSF-1, jakkolwiek wysokie, odpowiadały typowym stężeniom w odciekach składowiskowych, podawanym m.in. przez Christensen i in. [2]. W okresach II i III (2010–2011) azot występował głównie w formie azotu amonowego. W I okresie badawczym bardzo wysokie było również stężenie azotu organicznego, którego amonifikacja miała miejsce w złożach VSSF-1 i VSSF-2. Stężenia azotu ogólnego obniżały się w odciekach po kolejnych etapach oczyszczania w złożach hydrofitowych. W I okresie badawczym skuteczność usuwania azotu ogólnego była najwyższa (98,5%). W II i III okresie badawczym efektywności usuwania azotu ogólnego wynosiły odpowiednio 68,9% i 79,6%. W odpływie z ostatniego złoża (HSSF) najwyższe były stężenia azotu amonowego. Na dość wysokim poziomie utrzymywały się także stężenia azotu organicznego.



Rys. 2. Stężenia azotu ogólnego i organicznego w analizowanych odciekach; A – dopływ do złoża VSSF-1, B – po złożu VSSF-1, C – po złożu VSSF-2, D – po złożu HSSF

Fig. 2. Concentrations of total nitrogen and organic nitrogen in the analyzed leachate; A – inflow to VSSF-1, B – after VSSF-1, C – after VSSF-2, D – after HSSF



Rys. 3. Stężenia azotu amonowego i azotanowego w analizowanych odciekach; A – dopływ do złoża VSSF-1, B – po złożu VSSF-1, C – po złożu VSSF-2, D – po złożu HSSF

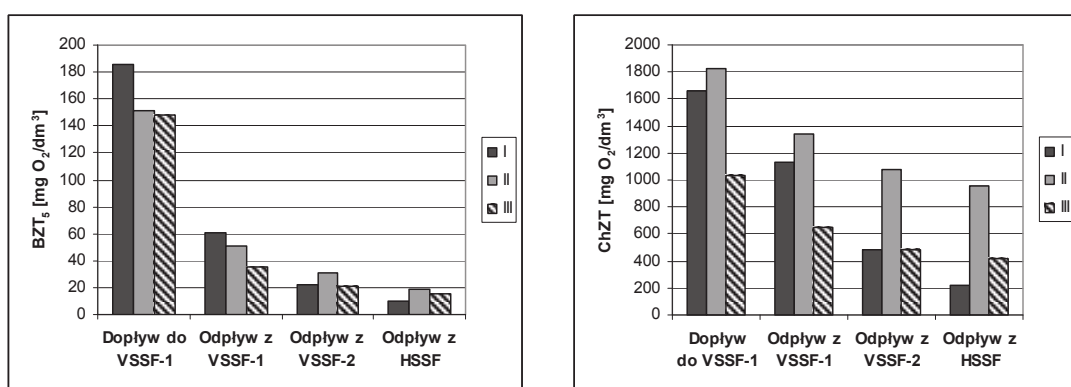
Fig. 3. Concentrations of ammonia nitrogen and nitrate nitrogen in the analyzed leachate; A – inflow to VSSF-1, B – after VSSF-1, C – after VSSF-2, D – after HSSF

Zaproponowana sekwencja złóż VSSF-1 – VSSF-2 – HSSF miała za zadanie stworzenie naprzemiennie warunków tlenowych (w złożach pionowych) dla procesów amonifikacji i nityfikacji, a następnie beztlenowych (w złożu poziomym HSSF), w celu denityfikacji powstających azotanów [14, 24]. Zgodnie z takimi założeniami przebiegała eksploatacja systemu w okresach badawczych II i III. W I okresie złoża pionowe utrzymywane były w stałym podtopieniu, co ograniczało dopływ tlenu. Dostęp tlenu w takich warunkach jest możliwy za pośrednictwem korzeni i kłączy hydrofitów, choć z drugiej strony uważa się, że dostarczona w ten sposób ilość tlenu jest wystarczająca do procesu rozkładu materii organicznej (BZT_5), jednak niewystarczająca dla procesu nityfikacji [13]. Stężenia azotu azotanowego w odciekach odpływających ze złóż pionowych VSSF-1 i VSSF-2 w I okresie badawczym (Rys.3) były bardzo niskie, co wskazuje na brak nityfikacji w złożach. Z drugiej jednak strony, stężenia azotu ogólnego obniżały się po każdym ze złóż, zaś efektywności usuwania azotu organicznego i amonowego były najwyższe w tym okresie badawczym. Jak podają Kadlec i Wallace [5] amonifikacja może również zachodzić w warunkach beztlenowych. Innym procesem usuwania azotu organicznego mogła być sorpcja na wypełnieniu złóż hydrofitowych. Według Reeda i in. [17] w początkowym okresie eksploatacji (w ciągu 2 pierwszych lat) efektywność usuwania azotu amonowego często jest wyższa, niż w późniejszym okresie. Jest to wynikiem intensywnie przebiegającej adsorpcji na substracie gruntowym oraz poboru przez intensywnie rozwijające się rośliny. Inna hipoteza tłumacząca obniżenie stężenia azotu amonowego przy niskim stężeniu azotanów, została postawiona przez Nivala i in. [12]. Ich zdaniem, w wyniku istnienia w strefie korzeniowej naprzemiennych mikrostref tlenowych i niedotlenionych, możliwa jest jednoczesna nityfikacja azotu amonowego oraz denityfikacja powstających azotanów.

W okresach badawczych II i III, gdy złoża pionowe VSSF-1 i VSSF-2 zasilane były pulsacyjnie istniały w nich dogodne warunki dla procesu nityfikacji, o czym świadczą wysokie stężenia azotanów w odciekach odpływających ze złóż (punkty B i C). Jednak skuteczność procesu nityfikacji była niewystarczająca, gdyż w punkcie C nadal stwierdzano obecność azotu amonowego.

Obecność azotanów w odpływie ze złoża HSSF w okresach II i III oznacza, że w złożu HSSF nie było odpowiednich warunków dla

procesu denitryfikacji heterotroficznej. W II okresie badawczym średnie stężenie azotu azotanowego w odpływie ze złoża HSSF wynosiło aż 103 mg/dm^3 , co świadczy o inhibicji procesu denitryfikacji. Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem wydaje się być niedobór labilnej materii organicznej. Teoretyczne zapotrzebowanie na węgiel organiczny w procesie denitryfikacji wynosi $3,02 \text{ g}$ węgla organicznego na 1 g azotu azotanowego [5]. Oznacza to, że w II okresie badawczym, przy średnim stężeniu azotu azotanowego w odciekach dopływających do złoża HSSF na poziomie ok. 140 mg/dm^3 , stężenie labilnej materii organicznej powinno wynosić co najmniej 420 mg/dm^3 . Przy tym tylko część węgla organicznego jest dostępna dla denitryfikantów. Złoże HSSF, jako ostatnie w sekwencji złożów, było zasilane odciekami pozbawionymi labilnej materii organicznej, o bardzo niskim ilorazie BZT_5/ChZT (Rys.4). Źródło węgla w procesie denitryfikacji mogą stanowić resztki roślinne powstające w systemie hydrofitowym. Według Reeda i in. (1995) po kilku latach eksploatacji w złożach o przepływie podpowierzchniowym wskutek akumulacji i dekompozycji detrytus roślinnego wzrasta ilość materii organicznej dostępnej dla procesu denitryfikacji. Istotnie, w III okresie badawczym azot azotanowy był również obecny w odpływie ze złoża HSSF, jednak w wyraźnie niższych stężeniach, niż w okresie II (Rys.3). Jedną z przyczyn mogła być większa dostępność detrytus roślinnego w kolejnym okresie pracy obiektu. Należy jednak zauważyć, że również stężenia azotu azotanowego na dopływie do złoża HSSF były średnio dwukrotnie niższe niż w poprzednim okresie badawczym.



Rys. 4. Średnie stężenia BZT_5 i ChZT w odciekach po kolejnych złożach hydrofitowych

Fig. 4. Average concentrations of BOD_5 and COD in the leachate after subsequent beds

W całym systemie utrzymywały się relatywnie wysokie stężenia azotu organicznego, pomimo warunków tlenowych w złożach VSSF-1 i VSSF-2. Wydaje się prawdopodobne, że pewna ilość azotu organicznego mogła być wbudowana w struktury refrakcyjnych związków organicznych, np. kwasów humusowych i nie podlegała procesowi amonifikacji.

Efektywności usuwania azotu amonowego i ogólnego uzyskane w obiekcie w Chlewnicy nie odbiegają od wartości podawanych w literaturze [4, 7, 8, 12] dla innych systemów hydrofitowych zasilanych odciekami ze składowisk odpadów w Europie oraz Ameryce Północnej. Najwyższe efektywności usuwania azotu, według doniesień literaturowych, osiągnęto w systemach hydrofitowych z przepływem powierzchniowym (SF). Efektywności usuwania azotu na poziomie 99% uzyskano w systemach SF w Perdido, Floryda [11] oraz w Atleverket w Szwecji [21]. W systemie w Atleverket zastosowano jednak dodatkowo stripping amoniaku przed dopływem ścieków do oczyszczalni hydrofitowej, co pozwoliło na zmniejszenie stężenia azotu amonowego w odciekach o ok. 68%, z 415 mg/dm^3 do 134 mg/dm^3 [8]. Wysokie efektywności usuwania azotu osiągnęto w systemach wykorzystujących oczyszczalnie hydrofitowe w połączeniu z innymi metodami oczyszczania odcieków. Przykładem jest 99% efektywność usuwania azotu amonowego (oraz 77% efektywność usuwania azotu ogólnego) w oczyszczalni odcieków na składowisku w Isätra w Szwecji, składającej się z reaktora SBR, laguny oraz złoża HSSF [4]. W innym systemie, w Esval w Norwegii, złożonym z laguny beztlenowej, laguny napowietrzanej, 2 złoża HSSF oraz stawu hydrofitowego efektywność usuwania azotu ogólnego była zbliżona do 84% [10]. W Laflèche (Ontario, Kanada) w systemie złożonym z filtra o wypełnieniu torfowym, złoża HSSF oraz stawu doczyszczającego, efektywności usuwania azotu amonowego i azotu ogólnego wynosiły odpowiednio 97–99% i 90–94% [7]. Zarówno w systemie Esval jak i Laflèche w odciekach po złożu HSSF pozostawał azot azotanowy (niepełna denitryfikacja). W obu przypadkach na końcu układu technologicznego zastosowano staw doczyszczający, porośnięty hydrofitami, w którym następowała denitryfikacja. Nie występowała konieczność dawkowania węgla organicznego, ponieważ wystarczająca ilość łatworozkładalnych związków była dostarczana przez detrytus powstający w stawie.

W przypadku zastosowania systemów hydrofitowych o przepływie podpowierzchniowym poziomym (HSSF), jako wyłącznego urządzenia do oczyszczania odcieków, efektywności usuwania azotu były na

zdecydowanie niższym poziomie. Według Bulc [1] efektywność usuwania azotu amonowego w systemie Dragonja w Szwecji, złożonym z 2 równoległych złóż HSSF wynosiła 50%. W systemie hydrofitowym w Szadółkach w Gdańsku (2 równoległe złoża HSSF) efektywności usuwania azotu amonowego wynosiły 67% dla złoża 1 oraz 52% dla złoża 2 [21]. W systemie HSSF wyposażonym w dodatkowy system aeracji, stwierdzono bardzo wysoką skuteczność usuwania azotu amonowego, na poziomie powyżej 90%. W okresie awarii systemu napowietrzania efektywność spadła do ok. 14–43% [12].

4. Wnioski

Warunki hydrauliczne panujące w złożach o przepływie pionowym miały istotny wpływ na przebieg procesu nityfikacji. W okresach, gdy złoża pionowe zasilane były pulsacyjnie istniały w nich dogodne warunki dla procesu nityfikacji, o czym świadczą wysokie stężenia azotanów w odciekach odpływających ze złóż.

Niskie stężenia labilnej materii organicznej w odciekach stanowią trudność dla przeprowadzenia procesu denityfikacji. Z uwagi na konieczną sekwencję przemian azotu (amonifikacja – nityfikacja – denityfikacja) odcieki dopływające do złoża poziomego były praktycznie pozabawione labilnej frakcji materii organicznej. Problem ten można rozwiązać poprzez pozostawienie resztek roślinnych w złożu HSSF, lub poprzez zastąpienie złoża HSSF stawem hydrofitowym, gdzie ilość detrytus jest większa niż w złożu HSSF.

Innym sposobem na poprawienie skuteczności usuwania azotu z odcieków w systemie hydrofitowym byłoby zastosowanie strippingu azotu amonowego przed doprowadzeniem odcieków do systemu.

Literatura

1. **Bulc T.G.:** *Long term performance of a constructed wetland for landfill leachate treatment.* Ecol. Eng. 26, 365–374 (2006).
2. **Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.J., Heron G.:** *Biogeochemistry of landfill leachate plumes.* Appl. Geochem. 16, 659–718 (2001).
3. **Faulwetter J.L., Gagnon V., Sundberg C., Chazarenc F., Burr M.D., Brisson J., Camper A.K., Stein O.R.:** *Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: a review.* Ecol. Eng. 35, 987–1004 (2009).

4. **Johansson Westholm L.:** *Leachate treatment with use of SBR-technology combined with a constructed wetland system at the Isätra landfill site, Sweden.* W: Proc. of 9th International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy. 75–81 (2003).
5. **Kadlec R.H., Wallace S.D.:** *Treatment Wetlands. Second Edition.* CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Raton, London, New York 2008.
6. **Kadlec R.H., Zmarthie L.A.:** *Wetland treatment of leachate from a closed landfill.* Ecol. Eng. 36, 946–957 (2010).
7. **Kinsley C.B., Crolla A.M., Kuyucak N., Zimmer M., Laflèche A.:** *Nitrogen dynamics in a constructed wetland system treating landfill leachate.* W: Proc. of 10th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Lisbon, Portugal. 295–305 (2006).
8. **Kowalik P., Obarska-Pempkowiak H., Wojciechowska E.:** *Innowacyjne rozwiązanie problemu wód odciekowych z wysypisk odpadów komunalnych.* Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Gdańsk 2007.
9. **Lavrova S., Koumanova B.:** *Influence of recirculation in a lab-scale vertical-flow constructed wetland on the treatment efficiency of landfill leachate.* Biores. Tech. 101, 1756–1761 (2010).
10. **Maehlum T.:** *Treatment of landfill leachate in on-site lagoons and constructed wetlands.* Wat. Sci. Tech. 32, 129–135 (1995).
11. **Martin C.D., Johnson K.D., Moshiri G.A.:** *Performance of constructed wetland leachate treatment system at the Chunchula landfill, Mobile County, Alabama.* Wat. Sci. Tech. 40, 67–74 (1999).
12. **Nivala J., Hoos M.B., Cross C., Wallace S., Parkin G.:** *Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland.* Sci. Tot. Env. 380, 19–27 (2007).
13. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E.:** *Hydrofitowe oczyszczanie wód i ścieków.* Wyd Naukowe PWN, Warszawa 2010.
14. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E.:** *Application of vertical flow CW for highly contaminated wastewater treatment.* W: Billore S., Dass P. & Vymazal J. (Eds.). Proc. of 11th International Conference on Wetland Systems Technology in Water Pollution Control. Indore-Ujjain, India. Institute of Environment Management and Plant Sciences (IEMPS) Vikram University and International Water Association. 2, 918–924 (2008).
15. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E.:** *Efficiency of wastewater treatment in single-family constructed wetlands in Kaszuby Lake District.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 81–95 (2013).
16. **Rash J.K., Liehr S.K.:** *Flow pattern analysis of constructed wetlands treating landfill leachate.* Wat. Sci. Tech. 40, 309–315 (1999).

17. **Reed S.C., Crites R.W., Middlebrooks E.J.:** *Natural Systems for waste management and treatment. Second edition.* McGraw-Hill, Inc, New York. 198–199 (1995).
18. **Robinson H., Harris G., Carville, Carr M., Last. S.:** *The use of a engineered reed bed system to treat leachates at Monument Hill landfill site, southern England.* W: Mulamootil, G., Mc Bean, E.A. & Rovers, F. (Eds.). *Constructed Wetlands for the Treatment of Landfill Leachates.* Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA. 71–98 (1999).
19. **Rustige H., Nolde E.:** *Nitrogen elimination from landfill leachates using an extra carbon source in subsurface flow constructed wetlands.* W: Proc. of 10th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Lisbon, Portugal. 229–239 (2006).
20. **Surmacz-Górska J.:** *Degradacja związków organicznych zawartych w odciekach z wysypisk.* Monografie nr 5. Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska, Lublin 2001.
21. **Wojciechowska E., Gajewska M., Obarska-Pempkowiak H.:** *Treatment of landfill leachate by constructed wetlands: three case studies.* Polish J. of Environ. Stud. 19, 643–650 (2010).
22. **Wojciechowska E.:** *Procesy i efektywność usuwania zanieczyszczeń z odcieków ze składowisk odpadów komunalnych w oczyszczalniach hydrofitowych.* Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN nr 106, Gdańsk 2013.
23. **Wojciechowska E.:** *Analiza podatności na rozkład biologiczny odcieków składowiskowych oczyszczanych w wielostopniowym systemie hydrofitowym.* Inżynieria i Ochrona Środowiska 2014, w druku.
24. **Yalcuk A., Ugurlu A.:** *Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment.* Biores. Tech. 100, 2521–2526 (2009).

Removal of Nitrogen Compounds from Landfill Leachate in Pilot Constructed Wetlands

Abstract

Landfill leachate contains very high concentrations of ammonia nitrogen and COD. At the same time, BOD₅ concentrations are quite low, which makes leachate treatment one of the most difficult and up-to-date problems of environmental engineering. In the recent years constructed wetlands are applied for landfill leachate treatment, alone or as one of treatment stages. The experiences from USA, Canada and Europe (Norway, United Kingdom, Slovenia,

Sweden) show good removal efficiencies of surface flow systems (SF). Horizontal subsurface flow systems (HSSF) are less effective. At present the application of vertical flow subsurface beds (VSSF) for landfill leachate treatment is investigated. The vertical flow beds advantage are good conditions for nitrification of ammonia nitrogen. In the article the processes of nitrogen transformation and removal from landfill leachate in a pilot multi-stage constructed wetland consisting of two vertical subsurface flow beds (VSSF-1 and VSSF-2) followed by a horizontal subsurface flow bed (HSSF) were analyzed. The set-up of a pilot system was designed to treat high concentrations of ammonia nitrogen present in the leachate and to provide conditions for the sequence of nitrogen transformation processes (ammonification – nitrification – denitrification). The results from three research periods were discussed. In each period the operational conditions were changed. Different hydraulic loadings, leachate composition (with or without addition of municipal wastewater) and different operation conditions of vertical flow beds were applied. The total nitrogen removal effectiveness varied from 65 to 98%. Nitrification of ammonia nitrogen took place in the vertical flow beds, however the process was incomplete due to too high ammonia nitrogen concentrations in the raw leachate. Denitrification of nitrates in the last bed with horizontal flow of leachate was the limiting process. Quite high concentrations of nitrates were still present in the outflow from the bed. The reason for denitrification inhibition was deficiency of labile organic matter in the leachate inflowing to the HSSF bed. The conclusions for further applications were to use a hydrophyte pond instead of HSSF bed as the last stage of treatment which would increase the amount of easily decomposable organic matter from plant detritus. Also stripping of ammonia nitrogen before the inflow to constructed wetland would increase treatment effectiveness.

Słowa kluczowe:

odcieki składowiskowe, azot amonowy, oczyszczanie odcieków, nityfikacja, denityfikacja, oczyszczalnie hydrofitowe

Keywords:

landfill leachate, ammonia nitrogen, leachate treatment, nitrification, denitrification, constructed wetlands



Ryzyko środowiskowe związane z eksploatacją złóż węglowodorów zawierających siarkowodor

Barbara Uliasz-Misiak
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

1. Wstęp

Gaz ziemny jest paliwem kopalnym, które w swoim składzie oprócz składników węglowodorowych (głównym jest metan) posiada szereg różnych domieszek. Jedną z nich jest siarkowodor, który jest wytwarzany naturalnie przez bakterie beztlenowe redukujące siarczany i związki zawierające siarkę organiczną. Powstaje on również w wyniku przemian substancji organicznej zawartej w skałach osadowych, redukcji siarczanów w obecności materii organicznej, rozpuszczania siarczanów w wodach podziemnych lub z siarki elementarnej [13].

Gaz ziemny zawierający siarkowodor i/lub dwutlenek węgla jest zaliczany do gazów kwaśnych (*sour gases*). Około 1/3 światowych zasobów konwencjonalnego gazu ziemnego zawiera znaczne ilości CO₂ i H₂S. Według danych literaturowych 10 tys. mld m³ gazu ziemnego w złożach światowych zawiera 10% H₂S lub więcej, a 20 tys. mld m³ ma w swoim składzie powyżej 10% CO₂. Większość złóż gazu zawierającego dużą ilość siarkowodoru znajduje się na Bliskim Wschodzie, Morzu Kaspijskim i w Chinach [10, 15].

Występowanie w gazie ziemnym gazów kwaśnych powoduje znaczące utrudnienia w jego eksploatacji, ze względu na korozyjny charakter obu gazów w stosunku do stali i cementu oraz toksyczność siarkowodoru. Wydobycie ze złóż zawierających gazy kwaśne rozpoczęto w latach 50-tych XX wieku, pierwsze eksploatowane złoża to Jumping Pound w Kanadzie (5–10% H₂S) oraz Lacq we Francji (16% H₂S i 10% CO₂) [15].

2. Występowanie siarkowodoru w złożach gazu ziemnego w Polsce

Siarkowódór występujący w atmosferze pochodzi ze źródeł naturalnych (90%) oraz procesów antropogenicznych. Naturalnie gaz ten występuje w gazach: wulkanicznych, bagiennych, złóż ropy naftowej i gazu ziemnego, źródeł siarkowych. Przemysłowe źródła siarkowodoru to m.in. rafinerie ropy naftowej, instalacje oczyszczania gazu, zakłady petrochemiczne, koksownie, zakłady przetwórstwa żywności i garbarnie [2, 13].

Gaz ten występuje prawie wyłącznie w złożach węglowodorów zakumulowanych w skałach węglanowych (wapieniach i dolomitach). Zawartość siarkowodoru w złożach ropy naftowej i gazu ziemnego jest bardzo zróżnicowana, waha się od 0 do kilkudziesięciu procent, w złożu Irkutsk (Rosja) – dochodzi do 42% [15].

W Polsce siarkowódór stwierdzono w 40 złożach gazu ziemnego oraz w złożach ropy naftowej z towarzyszącym gazem ziemnym. W zapadlisku przedkarpackim siarkowódór występuje w 5 złożach węglowodorów. W czterech złożach zakumulowanych w skałach węglanowych wieku jury lub kredy w podłożu zapadliska przedkarpackiego – Cetynia, Grobla, Lubaczów i Tarnów, w jednym – Rokietnicy w anhydrytach wieku miocenu (rys. 1).

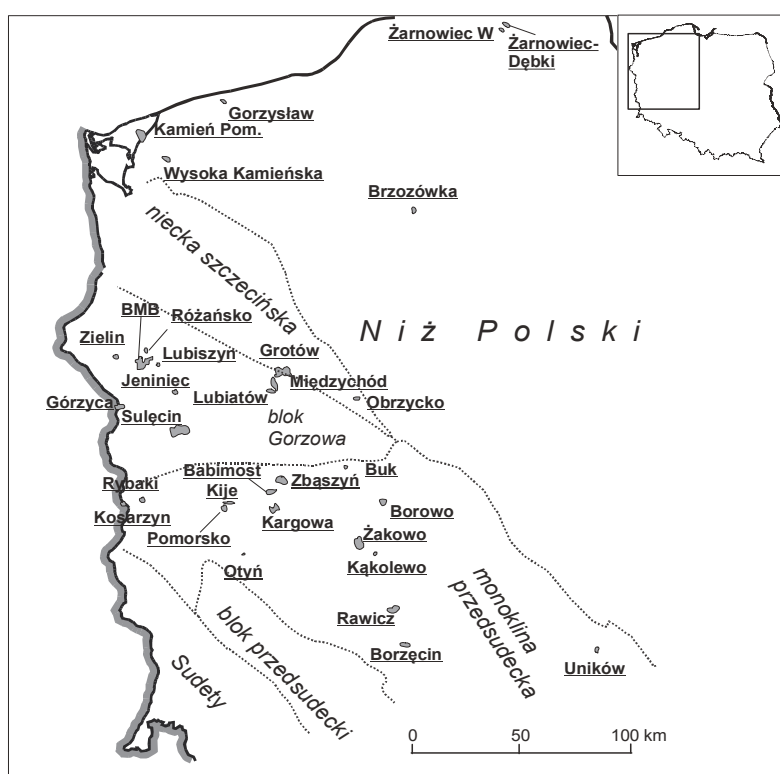


Rys. 1. Złoża węglowodorów zawierające H_2S w Polsce południowej i wschodniej na tle jednostek geologicznych (na podst. [8])

Fig. 1. Deposits of hydrocarbons containing H_2S in Southern and Eastern Poland against geological unit (based on [8])

Ilości siarkowodoru stwierdzone w tych złożach są rzędu 0,06–1,5% obj., na złożu Grobla zawartości H_2S mogą dochodzić do 37% objętościowych [7].

Większość złóż węglowodorów (30) zawierających siarkowodor występuje w utworach permu górnego (dolomicie głównym, wapieniu cechsztyńskim i saksonie) na Niżu Polskim (rys. 2). Trzy złoża ropy naftowej zawierające siarkowodor występują w utworach kambru (Pomorze Zachodnie), dwa złoża zakumulowane są w utworach dewonu górnego (Lubelszczyzna).



Rys. 2. Złoża węglowodorów zawierające H_2S w Polsce zachodniej na tle jednostek geologicznych (na podst. [8])

Fig. 2. Deposits of hydrocarbons containing H_2S in Western Poland against geological unit (based on [8])

Zawartości siarkowodoru w złożach w utworach dolomitu głównego są zróżnicowane. Najniższe stężenia stwierdzono w gazie ziemnym na obszarze przedśudeckim i monokliny przedśudeckiej, wynoszą one od około 0,01% obj. w złożu Uników do 1,75% w złożu Żakowo. W złożach na bloku Gorzowa i Pomorzu koncentracje siarkowodoru są dużo wyż-

sze: wahają się od około 2% obj. (złóża Lubiszyn i Międzychód) do 12–13% obj. (złóża Różańsko i Kamień Pomorski oraz odwiert Obrzycko). W złóżach zakumulowanych w utworach wapienia cechsztyńskiego na bloku Gorzowa, saksonu w okolicach Poznania i dewonu górnego w obszarze lubelskim stężenia H_2S w gazie ziemny nie przekraczają 0,3% objętościowego [3, 7]. Zawartość siarkowodoru w złóżach w utworach kambru waha się od 0,4 (złóża Żarnowiec W i Żarnowiec-Dębki) do 1 mg/l (złóże Białogóra).

3. Oddziaływanie siarkowodoru na ludzi, organizmy żywe i środowisko naturalne

Siarkowodór jest palnym, bezbarwnym gazem o słodkawym smaku i charakterystycznym zapachu zgniłych jaj (próg zapachowy $0,18 \text{ mg/m}^3$) [19, 24].

Ludzie mogą być narażeni na działanie siarkowodoru pochodzącego zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. Gaz ten łatwo wchłania się do organizmu przez płuca i w małym stopniu przez skórę. Przy niższych stężeniach występuje podrażnienie i zapalenie oczu oraz dróg oddechowych, przy zawartości $1400\text{--}2800 \text{ mg/m}^3$ porażenie ośrodka oddechowego i zatrzymanie oddechu. Przy koncentracji około 7000 mg/m^3 śmierć następuje w czasie od kilku do kilkunastu sekund [19].

U zwierząt narażonych na kontakt z siarkowodorem stwierdzono podobne efekty do tych, które są obserwowane u ludzi. Przy niskich stężeniach problemy z układem oddechowym i nerwowym, przy wyższych śmierć [2].

Stężenie siarkowodoru w powietrzu obszarów niezanieczyszczonych jest bardzo niskie, rzędu $0,046\text{--}0,15 \text{ ppb}$, w obszarach miejskich stężeniach są zwykle poniżej 1 ppb. Znacznie wyższe koncentracje H_2S (często przekraczające 90 ppb) stwierdza się w pobliżu jego źródeł naturalnych lub przemysłowych [2].

H_2S jest jednym z gazów odpowiedzialnych za kwaśne deszcze, oddziałujące negatywnie na organizmy żywe, gleby i wody. Zanieczyszczanie gleb i wód, emitowanymi do atmosfery, związkami siarki powoduje obniżenie odczynu pH. Spadek pH w glebie poniżej 4 powoduje zmiany w strukturach sorpcyjnych, niszczenie koloidów glebowych, uwalnianie toksycznych jonów (ołów, miedź, glin, nikiel, kadm, rtęć, arsen), hamowanie aktywności mikrobiologicznej, wymywanie pier-

wiastków takich jak np. potas, magnez, fosfor. Uwolnione w wyniku obniżenia pH kationy metali ciężkich dostają się do wód. Włączają się w cykl pokarmowy i stanowią zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Siarkowodór może być również adsorbowany przez minerały ilaste i materię organiczną, w glebie i wodach, a także tworzyć nierozpuszczalne sole siarczkowe z różnymi metalami (np. Zn, Ni i Fe) [2, 6, 14].

Siarkowodór jest rozpuszczalny w wodzie. Po dostaniu się do wód powierzchniowych i podziemnych może przemieszczać się w nich na duże odległości. W wodach podziemnych H_2S jest wskaźnikiem warunków redukcyjnych oraz czynnikiem wpływającym na procesy hydrogeochemiczne. Obecność siarkowodoru w wodach wykorzystywanych do celów pitnych i przemysłowych nie jest pożądana, a jego stężenie w wodach pitnych powinno być niższe od progu wyczuwalnego zapachu [2, 11, 12].

4. Zagrożenia związane z wydobywaniem ze złóż węglowodorów zawierających siarkowodór

Ze względu na toksyczność siarkowodoru i jego właściwości korozyjne w stosunku do stali i cementu poszukiwanie, rozpoznanie i eksploatacja złóż węglowodorów zawierających H_2S może stanowić poważne zagrożenie dla ludzi, organizmów żywych i poszczególnych elementów środowiska naturalnego. Zagrożenie siarkowodorowe jest jednym z najpoważniejszych zagrożeń naturalnych występujących w górnictwie otworowym, zarówno na etapie wykonywania prac wiertniczych, jak również podczas eksploatacji złóż węglowodorów.

4.1. Zagrożenie siarkowodorowe w trakcie prac wiertniczych

W trakcie wykonywania otworów wiertniczych zagrożenia dla środowiska naturalnego występują zazwyczaj na niedużym obszarze, przez krótki czas i na ogół w niewielkiej skali. Negatywne zjawiska związane z wierceniem nie powodują większych szkód ekologicznych, nawet w przypadku prowadzeniach ich w formacjach skalnych zawierających siarkowodór. Zagrożenia są minimalizowane poprzez odpowiednie lokalizowanie wiertni, stosowanie specjalnych materiałów, konstrukcji otworu i uzbrojenia jego wylotu oraz odpowiednich procedur podczas przewiercania skał zbiornikowych zawierających H_2S [17, 20].

Inaczej sytuacja wygląda w przypadku wystąpienia sytuacji awaryjnych, związanych z erupcjami lub uszkodzeniami urządzeń i narzędzi

wiertniczych. Szczególnie erupcje otwarte (niekontrolowane wypływy z otworu) płuczki lub płynów złożowych zawierających siarkowodór, podczas których gaz ten przedostaje się do atmosfery, stanowią poważne zagrożenie dla ludzi, organizmów żywych oraz środowiska. Erupcje podziemne (niekontrolowane przepływy płynu złożowego między skałami) płynów wiertniczych lub złożowych mogą prowadzić do wnikania siarkowodoru do wód podziemnych, skał lub gleb.

Zagrożenie siarkowodorowe może być również związane z oddziaływaniem korozyjnym H_2S na elementy uzbrojenia wgłębnego oraz napowierzchniowego otworu, a także przewodu wiertniczego. Powstałe uszkodzenia wyposażenia i urządzeń wiertniczych mogą skutkować wpływem H_2S na powierzchnię.

Największe zagrożenie wystąpienia sytuacji awaryjnych (w tym erupcji) istnieje na etapie rozpoznania (przewiercania i opróbowania skał zbiornikowych) złóż zawierających siarkowodór.

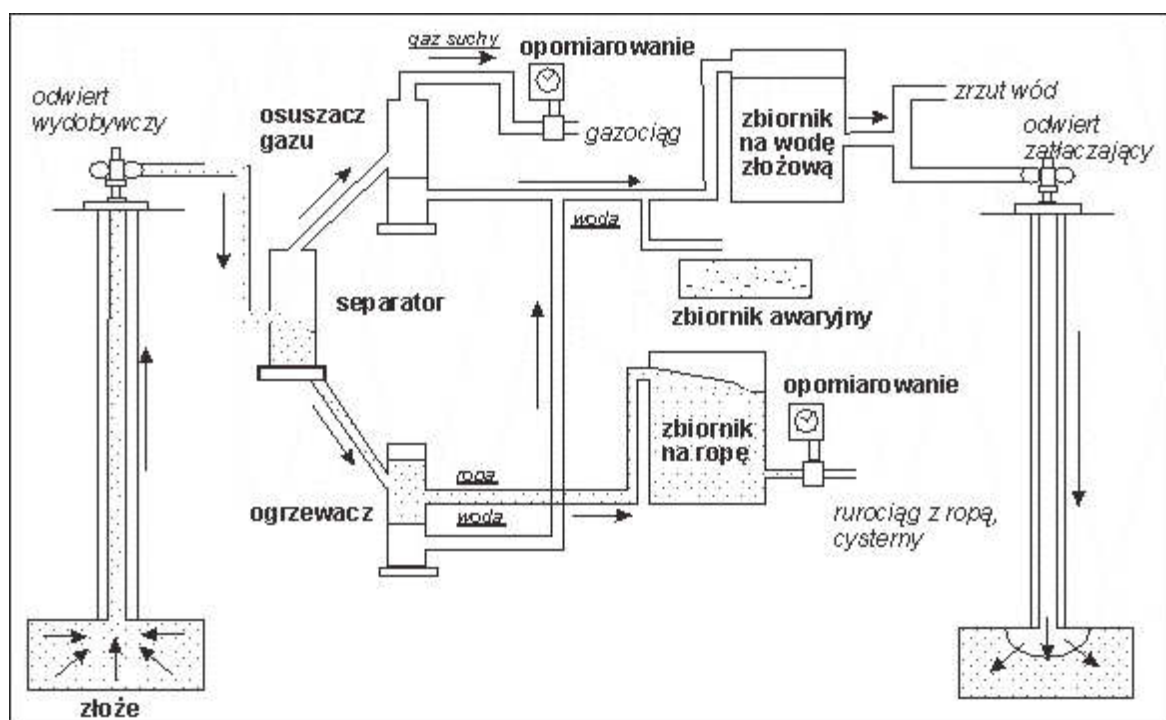
W Polsce największe zagrożenie siarkowodorowe stwarzają złoża zlokalizowane na obszarze monokliny przedsudeckiej oraz bloku Gorzowa [18, 22].

4.2. Zagrożenia siarkowodorowe podczas eksploatacji złóż węglowodorów

Budowa i funkcjonowanie kopalni ropy naftowej lub gazu ziemnego mogą spowodować wystąpienie różnorodnych zagrożeń dla środowiska naturalnego. Okres prowadzenia eksploatacji złóż węglowodorów jest kilkudziesięcioletni, stąd oddziaływanie na poszczególne składniki środowiska naturalnego może wywołać bardzo poważne negatywne skutki, zwłaszcza w przypadku gdy eksploatowane płyny złożowe zawierają siarkowodór.

W trakcie eksploatacji złóż węglowodorów emisja siarkowodoru zawartego w gazie ziemnym może nastąpić z następujących urządzeń: głowic eksploatacyjnych, orurowania, pomp, zaworów, rurociągów, w przypadku złóż ropy naftowej mogą to być także pochodnie, separatory i zbiorniki ropy (rys. 3).

Źródła emisji można podzielić na dwojakiemu rodzaju: związane z rutynowymi pracami wydobywczymi prowadzonymi na złożu oraz z sytuacjami awaryjnymi (uszkodzeniami urządzeń).



Rys. 3. Schemat instalacji wydobywania węglowodorów (na podst. [21])

Fig. 3. Scheme of hydrocarbon extraction installation (based on [21])

Podczas rutynowych prac wydobywczych, siarkowodór może ulatniać się z układów wentylacyjnych, pochodni (w których spalany jest gaz towarzyszący ropie naftowej) i zaworów. Emisja H_2S z pochodni może również być spowodowana niezupełnym spalaniem tego gazu. Nieduże ilości siarkowodoru mogą dostać się do atmosfery w trakcie przedmuchiwania układów spalania lub odpowietrzania zbiorników. Podczas napełniania i opróżniania urządzeń transportujących oraz zbiorników ropy naftowej może dochodzić do parowania siarkowodoru. Potencjalnymi źródłami emisji mogą być również zbiorniki na wodę złożową, w których H_2S wydziela się z wody wydobytej na powierzchnię lub jest w nich wytwarzany w wyniku działalności bakterii beztlenowych. Siarkowodór może być również emitowany z odwiertu poprzez nieuszczelnienie orurowania, kamień lub korek cementowy [5, 20, 21].

Źródła emisji H_2S o charakterze awaryjnym to, jak wspomniano, głównie uszkodzenia urządzeń pracujących na złożu oraz rurociągów. Urządzenia, które mają styczność z siarkowodorem, nawet w przypadku, gdy są wykonane ze specjalnych materiałów, są bardziej narażone na uszkodzenia ze względu na korozyjność tego gazu w obecności wody.

Zalicza się do nich rury, separatory, zawory, kołnierze i inne. W trakcie wydobywania węglowodorów zawierających siarkowodór może nastąpić rozszczelnienie niektórych elementów wyposażenia węgelnego odwiertu głównie pomp, zaworów i rur skutkujące wyciekami tego gazu. Nagły wypływ siarkowodoru może być również związany z uszkodzeniami np. ogrzewaczy spowodowanymi nagłymi zmianami ciśnienia lub zbyt wysokim ciśnieniem roboczym [5, 21].

5. Ocena ryzyka środowiskowego związanego z wydobywaniem węglowodorów zawierających siarkowodór

Ryzyko środowiskowe można zdefiniować jako prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzenia powodującego degradację środowiska naturalnego i związane z tym skutki. Zdarzenia te charakteryzują się niepowtarzalnością, losowością, wieloprzyczynowością oraz różnorodnością skutków. Czynniki wpływające na znaczenie szkody ekologicznej to: wielkość, rozległość, czas trwania oraz rodzaj szkodliwego działania zanieczyszczenia. Prawdopodobieństwo wystąpienia szkody w środowisku zależy między innymi od: charakteru czynnika zagrażającego środowisku, ilości lub intensywności tego czynnika, sposobów jego użycia i wykorzystania [4, 23].

Ocena ryzyka w zarządzaniu środowiskowym obejmuje cztery etapy: określenie zakresu analizy, identyfikację zagrożeń, identyfikację konsekwencji oraz ocenę prawdopodobieństwa wystąpienia zdarzeń o zdefiniowanych konsekwencjach [23]. Do oceny ryzyka stosowane są metody jakościowe i ilościowe, dobór konkretnej metody zależy między innymi od dostępności i zakresu informacji, znajomości metod analizy ryzyka oraz wiedzy i doświadczenia osób dokonujących analizę.

W przypadku oceny ryzyka związanego z eksploatacją złóż węglowodorów zawierających siarkowodór zaproponowano metodę jakościową – wstępnej analizy zagrożeń. Polega ona na klasyfikacji ryzyka pod kątem ustalenia, które z nich mogą zostać zaakceptowane ze względu na znikome prawdopodobieństwo wystąpienia oraz potencjalne zagrożenia. Metoda ta pozwala na wybór tych rodzajów ryzyka, które powinny być przedmiotem dalszej analizy [1, 9, 23].

W celu oceny ryzyka środowiskowego analizie poddano prace związane z poszukiwaniem i eksploatacją ropy naftowej i gazu ziemnego zawierających siarkowodór. Ryzyko oszacowane zostało jako iloczyn

wag prawdopodobieństwa wystąpienia zdarzeń niepożądanych i wag konsekwencji [9, 16].

Biorąc pod uwagę statystyki [18] oraz analizy ryzyka [5] dla zdarzeń niepożądanych, które mogą wystąpić podczas udostępniania i wydobycia węglowodorów zawierających siarkowodór Autor zaproponował prawdopodobieństwo ich wystąpienia wraz z następującymi wagami:

- bardzo nieprawdopodobne – występuje raz na 10–20 lat – waga – 1;
- nieprawdopodobne – występuje raz na 5–10 lat – waga – 2;
- mało prawdopodobne – występuje raz na 1–5 lat – waga 3;
- prawdopodobne – występuje raz lub wielokrotnie w ciągu roku – waga 4.

Na podstawie analizy oddziaływań siarkowodoru na ludzi, organizmy żywe i środowisko naturalne określono następujące kategorie konsekwencji wystąpienia zdarzeń niepożądanych:

- małe – uciążliwość nie wywołująca reakcji organizmu ludzkiego, brak oddziaływania na komponenty środowiska naturalnego (stężenie w powietrzu atmosferycznym poniżej 1 mg/m^3) – waga 1;
- zauważalne – zwiększona liczba podrażnień oczu i górnych dróg oddechowych u ludzi, niewielkie oddziaływanie na komponenty środowiska naturalnego (stężenie w powietrzu do 5 mg/m^3) – waga 2;
- znaczące – u ludzi podrażnienia oczu, zapalenie dróg oddechowych, znaczące oddziaływanie na komponenty środowiska naturalnego (stężenia w powietrzu atmosferycznym do 10 mg/m^3 , możliwość wystąpienia kwaśnych deszczy) – waga 3;
- poważne – u ludzi zmiany neurologiczne, neuropsychologiczne oraz upośledzenie ośrodka oddechowego, duże oddziaływanie na komponenty środowiska naturalnego (stężenia w powietrzu do 1400 mg/m^3 , kwaśne deszcze, zakwaszenie wód podziemnych i gleb) – waga 4;
- katastrofalne – u ludzi porażenie ośrodka oddechowego i zatrzymanie oddechu, letalne dla organizmów żywych, katastrofalne oddziaływanie na komponenty środowiska naturalnego (stężenia w powietrzu powyżej 1400 mg/m^3 , kwaśne deszcze, zmiany w składzie chemicznym wód podziemnych i gleb, niszczenie roślin) – waga 5.

Ryzyko wystąpienia zdarzeń niepożądanych podczas wiercenia i eksploatacji złóż węglowodorów zawierających siarkowodór oszacowano wyznaczając jego wartość liczbową (tab. 1).

Tabela 1. Kategorie prawdopodobieństwa i skutków oraz wartość ryzyka zdarzeń niepożądanych przy poszukiwaniu i eksploatacji węglowodorów zawierających siarkowodór

Table 1. Probability and effects categories, risk values for outcomes arising in the course of exploration and exploitation of hydrocarbon containing hydrogen sulfide

Lp.	Zagrożenia	Kategoria prawdopodobieństwa	Kategoria skutku	Wartość liczbową ryzyka
1.	erupcje płynu złożowego zawierającego siarkowodór	2	5	10
2.	uszkodzenia urządzeń wiertniczych i wydobywczych oraz rurociągów spowodowane korozją siarkowodorową	3	3	9
3.	uszkodzenia urządzeń spowodowane zbyt wysokim ciśnieniem roboczym	2	3	6
4.	parowanie ze zbiorników ropy lub wody złożowej	4	2	8
5.	migracja poprzez płaszcz cementowy lub korki cementowe	2	1	2

Do wartościowania ryzyka, dla większej dokładności, zaproponowano cztery poziomy ryzyka (tab. 2).

Tabela 2. Kategorie i wartości liczbowe ryzyka

Table 2. Risk categories and values of risk

Opis ryzyka	Wartość liczbową	Kategoria akceptacji ryzyka
Małe	do 5	Tolerowane
Średnie	5–10	Kontrolowane
Duże	10–15	Nieakceptowane
Bardzo duże	>15	Nieakceptowane

6. Podsumowanie

Spośród przeanalizowanych zagrożeń związanych z poszukiwaniem i eksploatacją złóż węglowodorów zawierających siarkowodór większość może powodować ryzyko kontrolowane. Zagrożenia te, to uszkodzenia urządzeń oraz parowanie ze zbiorników. Przypisano im kategorie prawdopodobieństwa wystąpienia rzędu 2–3 w przypadkach awarii oraz 4 dla parowania. Mogą one spowodować w przypadku wycieku związanego z uszkodzeniem urządzeń skutki znaczące, przy parowaniu – zauważalne dla ludzi i środowiska.

Tolerowane ryzyko wiąże się z migracją siarkowodoru poprzez płaszcz cementowy, ze względu na niewielkie prawdopodobieństwo wystąpienia, brak uciążliwości dla ludzi oraz brak oddziaływania na środowisko naturalne.

Największe (nieakceptowalne) ryzyko występuje w przypadku erupcji płynu złożowego zawierającego siarkowodór. Jest to zagrożenie, które jak wynika ze statystyk może występować raz na kilkanaście lat, a jego skutki dla ludzi i środowiska mogą być bardzo groźne. Niska kategoria prawdopodobieństwa wystąpienia przyjęta dla tego zagrożenia wynika z wysokich standardów bezpieczeństwa stosowanych w przemyśle naftowym i gazowniczym, które ograniczają możliwość takich zdarzeń.

W przypadku wystąpienia ryzyka nieakceptowanego należy podjąć działania zmierzające do jego zmniejszenia. Ryzyko związane z pracami wiertniczymi i wydobywczymi na złożach węglowodorów zawierających siarkowodór może być zmniejszane poprzez: stosowanie odpowiednich procedur podczas przewiercania kompleksów skalnych zawierających H₂S, materiałów odpornych na korozję siarkowodorową, wykonywanie badań kamienia cementowego. Ryzyko siarkowodorowe związane z pracami wydobywczymi węglowodorów można ograniczyć stosując odpowiednie procedury, materiały, konstrukcje urządzeń wiertniczych oraz użytkowanie ich zgodnie ze specyfikacją.

Pracę wykonano w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.190.555.

Literatura

1. **Andraka D., Dzienis L.:** *Modelowanie ryzyka w eksploatacji oczyszczalni ścieków*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 1111–1125 (2013).
2. **Chou C. H. S. J.:** *Hydrogen sulfide: human health aspects*. World Health Organization. Geneva, <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad53.pdf>. s. 41, 2003.
3. **Chylarecki R., Krępulec P., Lenart J., Mamczur S., Mundry D.:** *Od Rybaków do LMG. Postęp technologiczny w poszukiwaniach i wydobywaniu pół wieku górnictwa naftowego na zachodzie Polski*. Wiadomości Naftowe i Gazownicze. 5(109), 9–18 (2007).
4. **Dolega M., Biernat K.:** *Procesy zarządzania ryzykiem ekologicznym*. Studia Ecologiae et Bioethicae. 7, 157–164 (2009).

5. **Fischer F.:** *Methods and Results of Risk Assessment for Sour Gas Production Systems*. Paper SPE 25038. European Petroleum Conference, Cannes, France 1992.
6. **Gąsiewicz A., Jasionowski M., Poberzhskyy A.:** *Wpływ eksploatacji siarki na cechy geochemiczne środowiska powierzchniowego złóż siarki z pogranicza Polsko-Ukraińskiego*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego. 449, 5–40 (2012).
7. **Karnkowski P.:** *Oil and gas deposits in Poland*. Wyd. Geos, Kraków 1999.
8. **Karnkowski P.:** *Regionalizacja tektoniczna Polski – Niż Polski*. Przegląd Geologiczny. 10, 895–903 (2008).
9. **Królikowska J.:** *Zastosowanie metody PHA do oceny ryzyka uszkodzeń sieci kanalizacyjnej na przykładzie systemu kanalizacyjnego miasta Krakowa*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 693–710 (2011).
10. **Lepoutre M.:** *Technical challenges for tight & sour gas*. 19th World Petroleum Congress, Spain 2008; Forum 04: Unconventional petroleum resources 2008.
11. **Macioszczyk A. (red.):** *Podstawy hydrogeologii stosowanej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
12. **Macioszczyk A.:** *Hydrogeochemia*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1987.
13. **Molenda J.:** *Gaz ziemny paliwo i surowiec*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
14. **Pouliquen F., Blanc C., Arretz E., et al.:** *Hydrogen sulfide*. W: Elvers B, Hawkins S, Revenscroft M. i in., eds. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Volume A13: High-performance fibers to imidazole and derivatives. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers. 467–485 (1989).
15. **Puik E.J., Braithwaite C.:** *Contaminated Gas—Past, Present and Future*. Presented at the International Petroleum Technology Conference held in Dubai, U.A.E. 6 (2007).
16. **Rak J.:** *Metoda szacowania ryzyka zagrożenia systemu zaopatrzenia w wodę*. Ochrona Środowiska. 25(2), 33–36, 2003.
17. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 kwietnia 2014 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu zakładów górniczych wydobywających kopaliny otworami wiertniczymi (Dz.U. 2014 poz. 812).
18. *Stan bezpieczeństwa i higieny pracy w górnictwie w 2010 roku*. WUG, Katowice, 2011, s. 107, 2010. Dostępne w Internecie: www.wug.gov.pl/index.php?download/. [dostęp 4 maja 2013].

19. **Stetkiewicz J.:** *Siarkowodór. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego.* Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy. 4(70), 97–117 (2011).
20. **Surygała J., Raczkowski J., Steczko K.:** *Zagrożenia ekologiczne i ochrona środowiska podczas poszukiwań i wydobywania ropy naftowej.* W: *Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze* pod red. Surygały J. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław. 47–83 (2001).
21. **US EPA:** *Report to Congress on hydrogen sulfide air emissions associated with the extraction of oil and natural gas.* Research Triangle Park, NC, US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards (EPA/453/R93045; NTIS Publication No. PB941312240), 1993.
22. *Zagrożenia naturalne w zakładach górnictwa otworowego, 2006.* Wyższy Urząd Górniczy, Katowice. Dostępne w Internecie: www.wug.gov.pl/index.php?download/. [dostęp 4 lipca 2014].
23. *Zarządzanie ryzykiem w sektorze publicznym. Podręcznik wdrożenia systemu zarządzania ryzykiem w administracji publicznej w Polsce.* Wyd. Bentley Jennison, Warszawa 2004.
24. **Zdeb M., Pawłowska M.:** *Wpływ temperatury na mikrobiologiczne usuwanie siarkowodoru z biogazu.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 11, 1235–1243 (2009).

Environmental Risk Associated with Exploitation of Hydrocarbon Deposits Containing Hydrogen Sulfide

Abstract

Hydrogen sulfide is a non-hydrocarbon component of natural gas. Natural gas containing hydrogen sulfide and / or carbon dioxide is classified as acid gas, which accounts for about one third of global conventional natural gas resources.

Hydrogen sulfide in Polish hydrocarbon deposits has been found in the deposits of natural gas and oil fields with accompanying natural gas located in the Polish Lowland and in the Carpathian Foredeep.

Most of the deposits containing hydrogen sulfide are located in Permian and Upper Devonian formations of the Polish Lowland. Concentrations of hydrogen sulfide are ranging from about 0.01% to 12–13% by volume. In the Carpathian Foredeep, H₂S is present in hydrocarbon deposits accumulated in the Jurassic and Miocene formations, where its content ranges from 0.06% to 1.5% by volume.

Hydrogen sulfide is a highly toxic gas; concentrations in a range of 7000 mg/m³ are lethal for living organisms. It is one of the gases responsible for acid rains, which have a negative impact on living organisms, soil and water.

Environmental risk associated with the hydrogen sulfide is one of the most serious natural hazards occurring in the borehole mining, during both drilling and exploitation of the hydrocarbon deposits.

During drilling, the greatest risk is associated with emergency situations (uncontrolled outflows or damage to the equipment). It should be noted that uncontrolled outflows of reservoir fluids or drilling fluids containing hydrogen sulfide, when H₂S is released into the atmosphere, are especially dangerous to humans, living organisms and the environment.

Hydrogen sulfide emissions during the exploitation can be associated with both mining and emergency situations. Hydrogen sulfide leak may occur in the following devices: production trees, pipework, pumps, valves, pipelines; in case of oil deposits these devices include gas flares, separators and oil tanks.

Environmental risk was estimated for emergency situations that may arise in the course of drilling and mining of hydrocarbon deposits containing hydrogen sulfide. Based on the analysis of the impact of hydrogen sulfide on humans, living organisms and the environment, five categories of consequences of adverse outcomes, considering the impact on living organisms and the environment, have been defined.

Słowa kluczowe:

ryzyko środowiskowe, siarkowodór, złoża ropy i gazu

Keywords:

environmental risk, hydrogen sulfide, oil and gas deposit



Zmiany stanu mikrobiologicznego kompostów na bazie kory sosnowej z dodatkiem preparatu Efektywne Mikroorganizmy (EM), zielonej masy roślin i mocznika

*Justyna Starzyk, Jacek Czekala, Agnieszka Wolna-Maruwka,
Dorota Swędrzyńska
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*

1. Wstęp

Ograniczenie strat materii organicznej poprzez wykorzystanie odpadów z rolnictwa, sadownictwa, leśnictwa oraz z przetwórstwa drewna cieszy się w Polsce coraz większym zainteresowaniem ze względu na możliwości ich przetworzenia i wtórnego, racjonalnego zagospodarowania. Wykorzystanie odpadowej materii organicznej jest również jednym z celów tzw. rolnictwa mikroorganizmicznego [6]. W nawozach sporządzonych na bazie komponentów roślinnych zazwyczaj występują wszystkie niezbędne dla rozwoju roślin składniki mineralne. Działanie nawozów organicznych jest stopniowe, ponieważ większość składników w nich zawartych staje się dostępna dla roślin dopiero po ich mineralizacji w glebie. Natomiast bardzo skutecznym sposobem szybkiego uprzystępnienia związków mineralnych roślinom jest stosowanie kompostów. Prowadzenie procesu kompostowania z jednej strony jest doskonałym sposobem wykorzystania zalegających często resztek odpadowych pochodzenia organicznego, a z drugiej strony metodą pozwalającą na szybkie i skuteczne wzbogacenie gleby w związki mineralne [15].

Zagospodarowanie odpadów organicznych, w tym pochodzenia roślinnego w procesie kompostowania może odbywać się jedynie przy współdziałaniu mikroorganizmów, zdolnych do tworzenia humusu. W pro-

cesie kompostowania materii organicznej powstający humus zawiera nie tylko podstawowe komponenty, tj. kwasy fulwowe, huminowe i huminy ale także mineralne związki azotowe i fosforowe. Procesom tym towarzyszy wydzielanie znacznych ilości ditlenku węgla, energii cieplnej oraz przyrost biomasy mikroorganizmów, przy czym obserwuje się sukcesję następujących po sobie grup drobnoustrojów biorących udział w kolejnych fazach kompostowania [19]. Zmiany ilościowe i jakościowe składu gatunkowego mikroorganizmów biorących udział w kolejnych fazach kompostowania są zależne od rodzaju materii organicznej podlegającej przetworzeniu, wzbogacaniu jej dodatkami wspomagającymi mineralizację, zmian temperatury w obrębie przyzmy oraz technologii kompostowania [1]. Wydaje się, że najistotniejszą rolę w procesie kompostowania odgrywają bakterie i grzyby w fazie termofilnej oraz w fazie schładzania, a w szczególności dojrzewania, w której nadal zachodzi rozkład materii organicznej, a ponadto resynteza składników humusu.

Wprowadzenie do gleby prawidłowo wytworzonego, dojrzałego kompostu wpływa korzystnie na szereg właściwości biologicznych, fizycznych, chemicznych i fizykochemicznych gleby. Wielokrotnie podkreślanymi efektami dogłębowej aplikacji kompostu jest poprawa struktury gleby, zwiększenie pojemności wodnej, polepszenie właściwości buforowych, lepsze zaopatrzenie roślin w składniki pokarmowe, wzrost żyzności, a przez właściwości antybiotyczne kompostów, zwiększenie zdolności gleb do naturalnej dezynfekcji [3,4,7,8,16,21].

W procesie produkcji nawozu głównym celem jest optymalizacja warunków procesu kompostowania, co ma szczególne znaczenie w przypadku materii trudno podlegającej rozkładowi mikrobiologicznemu, jaką jest np. kora [17]. Jej swoisty skład chemiczny nie sprzyja rozwojowi drobnoustrojów mających zdolność degradacji złożonych związków węgla. Ponadto komponent drzewny charakteryzuje się wysokim stosunkiem węgla do azotu, co jest czynnikiem niesprzyjającym przebiegowi procesu kompostowania. Pożądany stosunek C/N w kompostowanym materiale powinien mieścić się w zakresie 25:1 do 30:1, natomiast szacowany stosunek C/N w drewnie miękkim wynosi 64:1. Celem przeprowadzonych badań było określenie dynamiki zmian liczebności wybranych grup bakterii heterotroficznych, promieniowców, grzybów pleśniowych oraz poziomu aktywności kompleksu dehydrogenaz, zachodzących podczas kompostowania kory sosnowej, w zależności od zastosowania

różnych dodatków organicznych i preparatu mikrobiologicznego oraz zmian wartości temperatury.

2. Materiał i metody

Doświadczenie zostało założone w 2010 roku w miejscowości Świeca, należącej do nadleśnictwa Antonin, w województwie wielkopolskim. Na terenie tamtejszej szkółki leśnej usypano przyzmy kompostowe na utwardzonym, ziemnym podłożu, w terenie otwartym, każda o objętości 1 m³ kory. Głównym surowcem do założenia przyzm była kora sosnowa (K1), wzbogacona następującymi dodatkami: preparat mikrobiologiczny Efektywne Mikroorganizmy firmy Greenland (EM-A) 5 l/m³ (K2), mocznik 3 kg/m³ (K3), zielona masa roślin ZMR 250 kg/m³ (K4), ZMR 500 kg/m³ (K5), ZMR 500 kg/m³ + EM-A 5 l/m³ (K6).

ZMR składała się z seradeli, gryki, wyki, peluszek i zawierała 23,51% s.m. oraz 26,89 g N kg⁻¹ s.m., kora natomiast zawierała 43,53% s.m. oraz 7,03 g N kg⁻¹ s.m. Kontrolę stanowiła przyzma kory sosnowej bez dodatków.

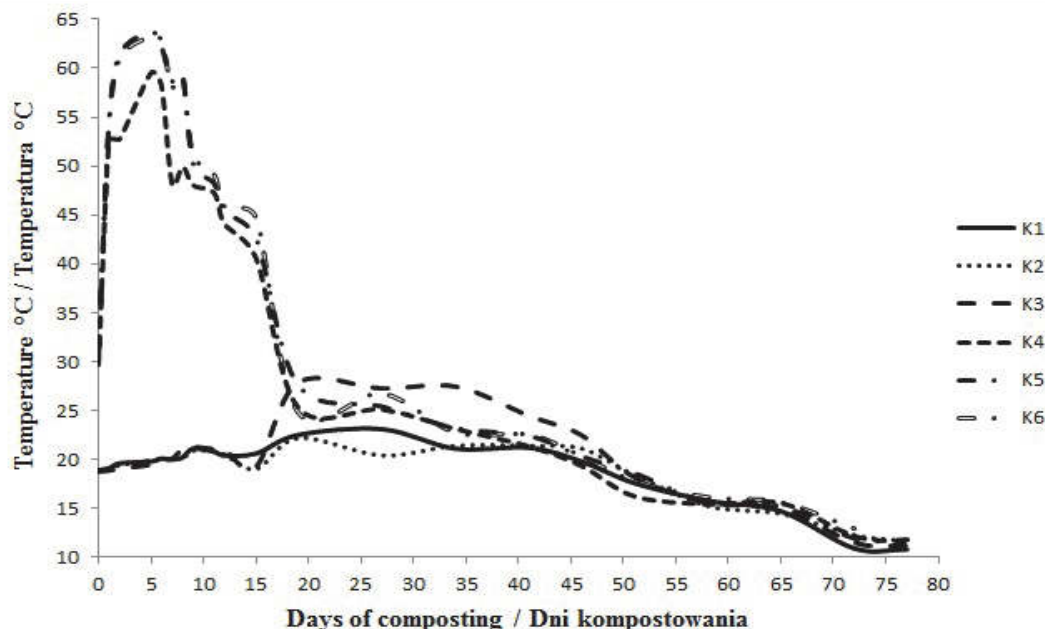
Przed założeniem przyzm, do każdej dodano 0,3 kg P₂O₅/m³ (superfosfat pojedynczy 20% P₂O₅) oraz 0,1 kg K₂O/ m³ w formie soli potasowej (60%). Analizę fizykochemiczną podstawowych komponentów przyzm kompostowych w dniu ich założenia przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne podstawowych komponentów kompostów
Table 1. Physical and chemical properties of basic components of composts

Parametr	Kora sosnowa	ZMR
Sucha masa	43,53%	23,52%
N ogólny	0,7%	2,69%
C ogólny	45,2%	34,8%
C:N	64,57	12,94
Odczyn pH-H ₂ O	6,88	6,20

Próbki kompostu, niezbędne do przeprowadzenia analiz mikrobiologicznych, pobierano z przyzm w trzech terminach, w zależności od aktualnej, średniej temperatury: termin 1 – 2 doby po założeniu doświadczenia, 2 – po 11 dobach, po osiągnięciu fazy termofilnej, 3 – po 67 dobach, w czasie schładzania kompostu.

Pomiary temperatur w kompostowanych przyzmacach w czasie trwania doświadczenia przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zmiany temperatury podczas procesu kompostowania

Fig. 1. The changes of temperature during composting

Na mikrobiologicznych podłożach wybiórczych, metodą płytkową, oznaczano liczebność jednostek tworzących kolonie (jtk) mezofilnych heterotroficznych bakterii właściwych, promieniowców, koptotrofów, oligotrofów oraz mezofilnych grzybów pleśniowych.

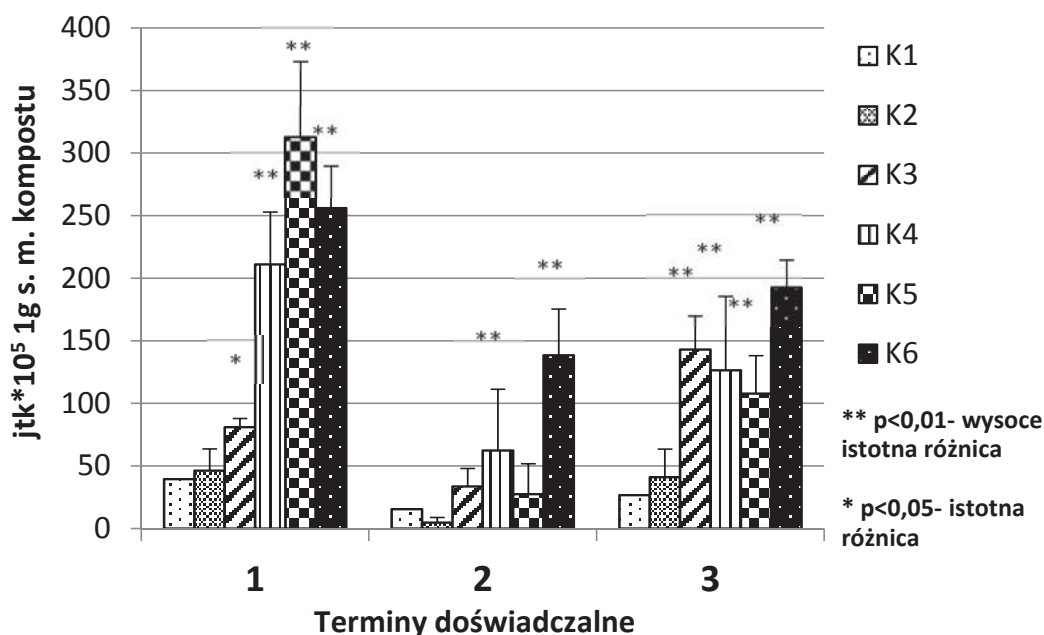
Liczebność bakterii właściwych oznaczano na agarze odżywczym, zwykłym, inkubując płytki w temperaturze 26°C przez 48 h [9]. Promieniowce oznaczano na podłożu wg Pochona po 5 dniach inkubacji w temp. 28°C [9], liczebność koptotrofów oznaczano na podłożu NB w temp 28°C po 5 dniach inkubacji, natomiast oligotrofów na podłożu DNB w temp. 28°C po 14 dniach inkubacji [12]. Grzyby pleśniowe oznaczano na pożywce Martina po 5-dniowej inkubacji w temperaturze 24°C [11].

Ponadto, posługując się metodą spektrofotometryczną, w pobranych próbkach kompostowanego materiału oznaczono aktywność dehydrogenaz, używając jako substratu 1% TTC (chlorek trójfenylotetrazolu), po 4-godzinnej inkubacji w temperaturze 30°C, przy długości fal 485 nm. Aktywność kompleksu enzymów wyrażono w $\mu\text{mol TPF g}^{-1} \text{ s.m. kompostu } 4\text{h}^{-1}$ [20].

Zastosowane w doświadczeniu analizy statystyczne wykonano w programie Statistica ver. 10 [13].

3. Wyniki i dyskusja

Analizując liczebność bakterii mezofilnych w kompostowanych pryzmach zanotowano istotne różnice pomiędzy pryzmą kontrolną a pryzmami wzbogacanymi w dodatkowe komponenty (Rys. 2). Jedynie dodatek wyłącznie preparatu EM do kory nie spowodował istotnego zwiększenia się liczebności bakterii. Natomiast zastosowanie zarówno mocznika jak i zielonej masy roślin intensyfikowało rozwój bakterii w porównaniu do kontroli. Nie zanotowano jednak wyraźnej zależności zwiększenia liczebności bakterii wraz ze zwiększeniem dawki ZMR.



Rys. 2. Liczebność bakterii mezofilnych w kompostach

Fig. 2. The number of mesophilic bacteria in composts

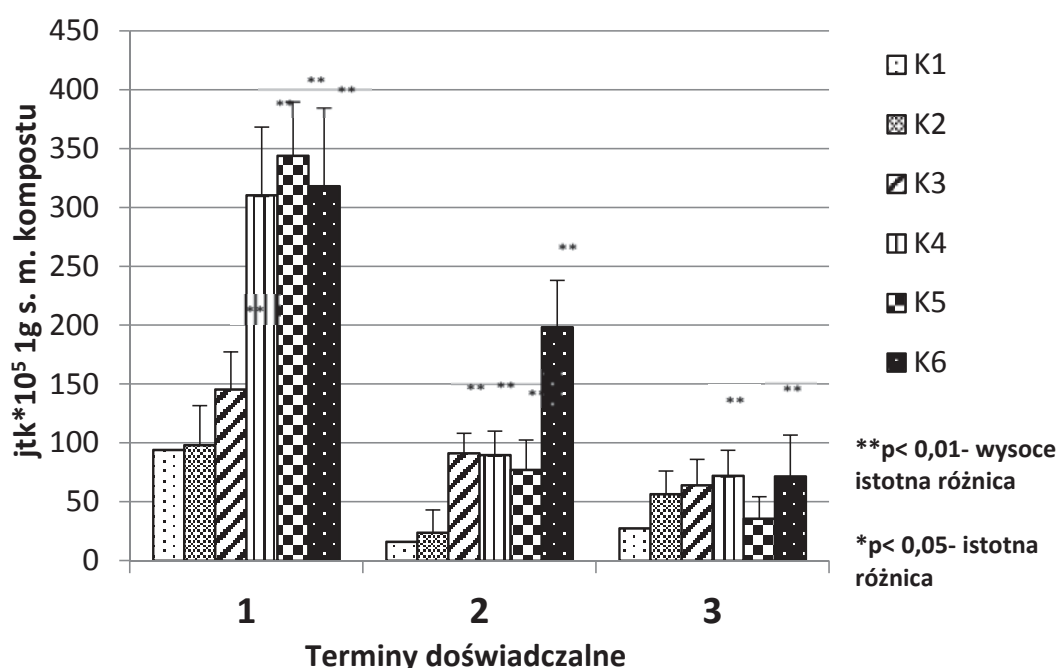
Materiał o wysokiej zawartości węgla przed poddaniem go kompostowaniu należy wzbogacić w dodatkowe źródło azotu, aby zbilansować poziom obu tych strategicznych pierwiastków. Wykazano, że dla intensywnego namnożenia bakterii dodatek mocznika lub wyłącznie preparatu EM był niewystarczający. Dopiero wzbogacenie kory w zieloną masę roślin strączkowych wniosło odpowiednią dawkę azotu, powodując

intensyfikację rozwoju bakterii, pozwalającą na przyspieszenie procesu kompostowania. Z pewnością zwiększenie liczebności bakterii w początkowych fazach kompostowania w pryzmach z dodatkiem ZMR było również spowodowane dostępem łatwo przyswajalnej roślinnej materii organicznej. Ogólna liczebność bakterii w pryzmach z dodatkiem zielonej masy roślin była średnio o 81% większa w porównaniu do pryzmy kontrolnej. Należy również podkreślić, że na zwiększenie liczby bakterii w tych kombinacjach ma wpływ naturalna obecność licznej mikroflory bakteryjnej na nadziemnych częściach roślin, które zostały wprowadzone do pryzm razem z zieloną masą. Najkorzystniejszą kombinacją dla rozwoju bakterii okazała się kora zmieszana z ZMR i preparatem Efektywne Mikroorganizmy, powodując zwiększenie liczebności bakterii średnio aż o 86% w porównaniu do kontroli. Wynika stąd, że drobnoustroje zawarte w biopreparacie zaadaptowały się w kompostowanym materiale, wzbogacając ogół populacji mikroorganizmów, a tym samym zwiększając efektywność procesu kompostowania. Wyniki te potwierdzają inne badania współautorki, w których zaobserwowano podobną stymulację rozwoju bakterii w kompostach wzbogacanych zieloną masą [18].

Obserwując średnie zmiany liczebności bakterii mezofilnych w czasie trwania doświadczenia, można stwierdzić, że najintensywniejszy wzrost zanotowano w pierwszym przedziale czasowym. Potwierdzają to również inni autorzy, wskazujący na masowy udział tej grupy drobnoustrojów w rozkładzie świeżej materii organicznej [1,5]. Należy podkreślić, że w początkowych etapach rozkładu substratów organicznych biorą udział takie bakterie, jak *Lactobacillus*, *Pediococcus*, *Streptomyces*, *Pseudomonas* i *Bacillus*. Temperatura, jaka panowała podczas doświadczenia, mieściła się w optymalnym zakresie dla rozwoju bakterii mezofilnych oznaczanych na początku procesu kompostowania. Jednak już po ok. 5 dniach, w pryzmach z zieloną masą zanotowano radykalny wzrost temperatury do wartości 60–65°C, co dowodzi o rozpoczęciu termofilnej fazy kompostowania. Przyjęty w doświadczeniu drugi termin analiz przypadający na 11 dzień charakteryzuje się nadal wysoką temperaturą (powyżej 45°C), a tym samym dominacją mikroflory termofilnej, przystosowanej morfologicznie do rozwoju w ekstremalnie wysokich temperaturach. Założenia te korespondują z uzyskanymi wynikami, ponieważ w drugim terminie analiz zanotowano istotne zmniejszenie się liczebności bakterii mezofilnych. Ich koncentracja zwiększyła się w ostatnim

terminie, w którym średnia temperatura wynosiła około 20°C. Stan taki potwierdzają Wong i Fang [22] którzy wskazują, że po fazie termofilnej, na etapie schładzania przyzmy kompostowej następuje ponowna dominacja mikroflory mezofilnej.

Analizując obecność promieniowców w kolejnych terminach doświadczenia notowano systematyczne zmniejszanie ich liczebności. Liczba promieniowców w pierwszym terminie doświadczenia była średnio wyższa o 70% od liczby drobnoustrojów w drugim terminie i o 75% wyższa od liczby promieniowców w trzecim terminie (rys. 3). Znaczna redukcja liczby promieniowców w drugim terminie analiz mogła być powodem wysokich temperatur w kompostowanych przyzmach, które ograniczały rozwój mezofilnych grup drobnoustrojów. Natomiast nieliczna populacja promieniowców w 67 dniu procesu może świadczyć o stopniowym wyczerpywaniu substancji pokarmowych.



Rys. 3. Liczebność promieniowców w kompostach

Fig. 3. The number of actinomycetes in composts

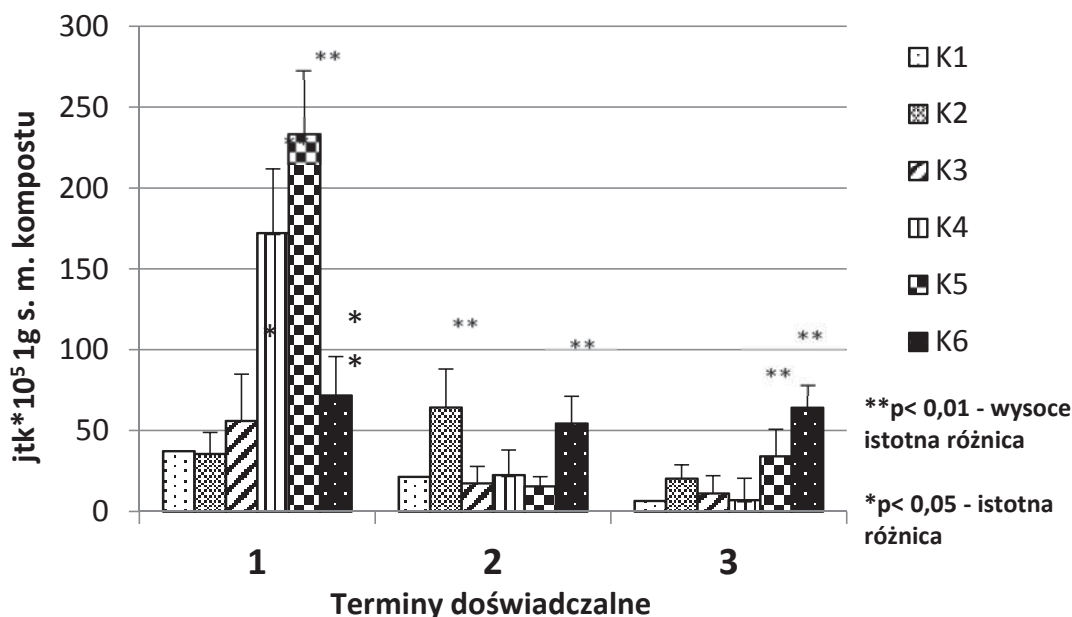
Podobnie jak w przypadku bakterii właściwych, rozwój promieniowców stymulowały podobne dodatki do kompostowanych przyzmy, ze szczególnym uwzględnieniem kombinacji kory z zieloną masą roślin i preparatem EM. Największą rozbieżność pomiędzy tą kombinacją

a kontrolą wynoszącą aż 92% odnotowano po 11 dobach. Promieniowce, obok bakterii właściwych, odgrywają znaczącą rolę w mineralizacji trudno degradablej materii organicznej. Mają zdolność do produkowania enzymów powodujących rozkład polimerów celulozy, ligninocelulozy oraz lignin [10]. Dlatego też wydaje się słuszne poszukiwanie sposobów zapewniania im dogodnych warunków do intensywnego zasiedlania kompostowanej masy. Stąd też wartym rozważenia jest nie tylko uzupełnianie niedoborów azotu w odpadach drzewnych, ale także wzbogacanie autochtonicznej mikroflory preparatami mikrobiologicznymi, jak np. Efektywne Mikroorganizmy.

Kopiotrofy, to specyficzna grupa bakterii, będąca indykatorem zmian zawartości świeżej materii organicznej [14]. Potwierdzeniem ich specyficznych wymogów pokarmowych są uzyskane wyniki zmian liczebności w testowanych przyzmac. Najkorzystniejszymi kombinacjami dla ich rozwoju były te, w których mogły wykorzystywać znaczny ładunek łatwo przyswajalnej materii organicznej zawartej w roślinach strączkowych, co w szczególnie wyraźny sposób uwidocznilo się na początku procesu kompostowania (rys. 4). W dwóch kolejnych terminach analiz ich liczebność stopniowo zmniejszała się, co najprawdopodobniej miało związek z coraz mniejszym zasobem łatwo przyswajalnych składników pokarmowych. Podobnie jak w przypadku omawianych powyżej grup bakterii, również dla kopiotrofów korzystną mieszaniną była kombinacja K6, zawierająca dodatki zielonej masy roślin oraz preparat EM.

W odróżnieniu od omawianych bakterii, oligotrofy to drobnoustroje o niewielkich wymaganiach pokarmowych, którym do prawidłowego rozwoju wystarcza niskie stężenie składników pokarmowych [14]. Bakterie te charakteryzują się niewielką zmiennością pod względem liczebności i aktywności. Ponadto cechuje je wysoka wrażliwość na aminokwasy, kwasy organiczne, witaminy i sole nieorganiczne. Liczebność tej grupy bakterii wahała się w czasie doświadczenia. Mimo tego, że uważa się je, podobnie jak kopiotrofy, za grupę korzystającą w pierwszej kolejności z łatwo przyswajalnej materii, to fakt ten nie znalazł jednoznacznego potwierdzenia w przeprowadzonym doświadczeniu. Liczebność tych bakterii po 5 dobach w kombinacjach K4–K6 była niewielka, mimo znacznej zawartości świeżej masy roślinnej (rys. 5). Natomiast znacznie większą liczebność (w granicach 100–150 jtk) zanotowano w kombinacjach K1 i K2, które stanowiły odpowiednio przyzmy wyłącz-

nie z korą oraz korą z dodatkiem EM. Wy tłumaczeniem tego faktu może być znaczny wzrost temperatury w pryzmach K3–K6 w początkowym okresie kompostowania, ograniczający rozwój wielu bakterii mezofilnych. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest obserwowana w dwóch kolejnych terminach zależność stopniowego zwiększania się liczebności oligotrofów wraz ze spadkiem temperatury.



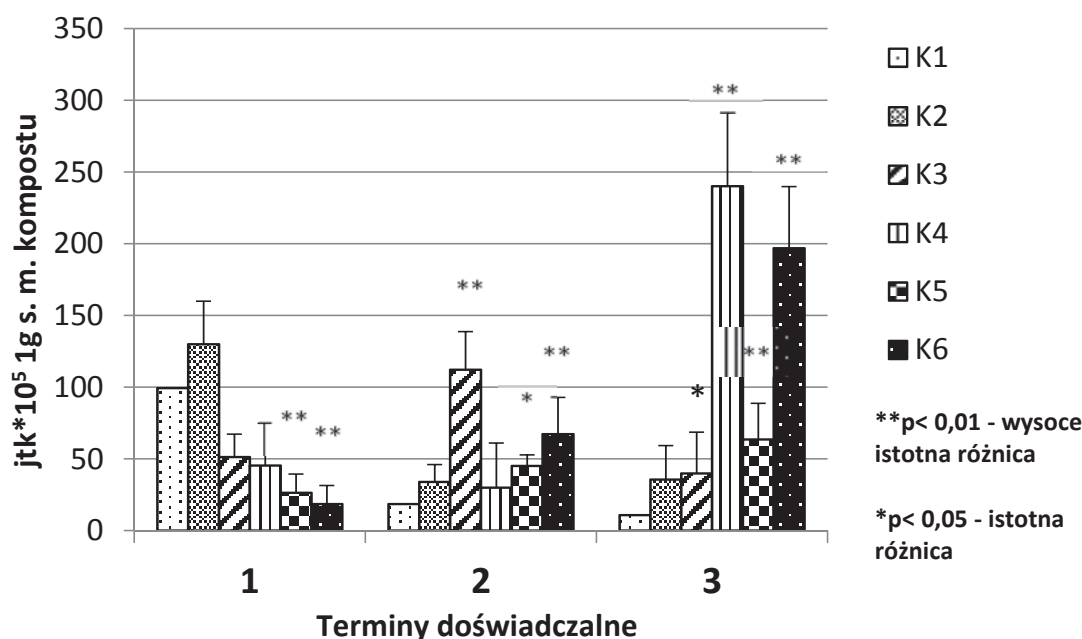
Rys. 4. Liczebność kopiotrofów w kompostach

Fig. 4. The number of copiotrophs in composts

Po 67 dobach średnia liczebność tych mikroorganizmów osiągnęła największą wartość i była odpowiednio o 21% i 49% większa od średniej liczebności po 5 i 11 dobach. W ostatnim terminie analiz mimo wyczerpania znacznej ilości doprowadzonej świeżej masy roślinnej liczebność oligotrofów w pryzmach K4–K6 różniła się wysoce istotnie statystycznie w porównaniu do kontroli. Najprawdopodobniej odpowiednie zbilansowanie gospodarki węglowo-azotowej poprzez wcześniejsze wprowadzenie dodatków zapewniło korzystne warunki dla rozwoju analizowanej grupy mikroorganizmów.

Obserwując zmiany liczebności grzybów w kolejnych przedziałach czasowych zanotowano tendencję zmniejszenia ich liczebności w trzecim terminie analiz, która była średnio o 70% mniejsza w porównaniu do pierwszego terminu i o 60% mniejsza w porównaniu do drugie-

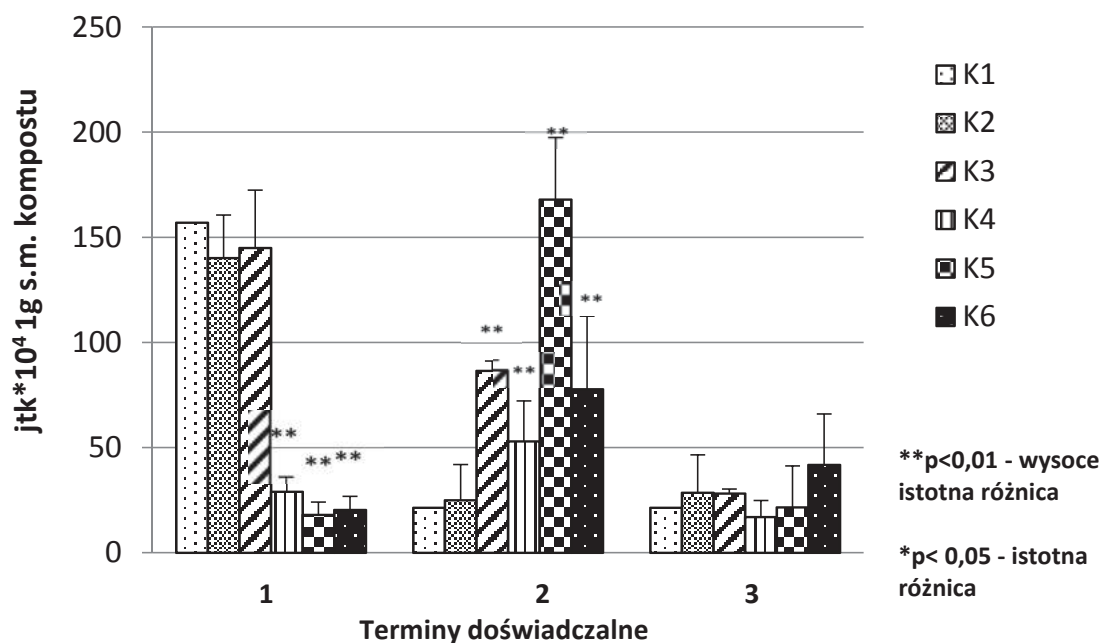
go terminu (rys. 6). Analizując zmiany liczebności grzybów w kolejnych kombinacjach doświadczalnych stwierdzono, że zastosowane dodatki do kory sosnowej stymulowały namnażanie badanych drobnoustrojów. Największy wzrost liczebności grzybów w porównaniu do kontroli zanotowano po 11 dobach, który w kombinacji K3 wynosił 75,3%, w kombinacji K5 87%, a w K6 72,5%. Przytoczone różnice liczebności grzybów pomiędzy kontrolą a wymienionymi kombinacjami doświadczalnymi różniły się wysoce istotnie statystycznie przy poziomie istotności $p < 0,01$.



Rys. 5. Liczebność oligotrofów w kompostach
Fig. 5. The number of oligotrophs in composts

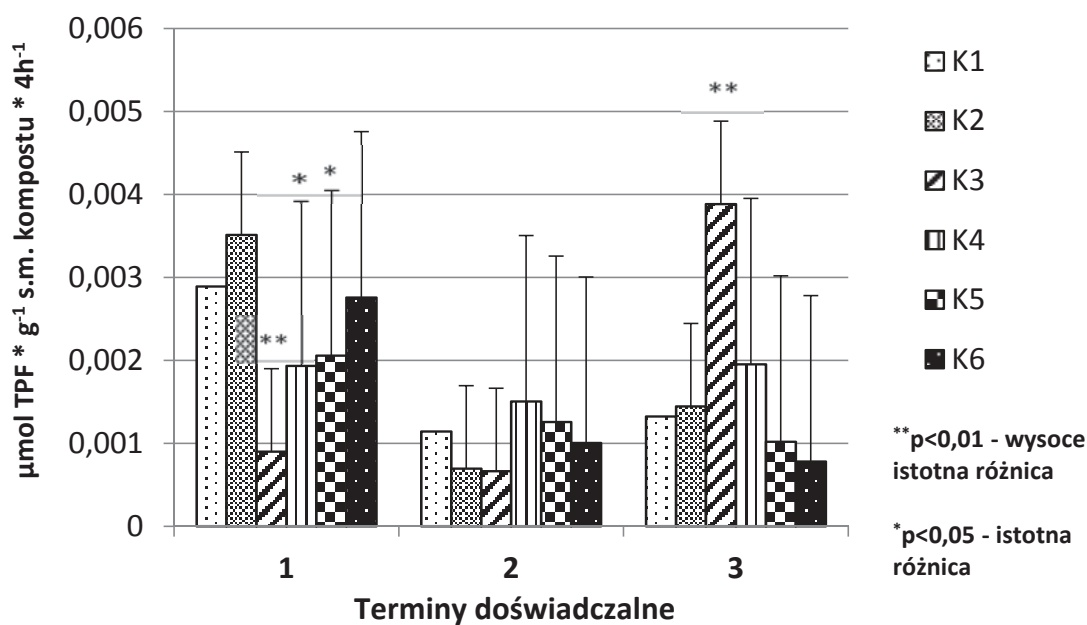
Jednym z podstawowych wyznaczników intensyfikacji procesów metabolicznych drobnoustrojów jest ich aktywność enzymatyczna wyrażona aktywnością kompleksu dehydrogenaz [2]. Przeprowadzone badania wskazują na bardzo małą aktywność omawianego kompleksu, mieszczącą się w średnim zakresie $0,0015 \mu\text{mol TPF}/1 \text{ g s.m. kompostu}$ (rys. 7), jednak należy podkreślić, że czas trwania inkubacji wynosił tylko 4 godz., a wyniki większości analiz aktywności enzymatycznej odnoszą się do 24-godzinnego czasu inkubacji. Przyjęcie tak krótkiego czasu inkubacji podyktowane było wcześniejszymi doświadczeniami przeprowadzonymi na kompostach wzbogacanych w zieloną masę roślinną, w któ-

rych aktywność dehydrogenaz osiągała często poziom wykraczający poza zakres pomiarowy spektrofotometru.



Rys. 6. Liczebność grzybów w kompostach

Fig. 6. The number of fungi in composts



Rys. 7. Aktywność dehydrogenaz w procesie kompostowania

Fig. 7. The dehydrogenase activity in composting

Uzyskane wyniki nawiązują do podobnych poziomów aktywności dehydrogenaz opisanych przez Starzyk i in. [18] w doświadczeniu z kompostowaną korą sosnową. Przyczyną odnotowanej małej aktywności enzymów w obu przypadkach należy upatrywać w specyfice składu chemicznego trudno biodegradowalnego materiału podlegającego kompostowaniu.

4. Wnioski

1. Wzbogacanie kory sosnowej dodatkami organicznymi i preparatem Efektywne Mikroorganizmy wpływało na intensyfikację rozwoju analizowanych grup drobnoustrojów, a tym samym przyspieszało proces kompostowania materiału.
2. Na zwiększenie liczebności badanych mikroorganizmów najkorzystniej wpływało wprowadzenie zielonej masy roślin w ilości 500 kg/m³ w połączeniu z preparatem Efektywne Mikroorganizmy.
3. Ze względu na to, że kora jest materiałem trudno podlegającym biodegradacji, aktywność dehydrogenaz była stosunkowo mała.

Literatura

1. **Błaszczak M.:** *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*. PWN, Warszawa 2007.
2. **Brzezińska M., Włodarczyk T.:** *Enzymy wewnątrzkomórkowych przemian redoks (oksydoreduktazy)*. Acta Agrophysica, Rzprawy i Monografie. 3, 11–26 (2005).
3. **Debosz K., Petersem S.O., Kure L.K., Ambus P.:** *Evaluating effects of sewage sludge and household compost on soil physical, chemical and microbiological properties*. App. Soil Ecology. 19, 237–248 (2002).
4. **Hargreaves J.C., Adl M.S., Warman, P.R.:** *A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture*. Agric, Ecosys. and Environ. 123, 1–14 (2008).
5. **Hassen A., Belguith K., Jedidi N., Cherif A., Cherif M., Boudabous A.:** *Microbial characterization during composting of municipal solid waste*. Bioresour. Technol. 80, 768–777 (2001).
6. **Higa T.:** *Effective Microorganisms, concept and recent advances in technology*. Proc.Conf. on Effective Microorganisms for a sustainable agriculture and environment. 4th Int. Conf. Kyusei Nature Farming, Bellingham – Washington. 247–248 (1998).

7. **Iżewska A.:** *Wpływ nawożenia obornikiem, osadem ściekowym i kompostem z osadów ściekowych na właściwości gleby.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 518, 85–92 (2007).
8. **Jordão C.P., Nascentes C.C., Cecon P.R., Fontes R.L.F., Pereira J.L.:** *Heavy metal availability in soil amended with composted urban solid wastes.* Environmental Monitoring and Assessment. 112, 309–326 (2006).
9. **Kańska Z., Grabińska-Loniewska A., Łebkowska M., Żechowska E.:** *Ćwiczenia laboratoryjne z biologii sanitarnej,* PWN, Warszawa 2001.
10. **Marcinkowska K.:** *Charakterystyka, występowanie i znaczenie promieniowców w przyrodzie.* W: Aktywność drobnoustrojów w różnych środowiskach. AR Kraków, Monografia. 121–130 (2002).
11. **Martin J. P.:** *Use of acid, rose bengal and streptomycin In the plate method for estimating soil fungi.* Soil Sci. 69, 215–232 (1950).
12. **Ohta H., Hattori T.:** *Bacteria sensitiveto nutrient broth medium in terrestrial environments,* Soil Sci. Plant Nutr. 26, 99–107 (1980).
13. **Ott L.:** *An introduction to statistical methods and data analysis.* PWS Publishers, Boston 1984.
14. **Paul E., Clark F.:** *Mikrobiologia i biochemia gleb.* Wyd UMCS, Lublin 2000.
15. **Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U., Ciesielczuk T.:** *Możliwość wykorzystania odpadów organicznych i mineralnych z uwzględnieniem zasad obowiązujących w ochronie środowiska.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 361–376 (2011).
16. **Sawicka A., Wieland E., Kasprzyk H.:** *Uwagi o przemianach mikrobiologicznych w procesie wytwarzania kompostu humusowego.* W: Problemy intensyfikacji produkcji zwierzęcej z uwzględnieniem ochrony środowiska i przepisów UE. VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa. IBMiR, Warszawa. 217–226 (2000).
17. **Sidelko R., Seweryn K., Walendzik B.:** *Optymalizacja procesu kompostowania w warunkach rzeczywistych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 681–692 (2011).
18. **Starzyk J., Jakubus M., Swędrzyńska D.:** *Ocena wpływu dodatków wzbogacających kompostowaną korę sosnową na liczebność bakterii i grzybów oraz ich aktywność enzymatyczną.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 2683–2696 (2013).
19. **Strom P.F.:** *Effect of temperature on bacterial species diversity in thermophilic solid-waste composting.* Appl. Environ. Microbiol. 50, 899–905 (1985).

20. **Thalmann A.:** *Zur Methodik der Bestimmung der Dehydrogenase Aktivität in Boden Mittels Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC)*. Landwirtsch. Forsch. 21, 249–258 (1968).
21. **Weber J., Karczewska A., Drozd M., Licznar M., Licznar S., Jamroz E., Kocowicz A.:** *Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts*. Soil Biol. Biochem. 39, 1294–1302 (2007).
22. **Wong J.W.C., Fang M.:** *Effects on lime addition on sewage sludge composting process*. Water Res. 34(15), 3691–3698 (2000).

Changes in Microbial Condition of Pine Bark Composts with the Addition of Effective Microorganisms (EM), Green Mass of Plants and Urea

Abstract

Rational waste management in Poland is one of the most important social, ecological and economic problems. Composting is an optimal method of waste management. It is a continuous process, which consists in the decomposition of organic substance subjected to biochemical processes and the influence of microorganisms. It is usually defined as the sum of microbiological processes related with the formation of humus. Properly made compost is characterized by a large value of fertilizer, often exceeding the fertilizer value of manure. The admixture or the use of biodegradable waste for composting contributes to higher aeration of the composted mass, facilitates reaching the optimal humidity range of 50–60%, enriches the composted mass with a source of carbon which is accessible to microorganisms and guarantees the optimal C:N ratio. However, in the production of compost main objective is to optimize the conditions of this process.

The aim of this study was to determine the dynamics of changes in the number of selected groups of microorganisms and dehydrogenase activity levels occurring during the composting of pine bark, depending on the application of different organic additives and microbiological preparation and changes in temperature. The experiment was established in the Forest District Antonin in Wielkopolska. Composting was carried out in six piles of pine bark supplemented with different doses of green mass of legumes, Effective Microorganisms solution and urea. During the composting process, samples were taken three times for microbiological analysis. It were analyzed total number of mesophilic bacteria, actinomyces, copiotrophs, oligotrophs and fungi on selective substrates. Isolated colonies were used to determine the total number of tested micro-

organisms. Furthermore, were tested the enzymatic activity of microorganisms, determining the activity of the dehydrogenase, using the spectrophotometric method with TTC as a substrate. Also were analyzed the impact of differences in the composition of compost on the growth of microorganisms. The following terms were also tested the temperature of the windrows.

Above all, the trend in the variation in the population of microorganisms under analysis and enzymatic activity depended on the type of admixture applied to the composted pine bark. In most of the analyzed terms the largest number of different groups of bacteria and fungi was observed in combination of pine bark, and extended to the highest dose of the green mass of the plants and EM-A. To changes in the number of analyzed groups of microorganisms also fundamentally affect temperature changes during the composting process. Dehydrogenase complex activity did not increase with the increase in the number of analyzed groups of microorganisms.

Słowa kluczowe:

kora sosnowa, kompostowanie, mikroorganizmy, dehydrogenaza

Keywords:

pine bark, composting, microorganisms, dehydrogenase



Metody sztucznej inteligencji w projektowaniu i eksploatacji systemów zaopatrzenia w wodę

Andrzej Czapczuk^{}, Jacek Dawidowicz^{**}, Jacek Piekarski^{***}*

^{}Politechnika Warszawska*

*^{**}Politechnika Białostocka*

*^{***}Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Metody numeryczne stosuje się powszechnie od wielu lat w projektowaniu i eksploatacji systemów zaopatrzenia w wodę. Technika komputerowa charakteryzuje się bardzo dynamicznym postępem w zakresie sprzętu, jak i oprogramowania. Specjalistyczne programy komputerowe oferują coraz więcej udogodnień, szczególnie w zakresie wprowadzania danych oraz przeglądania wyników, lecz nadal funkcjonują na podstawie z góry określonych algorytmów. Aktualnie mamy również do czynienia z burzliwym rozwojem technik sztucznej inteligencji, które torują sobie drogę do zastosowań praktycznych. Zapewne nigdy nie będzie programów obliczeniowych, które całkowicie wyręczałyby operatora, z konieczności podejmowania kluczowych decyzji. W ostatnich latach dąży się jednak do stworzenia programów komputerowych, które będą charakteryzować się, przynajmniej niewielkim stopieniem kreatywności w zakresie kontroli i oceny wyników obliczeń. W tym celu tradycyjne programy obliczeniowe uzupełniane są o metody sztucznej inteligencji, w tym sztuczne sieci neuronowe i systemy ekspertowe. Powyższą tendencję można zauważyć również w zagadnieniach związanych z zaopatrzeniem w wodę.

Celem artykułu było przedstawienie analizy literaturowej zastosowania metod sztucznej inteligencji w problematyce projektowania i eksploatacji systemów zaopatrzenia w wodę.

2. Przegląd wybranych metod sztucznej inteligencji

Pojęcie inteligencji posiada wiele definicji, które akcentują różne elementy ludzkiej aktywności. Można przyjąć, że jest to ogół wiedzy i doświadczenia, zdolność do skutecznego zachowania się wobec nowych sytuacji i zadań, umiejętność rozumowania w celu efektywnego rozwiązywania problemów [51]. Pomimo, że inteligencja przypisywana jest wyłącznie człowiekowi, od czasu powstania pierwszego komputera, miało miejsce wiele prób zbudowania maszyny, która charakteryzowałaby się powyższymi cechami. Dzisiaj wiadomo, że komputery mogą wiele problemów rozwiązać szybciej i sprawniej niż człowiek, lecz dotyczy to przede wszystkim zadań o znanych algorytmach, w których występuje znaczna powtarzalność obliczeń. Coraz częściej znajdują one zastosowanie również w przypadku, gdy wymagane jest działanie twórcze. Komputer z pewnością nie może zastąpić człowieka, lecz w zastosowaniach, w których wiedza zawiera wiele faktów i trudnych do zapamiętania zależności, systemy inteligentne z pewnością mogą się przyczynić do usprawnienia realizacji różnorodnych zadań. Doprowadziło to do powstania dziedziny nauki określanej jako sztuczna inteligencja (ang. *artificial intelligence, AI*) [55], uważanej obecnie za część informatyki. Można tu wyróżnić kilka nurtów, ale największą popularność zyskały systemy ekspertowe, sztuczne sieci oraz różnego rodzaju metaheurystyki.

2.1. Systemy ekspertowe

Systemy ekspertowe (ang. *expert systems*) są programami komputerowymi, które wyposażone są w bazę wiedzy i procedury wnioskowania, umożliwiające wyciąganie wniosków, generowanie nowej wiedzy, działając przy tym w sposób zbliżony do procesu rozumowania człowieka [7,51]. Charakterystyczną cechą systemów ekspertowych jest przedstawienie wiedzy w postaci symbolicznej, a najważniejszą rolę pełni w tym przypadku metoda oparta na regułach [56]. Głównym problemem występującym przy budowie systemów ekspertowych jest pozyskiwanie wiedzy (ang. *knowledge acquisition*). Przez wiele lat, podstawowym źródłem wiedzy były konsultacje ze specjalistami, literatura fachowa, ankiety. Tego typu akwizycja wiedzy jest jednak zadaniem trudnym, czasochłonnym i kosztownym. W związku z powyższym prowadzone są badania nad automatyzacją tego procesu, co ściśle związane jest z zagadnie-

niami uczenia maszynowego (uczenia się maszyn, systemów uczących się) (ang. *machine learning*) [11]. Najczęściej stosowaną metodą automatycznej akwizycji wiedzy jest tzw. wnioskowanie indukcyjne, które określane jest jako przejście „od szczegółu do ogółu”. Podstawą tej metody jest tzw. zasada indukcji, która mówi, iż możliwe jest przejście od przykładów będących jednostkowymi obserwacjami danego obiektu (procesu) do praw ogólnych, obejmujących również przykłady spoza zbioru uczącego. Najczęściej stosowanym algorytmem wnioskowania indukcyjnego jest metoda budowy drzew decyzyjnych C4.5 opracowana przez R. Quinlana [57,58]. Drzewa decyzyjne służą do wyodrębniania wiedzy z zestawu przykładów uczących oraz zapisywania jej w odpowiednio zdefiniowanym grafie, na podstawie którego mogą być utworzone reguły bazy wiedzy systemu ekspertowego.

2.2. Sztuczne sieci neuronowe

Wśród metod sztucznej inteligencji, oprócz symbolicznej reprezentacji wiedzy występują również reprezentacje niesymboliczne. Metody tego typu opierają się na obserwacji funkcjonowania układu nerwowego lub procesów zachodzących w świecie przyrody. Do grupy tej należą m.in. sztuczne sieci neuronowe (ang. *ANN – Artificial Neural Networks*), które symulują przetwarzanie informacji w układach nerwowych zwierząt i ludzi. Wiedza zgromadzona jest w nich w strukturze połączeń między poszczególnymi neuronami oraz wartościami wag reprezentującymi siłę tych połączeń [4]. Najczęściej stosowanym rodzajem jednokierunkowej sztucznej sieci neuronowej jest perceptron wielowarstwowy, który składa się z neuronów ułożonych w warstwy. Neurony połączone są pomiędzy warstwami na zasadzie „każdy z każdym”, natomiast w jednej warstwie nie występują połączenia pomiędzy neuronami. Wyróżnia się trzy podstawowe typy warstw perceptronów wielowarstwowych: warstwę wejściową, warstwę ukryte oraz warstwę wyjściową.

Sieci neuronowe działają w dwóch etapach. Pierwszy to uczenie na podstawie zbioru danych opisującego rozwiązywany problem. Wykonywane jest to przy użyciu metod uczenia, które umożliwiają wyznaczenie odpowiednich wartości parametrów sieci – wag połączeń pomiędzy neuronami oraz wartości progowych. Podstawowymi metodami uczenia perceptronów wielowarstwowych są algorytm wstecznej propagacji błędów (ang. *BP – BackPropagation*) oraz algorytm Quasi-Newtona (zmiennej metryki

BFGS). Drugi etap to właściwe działanie, w którym sieć neuronowa powinna rozwiązywać nowe zadania, wykorzystując dane nie biorące wcześniej udziału w uczeniu sieci. Sztuczne sieci neuronowe pozwalają zamodelować system nieliniowy, bez konieczności podawania jakichkolwiek wstępnych założeń dotyczących kształtu modelu. Mogą być stosowane wszędzie tam, gdzie pojawiają się problemy związane z predykcją, klasyfikacją, projektowaniem, kontrolą czy sterowaniem.

2.3. Metaheurystyki

Termin *heurystyka*, wywodzący się z greckiego *heuriskein* – znaleźć, odkryć, oznacza regułę postępowania, opartą na doświadczeniu, która pozwala uzyskać przybliżone rozwiązanie, gdy dokładna metoda algorytmiczna nie jest znana, ewentualnie skrócić lub uprościć proces rozwiązywania problemu, gdy jest ona zawiła i czasochłonna. Metody heurystyczne należą do podstawowych narzędzi sztucznej inteligencji. Ostatecznie wprowadzono pojęcie *metaheurystyki*, dodając przedrostek *meta-*, czyli *nad-* w związku z faktem, że są to metody które nie są przeznaczone do rozwiązywania konkretnych problemów, a jedynie podają sposób, który może być zastosowany w różnych dziedzinach. W ostatnich kilkudziesięciu latach opracowano wiele metod zaliczanych do grupy metaheurystyk, inspirowanych mechanizmami biologicznymi i fizycznymi. Najbardziej znane to: algorytmy ewolucyjne, w tym algorytmy genetyczne, algorytm mrówkowy, algorytm poszukiwania tabu, optymalizacja rojem cząstek.

Algorytmy ewolucyjne (ang. *EA – evolutionary algorithms*) obejmują metody inspirowane zasadą doboru naturalnego, w którym stosowane są mechanizmy selekcji, reprodukcji i mutacji, podobnie jak w biologicznym procesie ewolucji. Algorytmy genetyczne (ang. *GA – genetic algorithm*) stanowią najlepiej znaną klasę algorytmów ewolucyjnych. Algorytmy genetyczne przeszukują przestrzeń alternatywnych rozwiązań problemu w celu wyszukania rozwiązań najlepszych na podstawie modelowania mechanizmów ewolucji biologicznej [33,44].

Algorytm mrówkowy (ang. *ACO – Ant Colony Optimization*) jest techniką rozwiązywania problemów poprzez szukanie dobrych dróg w grafach, zainspirowany zachowaniem mrówek szukających pożywienia dla swojej kolonii. W algorytmach mrówkowych kolonia sztucznych osobników współpracuje ze sobą w trakcie poszukiwania optymalnych rozwiązań [25].

Algorytm poszukiwania tabu (ang. *TS – tabu search*) jest to metaheurystyka dążąca do minimum funkcji celu. Algorytm bazuje na poszukiwaniu losowym przestrzeni rozwiązań, jednak posiada dodatkowo „listę tabu”, czyli zakazanych rozwiązań, która pozwala na uniknięcie utknięcia w minimum lokalnym i skierowanie przeszukiwania w korzystniejsze rejony przestrzeni [32].

Optymalizacja rojem cząstek (ang. *PSO – Particle Swarm Optimization*), nazywana również inteligencją roju (stada) lub inteligencją rozproszoną jest probabilistyczną techniką optymalizacji zainspirowaną zachowaniem stada zwierząt (owadów, ptaków, ryb). Inteligencja roju (stada) jest pojęciem oznaczającym tworzenie się współpracy pomiędzy wieloma uczestnikami naturalnymi (np. stado gęsi) lub sztucznymi (np. grupa robotów) bez uprzednio zdefiniowanego planu i bez jednostki dowodzącej. Zjawisko to polega na kolektywnej samoorganizacji i jest podstawą omawianej metaheurystyki [26].

3. Aktualny stan zastosowania wybranych metod sztucznej inteligencji w problematyce zaopatrzenia w wodę

Ogólne omówienie i postulat stosowania metod sztucznej inteligencji w monitoringu, sterowaniu i eksploatacji systemów zaopatrzenia w wodę i ochrony wód zamieszczono w pracy [77].

3.1. Systemy ekspertowe

Przykładem systemu ekspertowego zastosowanego w praktyce jest EXPLORE [37]. Został on zaprojektowany do zarządzania siecią wodociągową w Sewilli. System ekspertowy EXPLORE redukuje koszty pompowania wody, prognozując zapotrzebowanie na wodę, a następnie ustalając optymalny, dzienny harmonogram pracy pomp. System umożliwił 25% redukcji kosztów pompowania. W Nowej Zelandii w New Plymouth wdrożono system ekspertowy do optymalizacji dostawy wody ze stacji uzdatniania do pięciu zbiorników sieciowych [9]. Otrzymuje on bieżące dane z systemu nadzorującego SCADA (Supervisory Control And Data Acquisition) i na tej podstawie reguluje wydajność stacji uzdatniania oraz napełnienia zbiorników. W artykule [13] przedstawiono zastosowanie systemu ekspertowego do kontroli ciśnienia w sieci wodociągowej, wykorzystując informacje z hydraulicznych symulacji dyna-

micznych oraz bieżących danych pomiarowych. W pracy [10] porównano nowy system ekspertowy w odniesieniu do znanych modeli optymalizacyjnych, przeznaczonych do analizy rozmieszczenia czujników monitorujących zanieczyszczenia w sieci wodociągowej. Oba narzędzia współpracują z programem EPANET. Porównanie między systemem ekspertowym i istniejącymi modelami optymalizacji potwierdziło, że proponowany system ekspertem może konkurować z większością modeli optymalizacyjnych. W [63,64] zaprezentowano inteligentny system wspomaganie decyzji przeznaczony do sterowania siecią wodociągową. W artykułach [21,23] opisano proces generowania reguł decyzyjnych do systemów ekspertowych za pomocą indukcji drzewa decyzyjnego do oceny układu systemu dystrybucji wody oraz rozkładu ciśnienia. System ekspertowy wykrywa problem wynikający z nieprawidłowej wysokości ciśnienia i proponuje odpowiednie rozwiązanie. Praca [17] podejmuje problem oceny wyników obliczeń systemów dystrybucji wody z punktu widzenia strat ciśnienia i natężenia przepływu na odcinkach obliczeniowych. W tym celu zostają skonstruowane dwa drzewa decyzyjne, pozwalające wykryć błąd i wskazać jego przyczynę. W dostępnej literaturze, pojawiają się również propozycje systemów ekspertowych mających na celu wspomaganie eksploatacji urządzeń stacji uzdatniania wody [88,91].

3.2. Sztuczne sieci neuronowe

Szeroki zakres zastosowań znajdują również sztuczne sieci neuronowe. Wiele przykładów wykorzystania sztucznych sieci neuronowych w zagadnieniach zaopatrzenia w wodę znajduje się w raporcie sporządzonym przez *American Society of Civil Engineers* [42]. W pracach [41,67] opisano sztuczne sieci neuronowe mające na celu usprawnienie procesu tarowania modelu numerycznego systemu dystrybucji wody. Obliczenia hydrauliczne za pomocą wzoru Darcy-Weisbacha wymagają ustalenia, najczęściej metodą iteracyjną, współczynnika oporów liniowych. W artykułach [22,71] zaprezentowano metody obliczania tego współczynnika za pomocą sztucznych sieci neuronowych, które pozwalają skrócić czas obliczeń. Moduły obliczeniowe oparte o sztuczne sieci neuronowe wprowadzono również do metod symulacyjnych, wykorzystywanych w sterowaniu sieciami wodociągowymi w czasie rzeczywistym. Zadaniem obliczeń neuronowych jest w tym przypadku uproszczenie modelu obliczeniowego i przyspieszenie obliczeń [2,18,78,84]. Pro-

blem sterowania nastawami zaworów regulacyjnych z wykorzystaniem sieci neuronowych poruszono w artykułach [34,81]. W pracy [20] przyjęto, że obliczenia hydrauliczne systemów dystrybucji wody są wieloetapowym procesem wymagającym oceny wyników, odpowiedniej korekty danych i kolejnych obliczeń. W związku z powyższym zastosowano metodykę diagnostyki procesów do oceny wyników obliczeń. Wprowadzono metody diagnostyczne do wykrywania nieprawidłowości obliczeniowych, wykorzystujące sztuczne sieci neuronowe. Efektywne sterowanie systemem dystrybucji wody wymaga dokładnych informacji o bieżących parametrach stanu sieci. Ze względów ekonomicznych część parametrów należy obliczać na podstawie dostępnych informacji. W grupie metod estymacji parametrów, pojawiają się estymatory oparte o sztuczne sieci neuronowe [29,30]. System komputerowy kontroli pracy układów pompowych przy użyciu algorytmów genetycznych i sztucznych sieci neuronowych opisano w artykule [40]. Wiele prac poświęcono zastosowaniu sztucznych sieci neuronowych w metodach wykrywania i lokalizacji uszkodzeń rurociągów [1,49,50,72,82,83]. Wyniki badań nad możliwością zastosowania sztucznych sieci neuronowych do modelowania jakości wody w sieciach wodociągowych zamieszczono w pracy [74]. Próbę kalibracji modelu jakości wody w sieci wodociągowej z pomocą sieci neuronowej typu *RBF* opisano w pracy [39]. Problemowi modelowania przy użyciu sztucznych sieci neuronowych odpowiedniej dawki chloru w wodzie poświęcone są prace [31,61,62]. W pracy [6] zaprezentowano sieć neuronową realizującą regresję uogólnioną GRNN zastosowaną do prognozowania stężenia chloru pozostałego w wybranych punktach sieci z 72 godzinnym wyprzedzeniem. Opracowano również sieci neuronowe do oceny ilości chloru pozostałego w zbiornikach zapasowo-wyrównawczych na sieciach wodociągowych [69]. W pracy [65] zajęto się problemem przewidywania za pomocą sztucznych sieci neuronowych częstotliwości awarii przewodów żeliwnych na sieci wodociągowej. W artykule [35] przedstawiono zastosowanie sztucznych sieci neuronowych do modelowania awaryjności i oszacowania na tej podstawie optymalnego czasu wymiany przewodów wodociągowych. Podobne zagadnienie polegające na opracowywaniu harmonogramów renowacji rurociągów na podstawie przewidywania awaryjności opisano w referacie [8]. Można przytoczyć wiele propozycji wykorzystania sztucznych sieci neuronowych do prognozowania zapotrzebowania na wodę w systemach dystrybucji wody

[5,12,16,36,38,52,54,75]. Wiele prac poświęconych jest zastosowaniu sztucznych sieci neuronowych do optymalizacji i sterowania procesem uzdatniania wody, a w szczególności procesu koagulacji [14,24,27,46,53,79,80]. Na podstawie danych historycznych określone są dawki koagulantów. Badano również zastosowanie sztucznych sieci neuronowych do automatyzacji sterowania procesem flotacji ciśnieniowej [89]. Tematyka optymalizacji procesów uzdatniania wody przy użyciu metod sztucznej inteligencji została szeroko omówiona w pracy [3]. W pracy [60] przedstawiono eksperymenty zastosowania sztucznych sieci neuronowych do przewidywania stężenia *THM* (trihalometanów) w procesie dezynfekcji wody. Metody sztucznej inteligencji wykorzystano do realizacji komputerowego systemu uczenia i trenowania operatorów stacji uzdatniania wody i oczyszczalni ścieków (OPTRAIN), który pozwala indywidualnie sterować procesem nauki operatora bez nadzoru osoby uczącej [76].

3.3. Metaheurystyki w zagadnieniach zaopatrzenia w wodę

Metody metaheurystyczne przez wiele lat nie znajdowały uznania w obliczeniach technicznych. Obecnie jednak, wykorzystywane są w problemach trudnych obliczeniowo, które nie posiadają ścisłych algorytmów. Najczęściej są to zagadnienia optymalizacyjne. Można przytoczyć przykłady zastosowania algorytmów genetycznych do optymalizacji doboru średnic przewodów wodociągowych [19,68,70,73,90]. W pracy [66] omówiono problem optymalizacji pracy pompowni za pomocą algorytmów genetycznych, dążąc do minimalizacji zużycia energii elektrycznej. W artykule algorytmy genetyczne zastosowano do rozwiązania problemu optymalnego położenia zaworów sterujących oraz ich nastaw w celu ograniczenia wycieków z sieci wodociągowej [15]. Algorytm genetyczny mający na celu wielokryterialną optymalizację podczas projektowania systemu dystrybucji wody z uwzględnieniem warunków ekonomicznych i niezawodnościowych omówiono w pracy [45].

Pojawiają się również propozycje zastosowania algorytmów mrówkowych w obliczeniach systemów dystrybucji wody [43,86,87], algorytmu poszukiwania tabu [28,59] oraz metody optymalizacji rojem cząstek [47,48,85].

4. Podsumowanie i wnioski

Metody obliczeniowe oparte na klasycznych algorytmach numerycznych, w znacznym stopniu wyczerpały już możliwości rozwoju. Przyspieszenie obliczeń poprzez zastosowanie komputerów nowszej generacji nie zawsze przynosi lepsze rezultaty. Dopiero zastosowanie nowych metod obliczeniowych może w znaczny sposób poprawić jakość uzyskiwanych rozwiązań i wyników obliczeń. Coraz częściej przy rozwiązywaniu wielu problemów, sięga się po metody z dziedziny nazywanej sztuczną inteligencją. Znajdują one zastosowanie przy rozwiązywaniu zagadnień, które do tej pory, ze względu na swoją złożoność nie posiadały klasycznych algorytmów obliczeniowych lub znaczna ilość wymaganych danych i ograniczeń, powodowała, że ich użycie było nieuzasadnione.

Przedstawiony przegląd propozycji zastosowania wybranych metod sztucznej inteligencji w zagadnieniach zaopatrzenia w wodę wskazuje, że są to rozwiązania, które torują sobie drogę do realizacji w praktyce. Szeroka gama metod sztucznej inteligencji wymaga dokładnej analizy, które metody mogą znaleźć zastosowanie w poszczególnych problemach projektowych lub eksploatacyjnych. Konieczna też jest dokładna znajomość aktualnie prowadzonych prac w powyższym zakresie.

Literatura

1. **Arsene C., Al-Dabass D., Hartley J.:** *Decision Support System for Water Distribution Systems Based on Neural Networks and Graphs*. Proceedings of the 14th International Conference on Modelling and Simulation, 315–323, Cambridge, UK, 2012.
2. **Bargiela A.:** *High performance neural optimization for real time pressure control*. Proceedings of High Performance Computing Conference HPC Asia'95, Chap. AL34, 1–8, Taipei, 1995.
3. **Baxter Ch.W., Tupas R-R.T, Zhang Q., Shariff R., Stanley S., Coffey B.M., Graff K.G.:** *Artificial Intelligence Systems for Water Treatment Plant Optimization*. AWWA, 2001.
4. **Bishop C. M.:** *Neural Networks for Pattern Recognition*. Oxford University Press, 1996.
5. **Bougadis J., Adamowski K., Diduch R.:** *Short-term municipal water demand forecasting*. Hydrological Processes, 19, 1, 137–148, 2005.

6. **Bowden G.J., Nixon J.B., Dandy G.C., Maier, H. R., Holmes, M.:** *Forecasting chlorine residuals in a water distribution system using a general regression neural network*. Mathematical and Computer Modelling, 44, 5–6, 469–484, 2006.
7. **Bubnicki Z., Grzech A.:** *Inżynieria wiedzy i systemy ekspertowe*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.
8. **Bubtiena A.M., Elshafie A.H., Jafaar O.:** *Application of Artificial Neural Networks Modeling Water Networks*. Proceedings of the 7th International Colloquium on Signal Processing and its Applications, IEEE, 2011.
9. **Bunn S., Helms S.:** *Application of an Expert System to Control Treated Water Distribution*. Proceedings of the 26th Annual Water Resources Planning and Management Conference (WRPMD'99), 1–7, 1999.
10. **Changa N.B., Pongsanonea N.P., Ernestb A.:** *Comparisons between a rule-based expert system and optimization models for sensor deployment in a small drinking water network*. Expert Systems with Applications, 38, 8, 10685–10695 (2011).
11. **Cichosz P.:** *Systemy uczące się*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
12. **Cieżak W., Malinowski P., Siwoń Z.:** *Metodologia budowy neuronowego modelu prognostycznego godzinowego rozbioru wody*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 9, 9–12 (2005).
13. **Coulbeck B., Ulanicki B. Rance J.P., Deviatkov, V.V., Kosov, S., Glukhovskiy, I.:** *Pressure control of a Moscow water supply system using expert system technology*, Proceedings of the 35th IEEE Conference on Decision and Control, 4, 4498–4499 (1996).
14. **Coulin J., Peel C., Montague G.A.:** *The application of hybrid neural network models to water treatment*. Proceedings of the IASTED International Conference. Artificial Intelligence, Expert Systems and Neural Networks, 346–349 (1996).
15. **Creaco, E., Pezzinga, G.:** *Embedding linear programming in multi objective genetic algorithms for reducing the size of the search space with application to leakage minimization in water distribution networks*. Environmental Modelling & Software, 2014.
16. **Cubero R.G.:** *Neural Networks for water demand time-series forecasting*. Lecture Notes in Computer Science, 540, 453–460, Springer-Verlag 1991.
17. **Czapczuk A.:** *System ekspertowy do oceny przepływów i strat ciśnienia w układzie dystrybucji wody*. Dysertacja, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska, Warszawa 2013.

18. **Damas M., Salmeròn M., Ortega J.:** *ANNs and GAs for predictive controlling of water supply networks.* Proceedings of the IEEE-INNS-ENNS International Joint Conference on Neural Networks, 4, 365–372, Como, Italy 2000.
19. **Dandy, G.C., Simpson, A.R., Murphy, L.J.:** *An improved genetic algorithm for pipe network optimisation.* Water Resources Research, 32, 2, 449–58 (1996).
20. **Dawidowicz J.:** *Diagnostyka procesu obliczeń systemu dystrybucji wody z zastosowaniem modelowania neuronowego.* Rozprawy Naukowe, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2015.
21. **Dawidowicz J.:** *Indukcja drzewa decyzyjnego przeznaczonego do oceny przebiegu linii ciśnienia w sieci wodociągowej.* Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Inżynieria Środowiska, 17, 91–102, Białystok 2006.
22. **Dawidowicz J.:** *Obliczanie współczynnika strat liniowych λ za pomocą sztucznych sieci neuronowych.* Ekonomia i Środowisko, 4, 177–186 (2013).
23. **Dawidowicz J.:** *System ekspertowy do oceny układu systemu dystrybucji wody sporządzony za pomocą wnioskowania indukcyjnego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 14, 650–659 (2012).
24. **Deveughele S., Do-Quang Z.:** *Neural networks: An efficient approach to predict on-line the optimal coagulant dose.* Water Science and Technology: Water Supply, 4, 5–6, 87–94, IWA Publishing, London 2004.
25. **Dorigo M., Stützle T.:** *Ant Colony Optimization.* Bradford Company, Scituate, USA 2004.
26. **Eberhart R.C., Shi Y., Kennedy J.:** *Swarm Intelligence.* Morgan Kaufmann, 2001.
27. **Evans J., Enoch C., Johnson M., Williams P.:** *Intelligent based auto-coagulation control applied to a water treatment works.* Proceedings of the UKACC International Conference on Control '98, 1, 141–145 (1998).
28. **Fanni A., Liberatore S., Sechi G. M., Soro M., Zuddas P.:** *Optimization of Water Distribution Systems by a Tabu Search Metaheuristic.* Proceedings of the 7th IFORMS Computing Society Conference, Cancun, Mexico 2000.
29. **Gabrys B., Bargiela A.:** *An integrated neural based system for state estimation and confidence limit analysis in water networks.* Proceedings of ESS 96. 8th European Simulation Symposium. Simulation in Industry, 2, 398–402 (1996).

30. **Gabrys B., Bargiela A.:** *Neural simulation of water systems for efficient state estimation.* Proceedings of European Simulation Multiconference “Modelling and Simulation”, 775–779 (1995).
31. **Gibbs M.S., Morgan N., Maier H.R., Dandy G.C., Nixon J.B., Holmes M.:** *Investigation into the relationship between chlorine decay and water distribution parameters using data driven methods.* Mathematical and Computer Modelling, 44, 5–6, 485–498 (2006).
32. **Glover F.:** *Tabu Search and Adaptive Memory Programming – Advances, Applications and Challenges.* Operations Research/Computer Science Interfaces Series, 7, 1–75 (1997).
33. **Goldberg D.E.:** *Algorytmy genetyczne i ich zastosowania.* WNT, Warszawa 2003.
34. **Haytham A., Kwamura A., Jinno K.:** *Applications of artificial neural networks for optimal pressure regulation in supervisory water distribution networks.* Memoirs of the Faculty of Engineering, 65, 29–51, Kyushu University, Fukuoka, Japan 2005.
35. **Jafar R., Shahrour I., Juran I.:** *Application of Artificial Neural Networks (ANN) to model the failure of urban water mains.* Mathematical and Computer Modelling, 51, 1170–1180 (2010).
36. **Jain D.A., Ormsbee L.E.:** *Short-term water demand forecast modeling techniques – Conventional methods versus AI.* Journal American Water Works Association, 94, 7, 64–72 (2002).
37. **Leon C., Martin S., Luque J., Vazques M.:** *EXPLORE: expert system for water networks management.* Proceedings IEEE of 9th Mediterranean Electrotechnical Conference (MELECON '98), 1, 197–201 (1998).
38. **Licznar P., Łomotowski J.:** *Prognozowanie dobowych rozbiórów wody przy wykorzystaniu sztucznych sieci neuronowych.* Materiały VI Międzynarodowej Konferencji „Zaopatrzenie w Wodę Miast i Wsi”, PZiTS Oddział Wielkopolski, 1751–1783, Poznań 2004.
39. **Lihui M., Kunlun X., Suiqing L.:** *Using Radial Basis Function Neural Networks to Calibrate Water Quality Model.* International Journal of Intelligent Systems and Technologies (IJIST), 3, 2, 90–98 (2008).
40. **Lingireddy S., Ormsbee L.E.:** *Optimal control of water supply pumping systems using genetic algorithms and artificial neural networks.* Proceedings of The International Federation for Automatic Control Symposium on Large Scale Systems '95, London, UK 1995.
41. **Lingireddy S., Ormsbee L.E.:** *Neural Networks in Optimal Calibration of Water Distribution Systems.* In Artificial Neural Networks for Civil Engineers: Advanced Features and Applications, Edited by Flood I., Kartam N., ASCE, 53–76 (1998).

42. **Lingireddy S., Brion G.M.:** *Artificial neural networks in water supply engineering*. In Lingireddy S., Brion G.M. (Eds.), *Artificial Neural Networks in Water Supply Engineering*, ASCE, 1–9 (2005).
43. **Maier H., Simpson A., Zecchin A., Foong W., Phang K., Seah H., Tan, C.:** *Ant colony optimization for design of water distribution systems*. *Water Resources Planning and Management*, ASCE, 129, 3, 200–209 (2003).
44. **Michalewicz Z.:** *Algorytmy genetyczne + struktury danych = programy ewolucyjne*. WNT, Warszawa 2003.
45. **Mingming Li, Shuming Liu, Ling Zhang, Huanhuan Wang, Fanlin Meng, Lu Bai:** *Non-dominated Sorting Genetic Algorithms-Based on Multi-objective Optimization Model in the Water Distribution System*. *Procedia Engineering*, 37, 309 – 313 (2012).
46. **Mirsepassi A., Cathers B., Dharmappa H.B.:** *Application of artificial neural networks to the real time operation of water treatment plants*. *Proceedings of International Conference on Neural networks (ICNN'95)*, IEEE, 1, 516–521 (1995).
47. **Montalvo I., Izquierdo J., Pérez R., Tung M.M.:** *Particle Swarm Optimization applied to the design of water supply systems*. *Computers & Mathematics with Applications*, 56, 3, 769–776 (2008).
48. **Montalvo I., Izquierdo J., Schwarze S., Pérez-García R.:** *Multi-objective particle swarm optimization applied to water distribution systems design: An approach with human interaction*. *Computers & Mathematics with Applications*, 52 (7–8), 1219–1227 (2010).
49. **Monuce S.R., Day A.J., Wood A.S., Khan A., Widdop P.D., Machell J.:** *A neural network approach to burst detection*. *Water Science & Technology*, 45, 4/5, 237–246 (2002).
50. **Monuce S.R., Machell J.:** *Burst detection using hydraulic data from water distribution systems with artificial neural networks*. *Urban Water Journal*, 3, 1, 21–31 (2006).
51. **Mulawka J.J.:** *Systemy ekspertowe*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
52. **Muszyński K., Knapik K.:** *Metoda sztucznych sieci neuronowych w bieżącym prognozowaniu zapotrzebowania na wodę*. *Materiały IV Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody”*, INSTAL, 6, 67–71, Szczyrk 2007.
53. **Chun M.G., Kwak K.C., Ryu J.W.:** *Application of ANFIS for coagulant dosing process in a water purification plant*. *Proceedings FUZZ-IEEE'99 International Fuzzy Systems Conference*, 3, 1743–1748 (1999).

54. **Narate L., Chan Ch.W., Mason R., Tontiwachwuthikul P.:** *A toolset for construction of hybrid intelligent forecasting systems: application for water demand prediction.* Artificial Intelligence in Engineering, 13, 1, 21–42 (1999).
55. **Negnevitsky M.:** *Artificial Intelligence: A Guide to Intelligent Systems.* Addison-Wesley, 2004.
56. **Niederliński A.:** *Regulowe systemy ekspertowe.* Wydawnictwo Pracowni Komputerowej Jacka Skalmierskiego, Gliwice 2000.
57. **Quinlan J.R.:** *C 4.5 Program for Machine Learning.* Morgan Kaufmann, San Mateo, CA 1993.
58. **Quinlan J.R.:** *Induction of decision trees.* Machine Learning, 1, 81–106 (1986).
59. **Ribeiro L., da Conceicao Cunha M.:** *Tabu search algorithms for water network optimization.* European Journal of Operational Research, 157, 746–758 (2004).
60. **Rodriguez M.J., Milot J., Sèrodes J.B.:** *Predicting trihalomethane formation in chlorinated waters using multivariate regression and neural networks.* Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 52, 3, 199–215 (2003).
61. **Rodriguez M.J., Sèrodes J.B., Cote P.A.:** *Advanced chlorination control in drinking water systems using artificial neural networks.* Proceedings of the IWSA International Specialized Conference on New Developments in Modelling, Monitoring and Control of Water Supply Systems, Water Supply, 15, 2, 159–168 (1997).
62. **Rodriguez M.J., West J.R., Powell J., Sèrodes J.B.:** *Application of two approaches to model chlorine residuals in Severn Trent Water distribution systems.* Water Sciences and Technology, 36, 5, 317–324 (1997).
63. **Rojek I.:** *Classifier Models in Intelligent Support System for Water Network Management.* Polish Journal of Environmental Studies, 17, 4C, 62–66 (2008).
64. **Rojek I.:** *Projektowanie systemu informatycznego zarządzania miejską siecią wodociągową.* Monografia, Instytut Badań Systemowych, Polska Akademia Nauk, seria Badania Systemowe – Inżynieria Środowiska, 57, Warszawa 2007.
65. **Sacluti F. R.:** *Modeling Water Distribution Pipe Failures Using Artificial Neural Networks.* University of Alberta 1999.
66. **Sadatiyan Abkenar S.M., et al.:** *Evaluation of genetic algorithms using discrete and continuous methods for pump optimization of water distribution systems.* Sustain. Comput.: Inform. Syst., 2014.

67. **Saldarriaga J., Gómez R., Salas D.:** *Artificial intelligence methods applicability on water distribution networks calibration*. Critical Transitions in Water and Environmental Resources Management, 1–11 (2004).
68. **Savic D., Walters G.:** *Genetic Algorithms for least-cost design of water distribution networks*. Journal of water resource planning and management, ASCE, 123, 2, 66–77 (1997).
69. **Sèrodes J.B., Rodriguez M.J.:** *Predicting residual chlorine evolution in storage tanks within distribution systems: Application of a neural network approach*. Journal of Water Supply Research and Technology-AQUA, 45, 2, 57–66 (1996).
70. **Shanshan W., Ying H., Cheng L.:** *Research on Water Supply Network Optimization Using Advanced GA*. Second International Conference on Information and Computing Science, icic, 1, 243–246 (2009).
71. **Shayya W.H., Sablani S.S.:** *An artificial neural network for non-iterative calculation of the friction factor in pipeline flow*. Computers and Electronics in Agriculture, 21, 3, 219–228 (1998).
72. **Shirzad A., Tabesh M., Farmani R.:** *A comparison between performance of support vector regression and artificial neural network in prediction of pipe burst rate in water distribution networks*. KSCE Journal of Civil Engineering, 18, 4, 941–948 (2013).
73. **Simpson A. R., Goldberg D. E.:** *Pipeline optimization via genetic algorithms: From theory to practice*. Proceedings 2nd International Conference on Water Pipeline Systems, Mechanical Engineering Publications, Ltd., London, 309–320 (1994).
74. **Skipworth P.J., Saul A.J., Machell J.:** *Predicting water quality in distribution systems using artificial neural networks*. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Water Maritime and Energy, 136, 1, 1–8 (1999).
75. **Słonimski T., Duzinkiewicz K.:** *Analiza możliwości zastosowania sztucznych sieci neuronowych do prognozowania zapotrzebowania na wodę w miejskich sieciach wodociągowych*. Materiały III Konferencji Naukowo-Technicznej „Technologia i automatyzacja systemów wodociągowych i kanalizacyjnych TiASWIK ’99”, Politechnika Gdańska, 235–242, Gdańsk-Stawiska 1999.
76. **Sroczan E.M., Urbaniak A.:** *Komputerowy system trenowania operatorów stacji uzdatniania wody i oczyszczania ścieków bazujący na sztucznej inteligencji*. Materiały V Międzynarodowej Konferencji Zaopatrzenie w Wodę Miast i Wsi, PZiTS, 1003–1014, Poznań-Gdańsk 2002.

77. **Sroczan E.M., Urbaniak A.:** *Wykorzystanie metod sztucznej inteligencji w monitorowaniu, sterowaniu i eksploatacji systemów zaopatrzenia w wodę i ochrony wód.* Materiały VI Międzynarodowej Konferencji „Zaopatrzenie w Wodę Miast i Wsi”, PZiTS Oddział Wielkopolski, 695–704, Poznań 2004.
78. **Świercz M.:** *Using neural networks to simplify mathematical models of water distribution networks. A case study.* Proceedings of the First International Symposium on Mathematical Models in Automation and Robotics, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, 72–77 (1994).
79. **Han T.H., Nahm E.S., Woo K.B., Kim C.J., Ryu J.W.:** *Optimization of coagulant dosing process in water purification system.* Proceedings of the 36th SICE Annual Conference SICE'97, 1105–1109 (1997).
80. **Valentin N., Denoeux T., Fotoohi F.:** *An hybrid neural network based system for optimization of coagulant dosing in a water treatment plant.* Proceedings of the IJCNN'99 International Joint Conference on Neural Networks, 5, 3380–3385 (1999).
81. **Van den Boogaard H.F., Kruisbrink A.C.H.:** *Hybrid modeling by integrating neural networks and numerical models hydraulic engineering.* Proceedings of the Second International Conference on Hydroinformatics, 2, 471–477 (1996).
82. **Wyczółkowski R.:** *System monitorowania i wykrywania awarii sieci wodociągowych.* [w:] Korbicz J., Patan K., Kowal M., Diagnostyka Procesów i Systemów, Tom.1, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, 307–314, Warszawa 2007.
83. **Wysogład B.:** *Zastosowanie klasyfikatora neuronowego do identyfikacji niesprawności sieci wodociągowej.* [w:] Korbicz J., Patan K., Kowal M., Diagnostyka Procesów i Systemów, Tom.1, Akad. Oficyna Wydawnicza EXIT, 315–321, Warszawa 2007.
84. **Xu C., Bouchart F., Goulter I.C.:** *Neural networks for hydraulic analysis of water distribution systems.* Proceedings of the Innovation in Computer Methods for Civil and Structural Engineering, Civl-Comp Press, 129–136, Cambridge 1997.
85. **Yang K., Zhai J.:** *Particle Swarm Optimization Algorithms for Optimal Scheduling of Water Supply Systems.* Second International Symposium on Computational Intelligence and Design ISCID '09, 2, 509 – 512 (2009).
86. **Zecchin A., Maier H., Simpson A., Leonard M., Nixon J.:** *Ant Colony Optimization Applied to Water Distribution System Design: Comparative Study of Five Algorithms.* Water Resources Planning and Management, ASCE, 133, 1, 87–92 (2007).

87. **Zecchin A. C., Maier H.R., Simpson A.R., Leonard M., Roberts A.J., Berrisford M.J.:** *Application of two ant colony optimization algorithms to water distribution system optimisation.* *Mathematical and Computer Modelling*, 44, 451–468 (2006).
88. **Zhang H., Luo D.:** *Application of an expert system using neural network to control the coagulant dosing in water treatment plant.* *Journal of Control Theory and Applications*, 2, 89–92 (2004).
89. **Zhang Q.J., Shariff R., Smith D.W., Cudrak A., Stanley S.J.:** *Artificial intelligence Real-time process control system for the DAF process.* *Materiały VI Międzynarodowej Konferencji „Zaopatrzenie w Wodę Miast i Wsi”*, PZiTS Oddział Wielkopolski, 223–242, Poznań 2004.
90. **Zhu J.Y. Gong, Zheng H.:** *Application of Genetic Algorithm to Water Distribution System Design Optimization.* *Geomatics and Information Science of Wuhan University*, 28, 3, 363–367 (2003).
91. **Zhu X., Simpson A.R.:** *An Expert System for Turbidity Control Advice in Water Treatment Plant Operations.* Department of Civil Engineering, The University of Adelaide 1991.

Artificial Intelligence Methods in the Design and Operation of Water Supply Systems

Abstract

Numerical methods are widely used for many years in the design and operation of water supply systems. Computer technology is characterized by very dynamic progress in the field of hardware and software. Specialized computer programs offer more and more features, especially in the field of data entry and viewing the results, but still operate on the basis of pre-defined algorithms. Currently we are dealing with a turbulent development of artificial intelligence techniques. Probably will never computational programs that completely will replace the operator of the need to make key decisions, but in recent years the aim is to develop computer programs that will be characterized by at least a small degree of creativity. For this purpose, the traditional calculation programs are supplemented by artificial intelligence methods, including artificial neural networks, expert systems, heuristic methods. The above trend can also be observed in issues related to water supply in the problems of design and operational. The literature proposals for the use of artificial intelligence at the stage of water treatment, disinfection, pumping, hydraulic design and simulation of water distribution systems and other components. Have taken a lot of optimization problems that are very difficult to solve by conventional methods.

In this paper, some examples of the use of artificial intelligence methods in problems of water supply, indicating that these are the solutions that pave the way for the implementation in practice of design and operation. A wide range of artificial intelligence methods requires careful analysis that the method can be applied to individual problems. Also require a thorough knowledge of ongoing work in this regard.

Słowa kluczowe:

systemy zaopatrzenia w wodę, sztuczna inteligencja, systemy ekspertowe, sztuczne sieci neuronowe, metody heurystyczne

Keywords:

water supply systems, artificial intelligence, expert systems, artificial neural networks, heuristic methods



Chemiczne usuwanie związków ropopochodnych z wody

Janina Piekutin, Dariusz Boruszko, Józefa Wiater
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Zanieczyszczenia środowiska związkami ropopochodnymi jest jednym z najważniejszych problemów ekologicznych. Migracja produktów naftowych w postaci: benzyny, olejów napędowych i silnikowych, smarów itp. do gleb i gruntów oraz otwartych zbiorników wodnych może powodować poważne następstwa wynikające z silnie toksycznego i kancerogennego charakteru tych substancji [10]. W związku z faktem, iż składniki ropy wykazują także właściwości toksyczne na organizmy, a u człowieka mogą być przyczyną wielu chorób należy nieustannie monitorować stan środowiska pod względem występowania tych zanieczyszczeń. Ważne są działania które spowodują minimalizację występowania wypadków losowych oraz awarii, w których dochodzi do wycieków ropy naftowej i zanieczyszczenia środowiska [12,17].

W wypadku awarii często występuje zanieczyszczenie wód powierzchniowych substancjami ropopochodnymi co wpływa niekorzystnie na rośliny jak i zwierzęta bytujące na skażonym terenie. Związki ropopochodne utrudniają roślinom pobieranie wody i soli mineralnych z podłoża, co w konsekwencji prowadzi do zaburzenia oddychania korzeniowego a w ostateczności do obumierania rośliny [12,17]. W przypadku zwierząt pierze oraz sierść, zanieczyszczone poprzez produkty naftowe nie mogą pełnić funkcji biologicznych. Natomiast skóra pokryta ropą przestaje odbierać bodźce z otoczenia a także traci właściwości izolatora, co prowadzi w konsekwencji do oziębienia i śmierci organizmu.

Do najczęstszych przyczyn występowania zanieczyszczeń w środowisku naturalnym należą głównie uciążliwe rozlewy olejowe [12]. Substancje olejowe bardzo szybko rozprzestrzeniają się na powierzchni wody, uniemożliwiając tym samym dostęp światła i tlenu. Następuje przy tym zakłócenie życia biologicznego oraz zahamowanie procesu biodegradacji. Rozlewy mogą być szczególnie niebezpieczne, gdy uwolnione do środowiska produkty naftowe są źródłem zanieczyszczeń ujęć wody oraz wód powierzchniowych i stanowią zagrożenie dla zdrowia oraz życia ludzi. Metody fizyczne umożliwiają usunięcie zanieczyszczeń naftowych nie tylko z powierzchni otwartego zbiornika wodnego, ale również wód podziemnych [12–14]. Wśród zalet tych metod, wymienić należy przede wszystkim mały wpływ na środowisko. Przeważnie naturalne warunki, jakie panowały w obszarze gruntowo-wodnym przed wystąpieniem zanieczyszczeń naftowych nie ulegają większym zmianom. Generalnie proces usuwania zanieczyszczeń naftowych prowadzony metodami fizycznymi daje bardzo dobre efekty oczyszczania, jednakże inwestycje te są kosztowne, a czas prowadzenia procesów stosunkowo długi [3,6].

Metoda dyspergowania rozlewów olejowych opiera się na obniżeniu międzyfazowego napięcia wody i oleju poprzez wprowadzenie środków powierzchniowo czynnych, tak aby cząsteczki oleju zmieniły swoją strukturę poprzez rozproszenie go w wodzie [12]. Proces rozproszenia zachodzi dopiero po rozpyleniu dyspergentów i wzburzeniu lustra wody. W wyniku tego działania dochodzi do rozbicia plamy zanieczyszczeń produktów naftowych na drobne krople, po czym następuje rozproszenie cząsteczek w wodzie [3,14,19].

Napięcie międzyfazowe występujące między fazą zanieczyszczeń a wodą, związane jest z niską rozpuszczalnością tych związków w wodzie, co prowadzi do ograniczenia wykorzystania większości metod oczyszczania. Z uwagi na specyficzne właściwości związków powierzchniowo czynnych, wprowadzenie ich do roztworu oczyszczającego kreuje większe możliwości usunięcia zanieczyszczenia [4,5,16].

Ponadto stosowanie dyspergentów wspomaga biodegradację zanieczyszczeń pochodzenia naftowego. W obecności tych związków szybkość przemian biochemicznych może być od 10 do 100-krotnie większa [5,7,14,16].

Celem niniejszej pracy było ustalenie możliwości usuwania związków ropopochodnych z wody z wykorzystaniem środka powierzchniowoczynnych (SPC). Ponadto określono poziom zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych w celu sprawdzenia czy w pobieranych próbkach wody występują substancje ropopochodne

2. Materiały i metody badań

Przeprowadzone badania zostały podzielone na dwa etapy. W pierwszym etapie pobrano wody z rzeki (powierzchniowa) i studni (podziemna) i oznaczono w nich zawartość substancji organicznych wyrażonych wskaźnikiem BZT₅, ChZT oraz substancji ropopochodnych wyrażone poprzez indeks oleju mineralnego (IOM).

W drugim etapie sporządzono emulsje na bazie wody podziemnej i powierzchniowej do której dodano ustalone ilości mieszaniny olejowej sporządzonej poprzez zmieszanie oleju napędowego i benzyny oraz środka powierzchniowo czynnego. Do badania wykorzystano 0,1% roztwór Rokrysolu. Detergent ten zawierał 30% niejonowych związków powierzchniowo czynnych i 60% anionowych związków powierzchniowo czynnych. W 1 serii badawczej do wody dodawano 0,05 cm³ mieszaninę olejową oraz 1,0 cm³ i 1,5 cm³ SPC. Natomiast w kolejnej serii ustalono takie same dawki 2,5 cm³ SPC, a zmienne ilości mieszaniny 0,075 cm³ i 0,1 cm³. Po wymieszaniu z wodą z SPC tworzyły się emulsje, którą zdekantowano.

Oznaczenia badanych parametrów wykonywano zgodnie z obowiązującą metodyką normową i branżową.

Oznaczenia substancji ropopochodnych wykonywano na chromatografie gazowym sprzężonym ze spektrometrem firmy VARIAN o symbolu 4000. Urządzenie wyposażone było w kolumnę VF-5MB o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm. Fazę stacjonarną stanowił polidimetylosiloxan z 5% udziałem grup fenolowych. Gazem nośnym był hel. Węglowodory alifatyczne ekstrahowano z wody metodą ciecz – ciecz z wykorzystaniem heksanu. Po rozdzieleniu się warstw wodnej i organicznej, przenoszono eluat do kolb miarowych, a następnie poddawano suszeniu za pomocą bezwodnego siarczanu magnezowego (MgSO₄ cz.d.a). Zastosowany program temperaturowy to: 40°C (5 min) do 130°C

(0 min), z narostem temperatury 10°C/min, do 300°C, temperatura linii transferowej 230°C, temperatura źródła jonów 180°C.

3. Wyniki i dyskusja wyników

3.1. Zawartość związków organicznych

W pobranych próbkach wód podziemnych odnotowano mniejsze wartości badanych parametrów w stosunku do wody powierzchniowej (tab. 1). Zaobserwowano szczególnie wysokie ChZT dla wody powierzchniowej wynoszące 31,5 [mg O₂/dm³].

Tabela 1. Jakość badanej wody

Table 1. The quality of the water sample

Rodzaj wody	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	IOM [µg /dm ³]
powierzchniowa	31,5	12	1,83
podziemna	6,8	2	0,22

3.2. Usuwanie związków ropopochodnych z wody

W tabeli 2 przedstawiono wyniki oznaczanych wskaźników jakościowych w przypadku dodania stałej dawki mieszaniny olejowej w ilości 0,05 cm³ i zmiennej dawki SPC do każdej badanej próbki. Dla wody podziemnej odnotowano nieznacznie wyższy efekt usunięcia w stosunku do wody powierzchniowej o około 5%. Efekt usunięcia dla obu wód kształtował się na poziomie 23–39%.

Tabela 2. Stopień usunięcia związków ropopochodnych w badanych próbkach przy dawce mieszaniny olejowej (0,05 cm³) i SPC w objętościach 1,0 i 1,5 cm³

Table 2. Removal of the petroleum oil with a constant dose (0.05 cm³) and volumes 1,0 i 1,5 cm³ of surfactants

Nazwa próbki	Stężenie początkowe	Stężenie końcowe	
		Stopień usunięcia ropopochodnych	
		SPC – 1,0 cm ³	SPC – 1,5 cm ³
podziemna	417,6 µg/dm ³	296,09 µg/dm ³ (29%)	251,7 µg/dm ³ (39%)
powierzchniowa	417,6 µg/dm ³	321,7 µg/dm ³ (23%)	257,03 µg/dm ³ (39%)

Zmieniając zaś dawkę ropopochodnych w badanych wodach tabela 3 i stosując stałą dawkę SPC zauważono, że stopień usunięcia związków ropopochodnych był większy w przypadku wody podziemnej. Różnica efektywności usuwania badanych związków pomiędzy wodą podziemną a powierzchniową wynosiła około 8% dla wody o stężeniu $455,99 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, gdy stężenie było większe i wynosiło $511,87 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – 22%. Wynika to prawdopodobnie z tego iż dodając do wody powierzchniowej SPC, zmniejsza się napięcie międzyfazowe [15] dla innych zanieczyszczeń które występują w wodzie powierzchniowej co wynika z podwyższonego ChZT. Otrzymane dane pokazują, że w wyniku mechanicznego usuwania emulsji usunięto część tylko ropopochodnych. W wodzie pozostaje część zemulgowanych ropopochodnych a część przeszły do śmietanki którą udało się usunąć (tabela 2 i 3) [8].

Tabela 3. Stopień usunięcia związków ropopochodnych przy stałej dawce SPC ($2,5 \text{ cm}^3$) i zmiennych objętościach mieszaniny olejowej .

Table 3. Removal of the petroleum oil with a constant dose surfactants and variable volumes.

Nazwa próbki	Ilość ropopochodnych	
	$0,075 \text{ cm}^3$	$0,1 \text{ cm}^3$
	Stężenie ropopochodnych	
Woda surowa podziemna	$455,99 \mu\text{g}/\text{dm}^3$	$511,87 \mu\text{g}/\text{dm}^3$
Podziemna po procesie	$191,07 \mu\text{g}/\text{dm}^3$	$251,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$
Stopień usunięcia	58%	51%
Woda surowa powierzchniowa	$465,21 \mu\text{g}/\text{dm}^3$	$521,26 \mu\text{g}/\text{dm}^3$
Powierzchniowa po procesie	$242,73 \mu\text{g}/\text{dm}^3$	$362,36 \mu\text{g}/\text{dm}^3$
Stopień usunięcia	45%	29%

Istotne jest bowiem optymalne dobranie dawki SPC, ponieważ wraz ze wzrostem SCP może wzrosnąć ilość ropopochodnych w fazie wodnej co wskazuje na silniejsze zemulgowanie zanieczyszczeń w wodzie i wolniejszą flokulację zemulgowanych kropli [8].

Używanie środków rozpraszających mimo wyraźnego wzrostu efektywności usuwania ropopochodnych z wody może mieć wpływ na toksyczność w odniesieniu do organizmów. Związki powierzchniowo czynne ułatwiają rozpuszczanie wielu substancji toksycznych takich jak np. węglowodory czy pestycydy. Te trudno rozpuszczalne w wodzie substancje, w zemulgowanej formie są znacznie łatwiej wchłaniane przez organizmy, tak więc obecność w wodzie dyspergentów wzmacnia ich toksyczne działanie [6–8,20]. Wobec tego w literaturze podaje się że stosowanie środków rozpraszających ograniczone zostało do obszarów spełniających wymienione kryteria:

- trudnodostępnych,
- na których jest niemożliwe użycie środków mechanicznych lub sorbentów,
- znajdujących się w strefie przybrzeżnej, z dala od ujść wody [1,2,17].

Dokonana w niniejszej pracy analiza wyników badań dowiodła, że zarówno wody podziemne jak i powierzchniowe są narażone na zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi. W przypadku wód powierzchniowych otrzymane wyniki są zdecydowanie mniejsze, niż te które podawane w literaturze [3,12]. Rozbieżności wynikają z tego, że badane wody są wodami powierzchniowymi, natomiast w przypadku cytowanej literatury badania dotyczą wód wiertniczych.

Analiza próbek wody powierzchniowej w kierunku badanych substancji ropopochodnych wykazuje, iż otrzymane są zbieżne z badaniami Bućko 2000 [5]. Zaobserwowano, że badane próbki wody z rzeki są porównywalne z wynikami w cytowanej literaturze [5]. Można zatem stwierdzić, woda powierzchniowa nie zawiera znacznych ilości związków ropopochodnych, które mogłoby negatywnie wpływać na ekosystem oraz organizmy żywe bytujące na tym terenie.

W przypadku wody podziemnej oznaczone stężenia są mniejsze, niż podawane w literaturze [12]. Należy tu zaznaczyć, że duże znaczenie ma miejsce poboru próbek. Badana woda była pobierana w dalszej odległości od szlaku komunikacyjnego niż w przypadku studni badanej w literaturze [12]. Ponadto duże znaczenie ma sposób użytkowania terenu które mogą powodować przedostawanie się substancji ropopochodnych do wód gruntowych.

Jak już pisano na wstępie w procesach uzdatniania wód podziemnych i powierzchniowych wykorzystywane są metody chemiczne. W ciągu ostatnich lat procesy te stosowane są coraz częściej, głównie ze względu na krótszy czas trwania niż ma to miejsce przy metodach fizycznych, jak również dużą efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń naftowych.

Podsumowując, usuwanie substancji ropopochodnych z wód jest istotne, nie tylko z punktu bezpośredniego zagrożenia życia organizmów, ale również z powodu długotrwałego oddziaływania. Dlatego ograniczenie przemian substancji ropopochodnych powinno mieć priorytetowe znaczenie dla ochrony środowiska wodnego, jak również glebowego.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono:

1. W badanej wodzie powierzchniowej odnotowano podwyższoną zawartość związków organicznych wyrażonych wskaźnikami ChZT, BZT5 oraz indeks oleju mineralnego.
2. Efektywność usunięcia związków ropopochodnych z wody była w zakresie od 23 do 39% w przypadku dodawania 1,0 lub 1,5 cm³ SPC.
3. Przy stałej dawce SPC (2,5 cm³) efekty usuwania związków ropopochodnych zależała od ilości ropy naftowej.
4. Efekt usunięcia związków ropopochodnych dla wód podziemnych efektywność jest większa.

Praca napisana w ramach S/WBiŚ/3/2014

Literatura

1. **Abdul A.S., Gibson T.L., Ang C.C., Smith J.C., Sobczyński RE.:** *In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site.* Ground Water. 2, 219–231 (1992).
2. **Abdul A.S., Gibson T.L.:** *Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyl from sandy material.* Environmental Science and Technology. 4, 665–671 (1991).
3. **Błażejowski M.:** *Możliwość usunięcia substancji ropopochodnych z sieci wodociągowych.* Ochrona Środowiska. 4(83), 47–48 (2001).

4. **Błażejowski M.:** *Usuwanie benzyny z piasku przez wyplukanie roztworami wodnymi wybranych surfaktantów.* Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. 45, 5–14 (2001).
5. **Bućko J.:** *Oczyszczanie ścieków w rafinerii ropy Jedlicze.* Inżynieria Ekologiczna. 2, 89–96 (2000).
6. **Demirci S., Erdogan B., Ozcimder R.:** *Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids.* Water Research. 12(11), 32, 3193–3207 (1998).
7. **Duffield A.R., Ramamurthy R.S., Campanelli J.R.:** *Surfactant enhanced mobilization of mineral oil within porous media.* Water, Air, Soil Pollution. 143, 111–122 (2003).
8. **Hallmann E.:** *Fizykochemiczne aspekty oczyszczania zaolejonych gruntów z wykorzystaniem surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantów.* Praca doktorska, Gdańsk 2008.
9. **Kalata J.:** *Proces koagulacji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych.* Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 240, Rzeszów 2004.
10. **Małaczyński M.:** *Nadzwyczajne zagrożenia środowiska cz. I Zagrożenia środowiska rozlewami olejowymi.* Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej, Kraków 1994.
11. **Marchesi J.R., Russell N.J., White G.F., House W.A.:** *Effects of surfactant adsorption and biodegradability on the distribution of bacteria between sediments and water in a freshwater microcosm.* Applied and Environmental Microbiology. 57, 2507–2513 (1991).
12. **Piekutin J.:** *Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 1905–1916 (2011).
13. **Piekutin, J., Skoczko I.:** *Use of stripping tower and reverse osmosis in removal of petroleum hydrocarbons from water.* Desalination and Water Treatment. 52 (19–21), 3714–3718 (2014).
14. **Plaza G., Ulfing K., Worsztynowicz A., Malina G., Krzemińska B., Brigmon L.:** *Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons.* Environmental Technology. 26, 161–169 (2005).
15. **Rosen M.J., Murphy D.S.,** *Effect of nonaqueous phase on interfacial properties of surfactants. 2. Individual and mixed nonionic surfactants in hydrocarbon/water system.* Langmuir. 7, 2630–2635 (1991).
16. **Steliga T.:** *Sposoby oczyszczania ścieków i wód złożowych z kopalniach ropy naftowej i gazu ziemnego.* Inżynieria Ekologiczna. 2, 14–22 (2000).

17. **Surygała J., Śliwka E.:** *Charakterystyka produktów naftowych w aspekcie oddziaływań środowiskowych*. Chemia i Inżynieria ekologiczna. 6(2–3), 131–145 (1999).
18. **Tadros Th.F.:** *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2005.
19. **Tiehm A.:** *Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants*. Applied and Environmental Microbiology. 60, 258–263 (1994).
20. **Zimoch J.:** *Aktywność powierzchniowa w askofrakcyjnych oksyetylatów alkoholi i ich mieszanin z anionowymi surfaktantami*. Praca doktorska. Promotor – Szymanowski J., Kędzierzyn-Koźle 1999.

Chemical Removal of Petroleum Compounds from Water

Abstract

Dispersing oil spill method is based on a interfacial tension reduction between water and oil through introduction a surfactant, so that spilled oil is changing its structure by dispersing in water. As a result of this process comes to break up oil contamination plume into smaller droplets, which is followed by its further dispersion in water. For study a 0.1% Rokrysol was used. The detergent was containing 30% of non-ionic surfactants, and 60% of anionic surfactants. In first research series the same amount of mixture and varying amounts of surfactant (SAA) were added, and in further series an established dose of the same surface active agents was added to varying amounts of crude oil. After mixing water with SPC emulsion was forming, which was decanted. The purpose of this paper was to determinate the possibilities of petroleum compounds removal from water with SAA usage.

Słowa kluczowe:

SCP, woda, węglowodory ropopochodne

Keywords:

SPC, Water; Petroleum Hydrocarbons



Biosuszenie pofermentu z biogazowni rolniczych

Andrzej Białowiec^{,***}, Dariusz Wiśniewski^{**}, Jakub Pulka^{*},
Mariusz Siudak^{***}, Bogdan Jakubowski^{***}, Bartosz Myślak^{***}*

^{}Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław*

*^{**}Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

*^{***}Instytut Energii Sp. z o.o., Olsztyn*

1. Poferment z biogazowni rolniczych

Beztlenowa stabilizacja odpadów sprzężona z produkcją i energetycznym wykorzystaniem biogazu jest jednym z obiecującym kierunków osiągnięcia korzyści środowiskowych i ekonomicznych [5, 6]. Biogazownie mogą być zarówno źródłem energii odnawialnej w terenach rolniczych jak również ograniczać uciążliwości środowiskowe wynikające z działalności rolniczej [8, 13, 10]. Biogazownie stanowią unikalną technologię pozwalającą na przetwarzanie odpadów, produkcję i wykorzystanie energetyczne biogazu oraz wytwarzanie nawozu organicznego, który z powodzeniem może zastąpić nawozy mineralne. Jednakże, jednym z zidentyfikowanych problemów są aspekty logistyczne. Rosnąca liczba biogazowni, szczególnie tych dużych o mocy powyżej 0,5 MW energii elektrycznej skutkuje wzrostem odległości transportu zarówno substratów (biomasy wsadowej) jak i pozostałego pofermentu. Opracowano kilka idei rozwiązania tego problemu. Jedną metodą jest wykorzystanie pofermentu z biogazowni bezpośrednio w środowisku w celach nawozowych. Poferment z biogazowni rolniczej jest nawozem organicznym bogatym w substancje odżywcze, przez co jego zawrótce do środowiska zmniejszyć może zużycie nawozów mineralnych oraz poprawić właściwości gleby. Wynika to z faktu, iż składniki pofermentu, szczególnie zawierające celulozę i ligniny, nie ulegają całkowitej biodegradacji, dzięki czemu do gleby wprowadzany jest węgiel organiczny. Poferment

bogaty jest także w inne składniki: azot, fosfor, potas, których proporcja determinowana jest pochodzeniem biomasy wsadowej do biogazowni. W literaturze wielokrotnie wykazano korzystny wpływ na produkcję roślin oraz właściwości gleby nawozowego wykorzystania pofermentu [2, 9, 19]. Występuje jednak kilka problemów związanych z nawozowym wykorzystaniem pofermentu.

Po pierwsze akumulacja biogazowni na małej przestrzeni, prowadzić może do przedawkowania pofermentu i przenawożenia gleb. Zjawisko to może być także wzmocnione przez dodatkowe rolnicze stosowanie innych nawozów organicznych pochodzących z hodowli zwierząt. Efektem tego może być zachwianie stosunków wodno-powietrznych w glebie oraz zanieczyszczenie wód gruntowych azotem. W przypadku gdy dostępna powierzchnia pod uprawy jest zbyt mała w stosunku do dostępnego pofermentu, prawidłowe stosowanie tego nawozu wymaga jego transportu na większe odległości do miejsc o deficycie nawozowym [14]. Dodatkowo, zawarty w pofermencie azot, stanowić może problem w ujęciu spełnienia standardów europejskich w zakresie stosowania odpadów i azotu w środowisku. W Polsce warunki rozpraszania odpadów pofermentacyjnych w celu nawożenia określa bezpośrednio Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 listopada 2007 r. w sprawie procesu odzysku R10 (Dz. U. z 2007 r., Nr 228, poz. 1685) oraz Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz. U. z 2007 r., Nr 147, poz. 1033). Ograniczona stosowalność pofermentu jako nawozu może wystąpić także w zimie, jak również w terenach zagrożonych nadmierną eutrofizacją (pojezierza, zlewnie rzek).

Innym problemem środowiskowym związanym ze stosowaniem nieprzetworzonego pofermentu w środowisku jest emisja NH_3 oraz innych związków złowonnych [1]. Wykazano, iż około 70% azotu może zostać wyemitowane po nawiezieniu pól pofermentem [3]. Zjawisko to występuje szczególnie intensywnie gdy odczyn pofermentu jest powyżej 8,0 [12]. Rozwiązaniem tego problemu może być prawidłowy harmonogram nawożenia oraz niska trajektoria nawożenia.

Innym problemem jest konieczność budowy zbiorników retencyjnych, w których poferment może być magazynowany do momentu wywiezienia na pole [16, 18].

Czynnikiem wpływającym na trudności w magazynowaniu, transporcie i stosowaniu rolniczym jest bardzo wysoka zawartość wody w surowym pofermencie >95%. Z tego względu magazynowaniu, transportowi czy aplikacji na pola podlega głównie woda.

Podsumowując, stwierdzić można iż surowy, nieprzetworzony poferment jest odpadem trudnym do zagospodarowania, jednakże stanowić może źródło nawozowe, jak również potencjalne paliwo, konieczne jest jednak znaczące odwodnienie tego materiału.

W celu obniżenia zawartości wody i azotu stosowano wiele metod, głównie opartych na odwadnianiu i suszeniu pofermentu. Wysokie uwodnienie pofermentu można obniżyć następującymi metodami:

- fizyczną: sedymentacja, suszenie, filtracja membranowa,
- mechaniczną: wirówki, prasy,
- termiczno-ciśnieniową: odparowanie [14].

Odwodnienie pofermentu, czy też dalsze jego wysuszenie stanowi rozwiązanie wymienionych wcześniej problemów logistycznych i środowiskowych. Dodatkowo odwodnienie i wysuszenie pofermentu przynieść może szereg nowych korzyści, nie branych pod uwagę wcześniej, przy zagospodarowaniu surowego pofermentu. Suchy poferment może być wykorzystany bezpośrednio w procesach termicznych do produkcji energii, może być przetworzony w dobrej jakości paliwo drugiej generacji, jak również możliwe jest uzyskanie biocharu (biowęgla) do zastosowań nawozowych. Wymienione możliwości są obecnie na etapie intensywnych badań. Dotychczas stosowane metody osuszania pofermentu wymagają zewnętrznego źródła ciepła, są także energochłonne. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie procesu biosuszenia.

Technologia biosuszenia odpadów jest stosowana powszechnie jako element mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów komunalnych (MBP) [15]. W gospodarce odpadami, termin biosuszenie może dotyczyć: reaktorów, w których procesy biologicznego przetwarzania odpadów zachodzą; samych procesów zachodzących w reaktorach, jak również instalacji, która wyposażona jest w reaktor do biosuszenia odpadów [7]. Termin ten zatem obejmuje kilka poziomów począwszy od przebiegających procesów, warunków je charakteryzujących, jak również logistyki funkcjonowania instalacji przetwarzania odpadów oraz zagospodarowania produktów poprocesowych.

Głównym celem biosuszenia jest uzyskanie w jak najkrótszym czasie wysokojakościowego stałego paliwa zastępczego przy udziale procesów biologicznych. Jest to osiągnięte poprzez: zwiększenie wartości opałowej w wyniku obniżenia zawartości wody w odpadzie, jak również ograniczenia pełnego rozkładu biochemicznego materii organicznej. Co jest warte podkreślenia, w wyniku wysuszenia materiał jest stabilny i łatwy w krótko terminowym magazynowaniu i transporcie. Ze względu na termofilowe temperatury procesu, zachodzi także częściowa sanitacja materiału.

W inżynierii środowiska stosowane zazwyczaj technologie suszenia wykorzystują zewnętrzne źródło ciepła. Tak jest w przypadku wytwarzania paliwa RDF, czy też suszeniu osadów ściekowych. Biosuszenie wykorzystuje natomiast wewnętrzne źródło ciepła jakim są zachodzące w masie odpadów intensywne procesy biochemiczne. Wilgotność usuwana jest dwuetapowo: najpierw cząsteczki wody odparowują z powierzchni odpadów do przestrzeni powietrznych pomiędzy ziarnami odpadów, a następnie są transportowane i usuwane z układu przez przepływające powietrze. Dodatkowo niewielka ilość wody może się skraplać, przesiąkać przez odpady i odpływać z układu w postaci odcieków. Energia niezbędna do przejścia fazowego wody z postaci ciekłej do gazowej, dostarczana jest głównie z procesów rozkładu biologicznego [17].

Obecnie stosowane technologie komercyjne biosuszenia zmieszanych odpadów komunalnych pozwalają w ciągu 5–15 dni w wyniku biosuszenia obniżyć masę wsadu od 25 do 35% masy. Głównymi produktami przemian, oprócz poprocesowej masy odpadów o niskiej wilgotności są para wodna oraz CO₂.

Zaproponowano zastosowanie procesu biosuszenia do znaczącego obniżenia masy pofermentu z biogazowni rolniczej.

Celem pracy jest podanie możliwości suszenia pofermentu z biogazowni rolniczych poprzez biosuszenie z uwzględnieniem analizy kinetyki i efektywności procesu.

2. Materiały i metody

Poferment stosowany w badaniach pochodził z biogazowni zlokalizowanej w Eksperymentalnej Stacji Badawczej w Bałdach, w Polsce (N53° 36' 1.8073", E20° 36' 8.5295"). Stosowano następujące parametry technologiczne fermentora:

- wilgotność wsadu 90%,
- całkowita objętość jednokrotnego wsadu 1,2 m³,
- całkowity ładunek materii organicznej 2,3 kg s.m.o./m³ (s.m.o. – sucha masa organiczna),
- temperatura procesu 35–40°C,
- czas zatrzymania w zbiorniku pre-fermentacyjnym 3 dni,
- czas zatrzymania w zbiorniku fermentacyjnym 20 dni,
- czas zatrzymania w zbiorniku po-fermentacyjnym 20 dni.

Odwadnianie pofermentu wykonano w szczelinowym separatorze ślimakowym o wydajności 2,5 m³/h. Podczas odwadniania współczynnik separacji pomiędzy frakcją stałą a ciekłą wyniósł 0,166. Właściwości pofermentu świeżego oraz odwodnionego (przed biosuszeniem) przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Właściwości nawozowe pofermentu

Table 1. Nutritional properties of digestate

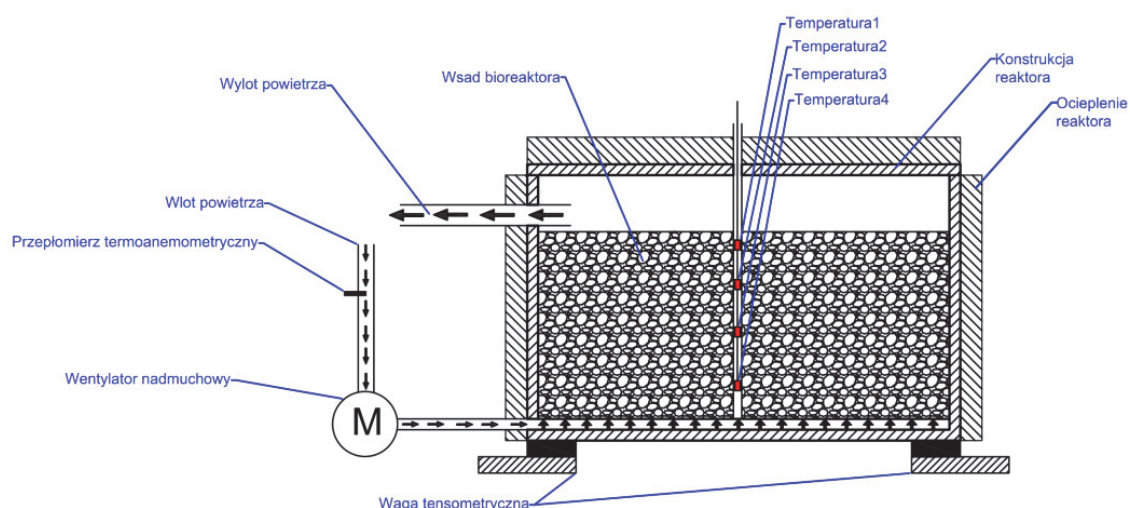
Typ pofermentu	Parametr									
	Odczyn	Wilgotność	Straty przy prażeniu	N	N-NH ₄ ⁺	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O
	pH	%	% s.m.*	% s.m.	mg/kg s.m.	% s.m.	% s.m.	% s.m.	% s.m.	% s.m.
Świeży	8,24	94,6	69,0	7,2	1830,0	2,4	6,6	1,3	3,5	1,3
Odwodniony	9,03	79,5	86,4	2,6	692,9	1,7	2,5	0,8	2,3	0,7

* s.m. – sucha masa

Tabela 2. Zawartość zanieczyszczeń w pofermencie**Table 2.** Pollutants content in digestate

Typ pofermentu	Parametr						
	Cu	Zn	Mn	Fe	Zasolenie	S	Cl
	mg/kg s.m.	mg/kg s.m.	mg/kg s.m.	mg/kg s.m.	g/dm ³	% s.m.	mg/dm ³
Świeży	224	340	569	1206	11,5	0,4	101
Odwodniony	48	138	158	927	4,3	0,3	94

Odwodniony poferment został zmieszany ze zrębkami drzewnymi w proporcji 45:55, odpowiednio. Tak przygotowaną mieszaninę umieszczono w reaktorze kontenerowym (rysunek 1).

**Rys. 1.** Schemat reaktora do biosuszenia pofermentu**Fig. 1.** Scheme of bioreactor for digestate biodrying

Po umieszczeniu pofermentu w reaktorze rozpoczęto napowietrzanie suszonej masy. Proces trwał 4 tygodnie, przy średnim wydatku powietrze, w przeliczeniu na masę mieszaniny 0,025 m³/kg·h.

W czasie procesu mierzono temperaturę w reaktorze, masę pofermentu w reaktorze oraz zużycie energii.

Jako system sterowania i akwizycji danych został użyty program Promotic. Jest to oprogramowanie SCADA (ang. Supervisory Control And Data Acquisition) służące do wizualizacji i sterowania procesami technologicznymi w szerokim spektrum gałęzi przemysłu. System sterowania miał za zadanie komunikację z urządzeniami peryferyjnymi i zapis

danych pomiarowych do lokalnej bazy danych jak i bazy danych na zewnętrznym serwerze.

Do pomiaru objętościowego natężenia przepływu powietrza dostarczanego do bioreaktora zastosowano sondę termooanemometryczną STA300 wraz z przetwornikiem MTA20. Przetwornik wysyła informacje o prędkości powietrza przepływającego przez rurę wlotową powietrza. Wartość prędkości przeliczana była w systemie na objętościowe natężenie przepływu.

Pomiar temperatury w reaktorze został zrealizowany przy wykorzystaniu wodoodpornych, cyfrowych przetworników temperatury DS18B20. Czujniki temperatury podłączone zostały do modułu pomiaru temperatury WIRE-CHIP. Moduł WIRE-CHIP realizował również pomiar wilgotności otoczenia wykorzystując czujnik wilgotności HIGRO-CHIP.

Masa wsadu bioreaktora mierzona była przez cztery tensometry na których umieszczony został bioreaktor. Tensometry współpracowały z miernikiem wagowym SWI-94.

Sterowanie wydajnością wentylatora nawiewowego odbywało się poprzez jednofazowy falownik ATV12H055M2 o mocy 0,55 kW.

Moc zużytą w trakcie trwania procesu zarejestrowano używając trójfazowego licznika zużycia energii elektrycznej LE-03M

Wszystkie wyżej wymienione urządzenia komunikowały się z systemem nadrzędnym za pomocą magistrali RS-485 protokołem Modbus.

Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono stopień utraty masy %, stałą szybkości utraty masy k [1/h] (reakcja I-ego rzędu), szybkość utraty masy [kg/h] oraz całkowite i jednostkowe zużycie energii na usunięcie kilograma masy pofermentu.

Stałą szybkości utraty masy k [1/h] oszacowano na podstawie równania:

$$M_t = M_0 \cdot e^{(-k \cdot t)} \quad (1)$$

gdzie:

M_t – masa mieszaniny w czasie t [kg],

M_0 – masa początkowa mieszaniny [kg],

t – czas [h].

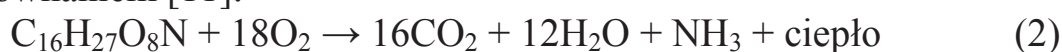
Estymacje nieliniową walidowano poprzez wyznaczenie współczynnika determinacji R^2 . Estymację oraz rysunki wykonano w programie Statistica 11.

3. Wyniki i dyskusja

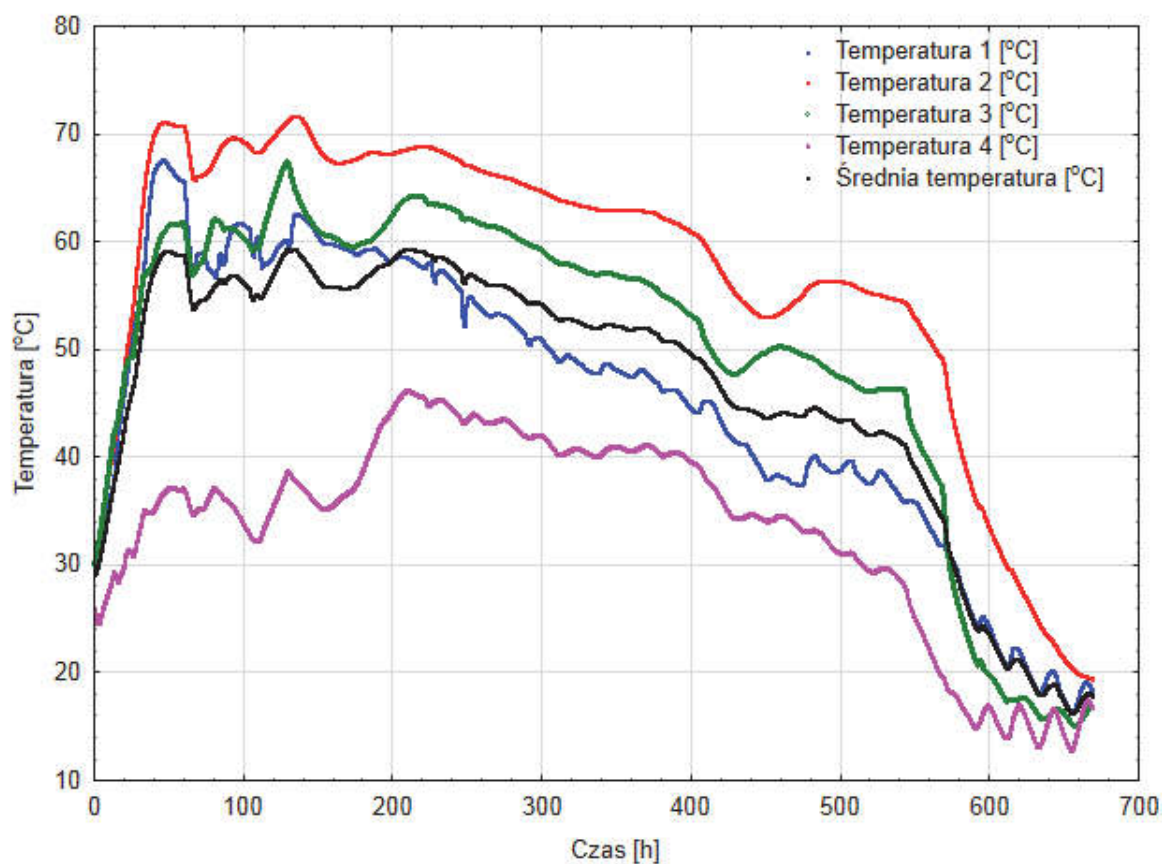
3.1. Zmiany temperatury w trakcie procesu

Zgodnie z oczekiwaniami obserwowano wystąpienie gradientu termicznego (rysunek 2), co jest zjawiskiem charakterystycznym dla reaktorów wsadowych napowietrzanych odpodłogowo. Sondy zlokalizowane najbliżej dna rejestrowały temperatury najniższe. W kolejnych sondach umieszczonych w wyższych warstwach odpadów obserwowano wzrost mierzonych temperatur. Zjawisko to wynika ze stopniowego obniżenia prędkości przepływu w kolejnych warstwach wsadu, wynikających z oporów filtracji. W dolnych warstwach, gdzie prędkości przepływu powietrza są większe, pomimo dobrego natlenienia, następuje wychłodzenie masy wsadu zarówno na drodze konwekcji jak i odparowania wody. Gradient termiczny utrzymywał się przez cały okres eksperymentu. Temperatura w reaktorze ulegała wahaniom w zależności od etapu procesu (rysunek 2). Średnia temperatura w reaktorze w pierwszych 10 dniach procesu zmieniała się w zakresie od 55 do blisko 60°C, po czym obserwowano jej stopniowy spadek do około 40°C w trakcie kolejnych 2 tygodni. W ostatnim tygodniu nastąpiło wychłodzenie reaktora do temperatury poniżej 20°C. Taki przebieg procesu biosuszenia został potwierdzony przez autorów w trakcie badań nad biosuszeniem [4] odpadów komunalnych jak i w literaturze [17]. W pierwszym okresie następuje intensywny wzrost temperatury wynikający z rozpoczynających się i stopniowo intensyfikujących procesów rozkładu materii organicznej. W tym czasie w wyniku rozkładu materii organicznej wydzielane jest ciepło. Ilość wydzielonego ciepła w trakcie przemian biologicznych, była badana przez wielu autorów. Jej wartość mieści się w zakresie od 17,8 do 24,7 (kJ/g usuniętej s.m.), w przeliczeniu na usuniętą materię organiczną wartość ta może sięgać 28,0 [kJ/g usuniętej s.m.o. [11].

W wyniku rozkładu materii organicznej wydziela się woda zgodnie z równaniem [11]:



Z tego wynika, iż z 1 kg s.m.o. powstaje 0,6 kg wody. Pomimo tego, utrata wody z systemu, w wyniku wynoszenia pary wodnej przez przepływające powietrze, następuje stopniowy spadek wilgotności. W efekcie tego procesy rozkładu materii organicznej ulegają stopniowemu spowolnieniu, co w niniejszych badaniach objawiło się po około 10 dniach. W ostatnim tygodniu obserwowano szybki spadek temperatury w reaktorze. Mogło to być spowodowane znaczącym pogorszeniem warunków dla mikroorganizmów, które w istotny sposób spowolniły przemianę materii w związku ze zbyt niską wilgotnością wsadu.

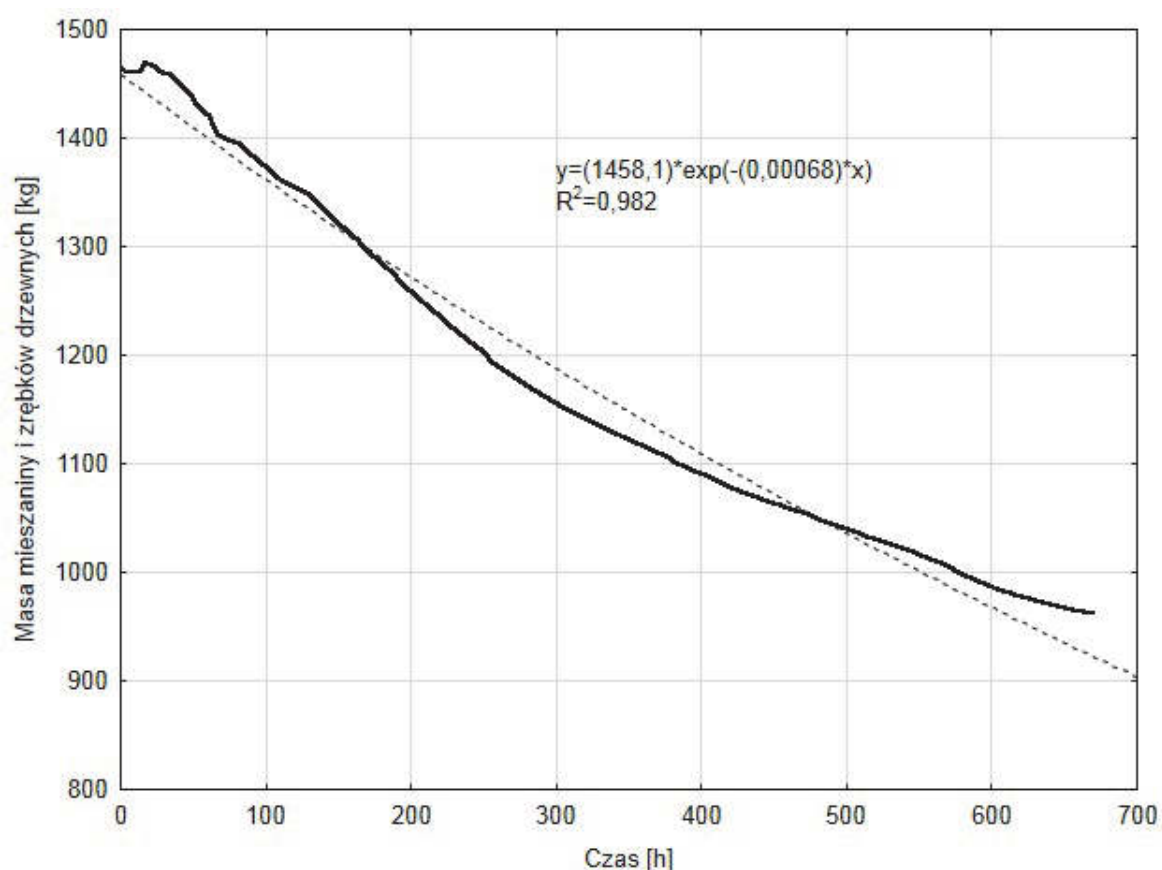


Rys. 2. Zmiany temperatury w reaktorze w trakcie procesu biosuszenia pofermentu

Fig. 2. Temperature changes in the bioreactor during digestate biodrying

3.2. Kinetyka utraty masy i efektywność procesu

Stwierdzono, iż utrata masy ma charakter reakcji I-ego rzędu. Wyznaczono stałą szybkości utraty masy k , która wyniosła około 0,00068 [1/h]. Poprzez przemnożenie stałej k , z masą początkową wsadu M_0 określono prędkość utraty masy r [kg/h], która wyniosła 0,99 kg/h.



Rys. 3. Zmiana masy wsadu w trakcie biosuszenia mieszaniny pofermentu i zrębek drzewnych

Fig. 3. Feedstock weight loss during digestate and wood chips mixture biodrying

W wyniku procesu biosuszenia, przy średnim wydatku powietrza 0,025 m³/kg·h, uzyskano utratę masy 502 kg, co stanowi 76% masy początkowej w odniesieniu do masy pofermentu oraz 34% w stosunku do masy początkowej mieszaniny pofermentu i zrębek.

Przeprowadzone badania technologiczne w reaktorze do biosuszenia pofermentu wykazały bardzo niskie zapotrzebowanie energetyczne na usuwanie wody z pofermentu. Całkowite zużycie energii elek-

trycznej wyniosło 14,792 kWh, co odpowiada 0,0295 kWh/kg usuniętej masy. Przy założonej cenie prądu elektrycznego 0,55 PLN/kWh daje to koszt 0,016 PLN na kg usuniętej masy (16 PLN/Mg). Zaprojektowane urządzenie jest bioreaktorem wsadowym w którym wykorzystuje się procesy biologicznego rozkładu materii organicznej w celu wytworzenia ciepła procesowego do odparowania wilgotności. Jest to główna przyczyna niskiej energochłonności oraz bardzo dobrej ekonomiki procesu.

3.3. Dalsze kierunki badań

Przedstawione wyniki prezentują pierwsze próby nad technologią biosuszenia pofermentu. Proces poddany zostanie optymalizacji. Optymalne biosuszenie może być osiągnięte w wyniku prawidłowego zaprojektowania reaktora, wstępnego kondycjonowania materiału wsadowego połączonego z monitoringiem i doбором parametrów technologicznych. Prowadzenie procesu powinno polegać na dostosowaniu parametrów, na podstawie monitoringu warunków jak i efektywności procesu. Typowe projektowe i eksploatacyjne działania dotyczyć będą:

- kondycjonowania materiału wsadowego poprzez dobór proporcji z materiałem strukturalnym,
- wyboru rodzaju reaktora (reaktory kontenerowe, bębnowe, pryzmy tunelowe itp.) - reaktory obrotowe, bębnowe powodują większe ujednoczenie warunków procesu, jednakże najczęściej stosowane są reaktory okresowe, statyczne,
- projektu systemu napowietrzania – ze względu na problemy związane z występowaniem gradientu temperaturowego przy jednostronnym napowietrzaniu od dołu, prowadzone są próby z systemami obrotowych reaktorów, jak również z napowietrzaniem odwróconym (reaktor posiada dwie dysze wlotowe powietrza pracujące naprzemiennie); możliwym wyborem jest również napowietrzanie ciśnieniem wymuszonym lub też podciśnieniem – (napowietrzanie poprzez stworzenie warunków podciśnienia powoduje lepszą dystrybucję powietrza wewnątrz masy odpadów),
- dostosowanie wielkości przepływu powietrza poprzez regulację ilości podawanego powietrza na podstawie kontroli parametrów wewnętrznych: temperatura masy odpadów, wilgotność odpadów, masa odpadów,

- zastosowanie zewnętrznych systemów kontroli wilgotności powietrza doprowadzanego i odprowadzanego, w celu stworzenia wewnątrz reaktora jak największego deficytu wilgotności, usunięcia jej nadmiaru w postaci kondensatu, i zawrócenia części powietrza,
- dobór odpowiedniego czasu zatrzymania wsadu w reaktorze, pozwalającego na uzyskanie zakładanej jakości materiału do produkcji np. nawozu z pofermentu.

W celu uzyskania wysokich efektów biosuszenia pofermentu z biogazowni rolniczych, przy jednoczesnym jak najmniejszym zużyciu energii elektrycznej na pracę wentylatora konieczne jest opracowanie optymalnego przebiegu pracy bioreaktorów w ciągu roku kalendarzowego (różne warunki atmosferyczne). Praca bioreaktora zależy od masy umieszczonych w nim odpadów, a więc od tzw. obciążenia bioreaktora, od konstrukcji reaktora, od aktywności mikroorganizmów, właściwości odpadów oraz od temperatury i wilgotności powietrza tłoczonego (zasyłanego) do bioreaktora. Przy dużym obciążeniu oraz wysokich temperaturach zachodzić może niebezpieczeństwo przegrzania bioreaktora i higienizacji mikroorganizmów. Spowodować to może znaczące obniżenie szybkości biosuszenia. Przy dużym obciążeniu oraz wysokiej temperaturze powietrza zachodzi konieczność zwiększenia przepływu powietrza co istotnie zwiększa zużycie energii oraz obciąża pracę samego wentylatora. Dla wybranej technologii biosuszenia, w oparciu o modele kinetyki przemian łatwo rozkładalnej materii organicznej oraz bilanse cieplne i masowe, można wyznaczyć zakresy parametrów procesu, przy których jest ono najefektywniejsze. Będzie to przedmiotem dalszych badań.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone wstępne badania wykazały, iż możliwe jest istotne obniżenie masy pofermentu z biogazowni rolniczej poprzez zastosowanie procesu biosuszenia. W doświadczeniu zastosowano odwodniony poferment z biogazowni rolniczej, o wilgotności początkowej 78%, który zmieszano ze zrębkami drzewnymi w proporcji 45:55. W wyniku procesu biosuszenia, przy średnim wydatku powietrza $0,025 \text{ m}^3/\text{kg}\cdot\text{h}$, uzyskano utratę masy 502 kg, co stanowi 76% masy początkowej pofermentu. Stwierdzono, iż utrata masy ma charakter reakcji I-ego rzędu. Wyznaczono stałą szybkości utraty masy k , która wyniosła 0,00068

[1/h]. Potwierdzono typowy układ warunków termicznych w reaktorze dla procesu biosuszenia. Średnia temperatura w reaktorze w pierwszych 10 dniach procesu zmieniała się w zakresie od 55 do blisko 60°C, po czym obserwowano jej stopniowy spadek do około 40°C po 3 tygodniach. W ostatnim tygodniu nastąpiło wychłodzenie reaktora do temperatury poniżej 20°C. Badania wykazały, iż efektywność utraty masy była wysoka, przy jednoczesnym bardzo niskim zużyciu energii na proces. Wyznaczono, iż całkowite zużycie energii elektrycznej wyniosło 14,792 kWh, co odpowiada 0,0295 kWh/kg usuniętej masy. Ze względu na inicjalny charakter prac badawczych nad biosuszenie pofermentu, konieczne są dalsze prace badawczo-rozwojowe w zakresie modelowania i doboru parametrów technologicznych procesu.

Podziękowania

Artykuł przygotowany został dzięki finansowemu wsparciu z projektu: ERANET: SE Bioemethane. Small but efficient – Cost and Energy Efficient Biomethane Production.

Literatura

1. **Amon B. Kryvoruchko V. Amon T. Zechmeister-Boltenstern S.:** *Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment.* Agriculture Ecosystem and Environment, 112, 153–162 (2006).
2. **Badran N.M.:** *Residual effect of nutrient-enriched organic residues on growth and nutrient utilization by corn plants grown on a sandy soil.* Annals of Agricultural Sciences Moshtohor Journal, 39(1), 717–736 (2001).
3. **Bauer A. Mayr H. Hopfner-Sixt K. Amon T.:** *Detailed monitoring of two biogas plants and mechanical solid–liquid separation of fermentation residues.* Journal of Biotechnology, 142, 56–63 (2009).
4. **Białowiec A. Templin M. Bernat K.:** *Raport z badań przemysłowych technologii biosuszenia organicznej frakcji odpadów komunalnych. na zlecenie Zakładu Usług Komunalnych „USKOM” sp. z o.o. z siedzibą w Mławie, w ramach projektu zgłoszonego w Działaniu 1.4 Wsparcie projektów celowych – Działania 4.1 Wsparcie wdrożeń wyników prac B + R. Nr wniosku (POIG.01.04.00-14-077/09). 2010.*
5. **Börjesson P. Berglund M.:** *Environmental systems analysis of biogas systems—Part I: fuel-cycle emissions.* Biomass and Bioenergy, 30, 469–485 (2006).

6. **Börjesson P. Berglund M.:** *Environmental systems analysis of biogas systems—Part II: the environmental impact of replacing various reference systems.* Biomass and Bioenergy, 31, 326–344 (2007).
7. **Bernat K. Wojnowska-Baryła I. Kasiński S. Agopsowicz M.:** *Technologie i biotechnologie stosowane w mechaniczno-biologicznym przetwarzaniu odpadów komunalnych.* Trendy w Biotechnologii Środowiska. Cz. II. Wydawnictwo UWM. Olsztyn 2011.
8. **Chen S.Q. Chen B.:** *Sustainability and future alternatives of biogas-linked agrosystem (BLAS) in China: an energy-based analysis.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(6), 3948–3959 (2012).
9. **Garg R.N. Pathak H. Das D.K. Tomar R.K.:** *Use of fly ash and biogas slurry for improving wheat yield and physical properties of soil.* Environmental Monitoring and Assessment, 107(1/3), 1–9 (2005).
10. **Kogut P., Piekarski J., Ignatowicz K.:** *Rozruch instalacji biogazowej z wykorzystaniem osadu zaszczepowego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 16, 534–545 (2014).
11. **Mason I.G.:** *Mathematical modeling of the composting process: A review.* Waste Management, 26, 3–21 (2006).
12. **Pötsch E.M. Pfundtner E. Much P.:** *Nutrient Content and hygienic properties of fermentation residues from agricultural biogas plants. Land use systems in grassland dominated regions.* Proceedings of the 20th General Meeting of the European Grassland Federation, Luzern, Switzerland, 21–24 June 2004, 1055–1057.
13. **Prochnow A. Heiermann M. Plöchl M. Linke B. Idler C. Amon T. Hobbs P.J.:** *Bioenergy from permanent grassland – A review: 1. Biogas.* Bioresource Technology, 100, 4931–4944 (2009).
14. **Rehl T. Müller J.:** *Life cycle assessment of biogas digestate processing technologies.* Resources Conservation and Recycling, 56, 92–104 (2011).
15. **Ritzkowski M. Heerenklage J. Stegmann R.:** *An overview on techniques and regulations of mechanical-biological pre-treatment of municipal solid waste.* Environmental Biotechnology, 2(2), 57–68 (2006).
16. **Sandars D.L. Audsley E. Canete C. Cumby T.R. Scottford I.M. Williams A.G.:** *Environmental benefits of livestock manure management practices and technology by Life Cycle Assessment.* Biosystems Engineering, 84, 267–81 (2003).
17. **Velis C.A. Longhurst P.J. Drew G.H. Smith R. Pollard S.J.T.:** *Biodrying for mechanical-biological treatment of wastes: A review of process science and engineering.* Bioresource Technology, 100, 2747–2761 (2009).
18. **Voca N. Kricka T. Cosic T. Rupic V. Jukic Z. Kalambura S.:** *Digested residue as a fertilizer after the mesophilic process of anaerobic digestion.* Plant Soil Environment, 51, 262–6 (2005).

19. **Zaid M.S. Ghazali M.A. Lamhy M.A.:** *Residual effect of some organic residues produced from biogas on growth and nutrients utilization by wheat plants.* Annals of Agricultural Sciences Moshtohor Journal, 43(2), 955–972 (2005).

Biodrying of the Digestate from Agricultural Biogas Plants

Abstract

Anaerobic digestion residue represents a nutrient rich resource which, if applied back on land, can reduce the use of mineral fertilizers and improve soil fertility. However, dewatering of digestate may be recommended in certain situation. Limited applicability of digestate as fertilizer may appear, especially in winter, during the vegetation period or in areas where advanced eutrophication of arable land and water bodies is developing. The use of digestate may be also governed by different laws depending on whether it is treated as fertilizer, sewage sludge or waste. The solution for thus problem may be by application of biodrying process. The aim of this paper is to present the possibilities of digestate from agricultural biogas plant drying in biodrying process, and analysis of its kinetic and efficiency. Dewatered digestate from agricultural biogas plant, with initial moisture of 78%, was mixed with wood chips in proportion 45:55, respectively. The mixture was placed in container reactor, and aerated during 4 weeks. During the experiment the temperature in the reactor, weight of the digestate, and energy demand was measured. Due to biodrying process, with mean air flow rate $0.025 \text{ m}^3/\text{kg}\cdot\text{h}$, 502 kg mass loss was achieved, what consists 76% of the initial weight of the digestate. Mean temperature in the bioreactor during first 10 days, fluctuated between 55 to 60°C. After that, gradual decrease of the temperature to 40°C in the end of 3rd week was observed. During last week the intense cooling of the bioreactor to final temperature below 20°C was observed. It was determined, that digestate mass loss had I-order reaction character. The k constant rate value was estimated, which was on the level of 0.00068 [1/h]. Total energy demand was 14.792 kWh, what relates to 0.0295 kWh of used energy per kg of mass removed.

Słowa kluczowe:

poferment, biosuszenie, utrata masy, temperatura

Keywords:

digestate, biodrying, mass loss, temperature



Eliminacja bakterii nitkowatych w osadzie czynnym pod wpływem wybranych koagulantów i związków utleniających

*Katarzyna Budzińska, Marcin Bochenek, Adam Traczykowski,
Bożena Szejniuk, Rafał Pasela, Anita Jurek
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz*

1. Wstęp

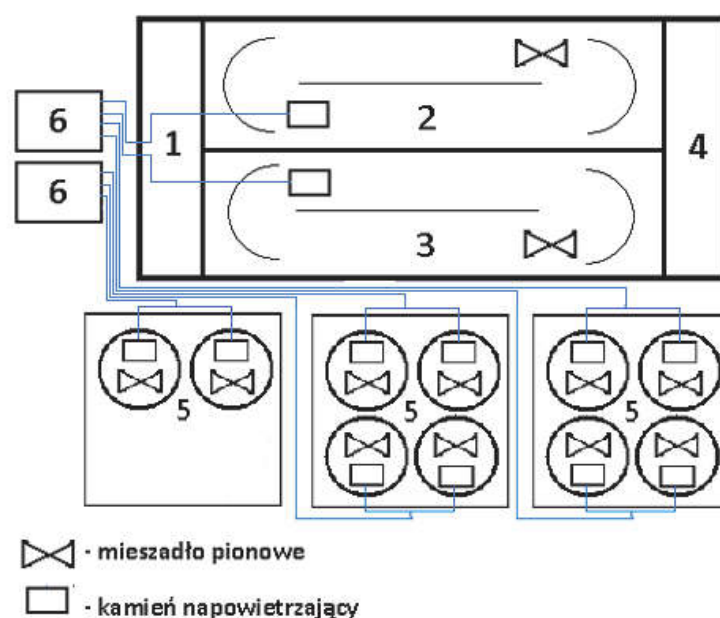
Główną przyczyną złej sedymentacji osadu czynnego jest nadmierny rozwój bakterii nitkowatych, który prowadzi do poważnych zaburzeń technologicznych, takich jak powstawanie osadu spęczniałego, wypływającego, piany przekształcającej się w gęsty kożuch, co w konsekwencji przyczynia się do obniżenia efektywności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków [1, 9, 15, 19]. Mikroorganizmy nitkowane należą do naturalnej biocenozy osadu czynnego, jednak w specyficznych warunkach mogą całkowicie zdominować bakterie tworzące kłaczkę [28]. Dotychczas zidentyfikowano 80 rodzajów tych bakterii, przy czym w osadzie czynnym występują z różną częstotliwością. Do najczęściej występujących bakterii nitkowatych w osadzie czynnym należą: *Microthrix parvicella*, *Nostocoida limicola*, *Beggiatoa* spp., *Haliscomenobacter hydrossis*, *Sphaerotilus* spp., *Thiothrix* spp. oraz nieokreślone do rodzaju typy morfologiczne bakterii oznaczone symbolami cyfrowymi: Typ 0041, Typ 0092, Typ 021N, Typ 0581, Typ 0675, Typ 0803, Typ 0961, Typ 1701, Typ 1851 oraz Typ 1863 [6, 8, 14]. W celu poprawy funkcjonowania oczyszczalni ścieków optymalizuje się parametry technologiczne związane z eliminacją nadmiernie rozprzestrzeniających się bakterii nitkowatych. Badania przeprowadzone przez Noutsopoulos i wsp. [20] wykazały, że skrócenie wieku osadu do 6 dób oraz obniżenie temperatury ścieków

poniżej 18°C pozwala wyeliminować problemy związane z nadmiernym rozwojem bakterii *Microthrix parvicella*. Jednak w oczyszczalniach ścieków, zwłaszcza z utrudnioną nityfikacją, nie jest możliwe zastosowanie jedynie technologicznych działań poprawiających pracę osadu czynnego, co powoduje konieczność zastosowania reagentów chemicznych [22]. Od wielu lat prowadzone są badania nad optymalizacją metod chemicznych wykorzystywanych do eliminacji bakterii nitkowatych. Koagulanty żelazowe stanowią czynnik limitujący proliferację bakterii siarkowych, gdyż wchodzi w reakcję z siarkowodorem tworząc FeS i ograniczając zawartość wolnej siarki, która odkładana jest w cytoplazmie *Thiothrix* spp. oraz *Beggiatoa* spp. Związki glinu uważane są za substancje najefektywniej ograniczające nadmierną proliferację niektórych typów bakterii nitkowatych w osadzie czynnym. Mimo licznych badań nad możliwością wykorzystania koagulantów glinowych do niwelowania skutków nadmiernego rozwoju bakterii nitkowatych, mechanizm działania reagenta na komórki tych mikroorganizmów nie został dokładnie poznany [21, 25, 26]. Bott i Love [2] oraz Higgins i Novak [11] wskazują, że stosowanie utleniaczy negatywnie wpływa na mikroorganizmy nitkowane wywołując zjawisko stresu oksydacyjnego, będącego przyczyną zwiększenia stężenia potasu w roztworze, przez co struktura bakteryjnych aglomeratów ulega osłabieniu. Celem przeprowadzonych badań było ustalenie wpływu wybranych koagulantów żelazowych i glinowych (chlorek żelaza i chlorek poliglinu) oraz związków utleniających (ditlenek chloru i podchloryn sodowy) na eliminację bakterii nitkowatych w osadzie czynnym.

2. Materiał i metody

Przedmiotem badań był osad czynny pochodzący z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków pracującej w technologii przepływowej (A/O) w układzie niskoobciążonego osadu czynnego z napowietrzaniem drobnopęcherzykowym. Średniodobowy dopływ ścieków do oczyszczalni kształtuje się na poziomie 2800 m³, natomiast równoważna liczba mieszkańców (RLM) wynosi 21000. Obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń w warunkach eksploatacyjnych osiągało wartość 0,024 kg O₂ (BZT₅)·(kgs.m.)⁻¹. Wiek osadu wynosił od 20,43 do 47,48 dób i był wyższy niż zakładany przez projektanta. W warunkach eksploatacji zaleganie starego osadu spowodowane jest zbyt niską wy-

dajnością urządzenia odwadniającego. Niska sprawność tego urządzenia jest przyczyną wydłużenia wieku osadu, wysokiej nieuzasadnionej względami technologicznymi koncentracji osadu czynnego w reaktorze oraz wysokiego zużycia tlenu, które kształtowało się na poziomie 75482 do 87012 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Z komór napowietrzania przedmiotowej oczyszczalni ścieków każdorazowo pobierano 100 dm^3 osadu czynnego i przewożono do laboratorium Katedry Higieny Zwierząt i Mikrobiologii Środowiska UTP w Bydgoszczy, gdzie przeprowadzono doświadczenie w skali laboratoryjnej. Badania prowadzono z wykorzystaniem reaktora własnej konstrukcji o objętości 50 dm^3 (rysunek 1), skalowanego w taki sposób, aby odzwierciedlał parametry technologiczne oczyszczalni ścieków.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: 1 – komora beztlenowa reaktora biologicznego, 2,3 – komory tlenowo-niedotlenione, 4 – komora odpływu ścieków oczyszczonych, 5 – flokulator, 6 – aerator

Fig. 1. Scheme of the research stand: 1 – anaerobic chamber of biological reactor, 2,3 – aerobic-non-oxygenated chambers, 4 – chamber of purified sewage outflow, 5 – floc tank, 6 – aerator

W celu uzupełnienia substancji organicznych do reaktora dodawano ścieki surowe w ilości obliczonej na podstawie średniodobowego dopływu ścieków na oczyszczalnię po uprzednim wymieszaniu z osadem recykulowanym. W trakcie trwania eksperymentu osad czynny nad-

mierny oraz ciecz nadosadową usuwano z układu. W czasie trwania siedmiodobowego cyklu doświadczenia osad czynny napowietrzano drobnopęcherzykowym dyfuzorem akwarystycznym oraz mieszano za pomocą zanurzonych mieszadeł wolnoobrotowych z prędkością 80 obrotów na minutę. Aerację osadu przeprowadzano cyklicznie dostarczając $45 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Do reaktora laboratoryjnego podłączone zostały flokulatory, co umożliwiło jednoczesne wykonywanie analiz po wprowadzeniu reagentów chemicznych w różnych dawkach.

2.1. Przebieg doświadczenia

W pierwszym etapie doświadczenia oznaczano parametry fizykochemiczne (zawiesiny ogólne, indeks osadowy, indeks gęstości) oraz przeprowadzono mikroskopową ocenę osadu czynnego (Indeks Biotyczny Osadu, skład ilościowy oraz identyfikacja morfotypów bakterii nitkowatych). W drugim etapie badań dozowano do osadu czynnego wodny roztwór chlorku żelaza (A₁–A₅), wodny roztwór chlorku poliglinu (B₁–B₅), ditlenek chloru (C₁–C₅) i podchloryn sodu (D₁–D₅) w dawkach przedstawionych w tabeli 1. Jednocześnie analizowano próbki osadu czynnego bez dodatku reagentów chemicznych (A₀, B₀, C₀ i D₀). Po tygodniu oceniano wpływ zastosowanych związków chemicznych na eliminację bakterii nitkowatych oraz pozostałe elementy biocenozy osadu czynnego. Wykonywano także pomiary parametrów fizykochemicznych po zastosowaniu reagentów chemicznych.

Tabela 1. Dawki zastosowanych reagentów chemicznych

Table 1. Doses of applied chemical reagents

Grupa badawcza	Dawki reagentów chemicznych				
	1	2	3	4	5
A* [g Fe ²⁺]	A ₁ 5,0	A ₂ 5,5	A ₃ 6,0	A ₄ 6,5	A ₅ 7,0
B* [g Al ³⁺]	B ₁ 2,0	B ₂ 2,5	B ₃ 3,0	B ₄ 3,5	B ₅ 4,0
C [mg ClO ₂ ·g ⁻¹ s.m.]	C ₁ 5,0	C ₂ 10,0	C ₃ 15,0	C ₄ 20,0	C ₅ 25,0
D [mg NaOCl·g ⁻¹ s.m.]	D ₁ 5,0	D ₂ 10,0	D ₃ 15,0	D ₄ 20,0	D ₅ 25,0

* w przeliczeniu na kg zawiesin ogólnych; per kg of total suspensions

2.2. Procedury badawcze

Badania fizykochemiczne osadu czynnego prowadzono zgodnie z metodyką podaną przez Gajkowską-Stefańską i wsp. [10]. W badaniach mikroskopowych korzystano z klucza do oznaczania mikroorganizmów osadu czynnego [6]. W preparatach przyżyciowych identyfikowano: orzęski swobodnie pływające, pełzające oraz osiadłe na kłaczkach, wiciowce, ameby, wrotki i inne wielokomórkowce (nicienie, niesporczaki, skąposzczety), co umożliwiło oznaczenie Indeksu Biotycznego Osadu. Klasę jakości osadu czynnego ustalano na podstawie wartości IBO [8]. W celu identyfikacji bakterii nitkowatych w preparatach mokrych oceniano: typ rozgałęzienia, ruchliwość, ścianki poprzeczne, kształt nitek, porośl, wcięcia, kształt komórek i występowanie pochewki. Preparaty suche wybarwiano metodą Grama i Neissera. Ocenę ilościową mikroorganizmów nitkowatych osadu czynnego przeprowadzono w oparciu o sześciostopniową skalę Jenkinsa [13]. W badaniach wykorzystano mikroskop Zeiss Axiostar Plus.

3. Wyniki badań i dyskusja

W oczyszczalniach ścieków wykorzystujących metodę osadu czynnego często występują problemy eksploatacyjne związane z pęcznieniem i pienieniem osadu. Osad spęczniały charakteryzuje się złymi właściwościami sedymentacyjnymi i niską zdolnością do zagęszczenia. Wielu autorów, jako główną przyczynę złej sedymentacji wskazuje zbyt duże zagęszczenie mikroorganizmów nitkowatych w osadzie czynnym [2, 4, 5, 18, 23, 24]. Obserwacje mikroskopowe przeprowadzone w badaniach własnych (tabela 2) wykazały nadmierny rozwój i dominację w osadzie czynnym bakterii *Microthrix parvicella*, które w okresie jesienno-zimowym odnotowano na poziomie 5 kategorii w 6-stopniowej klasyfikacji Jenkinsa we wszystkich powtórzeniach. Nieznacznie mniejsze zagęszczenie nitek *M. parvicella* zaobserwowano w okresie wiosenno-letnim (4–5 kategoria). Wyniki badań potwierdzają fakt, że zmiany w liczebności populacji tych bakterii nitkowatych wskazują na wyraźny rytm sezonowy z maksimum występującym w niższych temperaturach [30]. Jenkins i wsp. [13] również dowodzą, że *Microthrix parvicella* jest wolno rosnącą bakterią nitkowatą, która powoduje puchnięcie osadu oraz powstawanie piany w zimnej porze roku w warunkach niskiego obciąże-

nia substratowego. Wzrost tych bakterii jest uzależniony od obecności w ściekach przede wszystkim długołańcuchowych kwasów tłuszczowych i ich estrów [7]. Na podobne zależności wskazują Fiałkowska i wsp. [8].

Tabela 2. Bakterie nitkowate wyizolowane z osadu czynnego w okresie prowadzonych badań

Table 2. Filamentous bacteria isolated from the activated sludge during the study

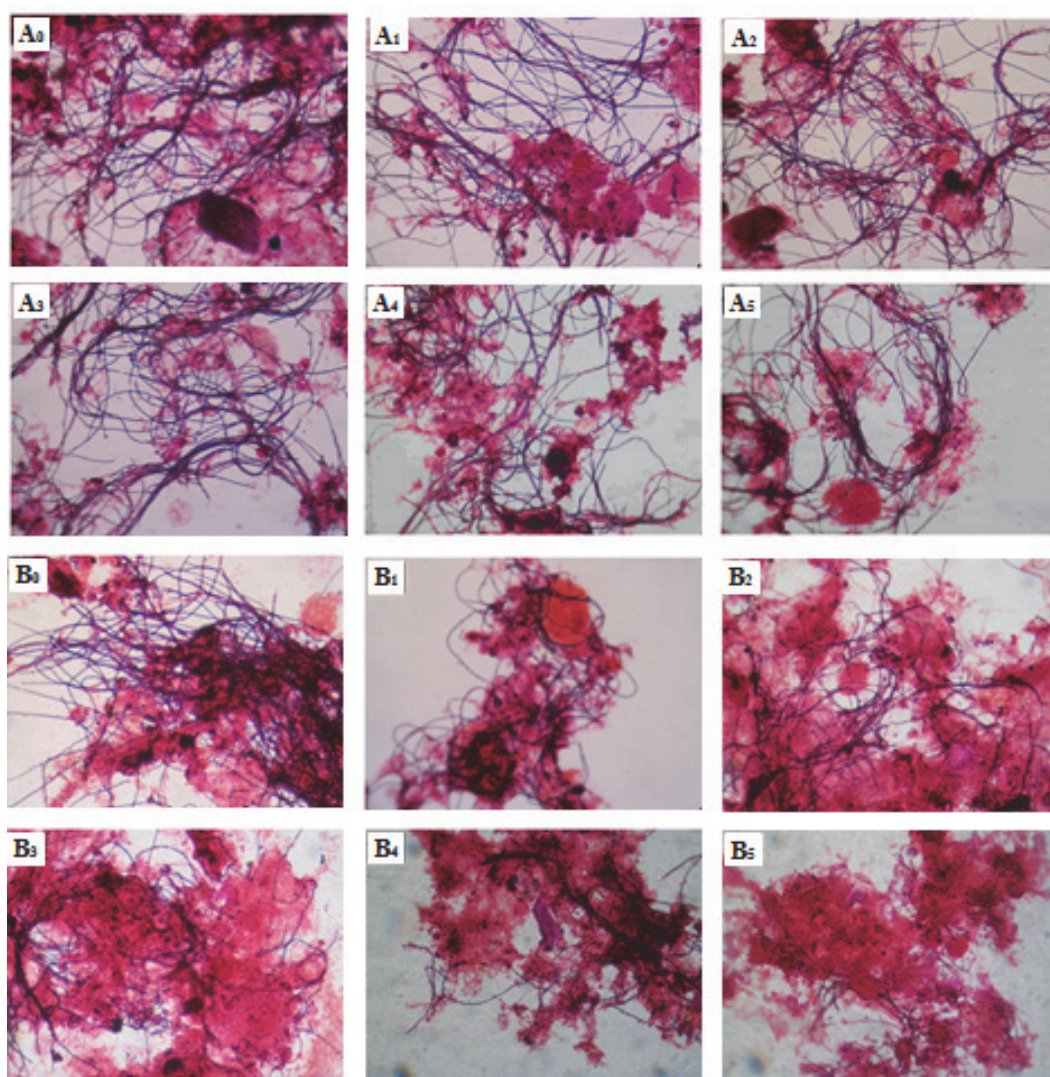
Wyszczególnienie	Okres jesiennie-zimowy				Okres wiosennie-letni			
	IX	X	XII	I	III	V	VII	VIII
Morfotyp dominujący: <i>Microthrix parvicella</i>	5	5	5	5	5	4	4	4
Morfotypy podporządkowane: Typ 0092, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III, Typ 0041, Typ 0581, <i>Sphaerotilus natans</i> , <i>Thiothrix</i> , <i>Beggiatoa</i>	2	2	3	3	2	3	3	3

Wyniki badań własnych dotyczące wpływu wybranych reagentów chemicznych na proliferację bakterii nitkowatych oraz wpływ na biocenozę osadu i jego właściwości sedymentacyjne zaprezentowano w tabelach 3–5 oraz na fotografiach 1–2. Dozowanie chlorku żelaza nie wpłynęło na zmianę struktury dominacji bakterii nitkowatych, stanowiło natomiast przyczynę eliminacji morfotypu *Nostocoida limicola* III w próbie A₁ oraz bakterii siarkowych *Thiothrix* i *Beggiatoa*, których liczebność zmniejszała się wraz ze zwiększeniem dawki reagenta, natomiast w próbach A₄ oraz A₅ nie odnotowano ich obecności (tabela 3).

Doniesienia literaturowe wskazują na możliwość zmniejszenia liczby bakterii siarkowych w wyniku ograniczenia ilości dostępnych zredukowanych związków siarki poprzez łączenie się ich z jonami żelaza i wytrącanie FeS. Wskutek ograniczenia dostępności substratów odżywczych liczba nitek *Thiothrix* i *Beggiatoa* w osadzie czynnym ulegała obniżeniu, zarówno w badaniach własnych, jak i analizach przeprowadzonych przez Yamamoto-Ikemoto i wsp. [31].

Tabela 3. Analiza mikroskopowa osadu czynnego po zastosowaniu chlorku żelaza (A₀–A₅) oraz chlorku poliglinu (B₀–B₅)**Table 3.** Microscopic analysis of activated sludge after the use of iron chloride (A₀–A₅) and polyaluminum chloride (B₀–B₅)

Próba	IBO	Klasa osadu	Bakterie nitkowate		
			Morfotyp dominujący	Morfotypy podporządkowane	Kategoria
A ₀	7	II	<i>Microthrix parvicella</i>	Typ 0581, Typ 021N, Typ 0092, <i>Thiothrix</i> , <i>Beggiatoa</i> , <i>Nostocoida limicola</i> III, <i>Sphaerotilus natans</i>	5
A ₁	7	II		Typ 0581, Typ 021N, Typ 0092, <i>Thiothrix</i> , <i>Beggiatoa</i> , <i>Sphaerotilus natans</i>	4
A ₂	7	II		Typ 0581, Typ 021N, Typ 0092, <i>Thiothrix</i> , <i>Beggiatoa</i> , <i>Sphaerotilus natans</i>	4
A ₃	7	II		Typ 0581, Typ 021N, Typ 0092, <i>Thiothrix</i> , <i>Sphaerotilus natans</i>	4
A ₄	4	III		Typ 0581, Typ 021N, Typ 0092, <i>Sphaerotilus natans</i>	4
A ₅	5	III		Typ 0581, Typ 021N, Typ 0092, <i>Sphaerotilus natans</i>	3
B ₀	7	I	<i>Microthrix parvicella</i>	Typ 0581, Typ 0092, Typ 0041, <i>Nostocoida limicola</i> III, Typ 021N, <i>Thiothrix</i> , <i>Sphaerotilus natans</i>	5
B ₁	7	I		Typ 0581, Typ 0092, Typ 0041, <i>Nostocoida limicola</i> III, Typ 021N, <i>Thiothrix</i> , <i>Sphaerotilus natans</i>	3
B ₂	7	I		Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III, <i>Thiothrix</i> , Typ 0041, <i>Sphaerotilus natans</i>	2
B ₃	7	II		Typ 0581, <i>Nostocoida limicola</i> III, Typ 0092, Typ 021N, <i>Thiothrix</i> , Typ 0041	2
B ₄	6	II		Typ 0581, <i>Nostocoida limicola</i> III, Typ 0092, Typ 021N, <i>Thiothrix</i> , Typ 0041	1
B ₅	6	II		Typ 0581, <i>Nostocoida limicola</i> III, Typ 0092, Typ 021N, <i>Thiothrix</i> , Typ 0041	1



Fot. 1. Bakterie nitkowate wybarwione metodą Grama po zastosowaniu chlorku żelaza (III) (A) i chlorku poliglinu (B)

Phot. 1. Filamentous bacteria dyed with Gram method after the use of iron chloride (III) (A) and polyaluminum chloride (B)

Liczba nitek pozostałych typów, odnotowywanych w osadzie czynnym poddanym analizom, z wyjątkiem *Nostocoida limicola* III, nie uległa obniżeniu, co może świadczyć o selektywnym oddziaływaniu soli żelaza wyłącznie na bakterie siarkowe i stanowić potwierdzenie wyników Walczaka i Cywińskiej [29]. W badaniach własnych symultaniczne 7-dniowe dozowanie chlorku żelaza przyczyniło się do nieznacznej redukcji ilości bakterii nitkowatych w osadzie czynnym. Zastosowanie chlorku żelaza w dawkach od 5 do 6,5 g Fe^{+2} w przeliczeniu na kg zawiesin ogólnych (A₁ do A₄) spowodowało nieznaczne ograniczenie proli-

feracji mikroorganizmów nitkowatych o jedną jednostkę kategorii rozpowszechnienia nitek.

Najwyższa dawka reagenta $6,5 \text{ g Fe}^{+2} \cdot \text{kg}^{-1}$, zastosowana w próbie badawczej A_5 , skutkowała zmianą kategorii proliferacji bakterii nitkowatych z 5 na 3. W próbach A_1 , A_2 , oraz A_3 nie odnotowano niekorzystnego oddziaływania na biocenozę osadu czynnego, czego odzwierciedleniem była oznaczona wartość IBO oraz klasa jakości osadu. Dwie najwyższe dawki spowodowały zmianę klasy jakości osadu z II na III (tabela 3; fot. 1). Związek ten, pomimo że doprowadził do rozluźnienia struktury kłaczków, nie spowodował wzrostu indeksu osadowego i pogorszenia właściwości sedymentacyjnych (tabela 4).

Wyniki badań własnych (tabela 3) wskazują, że chlorek poliglinu selektywnie oddziaływał na mikroorganizmy nitkowate, efektywnie ograniczając ich nadmierną proliferację i nie wykazując jednocześnie negatywnego wpływu na pozostałe organizmy osadu czynnego, w efekcie czego osiągnięte wartości IBO nie różniły się znacząco od tego parametru w próbie kontrolnej. Chlorek poliglinu spowodował eliminację bakterii *Sphaerotilus natans* oraz znaczne obniżenie liczby mikroorganizmów Typu 0041. Jednocześnie preparat ten przyczynił się do poprawy właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego, wskutek czego wartości indeksu osadowego w kolejnych próbach badawczych ulegały obniżeniu, a indeksu gęstości wzrastały (tabela 4). Zastosowany w badaniach własnych koagulant glinowy w dawce $3,5\text{--}4 \text{ g Al}^{3+} \cdot \text{kg}^{-1}$ zawiesin ogólnych przyczynił się do zmniejszenia liczebności mikroorganizmów nitkowatych z 5 (próba B_0) do 1 kategorii (próby B_4 i B_5) (tabela 3; fot. 1). Badania przeprowadzone przez Roelsa i wsp. [25] wskazują, że efektywna dawka tego koagulantu wynosi od 1,5 do 4,5 $\text{g Al}^{3+} \cdot \text{kg}^{-1}$. Jeszcze wyższą dawkę tego reagenta ($5 \text{ g Al}^{3+} \cdot \text{kg}^{-1}$) zaleca Paris [21]. Wyniki badań Eikelbooma i wsp. [7] potwierdzają pozytywny wpływ koagulantów glinowych na obniżenie proliferacji bakterii nitkowatych w osadzie czynnym. Optymalizacja dawkowania związków chemicznych jest istotnym czynnikiem mającym wpływ na przebieg procesu oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. Zbyt mała ilość soli glinu nie przynosi efektów w postaci obniżenia liczebności bakterii nitkowatych i będzie stanowiła dodatkowy koszt eksploatacyjny oczyszczania ścieków, natomiast nadmierna zawartość jonów glinu przypadających na jednostkę masy zawiesin ogólnych, wynosząca ponad 7 g Al^{3+} , zgodnie z doniesieniami Roelsa

i wsp. [25], może przyczynić się do dyspersyjnego wzrostu bakterii oraz obniżenia aktywności pierwotniaków.

Tabela 4. Właściwości sedymentacyjne osadu czynnego po zastosowaniu reagentów chemicznych

Table 4. Sedimentation properties of activated sludge after using chemical reagents

Próba	Zawiesiny ogólne	Indeks osadowy	Indeks gęstości
	[g·dm ⁻³]	[cm ³ ·g ⁻¹]	[g·cm ⁻³]
A ₀	7,1	140,1	0,71
A ₁	7,1	138,0	0,72
A ₂	7,3	132,2	0,76
A ₃	7,3	132,2	0,76
A ₄	7,3	132,2	0,76
A ₅	7,4	127,7	0,78
B ₀	5,7	115,8	0,86
B ₁	5,7	120,2	0,83
B ₂	5,7	121,1	0,83
B ₃	5,8	119,0	0,84
B ₄	6,3	83,30	1,20
B ₅	6,4	78,90	1,27
C ₀	5,0	158,0	0,63
C ₁	4,3	211,6	0,47
C ₂	4,2	217,9	0,46
C ₃	4,2	221,4	0,45
C ₄	4,1	235,4	0,42
C ₅	4,1	239,0	0,62
D ₀	5,1	159,8	0,63
D ₁	5,1	185,3	0,54
D ₂	5,0	193,0	0,52
D ₃	4,9	199,0	0,50
D ₄	4,9	199,0	0,50
D ₅	4,8	204,2	0,49

Zastosowany w badaniach własnych ditlenek chloru przyczynił się do znacznego zahamowania proliferacji *M. parvicella* w osadzie czynnym. W próbach C₃, C₄ oraz C₅ morfotyp ten został zaliczony do bakterii podporządkowanych. Reagent ten stanowił czynnik warunkujący ograniczenie rozwoju *Sphaerotilus natans* i bakterii Typ 0041 w próbach od C₃ do C₅ (tabela 5).

Tabela 5. Analiza mikroskopowa osadu czynnego po zastosowaniu ditlenku chloru (C₀–C₅) oraz podchlorynu sodu (D₀–D₅)

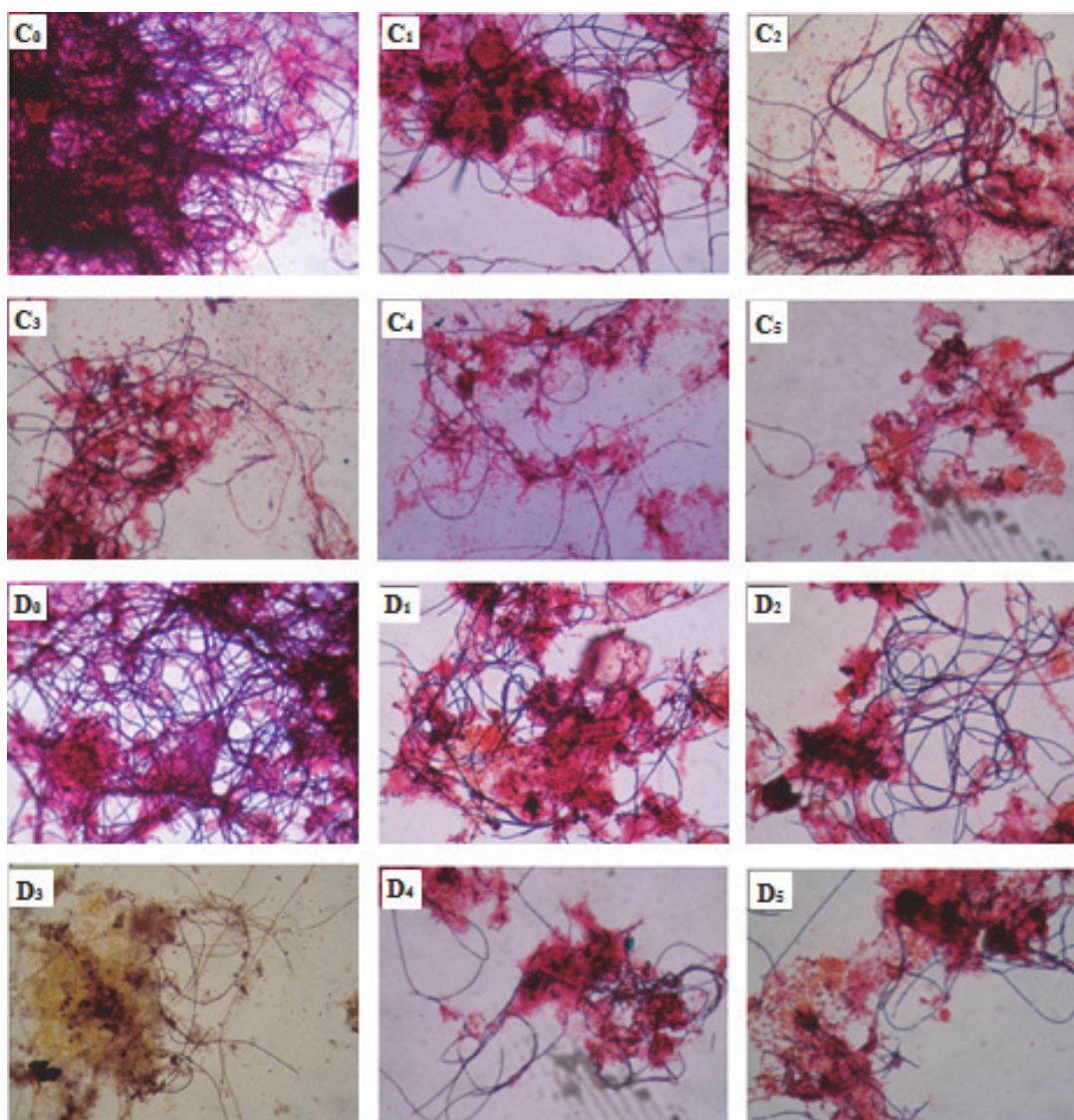
Table 5. Microscopic analysis of activated sludge after the use of chlorine dioxide (C₀–C₅) and sodium hypochlorite (D₀–D₅)

Próba	IBO	Klasa osadu	Bakterie nitkowate		
			Morfotyp dominujący	Morfotypy podporządkowane	Kategoria
C ₀	7	II	<i>Microthrix parvicella</i>	Typ 0581, Typ 0092, Typ 0041, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III, <i>Sphaerotilus natans</i>	5
C ₁	5	III		Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, Typ 0041, <i>Nostocoida limicola</i> III, <i>Sphaerotilus natans</i>	3
C ₂	3	IV		Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, Typ 0041, <i>Nostocoida limicola</i> III, <i>Sphaerotilus natans</i>	2
C ₃	1	IV	-	<i>Microthrix parvicella</i> , Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III, Typ 0041	2
C ₄	1	IV	-	<i>Microthrix parvicella</i> , Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III	2
C ₅	1	IV	-	<i>Microthrix parvicella</i> , Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III	1
D ₀	7	II	<i>Microthrix parvicella</i>	Typ 0581, Typ 0092, Typ 0041, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III, <i>Sphaerotilus natans</i>	5
D ₁	5	III		Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, Typ 0041, <i>Nostocoida limicola</i> III, <i>Sphaerotilus natans</i>	3
D ₂	3	IV		Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III, Typ 0041, <i>Sphaerotilus natans</i>	3
D ₃	2	IV	-	Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III, Typ 0041	2
D ₄	2	IV	-	<i>Microthrix parvicella</i> , Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III	2
D ₅	2	IV	-	<i>Microthrix parvicella</i> , Typ 0581, Typ 0092, Typ 021N, <i>Nostocoida limicola</i> III	1

W wyniku dozowania ditlenku chloru odnotowano znaczny spadek liczebności bakterii nitkowatych w osadzie czynnym. Najniższa dawka $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ przyczyniła się do obniżenia ilości nitek tych bakterii z 5 (C_0) do 3 kategorii (C_1). Po zastosowaniu tego reagenta w ilości od 10 do $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ (C_2, C_3, C_4) zaobserwowano zmniejszenie rozpowszechnienia mikroorganizmów nitkowatych do 2 kategorii, natomiast dawka ClO_2 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ (C_5) skutkowała tym, że bakterie nitkowane były obecne, ale obserwowano je tylko w nielicznych klaczkach (kategoria 1) (fot. 2). Ditlenek chloru przyczynił się jednak do znacznego zubożenia różnorodności mikrofauny osadu czynnego, powodując obniżenie wartości IBO z 7 w próbie kontrolnej (C_0) do 1 w trzech próbach doświadczalnych (C_2, C_3, C_4), co skutkowało zakwalifikowaniem osadu czynnego do IV klasy jakości (tabela 5). Wykonane analizy wykazały również pogarszanie właściwości sedymentacyjnych osadu wraz ze wzrostem stosowanych dawek ClO_2 (tabela 4).

Lakay i wsp. [16] oraz Madoni i wsp. [17] donoszą, że stosowanie związków chloru tylko w części przypadków powoduje zahamowanie wzrostu mikroorganizmów nitkowatych, natomiast badania przeprowadzone przez Hwanga i Tanaka [12] wykazały brak wpływu preparatów chlorowych na *Microthrix parvicella*, wskutek czego problem włóknistego puchnięcia osadu czynnego nie został rozwiązany. We wszystkich wymienionych badaniach, podobnie jak w doświadczeniu własnym, odnotowano niekorzystny wpływ chloru na strukturę klaczków oraz obniżenie aktywności organizmów biocenozy osadu czynnego.

W badaniach własnych (tabela 5) dozowanie podchlorynu sodu do osadu czynnego spowodowało obniżenie liczby bakterii nitkowatych z kategorii 5 w próbie kontrolnej (D_0) do kategorii 1 przy najwyższej zastosowanej dawce $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ (D_5). Ponadto zastosowanie tego związku w wyższych dawkach przyczyniło się do zmiany struktury dominacji bakterii nitkowatych. Najliczniej występującym typem w próbie kontrolnej oraz dwóch pierwszych próbach badawczych był morfotyp *Microthrix parvicella*. W próbach D_3, D_4 oraz D_5 dostrzeżono znaczne zahamowanie rozwoju i obniżenie liczebności tych bakterii oraz zakwalifikowanie do mikroorganizmów podporządkowanych (tabela 5; fot. 2). Caravelli i wsp. [3] oraz Walczak i Cywińska [29] również wykazali, że podchloryn sodu efektywnie hamuje proliferację bakterii nitkowatych w osadzie czynnym.



Fot. 2. Bakterie nitkowate po zastosowaniu ditlenku chloru (C) i podchlorynu sodu (D)

Phot. 2. Filamentous bacteria after the use of chlorine dioxide (C) and sodium hypochlorite (D)

Zastosowany w doświadczeniu własnym podchloryn sodowy w dawkach od 10 do 25 mg·g⁻¹s.m. spowodował zubożenie biocenozy, obniżenie wartości IBO oraz zakwalifikowanie osadu czynnego do IV klasy jakości (tabela 5). Ponadto dozowanie podchlorynu sodu niekorzystnie wpłynęło na właściwości sedymentacyjne osadu (tabela 4). Stwierdzono wzrost wartości indeksu osadowego do 204,2 cm³·g⁻¹ (D₅), który był wyższy o 44,4 cm³·g⁻¹ od wartości tego parametru w próbie

kontrolnej (D_0). Martins i wsp. [18] oraz Jenkins i wsp. [13] udowodnili, że stosowanie nieselektywnych związków utleniających, takich jak chlor i podchloryn sodu przyczyniają się do utleniania związków organicznych, ograniczając w ten sposób ich dostępną ilość, zarówno dla bakterii nitkowatych, jak również pozostałych organizmów biocenozy osadu. Ponadto chlor negatywnie oddziałuje na proces flokulacji osadu czynnego oraz hamuje rozwój bakteriożernych pierwotniaków, powodując w ten sposób pogorszenie właściwości sedymentacyjnych oraz obniżenie różnorodności biologicznej tego ekosystemu [27].

Reasumując należy stwierdzić, że istnieją substancje, których zastosowanie przyczynia się do ograniczenia liczebności bakterii nitkowatych w osadzie czynnym, jednak nie wszystkie mogą zostać wykorzystane z uwagi na niekorzystny wpływ na pozostałe elementy biocenozy tego ekosystemu.

4. Wnioski

1. Osad czynny poddany analizom charakteryzował się niekorzystnymi właściwościami sedymentacyjnymi, powodowanymi głównie nadmierną proliferacją bakterii nitkowatych, wśród których dominował morfotyp *Microthrix parvicella*.
2. Najlepsze efekty w eliminacji bakterii nitkowatych odnotowano po zastosowaniu chlorku poliglinu oraz ditlenku chloru i podchlorynu sodowego.
3. Stosowanie chlorku poliglinu nie wpłynęło negatywnie na skład ilościowy i różnorodność organizmów tworzących biocenozę osadu czynnego w przeciwieństwie do ditlenku chloru i podchlorynu sodu.
4. Stwierdzono, że dozowanie ditlenku chloru i podchlorynu sodu do reaktora osadu czynnego przyczyniło się do podwyższenia wartości indeksu osadowego, co pogorszyło właściwości sedymentacyjne.

Literatura

1. **Andreasen K., Nielsen P.H.:** *Growth of Microthrix parvicella in nutrient removal activated sludge plants: Studies of in situ physiology.* Water Research 34, 5, 1559–1569 (2000).
2. **Bott C.B., Love N.G.:** *Implicating the glutathione-gated potassium efflux system as a cause of electrophile induced activated sludge flocculation.* Applied and Environmental Microbiology 70, 9, 5569–5578 (2004).

3. **Caravelli A., Contreras E.M., Giannuzzi L., Zaritzky N.:** *Modeling of chlorine effect on flock forming and filamentous microorganisms of activated sludge.* Water Research 37, 9, 2097–2105 (2003).
4. **Chua H., Tan K.N., Cheung M.W.L.:** *Filamentous growth in activated sludge.* Applied Biochemistry and Biotechnology 57–58, 1, 851–856 (1996).
5. **Daims H., Taylor M.W., Wagner M.:** *Wastewater treatment: a model system for microbial ecology.* Trends Biotechnology 24, 11, 483–489 (2006).
6. **Eikelboom D., van Buijsen H.J.J.:** *Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego.* Wyd. Seidel-Przywecki, Szczecin 1999.
7. **Eikelboom D.H., Andreadakis A., Andreasen K.:** *Survey of filamentous populations in nutrient removal plants in four European countries.* Water Science and Technology 37, 4–5, 281–289 (1998).
8. **Fijałkowska E., Fyda J., Pajdak-Stós A. Wiąckowski K.:** *Osad czynny – biologia i analiza mikroskopowa.* Wyd. Seidel-Przywecki, Piaseczno, 2010.
9. **Foot R.J.:** *The effects of process control parameters on the composition and stability of activated sludge.* Journal of the Institution of Water and Environmental Management, 6, 2, 215–228 (1992).
10. **Gajkowska-Stefańska L., Guberski S., Gutowski W., Mamak Z., Szperliński Z.:** *Laboratoryjne badania wody, ścieków i osadów ściekowych. Cz. II.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2001.
11. **Higgins M., Novak J.T.:** *The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludge: Laboratory results.* Water Environment Research, 69, 215–224 (1997).
12. **Hwang Y., Tanaka T.:** *Control of Microthrix parvicella foaming in activated sludge.* Water Research 32, 1678–1686 (1998).
13. **Jenkins D., Richard M.G., Daigger G.T.:** *Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming and other solids separations problems.* IWA Publishing, Londyn 2003.
14. **Jin B., Wilén B.M., Lant P.:** *Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge.* Chemical Engineering Journal 98, 1–2, 115–126 (2004).
15. **Kocwa-Haluch R., Woźniakiewicz T.:** *Analiza mikroskopowa osadu czynnego i jej rola w kontroli procesu technologicznego oczyszczania ścieków.* Czasopismo Techniczne. Środowisko 2-Ś, 108, 6, 141–162 (2011).
16. **Lakay T.M., Wentzel M.C., Ekama G.A., Marais G.R.:** *Bulking control with chlorination in a nutrient removal activated sludge system.* Water SA 14, 1, 35–42 (1988).

17. **Madoni P., Davoli D., Gibin G.:** *Survey of filamentous microorganisms from bulking and foaming activated-sludge plants in Italy.* Water Research 34, 6, 1767–1772 (2000).
18. **Martins A.M.P., Pagilla K., Heijnen J.J., van Loosdrecht M.C.M.:** *Filamentous bulking sludge – a critical review.* Water Research 38, 793–827 (2004).
19. **Nielsen P.H., Roslev P., Dueholm T.E., Nielsen J.L.:** *Microthrix parvicella, a specialized lipid consumer in anaerobic-aerobic activated sludge plants.* Water Science and Technology 46, 1–2, 73–80 (2002).
20. **Noutsopoulos C., Mamais D., Andreadakis A.D.:** *Effect of solids retention time on Microthrix parvicella growth.* Water SA, 32 (3), 315–321 (2006).
21. **Paris S., Lind G., Lemmer H., Wilderer P.A.:** *Dosing aluminium chloride to control of Microthrix parvicella.* Acta hydrochimica et hydrobiologica. Special Issue: Scum in Biological Wastewater Treatment 33, 3, 247–254 (2005).
22. **Przybyła C., Bykowski J., Filipiak J.:** *Efektywność funkcjonowania gminnych oczyszczalni ścieków.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environmental Protection) 11, 231–239 (2009)
23. **Richard M.:** *Activated sludge microbiology problems and their control.* http://www.dec.ny.gov/docs/water_pdf/DrRichard.pdf (2003).
24. **Rittmann B.E.:** *Microbial ecology to manage processes in environmental biotechnology.* Trends Biotechnology 24, 6, 261–266 (2006).
25. **Roels T., Dauwe F., Van Damme S., De Wilde K., Roelandt F.:** *The influence of PAX-14 on activated sludge systems and in particular on Microthrix parvicella.* Water Science and Technology 46, 1–2, 487–490 (2002).
26. **Rossetti S., Tomei M.C., Nielsen P.H., Tandoi V.:** *“Microthrix parvicella”, a filamentous bacterium causing bulking and foaming in activated sludge systems: a review of current knowledge.* FEMS Microbiology Reviews 29, 1, 49–64 (2005).
27. **Séka M.A., Hammes F., Verstraete W.:** *Predicting the effects of chlorine on micro-organism of filamentous bulking activated sludges.* Applied Microbiology and Biotechnology 61, 5–6, 562–568 (2003).
28. **Traczewska M.:** *Biotyczne i abiotyczne uwarunkowania pęcznienia osadu czynnego.* Ochrona Środowiska 65, 2, 29–32 (1997).
29. **Walczak M., Cywińska A.:** *Application of selected chemical compounds to limit the growth of filamentous bacteria in activated sludge.* Environment Protection Engineering 33, 2, 221–230 (2007).
30. **Wanner J.:** *Activated sludge bulking and foaming control.* Technomic Publishing Co., Lancaster, Basel. (2002).

31. **Yamamoto-Ikemoto R., Matsui S., Komori T., Bosque-Hamilton E.K.:** *Control of filamentous bulking and interactions among sulfur oxidation-reduction and iron oxidation-reduction in activated sludge using an iron coagulant.* Water Science and Technology 38, 8–9, 9–17 (1998).

Elimination of Filamentous Bacteria in Activated Sludge as Affected by Selected Coagulants and Oxidizing Compounds

Abstract

The activated sludge method is most frequently used at the stage of biological waste water treatment. The main reason for improper sludge sedimentation is the excessive growth of filamentous bacteria leading to disturbances in technological processes of sewage treatment plants, such as formation of swollen, flowing out sludge, foam transforming in to a thick surface scum, which consequently contributes to a decrease in the effectiveness of removing pollutions from sewage. There is a growing tendency to make attempts aiming at optimizing the chemical methods used to eliminate filamentous bacteria which often constitute a factor limiting proliferation of those bacteria. Accordingly, research was undertaken to estimate the effect of some iron and aluminum coagulants and oxidizing compounds (chlorine dioxide and sodium hypochlorite) on the elimination of filamentous bacteria in the activated sludge in the aspect of sewage treatment effectiveness. Activated sludge was collected from the mechanical and biological sewage treatment plant situated in the Kuyavian-Pomeranian voivodeship. The study was carried out using a laboratory biological reactor graduated to reflect the technological parameters of the sewage treatment plant. Analyses involved determination of physicochemical parameters (total suspensions, sludge volumetric index, sludge density index) and the microscopic evaluation of activated sludge (floc parameters, the composition of microfauna, the Sludge Biotic Index, the quantitative and species composition of filamentous bacteria). At the next stage of the experiment, water solution of iron chloride, water solution of polyaluminum chloride, chlorine dioxide and sodium hypochlorite were proportioned to the activated sludge. At the same time, samples of activated sludge were analyzed without chemical reagents. After a week, the effect of applied reagents on the quantitative and species composition of filamentous bacteria and the other components of activated sludge biocenosis was evaluated.

It was proved that activated sludge subjected to analyses was characterized by poor sedimentation properties, resulted from the excessive proliferation

of filamentous bacteria of which the most numerous, dominant group was the species *Microthrix parvicella*. Best effects of filamentous bacteria elimination were recorded after the use of aluminum coagulant, which selectively affected filamentous microorganisms, effectively limiting their excessive proliferation and at the same time not exerting the negative impact on the other organisms of activated sludge. The preparation affected favorable values of the Sludge Biotic Index, which did not substantially differ from that parameter in the control sample. Polyaluminum chlorite caused elimination of the bacteria *Sphaerotilus natans* and a considerable decrease in the numbers of type 0041 micro-organisms. At the same time that preparation contributed to improving sedimentation properties of activated sludge flocs, as a result of which the volumetric index values were decreased in successive research samples, whereas the density index increased. The applied sodium hypochlorite contributed to the elimination of filamentous bacteria, and at the same time it slightly decreased the other parameters of activated sludge. It was indicated that chlorine dioxide contributed to a considerable decrease in diversity of activated sludge microfauna, causing a decrease in the number of crawling ciliates on the flocs and sedentary forms of those macroorganisms. Moreover an increase in the number of bacteriocidal free-floating protozoa and small flagellates resulted in a substantial decrease in the IBO value. The highest doses of reagent caused impoverishment of the biocenosis, which resulted in a decrease in the biotic index values by 7 units in relation to the control sample, activated sludge in those samples was qualified as IV class of sludge quality. The best effects in filamentous bacteria elimination were recorded after the use of aluminum preparation and chlorine compounds (chlorine dioxide, sodium hypochlorite).

Słowa kluczowe:

bakterie nitkowate, osad czynny, eliminacja, koagulanty, związki utleniające

Keywords:

filamentous bacteria, activated sludge, elimination, coagulants, oxidizing compounds



Usuwanie z wody związków żelaza i manganu metodą filtracji na wybranych złożach

Iwona Skoczko^{}, Janina Piekutin^{*}, Alicja Roszczenko^{**}*

^{}Politechnika Białostocka*

*^{**}Uniwersytet Medyczny, Białystok*

Wstęp

Wody podziemne są mniej narażone na zanieczyszczenia niż wody powierzchniowe, ale nie są od nich wolne, zwłaszcza wody gruntowe [4, 21]. Skutki ich zanieczyszczenia mogą być długotrwałe i zarazem eliminować możliwość ujmowania wód na wiele lat [18, 27]. Mogą docierać do nich zanieczyszczenia z powierzchni terenu, a także zawarte w wodach atmosferycznych i powierzchniowych [6, 12]. Zmiany jakości wód podziemnych spowodowane działalnością człowieka są efektem migracji zanieczyszczeń wraz z infiltrującymi do gruntu wodami powierzchniowymi [20, 26]. Jednak na drodze ich migracji do wód podziemnych znajduje się naturalna bariera, którą tworzy środowisko glebowo-gruntowo-skalne o charakterze ochronnym, a z drugiej strony pozwala na rozpuszczanie mikroelementów i makroelementów w warstwach wodonośnych zwiększając ich zanieczyszczenie. Większość wód ujmowanych przez człowieka powinna być zatem oczyszczana przed odprowadzeniem ich do odbiorcy. O ile nie jest to proces obligatoryjny dla wód przeznaczonych do picia, o tyle dla wód przemysłowych i technologicznych wykorzystywanych w różnego rodzaju zakładach produkcyjnych jest już niezbędny [22, 29].

W dzisiejszej dobie przy rozpatrywaniu zastosowanych technologii w uzdatnianiu wody odchodzi się od procesów wymagających reaktorów i kontrolowanych reakcji chemicznych na rzecz procesów filtracji, które mogą je zastąpić i dać równie wysoki efekt oczyszczania [31]. Od-

powiednio zastosowane masy filtracyjne pozwalają ponadto zmniejszyć wielkość stacji uzdatniania i osiągnąć wymierny efekt ekonomiczny w postaci minimalizacji nakładów inwestycyjnych i kosztów eksploatacyjnych [30]. Warunkiem jest odpowiedni dobór poszczególnych materiałów filtracyjnych [23]. Piecuch z zespołem [25] prowadzili badania nad filtracją jedno- i wielostopniową z zastosowaniem kolumny z węglem aktywnym. Eksperyment polegał na modelowaniu czasu pracy filtra węglowego. Udowodniono, iż zastosowanie dodatkowego węzła filtracyjnego z wypełnieniem piaskiem kwarcowy wydłuża znacznie żywotność badanych kolumn. W wielu przypadkach kolmatacja filtrów stanowi poważny problem eksploatacyjny [24].

W związku z powyższym, celem prowadzonych prac badawczych była analiza efektywności oczyszczania wód podziemnych ze szczególnym uwzględnieniem usuwania żelaza i manganu z zastosowaniem różnych mas filtracyjnych.

Metodyka

Badania obejmowały przeprowadzenie procesu filtracji, w którym jako materiał wypełniający zastosowano 4 różne złoża filtracyjne:

- manganowy zeolit – o nazwie handlowej Greensand Plus, jest masą utleniającą i filtrującą złożoną z piasku krzemionkowego pokrytego dwutlenkiem manganu, w swoim składzie chemicznym zawiera takie związki jak: SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , MgO , Fe_2O_3 ; w prowadzonych badaniach zastosowano produkt o granulacji 0,3–0,35 mm nie wymagający wstępnego utlenienia, prowadzono regenerację roztworem nadmanganianu potasowego.
- amorficzny piasek kwarcowy aktywowany MnO_2 – o nazwie handlowej Birm stanowiący specjalnie spreparowaną substancję zawierającą nierozpuszczalny katalizator w postaci MnO_2
- zeolit – naturalny minerał z grupy glinokrzemianów; w prowadzonych badaniach zastosowano produkt o granulacji 0,8–1,0 mm.
- naturalny glinokrzemian krystaliczny, o nazwie handlowej Crital Right i właściwościach naturalnego kationiu, wymagający płukania nasyconym roztworem chlorku sodu; w prowadzonych badaniach zastosowano granulację 0,3–2,4 mm.

Poszczególne złoża filtracyjne umieszczone były w laboratoryjnych modelach filtrów grawitacyjnych o wysokości 0,20 m, średnicy 0,07 m i objętości roboczej 0,035 m³. Zachowano minimalną prędkość filtracji zalecaną dla poszczególnych złożów, tj. od 0,7 m/h (Birm, Cristal Right, Greensand) do 2 m/h (zeolit). Badania laboratoryjne próbek wody wykonane zostały w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska. Badania obejmowały badanie wody surowej oraz próbek wody przefiltrowanej po każdym filtrze wybranym do badań. Woda surowa była preparowana na bazie wody wodociągowej. Na 10 litrów wody wodociągowej wprowadzono 1,3 g manganu (III) siarczanu oraz 10 g bulionu wzbogaconego, oraz 1 g siarczanu amonu i 1,2 g Ca(OH)₂, co dało stężenie manganu w wodzie surowej 0,50–0,55 mg/l, żelaza ogólnego 1,0–1,4 mg/l, azotu amonowego 1,5–2 mg/l, ChZT-Mn 8–10 mg/l, twardość ogólna 2,6–4,6 mval/l (196–240 mg CaCO₃/l). Zakres badań wody obejmował: zawartość manganu i żelaza metodą ASA, oraz, barwę, mętność, stężenie azotu amonowego i twardość ogólną metoda spektroskopową, odczyn wody pH-metrycznie, ChZT-Mn metodą normową.

Badania prowadzono w 2 cyklach badawczych. Każdy cykl trwał aż do wyczerpania zdolności filtracyjnych złożów i przebicia filtrów z uwagi na stężenie żelaza i manganu w oczyszczanej wodzie. Po nim następowała regeneracja i płukanie filtrów. Płukanie przeprowadzano przeciwprądowo oraz współprądowo czynnikiem zalecanym dla poszczególnych mas oraz wodą. Próby do badań pobierano raz na dobę co 24 godziny.

Wyniki i dyskusja

Pomimo wieloletnich badań problem skutecznego oczyszczania wód podziemnych jest nadal aktualny. Poszukuje się ciągle nowych, skutecznych i ekonomicznie uzasadnionych metod usuwania z wody poszczególnych zanieczyszczeń, w tym żelaza i manganu. Sprawę dodatkowo komplikuje zróżnicowany skład chemiczny wód podziemnych. Inna technologia oczyszczania powinna być stosowana dla wód zawierających niższe i wyższe stężenia zanieczyszczeń, inna, gdy w wodach występują gazy rozpuszczone, azot amonowy, podwyższoną barwą i mętnością, podwyższoną twardość oraz związki organicznymi. Producenci każdego roku wprowadzają na rynek nowe masy filtracyjne, których przydatność w oczyszczaniu wód powinna być poparta badaniami

naukowymi. Często również modyfikacjom przemysłowym ulegają popularne przebadane już materiały. Celowym zatem wydało się przeprowadzenie badań i dokonanie oceny przydatności wybranych złóż filtracyjnych do oczyszczania wód podziemnych głównie ze związków żelaza i manganu.

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, iż najskuteczniejszym złożem odżelaziającym okazał się manganowy zeolit GreensandPlus (tabela 1). Przez cały okres filtracji zarówno w pierwszym jak i drugim cyklu filtracyjnym uzyskano obniżenie stężenia żelaza ogólnego do wartości wymaganych dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi, tj. poniżej 0,2 mg/l. Efektywność usuwania żelaza wynosiła od 82,59% do 97,61%. Stężenie żelaza ogólnego w wodzie po filtracji w I cyklu badawczym zawierało się w przedziale 0,033 do 0,168 mg/l. Najniższa zawartość wystąpiła w 4 dobie pracy złoża, natomiast najwyższa w 14 dobie, co zadecydowało o potrzebie płukania złoża i regeneracji. Charakter złoża wymaga zastosowania do tego procesu KMnO_4 o stężeniu roztworu roboczego 5–10%, a następnie płukania wodą. Po regeneracji złoża nastąpiła poprawa usuwania związków żelaza, a efektywność wzrosła z 82,59% do 97,05%. Wysoki efekt usuwania od 94,03% do 97,05% kształtował się przez cały II cykl badawczy kiedy to stężenie żelaza w przefiltrowanej wodzie występowało w granicach od 0,032 do 0,062 mg/l. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi zawartość żelaza nie powinna przekraczać 0,2 mg/l. Podczas filtracji na złożu GreensandPlus woda spełniała dopuszczalne normy przez całe dwa cykle filtracyjne. Mangan nie był równie skutecznie usuwany na analizowanym złożu co żelazo. Jego stężenie w I cyklu badawczym rosło od 0,003 do 0,264 mg/l (przy efektywności od 51,64% do 99,12%). Po regeneracji w II cyklu badawczym zauważono podobną tendencję. Stężenie manganu rosło stopniowo od 0,058 do 0,303 mg/l, przy efektywności od 42,72% do 89,26%. Wartość normowa poniżej 0,05 mg/l osiągnięto jedynie w pierwszej połowie I cyklu. Stężenia manganu w II cyklu badawczym wykroczyły poza dopuszczalne wartości. Można przypuszczać, iż wpływ na podwyższone stężenia manganu miała regeneracja złoża roztworem KMnO_4 . W pobranych do analiz próbkach mogły znajdować się resztkowe ilości regeneranta.

Tabela 1. Stężenie zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej na złożu Greensand Plus w kolejnych cyklach filtracyjnych

Table 1. Contaminants concentration in the raw water and water filtrated with the Greensand bed during both series

		żelazo [mg Fe/l]		mangan [mg Mn/l]		pH		barwa [mg Pt/l]		mętność [NTU]		twardość ogólna [mval/l]		azot amonowy [mg NH ₄ /l]		utlenialność [mg O ₂ /l]	
	Czas pracy złoża [doby]	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji
I cykl filtracyjny	2	1,14	0,109	0,503	0,004	5,86	7,35	78	86	3	4	3,7	4,2	2,43	1,63	10	9,2
	4	1,378	0,033	0,52	0,003	5,2	5,47	84	27	3	1	3,4	4,4	2,575	0,955	10,2	9,7
	6	0,973	0,138	0,512	0,004	5,77	6,02	83	37	6	5	3,6	3,44	2,04	1,776	9,4	9,5
	8	1	0,093	0,52	0,005	5,6	5,9	76	15	2	0	2,64	2,48	2,026	1,29	10,1	9
	10	1,012	0,093	0,501	0,003	4,25	4,8	76	39	6	7	3,04	3,44	2,552	1,906	10,3	6,3
	12	0,968	0,121	0,546	0,131	4,45	4,81	79	25	2	2	3,52	3,76	2,448	1,653	9,6	9,7
	14	0,965	0,168	0,546	0,264	4,47	4,86	86	24	1	1	3,52	4	2,72	1,684	10,2	9
II cykl filtracyjny	1	1,085	0,032	0,54	0,058	5,67	6,11	79	24	9	2	4,48	5,04	2,156	1,216	10,1	10
	2	1,021	0,041	0,55	0,187	6,49	6,13	79	1	1	0	4,8	5,2	2,9	1,375	9,6	9,4
	3	1,039	0,062	0,568	0,187	6,72	6,13	71	2	5	0	4,64	4,64	2,393	1,603	9,9	9,6
	4	1,13	0,052	0,525	0,198	6,35	6,69	77	22	6	6	4,4	4,4	2,9	1,874	9,5	9,4
	5	1,117	0,046	0,529	0,303	6,32	5,53	72	13	6	1	4,24	4,08	3,1	2,174	10,4	10,3

Wymagane płukanie nadmanganianem potasu po wyczerpaniu właściwości utleniających jest to również częsta wada dyskwalifikująca złożę przy użytkowaniu przez mniej doświadczonych technologów z uwagi na trudności w usuwaniu nadmiaru regeneranta. Wielu badaczy potwierdza jego wysoką skuteczność w usuwaniu form manganu i żelaza z wód [11, 15]. Zgodnie z dostępną literaturą w technicznych warunkach pracy i przy zachowaniu zalecanej prędkości roboczej można uzyskać stężenie wyjściowe manganu w granicach 0,03–0,05 mg/l. Według Lemley z zespołem [19] na złożu Greensand można usunąć do 99% żelaza, manganu oraz siarkowodoru, przy czym rzeczywiste zdolności usuwania będą się różnić w zależności od charakterystyki każdego związku. O skuteczności złoża Greensand w usuwaniu żelaza z wody dowiedli też Barloková i Ilavský [2]. Granops [11] potwierdził, że złożo Greensand bardzo dobrze usuwa związki żelaza i manganu z wody. Niemniej, przy wyższych stężeniach tych wskaźników nie należy stosować filtracji jednostopniowej. Zwolennikami teorii filtracji wielostopniowej był również zespół Piecucha [26], który badał skuteczność oczyszczania ścieków przemysłowych na złożu węglowym. Zastosowano wariant wprowadzenia dodatkowego filtra piaskowego, co poprawiło uzyskany efekt. Niemniej głównym czynnikiem obniżającym efektywność filtracji było nadmierne zawartość substancji organicznych charakteryzowanych przez ChZT-Cr. W badaniach realizowanych w ramach niniejszej pracy zauważono osadzenie się na powierzchni złoża nadmiernych, dobrze wytrącających się związków żelaza, które powodują zanik przepływu wody, co w następstwie wiąże się z potrzebą częstszego czyszczenia złoża. Tezę tą autorzy niniejszej pracy próbowali potwierdzić obserwując pozostałe wskaźniki zanieczyszczenia wody, które mają bezpośredni wpływ na jej jakość, tj. pH, barwę, mętność, twardość, azot amonowy i ChZT-Mn. Wartość pH wody w I cyklu badawczym zawiera się w granicach od 4,80 do 7,35, natomiast w II cyklu przedziale od 5,53 do 6,69. Zgodnie z wymaganiami prawnymi odczyn wody powinien utrzymywać się w granicach pH 6,5–9,5. Woda oczyszczana na złożu GreensandPlus na przestrzeni prowadzonych badań na ogół nie spełniała wymaganych norm. Barwa wody po filtracji na złożu GreensandPlus w I cyklu badawczym zawierała się w granicach od 15 do 86 mg Pt/l, natomiast w II cyklu od 1 do 24 mg Pt/l. Wymagana barwa wody wynosi 15 mg Pt/l. W przeprowadzonych badaniach obniżenie barwy do wartości normatywnych uży-

skano jedynie raz w 8 dobie pierwszego cyklu filtracyjnego, zdecydowanie lepszą efektywność uzyskano w drugim cyklu filtracyjnym. Podobną tendencję zauważono w przypadku mętności. W I cyklu filtracyjnym mętność wody kształtowała się w granicach 0–7 NTU, a w II cyklu utrzymywała się na poziomie od 0 do 6 NTU. Wymagane rozporządzeniem 1 NTU częściej udało się osiągać po regeneracji w II cyklu badawczym. Wartości twardości ogólnej kształtowały się w granicach od 2,48 do 4,40 mval/l w I cyklu filtracyjnym oraz od 4,08 do 5,20 mval/l w II cyklu. Najwyższa odnotowana efektywność usuwania wynosiła tylko 6,06% w 8 dobie pracy złoża pierwszego cyklu filtracyjnego. Jednak dopuszczalne wartości twardości pozwalają na doprowadzenie do odbiorcy wody nawet przy 10 mval/l. Zawartość azotu amonowego po filtracji na złożu GreensandPlus kształtowała się w granicach od 0,955 do 1,906 mg/l (od 12,94% do 62,91% efektywności oczyszczania) w I cyklu filtracyjnym oraz od 1,216 do 2,174 mg/l w II cyklu. Po regeneracji złoża w II cyklu badawczym nastąpiła niewielka poprawa usuwania azotu amonowego, a efektywność wzrosła z 29,87% do 52,59%. Niemniej nie pozwoliło to na osiągnięcie wartości normatywnych, tj. poniżej 0,5 mg/l. Utlenialność wody kształtowała się w granicach 6,3–9,7 mg O₂/l w I cyklu badawczym, a w II cyklu nie spadała poniżej 9,4 mg O₂/l, dając efekt obniżenia na poziomie 4,90%–38,83% w I cyklu i 0,96–3,03% w II cyklu. W przeprowadzonych badaniach nie uzyskano obniżenia do wartości normatywnych nie przekraczających 5 mg O₂/l. Na podstawie eksperymentów stwierdzono, iż złożo GreensandPlus wykazywało wrażliwość na obecność substancji organicznych (około 8–10 mg/l) i azotu amonowego (około 1,5–2,5 mg/l). Skracало to znacznie czas pomiędzy poszczególnymi płukaniem do około 10 dni i obniżało efektywność usuwania żelaza i manganu, dla których masa powinna być stosowana. Kolmatację złoża zauważono około 10 dniach. Piecuch z zespołem [23, 24] również prowadzili badania nad kolmatacją siatek filtracyjnych osadami ściśliwymi i nieściśliwymi. W ich badaniach kolmatacja następowała proporcjonalnie do ilości zebranych osadów na siatce oraz zastosowanego ciśnienia. W eksperymentach prowadzonych w ramach niniejszej pracy zastosowane ciśnienie było stałe, zaś cząstki zanieczyszczeń mogły migrować w dół filtra prowadząc linię przebicia. Zauważono, iż gromadzenie się w złożu złogów substancji organicznych, wytrącanie twardości i nadmiar strąconego MnO₂ wpływały na obniżenie efektów oczyszczania.

nia czas poprawnego działania złoża pomiędzy płukaniem. Potwierdzają też zalecaną przez producenta i innych badaczy konieczność regeneracji roztworem nadmanganianu potasowego [8].

Związki żelaza również skutecznie były usuwane na naturalnym glinokrzemianie krystalicznym Crystal-Right (tabela 2). Jego stężenie wahało się w granicach od 0,069 do 0,373 mg Fe/l w I cyklu badawczym przy efektywności usuwania od 61,35 do 94,99%. Najniższe wartości wystąpiły w drugiej dobie pracy złoża, a najwyższe w czternastej dobie. Woda oczyszczana na złożu Crystal-Right spełniała dopuszczalne normy przez pierwsze dziesięć dni pracy filtru. Stale pogarszający się efekt usuwania żelaza zdecydował o czyszczeniu złoża. Drugi cykl badawczy poprzedzono regeneracją złoża 5% roztworem NaCl i płukaniem wodą. W II cyklu filtracyjnym wartości żelaza w wodzie kształtowały się pomiędzy 0,068 mg Fe/l w 1 dobie pracy złoża, a 0,122 mg Fe/l w 5 dobie. Utrzymywał się wysoki stopień usuwania żelaza od 89,08 do 93,73%. Regeneracja poprawiła efektywność usuwania żelaza z wody i w ciągu całego II cyklu jego stężenie nie przekraczało wartości normatywnych. Filtracja wody przez krystaliczny glinokrzemian pozwoliła na uzyskanie bardzo wysokiego efektu usunięcia manganu. Otrzymano jego stężenia w filtracie w granicach 0,001–0,009 mg/l w I cyklu badań i 0,001–0,037 mg/l w drugim cyklu. Mangan był parametrem najlepiej zatrzymywanym na krystalicznym glinokrzemianie. W I cyklu badawczym już od pierwszej doby uzyskano jego stężenia w wodzie przefiltrowanej znacznie poniżej dopuszczalnej normy, tj. w granicach od 0,001–0,009 mg/l, co pozwoliło na otrzymanie bardzo wysokiego efektu oczyszczania od 98,61% do 99,82%. Początek II cyklu filtracyjnego przyniósł jeszcze lepsze rezultaty w usuwaniu manganu z wody. W pobranych próbkach notowano jedynie jego śladowe stężenia. Następnie prawdopodobnie na skutek strącania związków żelaza i osiadania na kryształach złoża podwyższyła się nieco zawartość manganu w odpływie dając 0,018–0,037 mg/l. Efekt oczyszczania obniżył się z blisko 100% do 93%. Dużą skuteczność obniżenie stężeń zarówno żelaza jak i manganu Kaleta [15] tłumaczy tym, że złożo Crystal-Right usuwa żelazo (II) i mangan (II) w procesie wymiany jonowej, natomiast nierozpuszczalne związki żelaza (III) i manganu (IV) zatrzymywane są w procesie filtracji i usuwane podczas płukania złoża.

Tabela 2. Stężenie zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej na Cristal Right w kolejnych cyklach filtracyjnych

Table 2. Contaminants concentration in the raw water and water filtrated with the Cristal Right bed during both series

		żelazo [mg Fe/l]		mangan [mg Mn/l]		pH		barwa [mg Pt/l]		mętność [NTU]		Twardość ogólna [mval/l]		azot amonowy [mg NH ₄ /l]		utlenialność [mg O ₂ /l]	
	Czas pracy złoża [doby]	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji
I cykl filtracyjny	2	1,14	0,137	0,503	0,009	5,86	6,91	78	86	3	3	3,7	2,5	2,43	0,42	10	8
	4	1,378	0,069	0,52	0,007	5,2	6,53	84	29	3	3	3,4	2,6	2,575	0,469	10,2	10,2
	6	0,973	0,138	0,512	0,004	5,77	6,53	83	69	6	1	3,6	1,52	2,04	0,171	9,4	8,8
	8	1	0,185	0,52	0,009	5,6	6,5	76	35	2	6	2,64	0,72	2,026	0,181	10,1	9,5
	10	1,012	0,115	0,501	0,004	4,25	6	76	50	6	3	3,04	0,72	2,552	0,022	10,3	8,5
	12	0,968	0,259	0,546	0,001	4,45	5,73	79	30	2	3	3,52	1,76	2,448	0,2	9,6	9,4
	14	0,965	0,373	0,546	0,004	4,47	5,63	86	15	1	2	3,52	2,16	2,72	0,215	10,2	7,3
II cykl filtracyjny	1	1,085	0,068	0,54	0,001	5,67	7,22	79	30	9	4	4,48	3,44	2,156	0,304	10,1	10
	2	1,021	0,083	0,55	0,001	6,49	6,65	79	10	1	0	4,8	0,16	2,9	0,298	9,6	8,8
	3	1,039	0,118	0,568	0,001	6,72	7,06	71	10	5	0	4,64	0,32	2,393	0,456	9,9	9,7
	4	1,13	0,117	0,525	0,018	6,35	6,9	77	29	6	7	4,4	1,12	2,9	0,208	9,5	9,3
	5	1,117	0,122	0,529	0,037	6,32	6,61	72	24	6	3	4,24	1,84	3,1	0,464	10,4	9,8

W badaniach Anielak i Arendacz [1] również zauważono niskie stężenia wyjściowe manganu i żelaza przy stężeniach w wodzie surowej poniżej 2,5 mg Fe/l i poniżej 1 mg Mn/l. Zwrócono też uwagę na znaczne podwyższenie odczynu filtrowanej wody powyżej 9 pH. W badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy nie uzyskano tak wysokich wartości odczynu. Wartość pH wody w I cyklu badawczym zawierała się w granicach od 5,63 do 6,91, natomiast w II cyklu przedziale od 6,61 do 7,22. W I cyklu badawczym woda posiadała odczyn kwaśny, natomiast w II cyklu odczyn zbliżony do obojętnego i spełniała wymagania normatywne przez cały okres pracy złoża. Zgodnie z dostępną literaturą krystaliczny glinokrzemian ma zdolności podnoszenia poziom pH wód lekko kwaśnych powyżej pH 5,5 poprzez pochłonięcie kwaśnego wodoru (H^+), który później jest uwolniony i wypłukany w solance.

Wartości stężeń azotu amonowego na przestrzeni prowadzonych badań kształtowały się na podobnym poziomie. W I cyklu filtracyjnym jego zawartość wahała się w granicach od 0,022 do 0,469 mg/l, co pozwoliło na uzyskanie od 81,79 do 99,14% efektu oczyszczania. Najniższe stężenie zaobserwowano w 10 dobie badań. W drugim cyklu badawczym stężenie azotu amonowego w wodzie wynosiło od 0,298 do 0,464 mg/l. Po przepłukaniu złoża zaobserwowano niewielkie pogorszenie efektywności usuwania, która wynosiła od 80,94 do 92,83%. W obu cyklach badawczych przez cały okres filtracji uzyskano obniżenie stężenia tego parametru do wartości normatywnych. Równocześnie z wymianą jonów amonowych stwierdzono wymianę kationów wapnia (Ca^{2+}) i magnezu (Mg^{2+}), czyli nastąpiła obniżka twardości wody. Głównie w II cyklu filtracyjnym zaszła znaczna redukcja twardości poniżej dolnej granicy zakresu normatywnego (1,2–10 mval/l) dla wód do picia. Krystaliczny glinokrzemian spośród wszystkich badanych mas filtracyjnych był najbardziej skuteczny w usuwaniu twardości. Parametr ten kształtował się w granicach od 0,72 do 2,60 mval/l w I cyklu filtracyjnym przy efektywności od 23,53% do 76,32% oraz od 0,16 do 3,44 mval/l i efekcie usuwania od 23,31 do 96,67%. Najlepsze efekty uzyskano w środkowym okresie pracy złoża w obu cyklach tj. w 8 i 10 dobie I cyklu oraz w 2, 3, 4 dobie II cyklu. Kaleta [15, 16] w wielokrotnie powtarzanych badaniach nad analizowaną masą filtracyjną również zauważa sukces w obniżaniu stężenia azotu amonowego w oczyszczanej wodzie. Jednocześnie obniżenie stężenia żelaza, manganu, azotu amonowego i twardości w jej bada-

niach następowało tylko do pewnego czasu, potem te wartości wzrastały, co było wskaźnikiem potrzeby regeneracji złoża. W badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy o konieczności płukania filtra decydowały jedynie: żelazo i azot amonowy. Pozostałe wskaźniki utrzymywały się na poziomie dopuszczalnych norm do spożycia. Parametrami wykraczającymi poza dopuszczalne normy na przestrzeni prowadzonych badań były barwa, mętność i ChZT-Mn. W I cyklu badawczym barwa wody po filtracji zawierała się w granicach od 15 do 86 mg Pt/l, przy czym najwyższą zawartość odnotowano w drugiej dobie pracy złoża, a najniższą w czternastej dobie, natomiast w II cyklu parametr ten kształtował się przedziale od 10 do 30 mg Pt/l, gdzie najwyższa wartość wystąpiła w pierwszej dobie cyklu, a najniższa w drugiej i trzeciej. Przez pierwsze dwa dni pracy złoża nastąpił wzrost barwy wody. W I cyklu badawczym barwa była obniżana w różnym stopniu od 16,87% do 82,56%, natomiast po regeneracji efektywność usuwania poprawiła się i zawierała w przedziale 62,03%–83,34%. Wartości dopuszczalne do spożycia poniżej 15 mg/l uzyskano w 14 dobie pracy złoża w I cyklu filtracyjnym oraz w 2 i 3 dobie pracy złoża w II cyklu. Drugi cykl badawczy pozwolił na osiągnięcie lepszych wyników również z uwagi na mętność wody. W I cyklu filtracyjnym mętność wody kształtowała się w granicach od 1 do 6 NTU, a w II cyklu utrzymywała się na poziomie od 0 do 7 NTU. Zaobserwowano podwyższenie mętności pod koniec I cyklu badawczym, co było związane potrzebą regeneracji. Efekt obniżenia ChZT-Mn był niewielki w czasie prowadzonych eksperymentów i kształtował się na poziomie 0%–28,43%. W I cyklu badawczym jego stężenie zawierało się w granicach 7,3–10,2 mg O₂/l, a w II cyklu utrzymywała się na poziomie od 8,8 do 10,0 mg O₂/l. Po 4 dniach filtracji ChZT-Mn było na poziomie wody surowej. Po przepłukaniu złoża zaobserwowano pogorszenie efektywności oczyszczania. W II cyklu badawczym efekt obniżenia ChZT-Mn wynosił od 0,99–8,33%. Podczas filtracji wody na złożu Crystal-Right nie uzyskano obniżenia wskaźnika do wartości dopuszczalnych.

Kolejnym badanym złożem był zeolit naturalny. W literaturze [9] można znaleźć doniesienia o skuteczności usuwania form amonowych z wody na filtrach zeolitowych oraz organicznych. Inni badacze [1] przekonują, iż zeolity są skuteczne w procesach odżelaziania i odmanganiania, a nawet mogą być stosowane w konstrukcji naturalnych barier za-

trzymujących migrujące w środowisku metale ciężkie [13]. W badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy (tabela 3) stężenie żelaza w wodzie po filtracji na zeolicie naturalnym w I cyklu filtracyjnym zawierało się w przedziale 0,053 do 0,490 mg/l, a efektywność usuwania wahała się od 49,22% do 96,15%. Najniższa zawartość wystąpiła w czwartej dobie pracy złoża, zaś najwyższa w czternastej dobie I cyklu filtracyjnego. Po przepłukaniu złoża z zatrzymanych na nim zanieczyszczeń efektywność usuwania żelaza znacznie wzrosła z 49,22% do 90,78%. W II cyklu badawczym stężenie żelaza w filtracie wynosiło od 0,068 do 0,156 mg/l. Najniższa zawartość wystąpiła w piątej dobie filtracji, natomiast najwyższa w drugiej dobie. Badana woda spełniała dopuszczalne normy przez 10 dni pracy filtru. Po tym czasie zawartość żelaza wzrosła powyżej wartości dopuszczalnych. W II cyklu badawczym poziom stężenia żelaza utrzymywał się poniżej normatywnych wartości przez cały okres filtracyjny. Mangan był równie skutecznie eliminowany na zeolicie. Jego stężenie w I cyklu badawczym rosło od 0,001 do 0,156 mg/l przy obliczonym efekcie oczyszczania od 71,43% do 99,82%. Zawartość manganu w tej serii badań nie przekroczyła wartości wskazanych w Rozporządzeniu Ministra. W II cyklu badawczym, po regeneracji filtra notowane stężenia manganu były wyższe niż w poprzednim etapie, tj. od 0,137 do 0,211 mg/l. Jednak utrzymywały się poniżej dopuszczalnych wartości aż do 5 doby. Potem nastąpił spadek efektu oczyszczania z 74,63% do 60,11%. Regenerację tego złoża prowadzono jedynie wodą zarówno w przeciwnym jak i w tym samym kierunku. Podwyższenie stężenia manganu powyżej wartości normatywnych w pierwszej serii stanowiło o prowadzeniu płukania. Analizę przydatności naturalnego i modyfikowanego zeolitu do usuwania żelaza i manganu przeprowadziły też Anielak i Arendacz [1]. W wyniku ich analiz lepsze rezultaty w usuwaniu żelaza wykazał naturalny zeolit. Zauważyły, iż zeolit jest skutecznym materiałem do usuwania żelaza i manganu, zwłaszcza, gdy oba pierwiastki występują w wodzie. Jednak wraz ze wzrostem początkowego stężenia żelaza w roztworze efektywność jego usuwania malała od 92% do 68,6%. W niniejszych badaniach również zaobserwowano taką tendencję spadku efektu usuwania. Dodatkowo zeolit naturalny nie powodował wzrostu pH roztworu. Co jednak wystąpiło w trakcie badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy.

Tabela 3. Stężenie zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej na naturalnym zeolicie w kolejnych cyklach filtracyjnych

Table 3. Contaminants concentration in the raw water and water filtrated with the natural zeolite bed during both series

		żelazo [mg Fe/l]		mangan [mg Mn/l]		pH		barwa [mg Pt/l]		mętność [NTU]		twardość ogólna [mval/l]		azot amonowy [mg NH ₄ /l]		utlenialność [mg O ₂ /l]	
	Czas pracy złoza [doby]	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji
I cykl filtracyjny	2	1,14	0,124	0,503	0,009	5,86	6,55	78	78	3	4	3,7	4,1	2,43	0,93	10	7,8
	4	1,378	0,053	0,52	0,001	5,2	5,5	84	25	3	1	3,4	4	2,575	0,858	10,2	10,1
	6	0,973	0,153	0,512	0,008	5,77	6,17	83	86	6	3	3,6	3,62	2,04	0,347	9,4	9,5
	8	1	0,163	0,52	0,013	5,6	6,13	76	46	2	3	2,64	2,88	2,026	0,325	10,1	9,1
	10	1,012	0,172	0,501	0,013	4,25	4,85	76	92	6	9	3,04	3,28	2,552	0,392	10,3	8,5
	12	0,968	0,292	0,546	0,114	4,45	4,8	79	41	2	3	3,52	3,6	2,448	0,5	9,6	9,4
	14	0,965	0,49	0,546	0,156	4,47	4,87	86	27	1	3	3,52	3,76	2,72	0,777	10,2	7,5
II cykl filtracyjny	1	1,085	0,1	0,54	0,137	5,67	5,57	79	31	9	2	4,48	4,8	2,156	1,015	10,1	10
	2	1,021	0,156	0,55	0,149	6,49	6,06	79	15	1	0	4,8	4,88	2,9	0,267	9,6	9,4
	3	1,039	0,116	0,568	0,155	6,72	6,53	71	10	5	0	4,64	4,48	2,393	0,835	9,9	9,2
	4	1,13	0,078	0,525	0,157	6,35	6,77	77	30	6	7	4,4	4,08	2,9	0,747	9,5	9
	5	1,117	0,068	0,529	0,211	6,32	6,7	72	17	6	2	4,24	4,24	3,1	0,774	10,4	9,5

Po procesie filtracji wody wartość pH w I cyklu badawczym zawiera się w granicach od 4,80 do 6,55, natomiast w II cyklu w przedziale od 5,57 do 6,77. Przez cały I cykl filtracyjny następowało podwyższenie wartości pH. Największy wzrost zaobserwowano w 2 dobie filtracji. Wartości pH kształtowały się na poziomie odczynu lekko kwaśnego do ósmej doby filtracji. Po tym czasie wartości pH były jeszcze niższe. W II cyklu filtracyjnym obniżenie pH wody obserwowano przez 3 doby pracy złoża. Booker i jego zespół [3] podkreślają, że naturalne zeolity są najlepszymi materiałami do zatrzymywania form amonowych zarówno w wodzie jak i ściekach. Podczas realizacji niniejszej pracy eksperymentalnej nie potwierdzono wysokiej skuteczności usuwania azotu amonowego. Jego zawartość po filtracji na badanym zeolicie naturalnym kształtowała się w granicach od 0,325 do 0,930 mg/l w I cyklu filtracyjnym, co stanowiło efekt oczyszczania na poziomie 61,73%–84,64%, gdzie najlepszy wynik uzyskano w 10 dobie pracy złoża. Po przepłukaniu złoża nastąpiło pogorszenie usuwania azotu amonowego w pierwszej dobie filtracji, jednak w kolejnej dobie nastąpił chwilowy wzrost efektywności do 90,79%. Otrzymano jego stężenia w filtracie od 0,267 do 1,015 mg/l. W przeprowadzonych badaniach obniżenie stężenia do wartości normatywnych uzyskano w okresie od 6 do 12 doby pracy złoża w I cyklu oraz tylko raz w 2 dobie cyklu II. Złoże zeolitowe charakteryzowało się niską zdolnością usuwania barwy, mętności, zanieczyszczeń organicznych i twardości ogólnej. W I cyklu badawczym ChZT-Mn wody kształtowało się w granicach 7,5–10,1 mg O₂/l, a w II cyklu utrzymywało na poziomie od 9,0 do 10,0 mg O₂/l. Efekt jego obniżenia w I cyklu filtracyjnym był niewielki i kształtował się na poziomie 0,98%–26,47%. Po przepłukaniu złoża zaobserwowano nawet pogorszenie efektywności usuwania, która wynosiła od 0,99%. Wraz z długością pracy złoża efektywność stopniowo wzrastała, ale do niewielkich wartości ok. 8,56%. Barwa przefiltrowanej wody zawierała się w granicach od 10 do 92 mg Pt/l w obu cyklach badawczych, przy czym najwyższą zawartość odnotowano w 10 dobie pracy złoża, a najniższą w 4 dobie. Barwa była obniżana w większym stopniu w II cyklu badawczym. Po przepłukaniu złoża zaobserwowano poprawę jej usuwania z wody. Mętność wody kształtowała się w granicach od 0 do 9 NTU. Jedynie w 4 i 6 dobie pracy złoża uzyskano obniżenie mętności w pozostałym okresie cyklu parametr ten po filtracji na złożu był wyższy niż przed procesem. W trakcie prowadzenia prac

badawczych zaobserwowano podwyższenie twardości ogólnej wody przez cały I cykl badawczy. W II cyklu po drugiej dobie pracy złoże nastąpiło obniżenie wskaźnika jednak w niewielkim stopniu 3,45–7,27%. Parametr ten kształtował się w granicach od 2,88 do 4,10 mval/l w I cyklu filtracyjnym oraz od 4,08 do 4,88 mval/l w II cyklu.

Ostatnim badanym złożem był amorficzny piasek kwarcowy aktywowany MnO_2 o nazwie handlowej Birm. Wyniki uzyskane podczas badań realizowanych na tym złożu zamieszczono w tabeli 4. W pierwszym cyklu filtracyjny w ciągu pierwszych 6 dni eksperymentu stężenia żelaza ogólnego w wodzie przefiltrowanej przekraczały dopuszczalny poziom wskazany w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia. Najwyższą wartość tj. 0,6 mg/l zauważono zaraz na początku prowadzenia badań przy efektywności oczyszczania 47,37%. W kolejnych dniach badan stężenia żelaza w filtracie stopniowo obniżały się. Najniższa wartość tj. 0,142 mg/l uzyskano w 10 dobie filtracji, co pozwoliło na otrzymanie 85,97% efektu oczyszczania. Wysoki efekt usuwania od 88,15% do 85,12% kształtował się przez cały II cykl badawczy, kiedy to stężenie żelaza w przefiltrowanej wodzie występowało w granicach od 0,122 do 0,156 mg/l. Złoże Birm jest stosunkowo nowym produktem, stąd niewielka ilość publikacji na jego temat. Kaleta z zespołem [17] określali przydatność masy Birm do jednoczesnego usuwania żelaza i manganu, przy parametrach wody surowej 7,0 pH, zawartości żelaza 5,0 mg/l oraz manganu 0,5 mg/l. Uzyskali dobre wyniki usunięcia żelaza, które oscylowały w granicach wartości śladowych w wodzie przefiltrowanej, natomiast zawartość związków manganu po filtracji nie była zadowalająca. Tylko w pierwszych godzinach filtracji efekt usunięcia manganu pozwalał na usunięcia tego metali do wartości 0,05 mg/l. W związku z czym wysnuli wniosek, iż masa ta jest skuteczna do usuwania związków żelaza, natomiast nieskuteczność usuwania manganu mógł spowodować zbyt niski odczyn wody, oraz dużą ilość związków żelaza, blokujących aktywną powłokę ziaren złoża. W badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy zastosowano niższe stężenie wyjściowe żelaza na poziomie wahającym się w granicach 1,0 mg/l, podobne zaś manganu – w granicach 0,5 mg/l. Powszechnie jest wiadomym [10], że strącenie związków żelaza zachodzi stosunkowo łatwo na urządzeniach do oczyszczania wody. Stwierdzenie to jest tym bardziej aktualne, gdy na filtry wprowadzana woda o wysokich jego stężeniach.

Tabela 4. Stężenie zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej na złożu Birm w kolejnych cyklach filtracyjnych

Table 4. Contaminants concentration in the raw water and water filtrated with the Birm bed during both series

		żelazo [mg Fe/l]		mangan [mg Mn/l]		pH		barwa [mg Pt/l]		mętność [NTU]		twardość ogólna [mval/l]		azot amonowy [mg NH ₄ /l]		utlenialność [mg O ₂ /l]	
	Czas pracy złoża [doby]	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji
I cykl filtracyjny	2	1,14	0,600	0,503	0,027	5,86	9,69	78	32	3	8	3,7	1,64	2,43	0,91	10	7,0
	4	1,378	0,442	0,52	0,008	5,2	8,22	84	12	3	5	3,4	2,12	2,575	1,01	10,2	6,4
	6	0,973	0,211	0,512	0,009	5,77	8,15	83	18	6	2	3,6	1,55	2,04	0,89	9,4	7,1
	8	1	0,154	0,52	0,008	5,6	7,96	76	22	2	1	2,64	1,89	2,026	0,78	10,1	5,2
	10	1,012	0,142	0,501	0,007	4,25	7,25	76	9	6	1	3,04	1,65	2,552	0,92	10,3	6,1
	12	0,968	0,152	0,546	0,007	4,45	7,56	79	8	2	1	3,52	1,47	2,448	0,99	9,6	5,5
	14	0,965	0,174	0,546	0,009	4,47	7,67	86	9	1	1	3,52	1,77	2,72	0,95	10,2	4,8
II cykl filtracyjny	1	1,085	0,156	0,54	0,004	5,67	7,85	79	7	9	1	4,48	1,25	2,156	0,85	10,1	3,2
	2	1,021	0,122	0,55	0,002	6,49	7,59	79	5	1	2	4,8	1,32	2,9	0,89	9,6	4,3
	3	1,039	0,141	0,568	0,004	6,72	7,89	71	5	5	1	4,64	1,54	2,393	0,97	9,9	4,5
	4	1,13	0,134	0,525	0,004	6,35	7,95	77	5	6	1	4,4	1,62	2,9	0,99	9,5	5,7
	5	1,117	0,155	0,529	0,009	6,32	7,94	72	5	6	2	4,24	1,51	3,1	1,12	10,4	4,6

Technolodzy dowodzą trudności w praktycznym stosowaniu różnych filtrów, które uległy zażelazieniu [14]. Osady żelazowe, które charakteryzują się mułowatą konsystencją i bardzo drobnym uziarnieniem, szybko zajmują przestrzeń pomiędzy ziarnami złożeń oraz wewnątrz ich porów, co faktycznie może przyczyną dezaktywacji złożeń o charakterze katalitycznym lub utleniającym. Jednak zjawisko to nie występowało w czasie prowadzonych prac badawczych w ramach niniejszej pracy. Na przestrzeni prowadzonych prac badawczych na powierzchni filtra osadzał się niewiele osadu i nie blokował on kontaktu złoża, a w szczególności jego powłoki z MnO_2 , z oczyszczaną wodą. Świadczy o tym wysoki stopień usunięcia manganu. Co więcej, przefiltrowana woda charakteryzowała się podwyższonym odczynem w stosunku do wody surowej. W I cyklu badań w drugiej dobie eksperymentu odczyn filtratu wzrósł do 9,69. Wraz z upływem czasu obniżał się jednak i pod koniec tej serii osiągnął wartość 7,67. W czasie całej drugiej serii badań utrzymywał się już na tym poziomie, tj. w granicach 7,95–7,59. Wskazany zakres pH należy do grupy lekko zasadowych. Przy wprowadzeniu dodatkowego napowietrzania [29] pH może wzrosnąć nawet do ok. 9,0 co wspomaga dodatkowo usuwanie związków manganu.

Poddane eksperymentom złoża Birm charakteryzowało się wysoką porowatością przy niskim ciężarze nasypowym. Cecha ta znalazła odbicie w skutecznym usuwaniu barwy, mętności i zanieczyszczeń organicznych z wód. Najwyższą barwę przefiltrowanej wody tj. 32 mg Pt/l zauważono na początku I cyklu badawczego. Stanowiło to 58,97% efektu oczyszczania. W kolejnych dniach następował jej spadek aż do osiągnięcia 8 mg Pt/l w 12 dobie prac badawczych i uzyskania 89,53% jej usunięcia. W II cyklu badawczym barwa przefiltrowanej wody ustabilizowała się w granicach 5–7 mg Pt/l, przy czym tendencja spadkowa, podobnie jak w poprzednim etapie badań, korelowała z wydłużaniem czasu badań. W tej serii badań uzyskano efekt usunięcia barwy w granicach 91,14–93,67%. Cały II cykl i ostatnie 4 dni I cyklu woda spełniała zatem wymagania normowe Ministra Zdrowia. Równie wysoki efekt oczyszczania zauważono dla mętności. Podobnie jak przy barwie, początek eksperymentu wiązał się z podwyższonymi jej wartościami tj. 5–8 NTU. Można zauważyć, iż przez pierwsze 4 doby w wodzie przefiltrowanej otrzymano wyższe wartości niż dla wody surowej. Prawdopodobnie było to efektem wymywania pyłów poprodukcyjnych. Jednak od 8 doby do końca I cyklu

uzyskano wartości mętności na poziomie 1 NTU, co przeliczono na efekt oczyszczania w granicach 83,33%. Podobne wyniki uzyskano w II cyklu filtracyjnym. Wartości mętności utrzymywały się na poziomie 1 NTU, tylko w 2 i 5 dobie mętność osiągnęła 2 NTU. Analogiczną zależność zauważono dla ChZT-Mn. Jego wartość kształtowała się w granicach 7,0 mg O₂/l na początku I cyklu do 4,8 mg O₂/l na jego końcu oraz od 5,7 do 3,2 mg O₂/l w II cyklu filtracyjnym. Stanowiło to efekt oczyszczania od 24,47 do 68,31%. W II serii badan wartość ChZT-Mn ustabilizowała się na poziomie około 5 mg O₂/l i nie stwierdzono wyższych jego stężeń ani na początku cyklu ani na jego końcu. Parametrami słabiej usuwanymi na złożu Birm były azot amonowy i twardość. W przefiltrowanej wodzie w obu cyklach badawczych twardość utrzymywała się na podobnym poziomie tj. w granicach 1,25–1,89 mvl/l, co dało 28,41–72,73%. Jedynie na początku I serii badan jej wartości były nieco podwyższone do 2,12 mval/l. Usuwanie azotu amonowego z wody na złożu Birm również nie wykazywało zależności od długości pracy filtra i ustabilizowało się na poziomie 0,78–1,12 mg/l na przestrzeni eksperymentu. Przekraczało to dopuszczalny poziom prawie dwukrotnie.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż żadne z analizowanych złoż filtracyjnych nie oczyszcza wody w takim stopniu, by wszystkie parametry zanieczyszczeń mieściły się na dopuszczonym Rozporządzeniem Ministra Zdrowia poziomie.

Najskuteczniejszą masą w usuwaniu związków żelaza z wody okazał się Greensand Plus, jednak związki manganu lepiej zatrzymywane były na złożach Cristal Right oraz Birm. Należy zauważyć, iż obie masy tj. GreensandPlus oraz Birm są polecane do odżelaziania i odmanganiania wody. Różnice w oczyszczaniu wody i ich eksploatacji związane są z ich strukturą. GreensandPlus charakteryzuje się drobnym uziarnieniem i szybciej ulega kolmatacji niż Birm, który zatrzymuje zanieczyszczenia zarówno między ziarnami jak i w porach. Dodatkowo najlepiej ze wszystkich analizowanych złoż usuwa z wody barwę, mętność i zanieczyszczenia organiczne charakteryzowane jako ChZT-Mn. Azot amonowy nie był skutecznie usuwany na żadnym z badanych złoż, chociaż producenci GreensandPlus przekonywali, iż złoż to może być również stosowane eliminacji form amonowych. Parametr ten z kolei obniżany był

na złożu Cristal Right, które ma właściwości kationitu. Wspomniany charakter złoża odbił się też na obniżeniu twardości wody.

Do badań zastosowano wodę surową modelową, tak zanieczyszczoną, by miała cechy wody infiltracyjnej, która jest najczęściej ujmowaną wodą podziemną. Podwyższona barwa, mętność i zanieczyszczenia organiczne są parametrami, które trudno obniżyć w procesach filtracji. Niejednokrotnie zaleca się, by chronić przed nimi złoża odżelaziające, odmanganiające i jonitowe. Przeprowadzone eksperymenty w ramach niniejszej pracy dowodzą, iż nie wszystkie złoża zdolne usuwać z wody żelazo i mangan są wrażliwe na podwyższone wartości tych parametrów.

Z opisanych eksperymentów wynika, iż filtracja jednostopniowa jest nieefektywna. Niemniej można otrzymać wymagane rozporządzeniem obniżenie zanieczyszczenia wody stosując filtrację wielostopniową. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić i połączyć filtracji na masie GreensandPlus i Cristal Right lub Birm i Cristal Right w jednym ciągu technologicznym może przynieść podwyższenie efektu oczyszczania. Dodatkowo wprowadzenie wstępnego filtra zeolitowego może zatrzymać częściowo barwę i mętność wody oraz osady żelaza (III), co jeszcze polepszy szacowany efekt.

Literatura

1. **Anielak A.M., Arendacz M.:** *Iron and manganese removal effects using zeolites*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 9, 9–18 (2007).
2. **Barloková D., Ilavský J.:** *Iron and manganese removal from small water resources*. Polish Journal of Environmental Studies. 19(6), 1117–1122 (2009).
3. **Booker N.A., Cooney E.L., Priestley A.J.:** *Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite*. Water science and technology. 9(34), 17–24 (1996).
4. **Burchard J.:** *Zagrożenie, ochrona i jakość wód podziemnych w Polsce w latach dziewięćdziesiątych XX w. Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce*. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego. II, 167–181 (2002).
5. **Das B., Hazarika P., Kalita H., Goswami D.C., Das H.B., Dube S.N., Dutta R.K.:** *Removal of iron from groundwater by ash: A systematic study of traditional methods*. Journal of Hazardous Materials. 141, 834–841 (2006).
6. **Dębowski Z., Okoniewska E., Caban-Pabian B.:** *Badania nad usuwaniem żelaza i manganu z wody*. Inżynieria i Ochrona Środowiska. 2(2), 239–244 (1999).

7. Dyrektywa Rady Unii Europejskiej 98/83/EC Prawo Wodne.
8. **Ellis D., Bouchard C., Lantagneb G.:** *Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration.* Desalination. 130(3), 255–264 (2000).
9. **García-Mendieta A., Solache-Ríos M., Olguína M.T.:** *Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems.* Microporous and Mesoporous Materials. 1–3(118), 489–495 (2009).
10. **Grabińska-Loniewska B.:** *Biologiczne przemiany żelaza i manganu w środowisku oraz w urządzeniach wodociągowych i ciepłowniczych.* Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa 2000.
11. **Granops M.:** *Wysokosprawne metody usuwania żelaza i manganu z wody w stacjach wodociągowych na obszarach niezurbanizowanych.* Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, XIV(2), 153–160 (2005).
12. **Ignatowicz K.:** *A mass transfer model for the adsorption of pesticide on coconut shell based activated carbon.* International Journal of Heat and Mass Transfer. 54, 23–24 (2011).
13. **Jacobs P.H., Waite T.D.:** *The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite.* Chemosphere. 3(54), 313–324 (2004).
14. **Jeż-Walkowiak J.:** *Złoża filtracyjne w uzdatnianiu wody.* Wodociągi – Kanalizacja 11, 50–52 (2006).
15. **Kaleta J.:** *Oczyszczanie wód podziemnych z zastosowaniem modyfikowanego zeolitu naturalnego.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 4, 15–17 (2006).
16. **Kaleta J., Papciak D., Puszkarewicz A.:** *Naturalne i modyfikowane minerały w uzdatnianiu wód podziemnych.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi. 25(1), 51–63 (2009).
17. **Kaleta J., Papciak D., Puszkarewicz A.:** *Zastosowanie złóż chemicznie aktywnych do odżelaziania i odmanganiania wody.* Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska. 58[276](2), 113–125 (2011).
18. **Kowal A.L.:** *Zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych.* Gaz, woda i technika sanitarna. 9, 16–2 (2006).
19. **Lemley A.T., Schwartz J.J., Wagenet L.P.:** *Water treatment.* Cornell Cooperative Extension, College of Human Ecology 1999.
20. **Łomotowski J.:** *Podstawy teoretyczne wymywania związków żelaza z gruntu.* Ochrona środowiska. 4/1995, 9–12 (1995).
21. **Nowak R.:** *Wpływ wybranych składników uzdatnianej wody na skuteczność jej odmanganiania w obecności mas aktywnych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 714–728 (2013).

22. **Papciak D., Kaleta J., Puszarkiewicz A.:** *Usuwanie azotu amonowego z wód podziemnych w procesie dwustopniowej biofiltracji na złożach chalcodonitowych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 1352–1366 (2013).
23. **Piekarski J., Piecuch T., Malatyńska G.:** *Filtracja z tworzeniem osadu ściśliwego na złożu bez kolmatacji.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi (Mineral Resource Management), 30, Zeszyt 3, 83–98 (2014).
24. **Piekarski J., Piecuch T., Malatyńska G.:** *The Equation Describing the Filtration Process with Compressible Sediment Accumulation on a Filter Mesh.* Archives of Environmental Protection, Issue 1, DOI: 10.2478/aep-2013-0009 (2013).
25. **Piekarski J., Piecuch T., Bartkiewicz B.:** *Praktyczne aspekty wydłużenia czasu pracy kolumny sorpcyjnej bez wspomaganie oraz z wspomaganie z poprzedzającym złożem filtracyjnym.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 2, 297–316 (2000).
26. **Piekutin J.:** *Usuwanie związków ropopochodnych z wody.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 2468–2480 (2013).
27. **Piekutin J., Skoczko I.:** *Use of stripping tower and reverse osmosis in removal of petroleum hydrocarbons from water,* Des.Wat.Treat. 52, 19–21 (2014).
28. Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Dz. U. 2007 Nr 61 poz 417 znowelizowane w 2010 roku Dz. U. 2010 Nr 74 poz. 466.
29. **Skoczko I.:** *Project and implementation experience of boiler water treatment plant for ENERGO-TECH sp. z o.o.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1731–1742 (2011).
30. **Skoczko I., Kisło A.:** *Analysis of ecological activity of Podlasie province.* J. Ecol. Eng. 15(1), 1–6 (2014).
31. **Weber Ł., Jeż-Walkowiak J.:** *Rodzaje złóż filtracyjnych: Porównanie efektywności procesu filtracji.* Wodociągi – Kanalizacja. 11, 53–57 (2006).

Iron and Manganese Removal from Groundwater by Filtration on Selected Masses

Abstract

The main pollutants of groundwater are iron, manganese and hardness. Although they belong to the group of trace elements necessary for man, their presence in groundwater above a certain level eliminates it for use, mainly for aesthetic reasons. Water contaminated with these compounds has a lot of negative features i.e. discoloration and sludge, metallic taste, odor, turbidity, staining of laundry and sanitation. In addition, promotes the growth of microorganisms that make up the doughy, greasy deposits covering water pipes. According to Health Ministry Regulation about quality of water for human use and according to European Council Directive 98/83/EC iron concentration in water cannot exceed 0,2 mg Fe/l, and manganese 0,05 mg Mn/l. Requirements of the individual industries are even more severe. Often both the concentration of iron and manganese should be reduced up to 0.0 mg/l. It forces the need for effective methods of water treatment.

The purpose of the research within this study was to use the selected filter beds for removal of iron and manganese from the water. There were selected four filter masses for experiments that differ in composition and properties. Conducted studies have shown that the tested compounds are difficult to effective elimination from the water. Single processes are not sufficient, what orders to apply multi-step filtration or other processes.

Słowa kluczowe:

odżelazianie, odmanganianie, filtracja

Keywords:

filtration, removal of iron, removal of manganese



Analiza techniczno-ekonomiczna procesu hydraulicznego równoważenia instalacji centralnego ogrzewania

*Kinga Dopieralska, Alicja Siuta-Olcha,
Tomasz Cholewa, Grzegorz Tatara
Politechnika Lubelska*

1. Wstęp

W myśl obowiązujących przepisów, budynek oraz instalacje wewnętrzne powinny być tak zaprojektowane i wykonane, aby ilość energii, niezbędnej do użytkowania budynku zgodnie z jego przeznaczeniem, była możliwa do utrzymania na racjonalnie niskim poziomie [3, 4, 8, 10, 11]. Zauważa się, że nawet nowoczesne instalacje grzewcze z zaawansowanym systemem sterowania i regulacji nie zawsze zapewniają wymagany komfort termiczny w pomieszczeniach. W wielu przypadkach problem ten jest związany bezpośrednio z wielkością przepływu czynnika w instalacji i ujawnia się zwykle po oddaniu budynku do użytkowania [6]. Do najczęstszych problemów eksploatacyjnych można zaliczyć:

- przegrzewanie lub niedogrzewanie pomieszczeń,
- zbyt długi czas oczekiwania na wymaganą temperaturę w pomieszczeniach po porannym rozruchu instalacji,
- brak zapewnienia warunków komfortu cieplnego, pomimo zainstalowania wymaganej mocy grzewczej,
- wyższe koszty energii w stosunku do zakładanych,
- wahania temperatury powietrza w pomieszczeniach,
- niewłaściwa praca zaworów regulacyjnych,
- nieodpowiednia różnica temperatury czynnika na zasilaniu i temperatury wody powrotnej.

Poszukując rozwiązania powyższych problemów, często podejmuje się próby montażu większych lub mniejszych grzejników, wydajniejszych pomp, czy też zwiększenia temperatury zasilania. Dokonuje się także zwiększenia czasu porannego rozruchu instalacji lub zmiany ustawień systemu sterowania. Niekiedy takie zabiegi skutkują pojawieniem się hałasu w instalacji. Powyższe czynności stosowane są doraźnie i nie rozwiązują przyczyn problemu [1].

W zależności od wielkości instalacji, w sytuacji pełnego otwarcia zaworów regulacyjnych, obiegi grzewcze znajdujące się najbliżej pompy obiegowej mogą osiągać wielkości przepływu rzędu nawet 200%, natomiast najbardziej oddalone charakteryzują się przepływem na poziomie zaledwie 50% w stosunku do specyfikacji projektowej [9]. Efektem niekontrolowanych przepływów czynnika w tych obiegach jest wysoki pobór mocy oraz dodatkowe straty ciepła. Zgodnie z [5] jednym ze sposobów poprawy efektywności energetycznej jest przeprowadzenie równoważenia hydraulicznego instalacji grzewczych w budynkach.

2. Procedura równoważenia hydraulicznego instalacji grzewczych

Istotą procedury równoważenia hydraulicznego jest wykonanie szeregu czynności, polegających na zapewnieniu odpowiedniej współpracy wszystkich urządzeń instalacji, co znajduje odzwierciedlenie w optymalnej sprawności układu przy minimalnych nakładach energetycznych podczas eksploatacji. Poprawnie funkcjonująca instalacja powinna odpowiednio reagować na zmieniające się warunki zewnętrzne. Aby w pełni wykorzystać możliwości instalacji, powinna ona posiadać pełną regulację. Procedura równoważenia hydraulicznego powinna poprzedzać proces regulacji, co oznacza, że instalację równoważy się po to, aby móc ją później prawidłowo regulować [2]. W praktyce procedura równoważenia hydraulicznego instalacji centralnego ogrzewania umożliwia osiągnięcie rzeczywistych przepływów czynnika zgodnych z przepływami obliczeniowymi. Polega ona bezpośrednio na ograniczeniu przepływu medium roboczego w części instalacji, w której obserwuje się zjawisko „nadprzepływu” oraz zwiększeniu wartości przepływu w innej części układu, gdzie występuje zjawisko „podprzepływu”, w stosunku do założeń projektowych. Jest to

jedną z ostatnich procedur, przeprowadzanych przed oddaniem instalacji do użytku. Dodatkową jej zaletą jest możliwość identyfikacji usterek występujących w obiegu hydraulicznym [7].

Do wykonania procedury równoważenia hydraulicznego niezbędne są następujące elementy:

- armatura równoważąca, dzięki której możliwy jest pomiar rzeczywistego przepływu oraz regulacja obiegu (ręczne zawory równoważące, automatyczne zawory równoważące, wielofunkcyjne zawory równoważące, zawory nadmiarowo-upustowe),
- urządzenia do pomiaru przepływu i różnicy ciśnienia,
- odpowiednio dobrana procedura procesu równoważenia.

Pomiar przepływu wykonywany jest w sposób pośredni, w oparciu o pomiar różnicy ciśnień na grzybku i na gnieździe zaworu równoważającego, wyposażonego w króćce pomiarowe, przy określonym stopniu jego otwarcia. Rzeczywistą wartość przepływu wyznacza się na podstawie zmierzonej różnicy ciśnień oraz charakterystyki hydraulicznej danego zaworu. Z uwagi na fakt, że procedura równoważenia hydraulicznego wymaga wykonania wielu pomiarów, powszechnie stosowane są mierniki elektroniczne. Przystępując do przeprowadzania procedury równoważenia hydraulicznego w praktyce, można zaobserwować sytuację, w której zmiana wartości przepływu w danej gałęzi instalacji powoduje zmianę przepływu w innych jej częściach, również tych uprzednio poddanych regulacji. Wówczas równoważenie instalacji jest procesem czasochłonnym i niegwarantującym osiągnięcia zamierzonego efektu [2]. W związku z powyższym, do prawidłowego wykonania równoważenia hydraulicznego konieczny jest wybór odpowiedniej i efektywnej metody ustawiania przepływów. Wybór właściwej metody zależy przede wszystkim od liczby osób biorących udział w procesie, możliwości stosowanych urządzeń oraz czasu na wykonanie procedury. Najczęściej wybierana jest metoda, pozwalająca na optymalizację spadków ciśnienia w instalacji w możliwie najkrótszym czasie [12].

3. Metodyka równoważenia hydraulicznego instalacji grzewczej na przykładzie budynku oświatowego zlokalizowanego w Lublinie

Budynek, w którym przeprowadzono procedurę równoważenia hydraulicznego instalacji centralnego ogrzewania, jest czterokondygnacyjny, podpiwniczony, wykonany w technologii tradycyjnej. W 2012 roku zakończone zostały prace remontowe budynku, które obejmowały prace budowlane zewnętrzne w zakresie poprawy efektywności energetycznej oraz prace wewnętrzne, polegające na remoncie pomieszczeń i wymianie wszystkich instalacji, w tym instalacji centralnego ogrzewania. Analizowany budynek charakteryzuje się zapotrzebowaniem energii cieplnej na cele centralnego ogrzewania na poziomie 342,7 kW. Źródłem ciepła w budynku jest indywidualna kotłownia gazowa zlokalizowana w wydzielonym pomieszczeniu na poziomie sutereny. Wymaganą moc cieplną zapewniają dwa kotły gazowe firmy Viessmann pracujące w połączeniu kaskadowym. Obieg czynnika grzewczego realizowany jest przez pompę typu Stratos-D 50/1-9 firmy Wilo. Zaprojektowana i wykonana instalacja centralnego ogrzewania wodnego, dwururowego, dostosowana do aktualnych potrzeb energetycznych budynku, charakteryzuje się parametrami czynnika grzewczego równymi 90/70°C. Elementami grzejnymi są grzejniki stalowe płytowe firmy Brugman. Na gałęzkach zasilających zainstalowane zostały termostaticzne zawory grzejnikowe z głowicą termostaticzną w celu regulacji temperatury w pomieszczeniach. Na gałęzkach powrotnych od grzejników zamontowano zawory odcinające z funkcją opróżniania. Instalację wykonano w systemie rozdziału dolnego. Poziomy prowadzone są pod stropem sutereny przy ścianach zewnętrznych w zabudowie z płyt gipsowo-kartonowych i realizują rozpływ czynnika grzewczego do 32 pionów. Przewody instalacji centralnego ogrzewania wykonano z rur stalowych czarnych średnich ze szwem według normy PN-H-74200: 1998P, łączonych przez spawanie. Połączenia z armaturą wykonano jako gwintowane. Przewody poziome rozprowadzające oraz piony zaizolowano cieplnie otuliną z pianki poliuretanicznej w płaszczu z PVC typu STEINONORM® 310. Gałęzki wykonano jako nieizolowane. Na podejściach pod poszczególne piony zainstalowano zawory równoważące i pomiarowe. Na przewodzie zasilającym zamontowano zawory równoważące ręczne typu STAD oraz TBV firmy

TA Hydronics, natomiast na przewodzie powrotnym – zawory pomiarowe typu STS firmy TA Hydronics. Ponadto zainstalowano zawory równoważące ręczne typu STAD na rurociągach rozprowadzających w celu utworzenia modułów hydraulicznych, składających się z grup odbiorników (pionów) koniecznych do przeprowadzenia procedury równoważenia hydraulicznego instalacji.

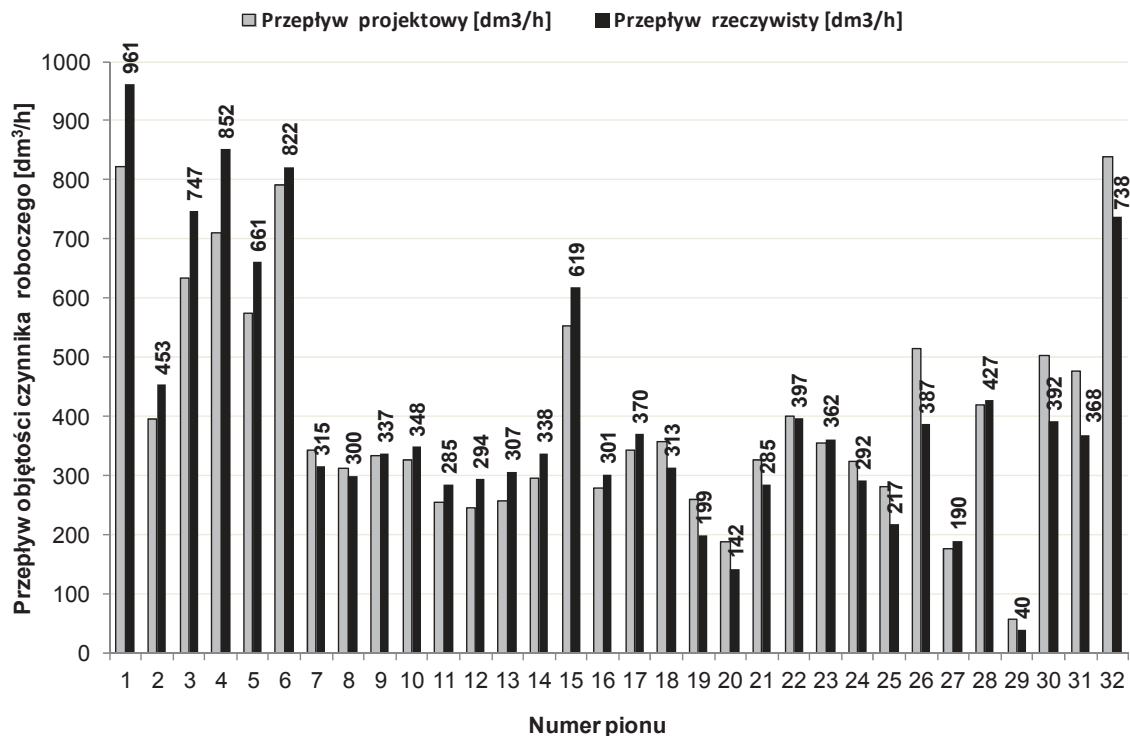
Procedura równoważenia hydraulicznego instalacji centralnego ogrzewania w budynku została wykonana po zakończeniu prac montażowych, natomiast przed oddaniem budynku do użytkowania. Do jej przeprowadzenia wykorzystano metodę TA-Diagnostic przy udziale dwóch osób. Zdecydowano się na wybór tej metody z uwagi na stosunkowo niewielką rozpiętość instalacji oraz brak konieczności stosowania przekaźników transmisji dalekiego zasięgu. Metoda TA-Diagnostic jest komputerową metodą równoważenia hydraulicznego instalacji, opracowaną przez firmę TA Hydronics, która umożliwia zbadanie całej sieci hydraulicznej, zawór po zaworze, moduł po module. Posiada ona funkcję automatycznego obliczania nastaw na wszystkich zaworach równoważających w całej instalacji, aby zapewnić wymaganą wartość przepływu we wszystkich odbiornikach końcowych. Do przeprowadzenia procedury posłużono się przyrządem TA-SCOPE, a poszczególne moduły hydrauliczne instalacji definiowano na miejscu.

Pomiary przepływu i ciśnienia różnicowego w instalacji rozpoczęto od modułu charakteryzującego się największą odległością od pompy obiegowej. W celu sprawdzenia poprawności wykonanej procedury przeprowadzono trzy próby pomiarów przepływu rzeczywistego na każdym zaworze równoważającym instalacji.

4. Wyniki badań

Przeprowadzona procedura równoważenia hydraulicznego instalacji centralnego ogrzewania w budynku oświatowym w Lublinie pozwoliła na wykonanie szczegółowej analizy techniczno-ekonomicznej. Dzięki temu możliwe było określenie zasadności przeprowadzania tego procesu w rzeczywistych warunkach budowlanych.

Na rysunku 1 przedstawiono porównanie wartości przepływu objętości czynnika grzewczego w instalacji dla warunków projektowych i rzeczywistych przed wykonaniem procedury równoważenia hydraulicznego.

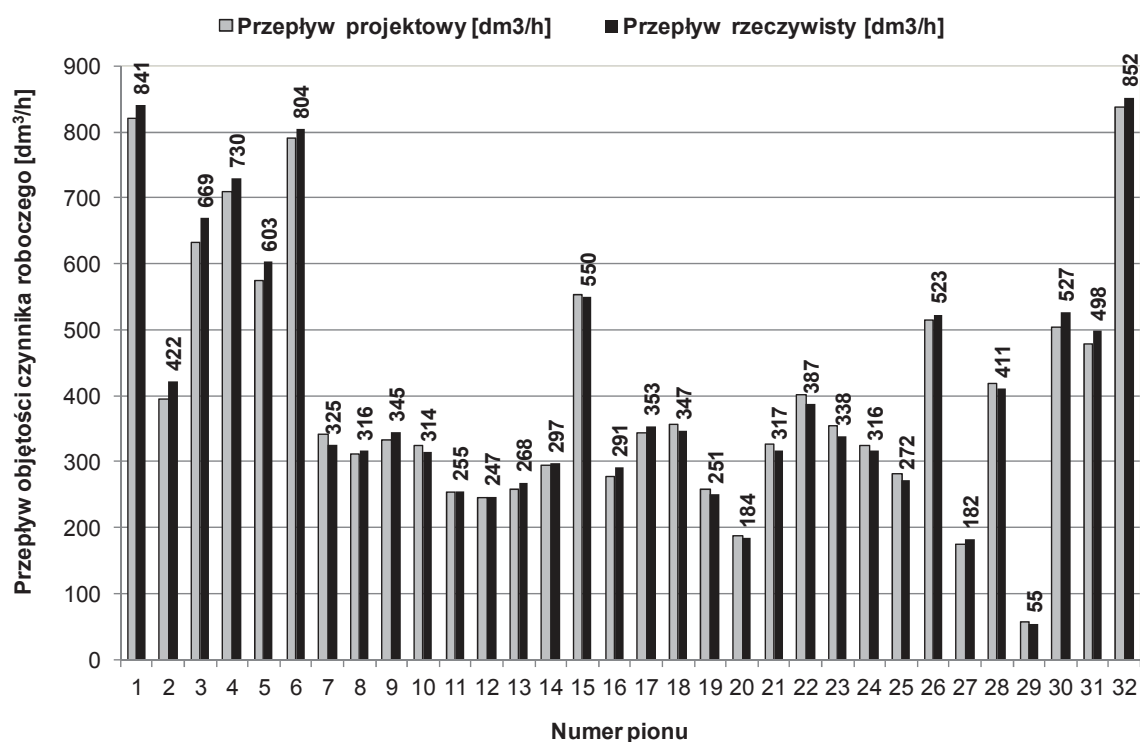


Rys. 1. Projektowy i rzeczywisty przepływ objętości czynnika przed równoważeniem instalacji centralnego ogrzewania

Fig. 1. Computational and actual volumetric flow of medium before the balancing of the central heating system

W przypadku pionów 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15 występuje większa wartość przepływu rzeczywistego w stosunku do założeń projektowych, czyli zjawisko „nadprzepływu”. Piony 7, 18, 19, 20, 21, 24, 25, 26, 29, 30, 31, 32 charakteryzują się natomiast niższą wartością natężenia przepływu rzeczywistego w odniesieniu do założeń projektowych. W tej sytuacji występuje zjawisko „podprzepływu”. Piony 8, 9, 16, 17, 22, 23, 27, 28 mają zbliżone wartości projektowych i rzeczywistych przepływów wody instalacyjnej. Piony charakteryzujące się „nadprzepływem” znajdują się najbliżej pompy obiegowej, natomiast pionów, w których występują „podprzepływy”, są usytuowane w znacznej odległości od pompy obiegowej instalacji. Niewielka liczba pionów, w których przepływ rzeczywisty jest w przybliżeniu równy projektowemu, znajduje się między pionami o znacznie większym lub mniejszym natężeniu przepływu, w stosunku do założeń projektowych.

Rysunek 2 prezentuje zestawienie porównawcze przepływów objętości czynnika grzewczego po przeprowadzeniu równoważenia hydraulicznego. Wartości przepływu w warunkach rzeczywistych są zbliżone do specyfikacji projektowej. Zjawiska „nadprzepływu” dla pionów najbliżej pompy oraz „podprzepływu” dla pionów w największej odległości od pompy obiegowej zostały wyeliminowane. W wyniku procedury równoważenia hydraulicznego ustawiono przepływy objętości czynnika grzewczego, spełniające wymagania projektu technicznego, gwarantujące osiągnięcie wymaganych mocy cieplnych w poszczególnych odbiornikach końcowych (grzejnikach).



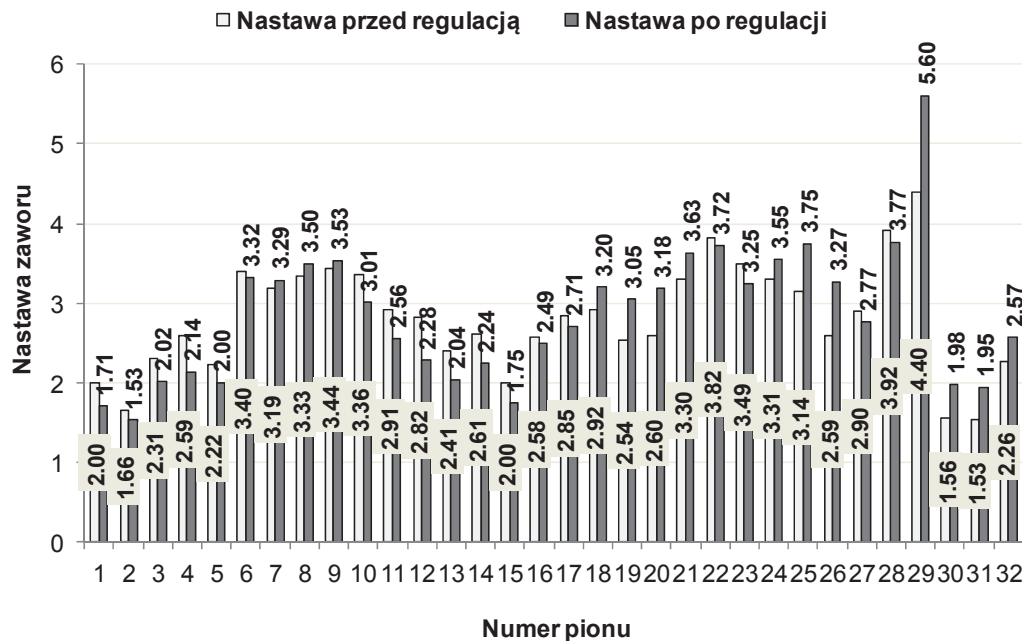
Rys. 2. Projektowy i rzeczywisty przepływ objętości czynnika po zrównoważeniu instalacji centralnego ogrzewania

Fig. 2. Computational and actual volumetric flow of medium after the balancing of the central heating system

Na rysunku 3 przedstawiono wartości nastaw zaworów równoważących przed i po wykonaniu równoważenia hydraulicznego. Na podstawie tego zestawienia można stwierdzić, że wykonanie nastaw zaworów, zgodnie z założeniami projektu technicznego, nie gwarantuje osiągnięcia wymaganych wartości przepływu w instalacji i konieczna jest ich korek-

ta. W przypadku pionów, które przed wykonaniem równoważenia hydraulicznego charakteryzowały się „nadprzepływem”, nastąpiło zmniejszenie wartości nastawy na zaworze równoważącym. Odwrotna sytuacja miała miejsce w przypadku pionów charakteryzujących się „podprzepływem” w stosunku do obliczeń projektowych. Wówczas dokonana korekta spowodowała zwiększenie nastawy.

Konieczność przeprowadzenia korekty nastaw zaworów równoważących, a tym samym zmiana wartości przepływów w instalacji, była spowodowana odstępstwami od dokumentacji projektowej, w zakresie długości oraz trasy prowadzenia przewodów w modernizowanym budynku. Procedura równoważenia umożliwiła redukcję wpływu wyżej wymienionych zmian na wartości strumienia objętości przepływu czynnika grzewczego.



Rys. 3. Wartości nastaw zaworów równoważących przed i po zrównoważeniu hydraulicznym instalacji centralnego ogrzewania

Fig. 3. Values of balancing valves settings before and after the balancing of the central heating system

Po zakończeniu procedury równoważenia hydraulicznego dokonano optymalizacji punktu pracy pompy obiegowej poprzez obniżenie jej wysokości podnoszenia z wartości 7 mH₂O na 4 mH₂O dla wartości przepływu równej 13090 dm³/h. Miało to bezpośrednie przełożenie na pobór mocy elektrycznej przez silnik pompy, który zmalał z 600 W do

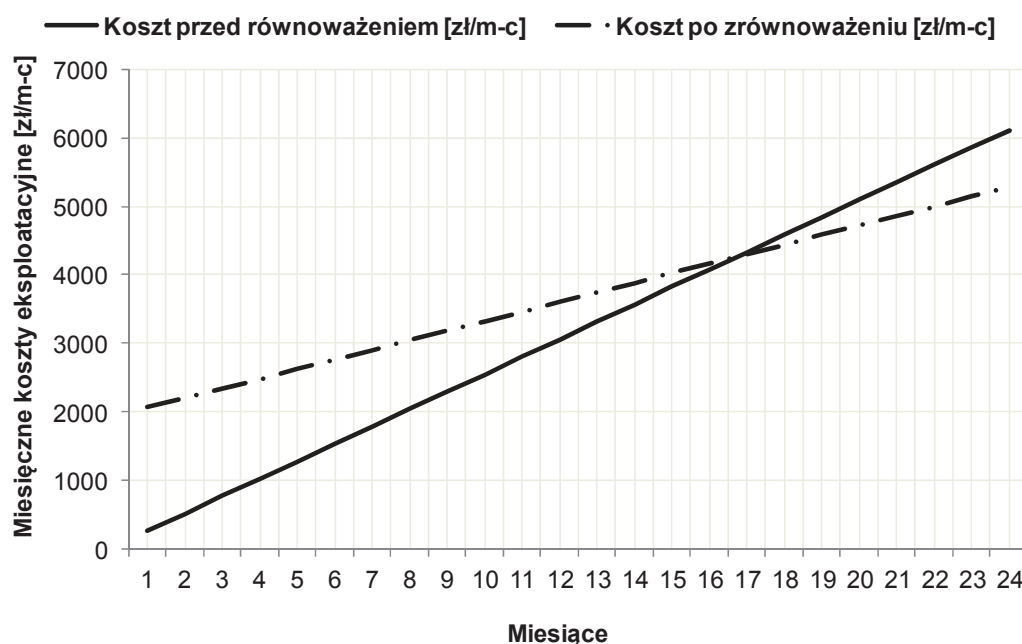
około 330 W. Wyznaczenie punktów pracy pompy obiegowej instalacji centralnego ogrzewania umożliwiło przeprowadzenie analizy ekonomicznej wykonanej procedury równoważenia hydraulicznego. Zestawienie niezbędnych danych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Dane do analizy ekonomicznej równoważenia hydraulicznego
Table 1. Data for economic analysis of the hydronic balancing

Parametr	Wartość
Koszt 1 kW·h energii elektrycznej ¹⁾	0,59 zł
Liczba godzin w miesiącu	720
Moc pobierana przez pompę obiegową przed równoważeniem	0,6 kW
Moc pobierana przez pompę obiegową po równoważeniu	0,33 kW
Koszt równoważenia jednego zaworu	60 zł
Liczba pionów z zaworami równoważącymi	32 szt.

1) średni koszt energii elektrycznej w zł/kW·h w ramach taryfy C21 z uwzględnieniem 23% stawki podatku VAT na dzień 27.06.2013 roku (www.lubzel.com.pl, www.pgedystrybucja.pl)

Biorąc pod uwagę koszt 1 kW·h energii elektrycznej, liczbę godzin w miesiącu oraz pobór mocy elektrycznej przez silnik pompy, można wyznaczyć miesięczny przybliżony koszt energii elektrycznej zużywanej przez pompę obiegową równoważonej instalacji centralnego ogrzewania. Porównując koszty eksploatacyjne instalacji przed i po zrównoważeniu hydraulicznym, należy uwzględnić także nakłady finansowe związane z wykonaniem samej procedury. Przybliżony koszt równoważenia instalacji można oszacować jako iloczyn kosztu równoważenia jednego zaworu równoważącego i liczby zamontowanych zaworów podpionowych. Porównanie kosztów eksploatacyjnych instalacji centralnego ogrzewania przed i po wykonaniu procedury równoważenia, na podstawie kosztów energii elektrycznej, zużywanej przez pompę obiegową podczas kolejnych miesięcy sezonu grzewczego, przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Miesięczne koszty eksploatacyjne instalacji grzewczej przed i po zrównoważeniu hydraulicznym

Fig. 4. Monthly operating costs of the central heating system before and after the hydronic balancing

Jak można zaobserwować, zwrot kosztów procedury równoważenia hydraulicznego możliwy jest już po 17 miesiącach sezonu grzewczego, czyli po około 3 latach eksploatacji. Po tym okresie instalacja zrównoważona hydraulicznie zacznie generować oszczędności, które w 4-tym roku eksploatacji mogą osiągnąć około 1000 zł. Należy przy tym pamiętać, że powyższa analiza dotyczy tylko oszczędności energii elektrycznej zużywanej przez pompę obiegową. W rzeczywistości, biorąc pod uwagę inne korzyści równoważenia, takie jak: optymalne wykorzystanie źródła ciepła i szybszy rozruch instalacji po obniżeniu nocnym, oszczędności te mogą okazać się znacznie wyższe.

5. Wnioski

Analizując procedurę równoważenia hydraulicznego, z punktu widzenia technicznego, można stwierdzić, że zapewnia ona osiągnięcie wymaganych przepływów czynnika grzewczego w poszczególnych odcinkach instalacji. Efektem jej przeprowadzenia jest spełnienie wymagań aktualnie obowiązujących przepisów, zapewnienie komfortu cieplnego w budynku oraz optymalne wykorzystanie mocy źródła ciepła. Uzasad-

nieniem do jej przeprowadzania jest także konieczność wykonania korekty nastaw wstępnych zaworów równoważących, które pomimo zgodności z dokumentacją, nie gwarantują osiągnięcia wymaganych przepływów w instalacji. Stale zaostrzane przepisy w najbliższych latach na pewno przyczynią się do coraz częstszego wykonywania równoważenia, z uwagi na konieczność ograniczania zużycia energii w budynkach.

Autorzy składają serdeczne podziękowania Pracownikom Działu Technicznego firmy TA Hydronics: Panu Sławomirowi Świąteckiemu, Panu Grzegorzowi Onyszczukowi oraz Panu Konradowi Kargul za pomoc w przeprowadzeniu równoważenia instalacji centralnego ogrzewania.

Praca finansowana z działalności statutowej Młoda Kadra S-130/M/WIŚ/2014

Literatura

1. **Andreasen B.:** *Three Keys to Hydronic Control*. HPAC Engineering, 4, 2011.
2. **Czapliński J.:** *Metody równoważenia*. Magazyn Instalatora, 10, 18–19 (2011).
3. **Dumała S., Skwarczyński M.:** *Rozwiązania konstrukcyjno-instalacyjne budynku a zapotrzebowanie na energię cieplną*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1795–1808 (2011).
4. **Dyczkowska M., Szkarowski A.:** *Metoda energooszczędnego sterowania pracą instalacji grzewczych w budynkach o podwyższonej izolacyjności cieplnej – porównanie modelu matematycznego z wynikami badań*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 583–594 (2009).
5. **Monitor Polski Dziennik Urzędowy Rzeczypospolitej Polskiej** Warszawa, dnia 11 stycznia 2013 roku. Poz. 15. **Obwieszczenie Ministra Gospodarki** z dnia 21 grudnia 2012 roku w sprawie szczegółowego wykazu przedsięwzięć służących poprawie efektywności energetycznej.
6. **Naskręt L., Szkarowski A.:** *Udoskonalone sposoby akumulacji i rozdziału ciepła w instalacjach grzewczych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 555–570 (2009).
7. **Onyszczuk G., Świątecki S.:** *Równoważenie hydrauliczne – konieczność dobrej regulacji*. Chłodnictwo i Klimatyzacja, 7, 26–29 (2011).
8. **Pieńkowska J.:** *Równoważenie hydrauliczne instalacji a oszczędność energii w budynkach (cz. 1)*. Magazyn Instalatora, 8, 24–25 (2012).
9. **Różycki R.:** *Równoważenie dużych instalacji c.o.*. Rynek Instalacyjny, 5, 80 (2012).

10. **Rutkowska G., Klepak O., Podawca K.:** *Problemy strat ciepła w istniejących budynkach jednorodzinnych w kontekście błędów wykonawczych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 2625–2639 (2013).
11. **Szkarowski A., Naskręt L.:** *Teoretyczne zagadnienia zastosowania rozdzielaczy hydraulicznych i zbiorników buforowych w nowoczesnych instalacjach grzewczych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 10, 319–334 (2008).
12. **Świątecki S.:** *Równoważenie hydrauliczne w praktyce.* Polski Instalator, 12, 34–35 (2008).

Technical and Economic Analysis of Hydronic Balancing for Central Heating System

Abstract

A technical and economic analysis was carried out on the basis of measurement data obtained during the hydronic balancing of a central heating system in an educational building boasting the volume of 46 831 m³, located in Lublin, and the design documentation of the heating system. The design heat load of the renovated building was determined and amounted to 342.7 kW.

Computer method TA-Diagnostic was employed in hydronic balancing, due to relatively small size of the system (32 risers) and no need to use long range transmitters. This method allowed for the automatic setting of all the balancing valves in the system, in order to provide the required flow rate of the heating medium in each radiator.

Correction of the balancing valves settings was carried out. The computational and actual volumetric flow rates of heating medium in individual risers were compared before and after the hydronic balancing.

The hydronic balancing of the heating system enabled the optimization of operating point of the circulating pump. Delivery head was decreased from 7 mH₂O to 4 mH₂O, for the volumetric flow of the heating medium equalling 13090 dm³/h. Energy consumption was reduced in the heating season. The power consumption of the pump engine was nearly halved from 600 W to approximately 330 W. It was determined that the cost of the hydronic balancing would recoup after roughly 3 years of exploitation. Starting with the 4th year, the hydronically balanced system will begin saving, up to approximately 1000 zł PLN.

The conducted technical and economic analysis regarding the hydronic balancing process of the heating system in the modernized building showed that it is justified and even necessary to perform it, taking into account both economic benefits and the improvement of energy efficiency.

Słowa kluczowe:

równoważenie hydrauliczne, nastawa zaworu równoważącego, pompa obiegowa, efektywność energetyczna

Keywords:

hydronic balancing, balancing valve setting, circulating pump, energy efficiency



Parametry wytrzymałościowe fluidalnego popiołu lotnego z Elektrowni „Połaniec”

Andrzej Gruchot, Tymoteusz Zydrón, Elżbieta Gałowicz
Uniwersytet Rolniczy, Kraków

1. Wstęp

Produkcja energii elektrycznej i ciepłej w Polsce w znacznym stopniu oparta jest na spalaniu węgla kamiennego i brunatnego w elektrowniach i elektrociepłowniach. Przetwarzanie węgla na energię wiąże się z produkcją znacznych ilości odpadów nazywanych ubocznymi produktami spalania (UPS), do których zalicza się popioły lotne, żużle, mieszaniny popiołowo-żużlowe, mikrosfery, odpady z odsiarczania spalin [7,25,31].

Ilość ubocznych produktów spalania powstających w polskiej energetyce zawodowej stale ulega zwiększeniu. W 2013 roku powstało około 11,5 mln Mg mieszanek popiołowo-żużlowych z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych, 4,5 mln Mg popiołów lotnych oraz 3,8 mln Mg mieszanin popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych [22]. Blisko 227 mln Mg mieszanek popiołowo-żużlowych z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych oraz ponad 27 mln Mg popiołów lotnych zostało nagromadzone na składowiskach. Składowanie odpadów powoduje degradację środowiska naturalnego, dlatego dąży się do ich jak największego zagospodarowania. Ocenia się, że w 2013 roku z bieżącej produkcji odzyskowi poddano tylko nieco ponad 10% mieszanek popiołowo-żużlowych oraz 87% popiołów lotnych [22]. Najszersze zastosowanie znajdują żużle i popioły lotne, które wykorzystuje się w przemyśle materiałów budowlanych, do produkcji cementu, betonów, kruszyw, cegły, materiałów termo- i hydroizolacyjnych [16,23]. W górnictwie węgla kamiennego popioły wykorzystywane są do podsadzania podziemnych wyrobisk eksplo-

atacyjnych, uszczelnienia zrębów przed przenikaniem gazów i wody, wzmocnienia górotworu, izolowania pól pożarowych [18,32] oraz wykonywania iniekcji gruntowych [4,15]. W budownictwie drogowym popioły i żużle mogą spełniać rolę kruszyw, dodatków doziarniających, dodatków pucolanowych do spoiw bądź wypełniaczy jak również są stosowane do budowy nasypów komunikacyjnych [18,33]. Popioły lotne są również wykorzystywane do wzmocnienia gruntów słabonośnych [5,6,8].

Biorąc pod uwagę zakres wykorzystania najważniejszym odpadem poenergetycznym są popioły lotne, a w ostatnim czasie popioły fluidalne powstające podczas spalania węgla w kotłach energetycznych z cyrkulacyjną warstwą fluidalną. Rozdrobniony węgiel wraz z dodatkiem sorbentu wdmuchiwany jest do paleniska kotła i spalany w temperaturze 780–900°C. Obniżenie temperatury wpływa na ograniczenie emisji tlenków azotu oraz utleniania się cząstek sodu i wanadu [3,11,17,24]. Właściwości popiołów zależą od pochodzenia węgla, wartości opałowej i wilgotności paliwa, sposobu rozdrobnienia paliwa, konstrukcji paleniska, sposobu wychwytywania popiołów ze strumienia spalin, sposobu odprowadzania popiołów i warunków ich przechowywania [1].

Fluidalne popioły lotne różnią się właściwościami fizyko-chemicznymi i cechami morfologicznymi od tradycyjnych popiołów powstających w paleniskach pyłowych, dotyczy to zarówno popiołów z węgla kamiennego, jak i brunatnego. Ziarna popiołów fluidalnych nie zawierają fazy szklistej, wykazują bardzo dużą porowatość otwartą, powodującą wzrost ich wodożądności. Gawlicki i Wons [9] wskazują, że w przypadku ich stosowania do produkcji spoiw lub dodatku do zapraw i betonów, powodują większy skurcz, wzrost porowatości stwardniałego zaczynu, obniżenie wytrzymałości mechanicznej oraz gorszą mrozoodporność. Skład chemiczny popiołów fluidalnych jest również inny niż popiołów krzemionkowych. Zmniejsza się zawartość SiO_2 , a wzrastają zawartości CaO i SO_3 [10,26,34].

Badania parametrów wytrzymałościowych fluidalnych popiołów lotnych są w dużej mierze skoncentrowane na określeniu wpływu ich dodatku na parametry wytrzymałościowe betonu [2,19], czasu wiązania zawiesin twardniejących [30], natomiast mało znane są parametry wytrzymałościowe samego popiołu.

2. Cel i metodyka pracy

Celem pracy było określenie wpływu zagęszczenia, wilgotności i czasu trwania pielęgnacji na wytrzymałość na ścinanie, wskaźnik nośności CBR oraz wytrzymałość na ściskanie fluidalnego popiołu lotnego ze zsypu Elektrowni „Połaniec”. Badania wykonano w aspekcie oceny ich przydatności do celów budownictwa drogowego.

Podstawowe właściwości fizyczne oraz parametry zagęszczalności oznaczono metodami standardowymi. Skład uziarnienia odpadów oznaczono metodą dyfrakcji laserowej. Gęstość właściwą szkieletu oznaczono metodą kolby miarowej w wodzie destylowanej. Wilgotność optymalną i maksymalną gęstość objętościową szkieletu oznaczono w aparacie Proctora w cylindrze o objętości $1,0 \text{ dm}^3$, przy energii zagęszczania $0,59 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Wytrzymałość na ścinanie oznaczono w aparacie bezpośredniego ścinania w skrzynce o wymiarach $6\times 6 \text{ cm}$ i wysokości próbki 2 cm . Próbkę zagęszczano w skrzynce aparatu przy wilgotności zbliżonej do optymalnej i trzech wartościach wskaźnika zagęszczenia, tj. $I_s = 0,90, 0,95$ i $1,00$. Konsolidację i ścinanie próbek przeprowadzono przy naprężeniach normalnych o wielkości $50, 100, 200$ i 300 kPa . Prędkość ścięcia wynosiła $0,1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Jako kryterium ścięcia przyjęto maksymalną wartość naprężeń ścinających.

Badania wskaźnika nośności wykonano zgodnie z normą [28] przy trzech wartościach wilgotności wyznaczonych z krzywej zagęszczalności popiołu z badań w aparacie Proctora. Wilgotność wyjściową ($w_{\text{bad}} = 23,7\%$) wyznaczono zgodnie z wyżej wymienioną normą z krzywej zagęszczalności i odpowiadała ona 99% wartości maksymalnej gęstości objętościowej szkieletu. Wartości dwóch następnych wilgotności przyjęto jako mniejszą (16%) jak i nieco większą (27%) od wilgotności wyjściowej. Wskaźnik zagęszczenia próbek wynosił od $0,98$ do $1,00$.

Wartości wskaźnika nośności określono na próbkach bezpośrednio po zagęszczeniu oraz po 4 dobach nasączenia wodą, przy obciążeniu $22,0 \text{ N}$ i penetracji trzpienia o powierzchni 20 cm^2 do głębokości $2,5$ i $5,0 \text{ mm}$ z prędkością $1,25 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Jako wartość miarodajną przyjęto wyższą wartość wskaźnika nośności. W trakcie procesu nasączenia rejestrowano wielkość przyrostu wysokości próbki spowodowanego nasyceciem jej wodą. Pęcznienie liniowe określono, jako stosunek przyrostu

wysokości do początkowej wysokości próbki i wyrażono w procentach. Badania wykonano w co najmniej dwóch powtórzeniach przy każdej wilgotności; do analizy wyników przyjęto wartości średnie odnosząc je do wilgotności uzyskanej w strefie penetracji trzpienia.

Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie fluidalnego popiołu lotnego przeprowadzono na co najmniej 4 próbkach bezpośrednio po ich uformowaniu oraz po 7, 14, 28 i 42 dobowym czasie pielęgnacji przyjmując do analizy wyników wartości średnie. W badaniach zastosowano pielęgnację powietrzną, powietrzno-wodną i powietrzno-wodną z 3, 7 i 14 cyklami zamrażania i odmrażania próbek – łącznie po 7, 14, 28 i 42 dobach pielęgnacji (tab. 1). Próbki o średnicy i wysokości 8 cm formowano w aparacie Proctora przy użyciu standardowej energii zagęszczania ($0,59 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$) i wilgotności zbliżonej do optymalnej. Wskaźnik zagęszczenia tak przygotowanych próbek wynosił od 0,98 do 1,01. Prędkość ściskania próbek wynosiła $6 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela 1. Pielęgnacja próbek fluidalnego popiołu lotnego do badań wytrzymałości na ściskanie

Table 1. Curing of samples of fluidized fly ash before the compressive strength test

Wytrzymałość na ściskanie		Przebieg pielęgnacji prób
doby	symbol	
0	R_0	Badanie przeprowadzone bezpośrednio po uformowaniu prób
7	R_7^p	7 dób w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem
	R_7^{p-w}	3 doby w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem, po czym przez 1 dobę zanurzone 1 cm w wodzie, a przez następne 3 doby zanurzone całkowicie w wodzie
	R_7^{z-o}	3 doby w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem, po czym całkowicie zanurzone w wodzie na 1 dobę, a następnie w ciągu kolejnych 4 dób poddane cyklom ¹⁾ zamrażania i odmrażania

Tabela 1. cd.

Table 1. continued

Wytrzymałość na ściskanie		Przebieg pielęgnacji prób
doby	symbol	
14	R_{14}^p	14 dób w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem
	R_{14}^{p-w}	6 dób w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem, po czym przez 1 dobę zanurzone 1 cm w wodzie, a przez następne 7 dób zanurzone całkowicie w wodzie
	R_{14}^{z-o}	6 dób w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem, po czym całkowicie zanurzone w wodzie na 1 dobę, a następnie w ciągu kolejnych 7 dób poddane cykлом ¹⁾ zamrażania i odmrażania
28	R_{28}^p	28 dób w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem
	R_{28}^{p-w}	13 dób w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem, po czym przez 1 dobę zanurzone 1 cm w wodzie, a przez następne 14 dób zanurzone całkowicie w wodzie
	R_{28}^{z-o}	13 dób w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem, po czym całkowicie zanurzone w wodzie na 1 dobę, a następnie w ciągu kolejnych 14 dób poddane cykлом ¹⁾ zamrażania i odmrażania
42	R_{42}^p	42 dób w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem
	R_{42}^{p-w}	27 dób w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem, po czym przez 1 dobę zanurzone 1 cm w wodzie, a przez następne 14 dób zanurzone całkowicie w wodzie
	R_{42}^{z-o}	27 dób w temperaturze pokojowej z zabezpieczeniem przed wysychaniem, po czym całkowicie zanurzone w wodzie na 1 dobę, a następnie w ciągu kolejnych 14 dób poddane cykлом ¹⁾ zamrażania i odmrażania

¹⁾ jeden cykl to 8 godzinne zamrażanie w temperaturze $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 16 godzinne odmrażanie w wodzie w temperaturze pokojowej

W celu określenia wpływu pielęgnacji powietrzno-wodnej próbek na wytrzymałość na ściskanie popiołu lotnego obliczono wskaźnik wodopodatności jako stosunek wytrzymałości na ściskanie próbek po pielęgnacji powietrzno-wodnej do wytrzymałości próbek po analogicznym czasie pielęgnacji powietrznej. Natomiast do oceny odporności na zamrażanie popiołu lotnego oznaczono wskaźnik mrozoodporności obliczony jako stosunek wytrzymałości na ściskanie próbek po pielęgnacji powietrzno-wodnej z cyklami zamrażania i odmrażania do wytrzymałości próbek po analogicznym czasie pielęgnacji nie poddanych cykлом zamrażania i odmrażania.

Próbki poddane pielęgnacji powietrznej, a więc zabezpieczone przed przesuszeniem nie uległy uszkodzeniom, a ich masa nie uległa zmianie. Również próbki po pielęgnacji powietrzno-wodnej nie wykazywały istotnych zmian masy, stwierdzono jedynie niewielkie rozwarstwiania w górnej ich części i na pobocznicy. Natomiast próbki poddane cyklom zamrażania-odmrażania charakteryzowały się znacznymi ubytkami na swojej pobocznicy (rys. 1), a tym samym zmniejszeniem średnicy i masy. Uszkodzenia te były bardziej widoczne wraz ze zwiększeniem ilości cykli zamrażania i odmrażania.



Rys. 1. Widok próbek poddanych pielęgnacji powietrznej (lewa) i pielęgnacji powietrzno-wodnej z 14 cyklami zamrażania i odmrażania (prawa) (fot. E. Gałowicz)

Fig. 1. View of the samples after air-water maintenance (left) and after 14 cycles of freezing and de-freezing (right) (photo. E. Gałowicz)

W trakcie badania wytrzymałości na ściskanie, w miarę zwiększania obciążenia obserwowano liczne spękania na powierzchniach bocznych próbek, które dość szybko powiększały się aż do ich zniszczenia (rys. 2).

a) przed badaniem



b) w trakcie badania



c) po badaniu



Rys. 2. Widok próbki w trakcie badania wytrzymałości na ściskanie (fot. E. Gałowicz)

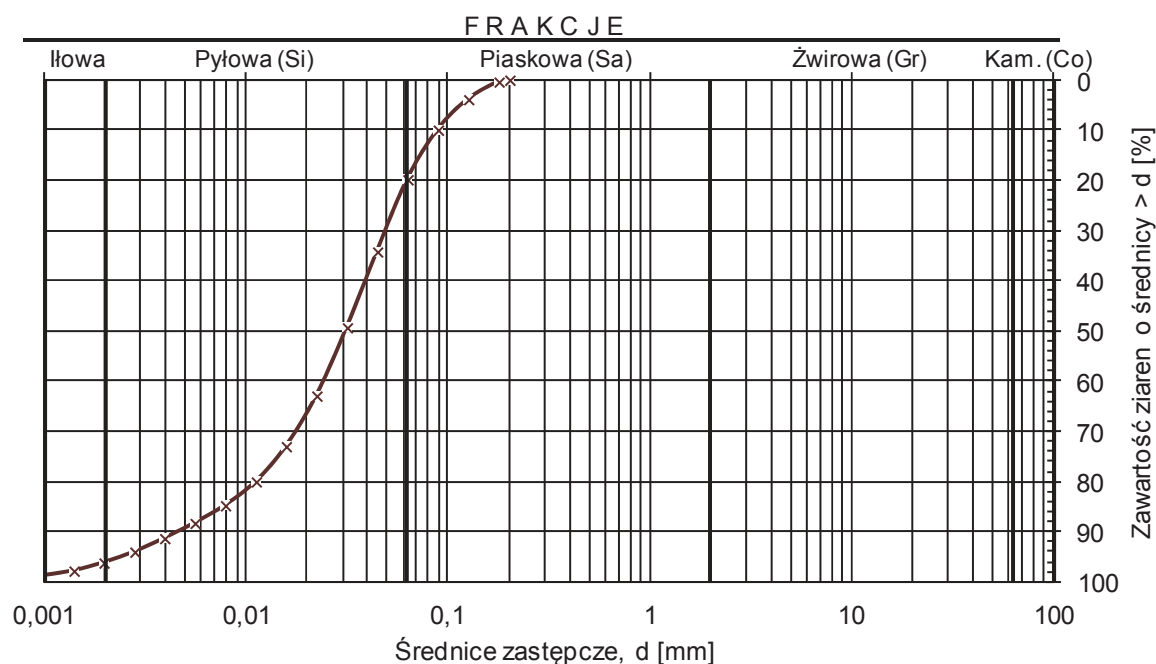
Fig. 2. View of the samples during the compressive strength test (photo. E. Gałowicz)

3. Wyniki badań i ich analiza

Właściwości fizyczne

W składzie uziarnienia popiołu lotnego dominowała frakcja pyłowa, której było 78%, frakcji piaskowej było 19%, a iłowej 3% (rys. 3). Zgodnie z nomenklaturą geotechniczną [27] fluidalny popiół lotny został sklasyfikowany jako kilkufrakcyjny pył piaszczysty (tab. 2).

Gęstość właściwa szkieletu wyniosła $2,75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a maksymalna gęstość objętościową szkieletu $1,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ przy wilgotności optymalnej 26%.



Rys. 3. Krzywa uziarnienia fluidalnego popiołu lotnego
Fig. 3. Particle size distribution curve of fluidized fly ash

Tabela 2. Charakterystyka geotechniczna fluidalnego popiołu lotnego
Table 2. Geotechnical properties fluidized fly ash

Parametr	Wartość
Zawartość frakcji [%]:	
– piaskowa Sa (0,063–2 mm),	19
– pyłowa Si (0,002–0,063 mm),	78
– iłowa Cl (<0,002 mm).	3
Nazwa wg [27]	saSi (pył piaszczysty)
Zawartość cząstek mniejszych od [%]:	
0,075 mm	15
0,02 mm	34
Wskaźnik jednorodności uziarnienia C_u [-]	8,67
Wskaźnik krzywizny C_c [-]	1,85
Gęstość właściwa szkieletu ρ_s [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,75
Wilgotność optymalna w_{opt} [%]	26,0
Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu ρ_{ds} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,42

Wytrzymałość na ścinanie

Wyniki badań wykazały, że zmiany naprężeń stycznych w trakcie ścinania próbek odpowiadały ścięciu kruchemu. Wartość maksymalną naprężeń stycznych uzyskano w początkowej fazie ścinania w zakresie od około 1 do 3% odkształcenia próbki, a po jej uzyskaniu malały.

Analizując wpływ zagęszczenia stwierdzono, że jego wzrost od $I_s = 0,90$ do 1,00 spowodował w przypadku kąta tarcia wewnętrznego zwiększenie wartości o $0,6^\circ$, a spójności o ponad 23 kPa [12].

Tabela 3. Parametry charakteryzujące wytrzymałość na ścinanie fluidalnego popiołu lotnego

Table 3. Shear-strength parameters of the fluidized fly ash

Parametr	Wskaźnik zagęszczenia, I_s [-]		
	0,90	0,95	1,00
Kąt tarcia wewnętrznego, ϕ [$^\circ$]	32,8	33,0	33,3
Spójność, c [kPa]	63,5	67,0	87,0

Wskaźnik nośności CBR

Wskaźnik nośności popiołów lotnych charakteryzował się wartościami zależnymi od wilgotności początkowej, przy której były formowane próbki. Wzrost wilgotności od 17 do 23% spowodował zwiększenie wskaźnika nośności próbek poddanych badaniu bezpośrednio po zagęszczeniu od blisko 19 do 33%. Dalsze zwiększenie wilgotności do około 27% spowodował utratę nośności popiołu – wskaźnik nośności wyniósł zaledwie 2% (tab. 4).

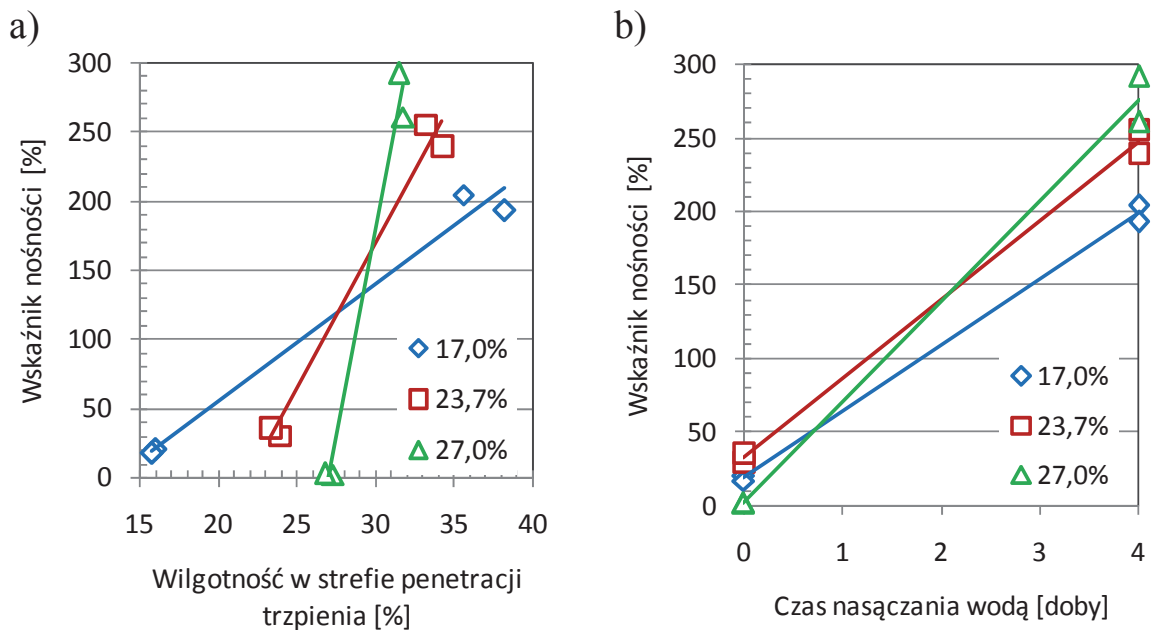
Zastosowany 4-dobowy czas nasączenia wodą spowodował zwiększenie wilgotności. Największe jej zwiększenie (o około 20%) wystąpiło przy najniższej wilgotności początkowej (17%), a najmniejsze (o około 5%) przy największej wilgotności początkowej (27%) (rys. 4a). Zwiększenie wilgotności nie spowodowało jednak zmniejszenia wskaźnika nośności, jak jest to obserwowane w badaniach popiołów lotnych z kotłów konwencjonalnych [13,14]. Uzyskano natomiast znaczne zwiększenie wskaźnika nośności, jego wartości średnie wahały się od 199 do 277% odpowiednio do wzrostu wilgotności, przy której formowano próbki (rys. 4b).

Tabela 4. Zestawienie wartości wskaźnika nośności i wilgotności fluidalnego popiołu lotnego**Table 4.** Value of the CBR ratio and moisture content of the fluidized fly-ash

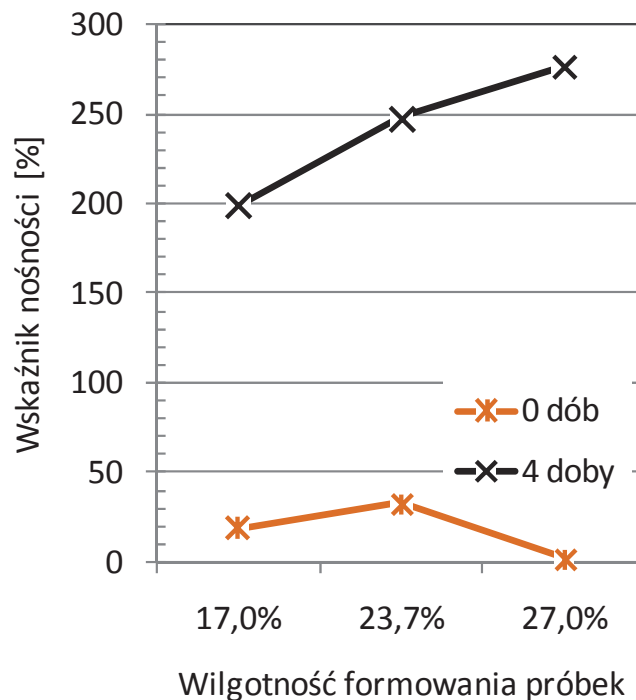
Wilgotność założona	Czas nasączenia wodą	Wilgotność w strefie penetracji trzpienia		Wskaźnik nośności	
		próbki	średnia	próbki	średnia
[%]	[doby]	[%]		[%]	
17,0	0	17,02	17,0	20,3	18,7
		17,06		17,7	
	4	35,56	36,9	204,4	198,8
		38,32		193,3	
23,7	0	23,91	23,6	29,9	33,1
		23,33		36,3	
	4	34,19	31,2	239,8	247,7
		28,15		255,5	
27,0	0	27,29	27,0	2,0	2,1
		26,78		2,2	
	4	31,46	31,6	291,9	276,7
		31,75		260,6	

Uzyskane wyniki wskazują, że im większa była wilgotność, przy której formowano próbki do badań wskaźnika nośności tym wyższe uzyskano jego wartości po 4-dobowym czasie ich nasączenia (rys. 5). Jest to związane ze znaczną zawartością produktów odsiarczania co sprawia, że po zarobieniu z wodą ujawniają się własności wiążące popiołu.

Popioły fluidalne charakteryzują się dużą zawartością zdehydratyzowanych minerałów ilastych (głównie kaolinit) o bardzo wysokiej aktywności pucolanowej [34]. W składzie fazowym fluidalnych popiołów lotnych występuje również anhydryt II, stanowiący w technologii cementu wysoko ceniony dodatek do regulacji czasu wiązania cementu. Badania wielu autorów [20,21] wykazały, że aktywność pucolanowa popiołów fluidalnych jest nawet dwukrotnie większa niż popiołów krzemianowych.



Rys. 4. Zależność wskaźnika nośności CBR od wilgotności (a) i czasu nasączenia wodą (b) dla próbek o różnej wilgotności początkowej
Fig. 4. Influence of moisture content (a) and the time of soaking water (b) on the CBR ratio for samples of different initial moisture content



Rys. 5. Zależność wskaźnika nośności CBR od wilgotności początkowej próbek
Fig. 5. Influence of initial moisture content on the CBR ratio

Pęcznienie liniowe

W przeprowadzonych badaniach pęcznienie liniowe popiołu było nieznaczne i wynosiło od 0,1 do 0,3%. Największe jego wartości uzyskano dla próbek formowanych przy najniższej wilgotności, a najmniejsze przy wilgotności powyżej optymalnej.

Wytrzymałość na ściskanie

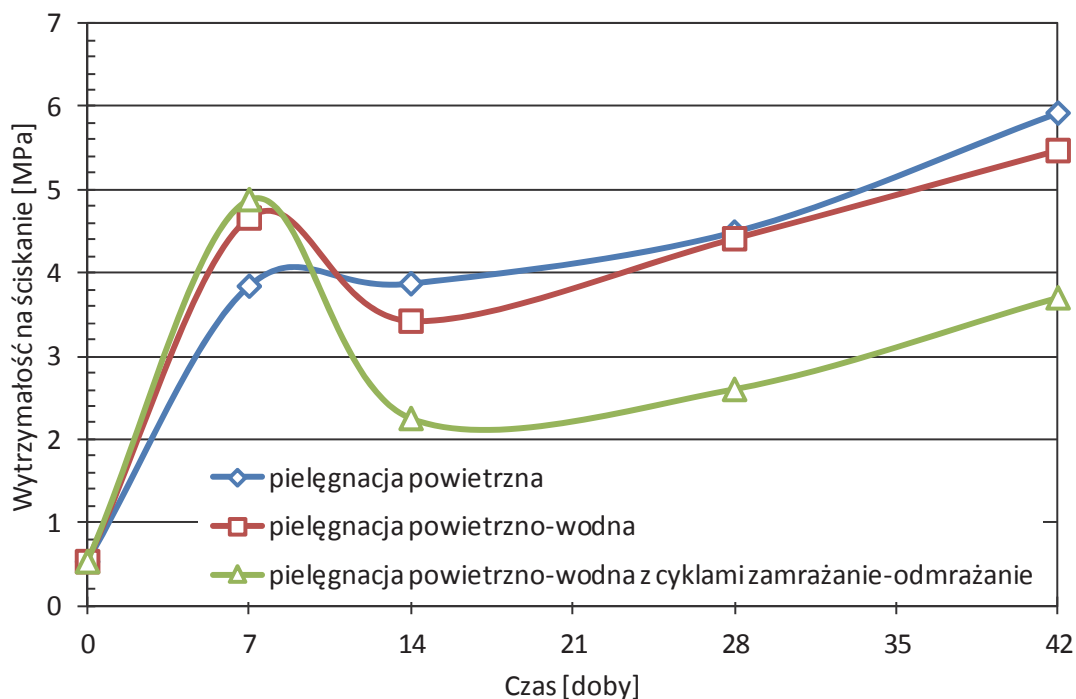
Próbki poddane badaniu bezpośrednio po ich uformowaniu wykazały najniższą wartość wytrzymałości na ściskanie wynoszącą 0,53 MPa. Zastosowanie czasu pielęgnacji od 7 do 42 dni spowodowało zwiększenie wytrzymałości na ściskanie (tab. 5).

Tabela 5. Wytrzymałość na ściskanie i wilgotność próbek fluidalnego popiołu lotnego dla przyjętego czasu i rodzaju pielęgnacji

Table 5. The compressive strength and moisture content of fluidized fly ash for a given time and type of curing

Czas pielęgnacji doby	Wytrzymałość na ściskanie			Wilgotność po badaniu	
	symbol	zakres MPa	średnia	zakres %	średnia
0	R ₀	0,50–0,55	0,53	23,7–24,3	23,9
7	R ₇ ^p	3,70–4,01	3,84	23,3–24,1	23,6
	R ₇ ^{p-w}	4,41–4,91	4,66	28,2–29,0	28,6
	R ₇ ^{z-o}	4,45–5,39	4,88	28,2–29,0	28,6
14	R ₁₄ ^p	3,63–3,99	3,87	22,2–23,2	22,8
	R ₁₄ ^{p-w}	3,00–3,68	3,42	27,3–30,9	29,5
	R ₁₄ ^{z-o}	1,81–2,68	2,25	29,4–32,9	31,2
28	R ₂₈ ^p	4,17–4,72	4,49	22,0–22,3	22,1
	R ₂₈ ^{p-w}	4,27–4,49	4,41	29,8–32,8	31,4
	R ₂₈ ^{z-o}	2,52–2,65	2,60	37,5–39,2	38,4
42	R ₄₂ ^p	5,89–5,94	5,92	21,5–22,0	21,7
	R ₄₂ ^{p-w}	5,44–5,49	5,47	30,0–31,3	30,7
	R ₄₂ ^{z-o}	3,65–3,76	3,70	32,0–35,3	34,1

Największe zwiększenie wytrzymałości uzyskano po 7 dobach pielęgnacji – przy powietrznej ponad 7-krotne, a przy powietrzno-wodnej (również z cyklami zamrażanie-odmrażanie) – 9-krotne (rys. 6). Wzrost czasu pielęgnacji do 14 dób nie spowodował przy pielęgnacji powietrznej żadnych zmian wytrzymałości na ściskanie w stosunku do 7 dobowej pielęgnacji, a w przypadku pielęgnacji powietrzno-wodnej 30% zmniejszenie oraz 50% również zmniejszenie przy pielęgnacji powietrzno-wodnej z cyklami zamrażanie-odmrażanie. Dalsze wydłużenie czasu pielęgnacji do 28 dób spowodowało zwiększenie wytrzymałości na ściskanie średnio ponad 30% dla wszystkich typów pielęgnacji, a przy 42 dobowym czasie pielęgnacji o dodatkowe 30%.



Rys. 6. Zależność wytrzymałości na ściskanie od długości i rodzaju pielęgnacji próbek

Fig. 6. The influence of time and type of curing on the compression strength

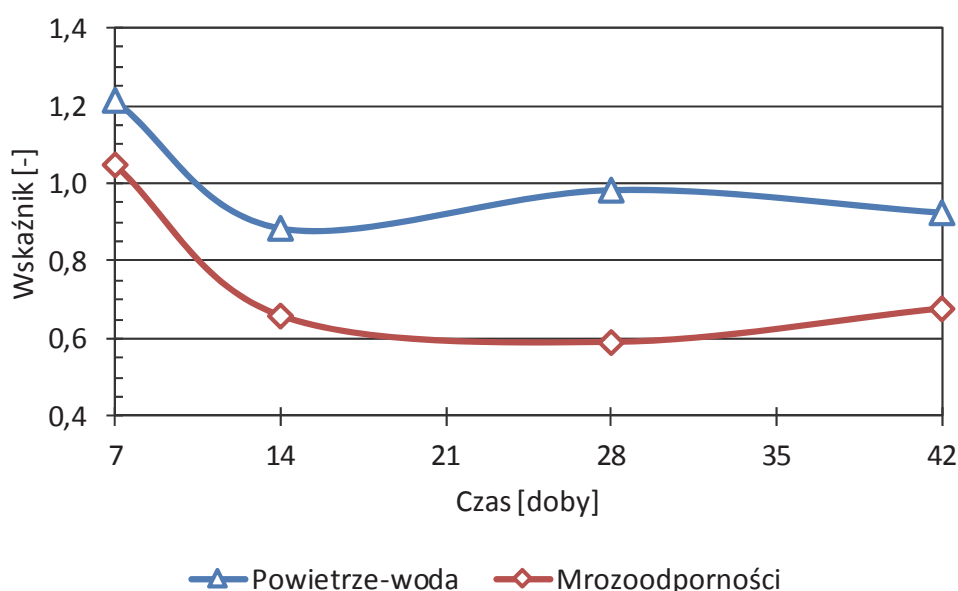
Jak wykazano powyżej wytrzymałość na ściskanie badanego fluidalnego popiołu lotnego zależała od czasu trwania i rodzaju pielęgnacji próbek. Największe wartości i najwyższy przyrost wytrzymałości, bo od 0,53 do 5,92 MPa uzyskano dla próbek poddanych pielęgnacji powietrznej, podobny przyrost wytrzymałości uzyskano przy pielęgnacji powietrzno-wodnej – od 0,53 do 5,47 MPa.

Natomiast najniższy przyrost wytrzymałości na ściskanie wystąpił dla próbek poddanych pielęgnacji powietrzno-wodnej z cyklami zamrażania i odmrażania – od 0,53 do 3,70 MPa. W tym przypadku wartość maksymalną wytrzymałości uzyskano po 7 dobowym czasie pielęgnacji – 4,88 MPa i była to najwyższa wartość wytrzymałości dla zastosowanych rodzajów pielęgnacji.

Wskaźnik wodopodatności i mrozoodporności

Wartości wskaźnika wodopodatności wskazują, że w przypadku 7 dobowego czasu pielęgnacji dominującą rolę odgrywa pielęgnacja powietrzno-wodna, wskaźnik znacznie powyżej 1,0 (tab. 6, rys. 7). Natomiast po 14, 28 i 42 dobowym czasie pielęgnacji uzyskano wartości wskaźnika poniżej 1,0 co świadczy o wpływie pielęgnacji wodnej na obniżenie wytrzymałości na ściskanie.

Wskaźnik mrozoodporności po 3 cyklach zamrażania i odmrażania (7 dobach pielęgnacji) charakteryzował się wartością powyżej 1,0, a więc można stwierdzić, że badany popiół nie był wrażliwy na krótki cykl zamrażania i odmrażania. Zwiększenie liczby cykli do 7 i 14 (14, 28 i 42 doby pielęgnacji) spowodowało, że wartości wskaźnika były znacznie poniżej 1,0 co świadczy o znacznej utracie wytrzymałości na ściskanie (od 32 do 41%) na skutek wydłużenia liczby cykli zamrażania i odmrażania, a więc podatności na ujemne temperatury.



Rys. 7. Wpływ czasu pielęgnacji na wskaźnik wodopodatności i mrozoodporności
Fig. 7. The influence of curing time on water and frost resistance indexes

Tabela 6. Zestawienie obliczeń wskaźnika wodopodatności i mrozoodporności
Table 6. Calculations of water and frost resistance indexes

Czas pielęgnacji	Wytrzymałość na ściskanie		Wskaźnik powietrze-woda	Wytrzymałość na ściskanie		Wskaźnik mrozoodporności
	Doby	- MPa		-	- MPa	
7	R_7^p	3,84	1,21	R_7^{p-w}	4,66	1,05
	R_7^{p-w}	4,66		R_7^{z-o}	4,88	
14	R_{14}^p	3,87	0,88	R_{14}^{p-w}	3,42	0,66
	R_{14}^{p-w}	3,42		R_{14}^{z-o}	2,25	
28	R_{28}^p	4,49	0,98	R_{28}^{p-w}	4,49	0,59
	R_{28}^{p-w}	4,41		R_{28}^{z-o}	2,60	
42	R_{42}^p	5,92	0,92	R_{42}^{p-w}	5,47	0,68
	R_{42}^{p-w}	5,47		R_{42}^{z-o}	3,70	

4. Podsumowanie

Wyniki badań fluidalnego popiołu lotnego z Elektrowni „Połaniec” wykazały, że zostały spełnione w większości wymagania normy [28] w aspekcie stosowania odpadów ponegertycznych w drogownictwie. Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu popiołu ($1,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) była większa od wymaganej ($\geq 1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), a także wartości wskaźnika nośności po nawodnieniu, znacznie powyżej 200%, spełniają wymogi normy ($\geq 10\%$). Badania wytrzymałości na ścinanie przedmiotowego popiołu lotnego [12] wskazują, że wartości kąta tarcia wewnętrznego są powyżej 30° , a więc spełnione są również wymagania powyżej cytowanej normy odnośnie wartości tego parametru ($\geq 20^\circ$). Jedynie pod względem uziarnienia badany popiół lotny nie spełnia wymagań normy [28] ponieważ zawartość frakcji piaskowo-żwirowej była blisko dwukrotnie poniżej wymaganych 35%. Należy jednak zaznaczyć, że zawartość frakcji mniejszej od 0,075 mm wynosząca 15% spełnia wymagania powyższej normy ($\leq 75\%$).

Biorąc pod uwagę wiązania puculanowe zachodzące w badanym popiele lotnym, celowym może być jego zastosowanie do tworzenia mieszanek stosowanych do podbudów z betonu popiołowego. Odnosząc uży-

skane wartości wytrzymałości na ściskanie do wymagań normy [29] można stwierdzić, że są one generalnie spełnione dla każdej warstwy nawierzchni drogowej. Wymagania normy stanowią, że wartość wytrzymałości na ściskanie po 14 i 42 dobach pielęgnacji powietrzno-wodnej przy stosowaniu betonów popiołowych na górne warstwy podbudowy powinna wynosić dla ruchu ciężkiego i bardzo ciężkiego odpowiednio powyżej 2,5 MPa oraz od 5 do 8 MPa. W prowadzonych badaniach uzyskano blisko 4 MPa wytrzymałości na ściskanie po 14 dobach pielęgnacji oraz blisko 5,5 MPa po 42 dobach pielęgnacji. Jedynie uzyskana wytrzymałość po 14 cyklach zamrażania i odmrażania wynosząca 3,7 MPa jest poniżej wymaganej wartości (≥ 4 MPa). Natomiast wymagania w przypadku górnych i dolnych warstw podbudowy dla ruchu lekkiego i średniego zostały spełnione ze znacznym zapasem.

Dlatego badane fluidalne popioły lotne można uznać, jako przydatne do celów budownictwa drogowego pod warunkiem stałej kontroli ich właściwości geotechnicznych i chemicznych. Mogą one spełniać rolę samodzielnych spoiw hydraulicznych lub dodatków do cementów redukując w ten sposób koszty związane ze stabilizacją gruntów.

Literatura

1. **Bastian S.:** *Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym*. Arkady, Warszawa 1980.
2. **Brzozowski P.:** *Możliwości wykorzystania popiołów lotnych ze spalania w kotłach fluidalnych do betonów układanych pod wodą*. Budownictwo i Inżynieria Środowiska. 2, 5–11 (2011).
3. **Dąbrowski J., Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Laboratoryjne badania nad skutecznością odsiarczania spalin metodą wapniową*. Ekonomia i Środowisko. 4(47), 137–145 (2013).
4. **Dulewski J.:** *Ustawa o odpadach a wykorzystanie przemysłowe odpadów w górnictwie podziemnym*. Materiały IV konferencji „Problemy zagospodarowania odpadów mineralnych”. KGHM Polska Miedź SA, Lublin, Agencja Budowy i Eksploatacji Autostrad, Warszawa, Agencja Gospodarki Odpadami „AGOS” S.A., Katowice, Wisła. 125–130 (1998).
5. **Filipiak J.:** *Popiół lotny w budownictwie. Badania wytrzymałościowe gruntów stabilizowanych mieszanką popiołowo-cementową*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 1043–1054 (2011).

6. **Filipiak J.:** *Wykorzystanie ubocznych produktów spalania jako stabilizatora do wzmacniania gruntów organicznych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the 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. **Gawlicki M., Wons W.:** *Właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych z kotłów fluidalnych i ich wpływ na wybrane cechy użytkowe mieszanek drogowych*. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 12, 18–27 (2013).
9. **Gawlicki M., Wons W.:** *Popioły lotne z kotłów fluidalnych jako składniki popiołowo-cementowych spoiw drogowych*. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 8, 69–78 (2012).
10. **Giergiczny Z.:** *Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemiankowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych*. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Monografia nr 325, Kraków 2006.
11. **Glinicki M., Ładyżyński K.:** *Aktywowany popiół lotny z kotłów o spalaniu fluidalnym – nowy dodatek do betonów*. Materiały XVIII Konferencja Naukowo-Technicznej „Beton i prefabrykacja”. 1, 120–127 (2002).
12. **Gruchot A., Marcinów K.:** *Wytrzymałość na ścinanie fluidalnych popiołów lotnych poddanych pielęgnacji powietrznej i wodnej*. Katedra Inżynierii Wodnej i Geotechniki Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, maszynopis, 2014.
13. **Gruchot A.T.:** *Charakterystyka geotechniczna wybranych odpadów poenergetycznych w aspekcie wykorzystania ich do budownictwa drogowego*. Materiały XV Krajowej Konferencja Mechaniki Gruntów i Inżynierii Geotechnicznej „Problemy geotechniczne i środowiskowe z uwzględnieniem podłoży ekspansywnych”. Wydawnictwo Uczelniane UTP, Bydgoszcz. 253–258 (2009).
14. **Gruchot A., Zawisza Z., Aksamit M.:** *Wpływ wilgotności na wartości wskaźnika nośności wybranych odpadów przemysłowych*. Przegląd Górniczy. 11/12, 138–142 (2009).
15. **Iwanek P., Jelonek I., Mirkowski Z.:** *Wstępne badania popiołów z kotła fluidalnego w aspekcie ich zagospodarowania*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi. 24(4/4), 91–104 (2008).
16. **Jarema-Suchorowska S., Kuczok B.:** *Właściwości popiołów z kotłów fluidalnych w energetyce w aspekcie warunków gospodarczego wykorzystania tych odpadów*. Energetyka, Biuletyn Naukowo-Techniczny Energo-pomiaru. 1(235), 2010.

17. **Kabała J., Brzozowski B., Listkiewicz J.:** *Zastosowanie spoiwa STABILIZER wytworzonego na bazie produktów spalania węgla odsiarczania spalin z kotłów fluidalnych EL. Turów S.A. do stabilizacji gruntów i budowy nasypów w budownictwie drogowym.* ELTUR-WAPORE Sp. z o.o., Bogatynia 2003.
18. **Kraszewski C., Pachowski J.:** *Popioły w drogownictwie – wymagania i zastosowanie.* Materiały Seminarium Technicznego „Popioły w drogownictwie”. Licheń Stary k. Konina. 13–22 (2003).
19. **Kubissa W., Wilińska I., Pałuba M.:** *Badania właściwości betonów cementowych wykonanych z udziałem odpadów przemysłowych.* Konstrukcje – Elementy – Materiały. 1, 35–39 (2013).
20. **Łaskawiec K., Gębarowski P., Zapotoczna-Sytek G., Małolepszy J.:** *Zastosowanie popiołów ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych do produkcji betonów komórkowych.* Cement, wapno, beton. 1, 14–23 (2012).
21. **Małolepszy J.:** *Wykorzystanie ubocznych produktów spalania węgla w kotłach fluidalnych do produkcji materiałów budowlanych.* Materiały VI Konferencja Naukowo-Techniczna „Zagadnienia materiałowe inżynierii lądowej”, MATBUD 2011, Kraków 2011.
22. *Mały Rocznik Statystyczny Polski.* Główny Urząd Statystyczny. Zakład Wydawnictw Statystycznych. Warszawa 2014.
23. **Nowak W., Majchrzak-Kuceba I., Majchrzak A.:** *Nowe kierunki zagospodarowania popiołów lotnych.* Materiały XVIII Konferencji „Popioły z energetyki”, Zakopane. 37–54 (2011).
24. **Pachowski J., Wileński P.:** *Badania przydatności kruszywa ze złoża kotła fluidalnego spalania węgla kamiennego w EC Żerań dla celów drogowych.* IBDiM, Kielce. 2000.
25. **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. 26(3&4), 168–186 (1999).
26. **Piecuch T., Dąbrowski J.:** *Projekt koncepcyjny budowy Zakładu Termicznej Utylizacji Odpadów dla Gminy Polczyn-Zdrój.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 16, 196–222 (2014).
27. PN-EN ISO 14688-2:2006. *Badania geotechniczne. Oznaczanie i klasyfikowanie gruntów. Część 2: Zasady klasyfikowania.* Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
28. PN-S-02205:1998. *Drogi samochodowe. Roboty zimne. Wymagania i badania.* Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.

29. PN-S-06103:1997. *Drogi samochodowe. Podbudowa z betonu popiołowego*. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
30. **Pomykała R., Kępys W., Łyko P.:** *Wpływ temperatury oraz dodatku cementu na czas wiązania zawiesin popiołowo-wodnych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 1818–1833 (2013).
31. **Pyssa J.:** *Odpady z energetyki – przemysłowe zagospodarowanie odpadów z kotłów fluidalnych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi. 21(3), 83–92 (2005).
32. **Rosik-Dulewska C.:** *Podstawy gospodarki odpadami*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
33. **Szydło A.:** *Wykorzystanie mieszanin popiołowo-żużlowych z Elektrociepłowni Wrocław w budownictwie drogowym*. Materiały. Seminarium Technicznego „Popioły w drogownictwie”. Licheń Stary k. Konina. 93–101 (2003).
34. **Zapotoczna-Sytek G., Łaskawiec K., Gębarowski P., Małolepszy J., Szymczak J.:** *Popioły lotne nowej generacji do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego*. Monografia. Wydawnictwo Instytut Śląski Sp. z o.o., Warszawa 2013.

Mechanical Properties of Fluidized Fly Ash from Power Station “Połaniec”

Abstract

Production of electricity and heat energy in Poland is largely based on the combustion of coal and lignite in power plants. Combustion of coal is associated with the production of significant quantities of wastes. Given the possibilities of their using, the most important product of combustion is fly ash and recently – fluidized fly ash. Tests on properties of fluidized fly ash are mainly focused on determining the impact of its addition on the mechanical properties of concrete or the setting time of self-hardening slurries, while little is known about its mechanical parameters.

The aim of the study was to determine the impact of density, moisture content and maintenance duration on shear strength, CBR ratio and compressive strength of fluidized fly ash from Power Plant "Połaniec". The study was performed in terms of assessing their possibility of use for the purpose of road construction. CBR ratio was determined at three various values of moisture content determined from compaction curve of the fly-ash. CBR ratio tests were done for samples directly after compaction and after 4 days of the soaking in water. Shear strength was determined in a direct shear apparatus on samples compact-

ed at a moisture content close to the optimum and three values of the compaction index $IS = 0.90, 0.95$ and 1.00 . Determination of compressive strength was carried out on samples immediately after preparation and after 7, 14, 28 and 42 days of air, air-water and air-water maintenance process including 3, 7, and 14 cycles of freezing and de-freezing.

The results revealed that in accordance with the geotechnical nomenclature the tested fluidized fly-ash's grain-size distribution corresponds to sandy silts. The fly-ash has high value of maximum dry density. CBR ratio of fly-ash samples after 4 days of soaking in water were very high and ranged from 199 to 277%. It can be underline that in case of both tests series, the obtained CBR indexes were positively correlated with increasing initial moisture content of tested samples. The parameters of the shear strength were high. It was stated that the higher values of compaction indexes, the higher values of the angle of internal friction and cohesion were obtained. The compressive strength of samples was high, ranging from over 2.2 MPa to approximately 6.0 MPa. The largest increase in strength was obtained after 7 days of maintenance. The maximum values of compressive strength after 42 days of maintenance, were obtained for samples which were subjected to air and air-water maintenance process. Freeze-thaw resistance index value obtained for a short 3 cycles of freezing and de-freezing process was greater than 1.0, which means that tested fly-ash was not prone to freezing process. Increasing number of freezing and de-freezing cycles affected the freeze-thaw resistance index value, which was well below 1.0, indicating a significant loss of compressive strength.

To sum up, the test results on the fluidized fly ash from Power Plant "Połaniec" revealed that the fly-ash has good compaction properties, bearing capacity and shear strength. In contrast, the particle size of the fly-ash is unfavorable from the viewpoint of its use in road embankments. In turn, the results of the CBR and compressive strength tests confirmed the presence of hydration properties of fluidized fly ash thus indicating the possibility of its use in road hydraulic binders.

Słowa kluczowe:

fluidalny popiół lotny, wytrzymałość na ścinanie, wskaźnik nośności CBR, wytrzymałość na ściskanie, budownictwo drogowe

Keywords:

fluidized fly ash, shear strength, CBR ratio, compressive strength, road construction



Eksperymentalne badania usuwania zawiesiny mineralnej z syfonów kanalizacji deszczowej

Piotr Wichowski, Kamila Zalewska

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa

1. Wstęp

Kanalizacja deszczowa, w przeciwieństwie do kanalizacji sanitarnej, narażona jest na dostawanie się do przewodów zawiesiny mineralnej, najczęściej piasku [4,14]. Zagadnienie usuwania z przewodów nagromadzonej zawiesiny jest istotne z punktu widzenia prawidłowej eksploatacji kanalizacji. Osadzanie się w przewodach części stałych zawartych w ściekach występuje w momencie spadku prędkości przepływu strumienia ścieków poniżej tzw. prędkości hydraulicznego spłukiwania zawiesin. Prędkość przepływu ścieków, poniżej której to zjawisko występuje nazywamy prędkością niezamulającą [8]. Zgodnie z obowiązującą normą [11] dotyczącą kanalizacji ciśnieniowej prędkość 0,7 m/s jest prędkością niezamulającą, obowiązującą projektantów. W niniejszej pracy podjęto próbę określenia prędkości, przy której usuwane są zawiesiny mineralne o określonej granulacji z prostoliniowego odcinka poziomego oraz tzw. syfonu.

Z przyczyn ekonomicznych nie jest wskazane projektowanie spadków kanalizacji grawitacyjnej w taki sposób, aby na etapie projektu wyeliminować całkowicie zjawisko sedymentacji osadów gdyż przepływy ścieków w kanalizacji są bardzo zróżnicowane [1, 9]. Zamiast tego projektanci sieci kanalizacyjnych zakładają okresowe usuwanie większości nagromadzonego osadu w czasie przepływów projektowych obliczonych dla natężenia opadu o określonym prawdopodobieństwie jego wystąpienia. W związku z takim działaniem sieci prędkość samooczyszczająca interpretowana jest, jako prędkość rozmywająca nagromadzone osady. Zatem jest to średnia prędkość przepływu fazy ciekłej w przewodzie,

która rozpoczyna zjawisko erozji osadu [5]. Następuje wówczas przemieszczanie cząstek, które może występować w postaci toczenia, saltacji i unoszenia [13]. Autorzy artykułu skupili się na zjawiskach występujących w syfonach. Z tego powodu badania przeprowadzono na dwóch odcinkach rurociągu – w ramionach syfonu nachylonych pod różnym kątem oraz prostym odcinku poziomym. Prosty odcinek miał na swoim celu obrazować zjawiska występujące w przewodach hydraulicznie długich, gdy połączenie syfonowe ma za zadanie pokonanie lokalnej przeszkody (np. kanał, droga). Projekty syfonów zakładają, że powinny być one całkowicie wypełnione cieczą, oraz zaprojektowane w sposób zabezpieczający jego pracę przed zaburzeniem w formie zassania powietrza [2]. Ze względu na całkowite wypełnienie przekroju poprzecznego rurociągu w fragmencie syfonowym zdecydowano wykonać badania ciśnieniowo wymuszając przepływ cieczy.

2. Cel, materiał i metodyka pracy

Celem zrealizowanych badań było ustalenie średnich prędkości przepływu wody, przy których następuje usuwanie nagromadzonej zawiesiny mineralnej o znanej granulacji z przewodu poziomego prostoliniowego oraz przewodu tworzącego tzw. syfon. Po ustaleniu tych prędkości, w etapie drugim, celem badań było określenie czasu potrzebnego do usunięcia zanieczyszczeń z przewodu w zależności od masy nagromadzonej zawiesiny i jej granulacji. Badania zostały wykonane w marcu i kwietniu 2014 roku na terenie Naukowo-Badawczej Stacji Wodociągowej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie. Na potrzeby badań wykorzystano piasek wiślany. Piasek rzeczny wybrany został ze względu na małą zawartość frakcji pylastych i drobniejszych, których obecność wpływa na barwę, oraz mętność wody w układzie. Znaczna zawartość tak drobnych frakcji groziłaby znacznym utrudnieniem, lub w skrajnym przypadku nawet uniemożliwieniem prowadzenia obserwacji ruchu zawiesiny mineralnej w układzie. Po przeprowadzeniu analizy sitowej uzyskano 8 frakcji kruszywa, którym na potrzeby opracowania wyników przydzielono liczby od 1 do 8, w kolejności malejących średnic ziaren. Zakres granulacji poszczególnych frakcji zaprezentowano w tabeli 1.

Badania podzielono na dwa etapy. W pierwszym etapie badano charakterystyczne prędkości wpływające na ruch zawiesiny mineralnej wprowadzanej do przewodów.

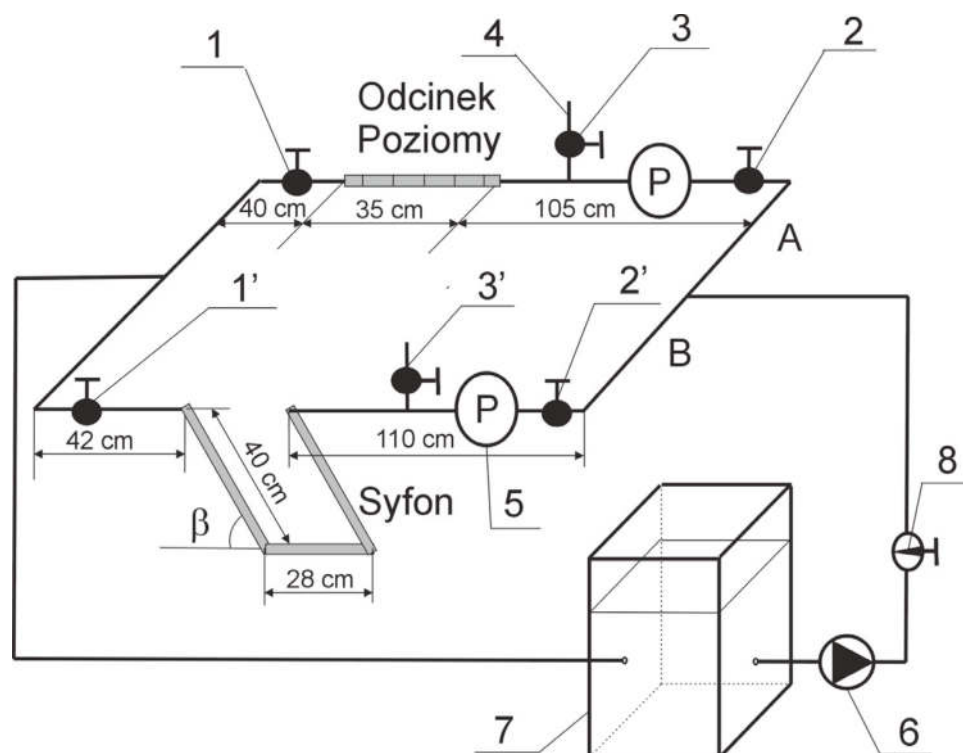
Tabela 1. Zastosowane grubości uziarnienia**Table 1.** Applied granulation

Lp.	Granulacja [mm]	Lp.	Granulacja [mm]
1	3,15–5,00	5	1,00–1,25
2	2,00–3,15	6	0,71–1,00
3	1,50–2,00	7	0,50–0,630
4	1,25–1,50	8	≤ 0,40

W ramach etapu pierwszego na stanowisku pomiarowym (Rys. 1) wprowadzano określone dawki masowe substancji mineralnej o zmiennej granulacji poprzez króciec 4 (otwarty zawór 3) do gałęzi A. Dawki masowe substancji mineralnej dobrane były do konkretnych granulacji (Tab. 5 i Tab. 6). Podczas wprowadzania zawiesiny zamknięte były zawory odcinające 1 i 2 na danej gałęzi, a przepływ cieczy odbywał się gałęzią równoległą. Po zaaplikowaniu zawiesiny zamykano zawór 3, całkowicie otwierano zawór 1, a następnie stopniowo otwierano zawór 2, zwiększając przepływ strumienia cieczy w gałęzi dla odcinka prostego poziomego, jednocześnie obserwując ruch zawiesiny. Tok postępowania powtarzano w gałęzi B podczas ustalania prędkości powodującej usuwanie zawiesiny z syfonu, analogicznie korzystając z zaworów 1'–3'.

Obserwowane odcinki rurociągu miały średnicę 50×3 mm i były wykonane z materiału przezroczystego (plexi), dzięki czemu można było obserwować ruch zawiesiny. Długości odcinków podano na rysunku 1. Wielkość przepływu wody mierzona była przy wykorzystaniu elektromagnetycznego przepływomierza 5 Promag 53 firmy Endress+Hauser [10]. Przepływ cieczy w układzie wymuszony była działaniem pompy 6 Meprozet 65 PSM 3,0/S4B. Aby ograniczyć pulsację strumienia cieczy oraz przyrost temperatury w obiegu zamontowano zbiornik wyrównawczy w postaci beczki 7 z tworzywa sztucznego o pojemności 200 dm^3 . Przez cały czas prowadzenia badań utrzymywano temperaturę wody na poziomie $14^\circ\text{C} \pm 0,3^\circ\text{C}$, zbliżonym do średniej rocznej temperatury ścieków [3]. Znając wydatek oraz pole przekroju poprzecznego rurociągu obliczono średnią prędkość przepływu wody w rurociągu. W przypadku syfonu badania podzielono na cztery podgrupy, zależne od nachylenia osi ramion syfonu względem podłoża. Wykonano serie badań przy kątach nachylenia $\beta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ oraz 90° (rys. 2.) oraz przy ośmiu zakresach

uziarnienia. W toku badań wykonywano pięć powtórzeń każdego badania, których uśrednione wyniki przedstawiono w dalszej części pracy.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego; 1, 2, 3, (1', 2', 3') – kulowe zawory odcinające, 4 – króciec do dozowania kruszywa mineralnego, 5 – przepływomierz elektromagnetyczny, 6 – pompa obiegowa, 7 – zbiornik wyrównawczy, 8 – zawór iglicowy

Fig. 1. Diagram of the test bench; 1, 2, 3, (1', 2', 3') – shut-off ball valves, 4 – outlet for dosage of mineral aggregate, 5 – electromagnetic flowmeter, 6 – circular pump, 7 – expansion tank, 8 – needle valve

Ze względu na obserwowane formy ruchu w odcinku prostym poziomym wyróżniono dwie charakterystyczne prędkości.

Prędkość minimalna wymywania pojedynczych ziaren (M.). Jest to prędkość przy której inicjowany jest ruch zawiesiny dennej występującej zazwyczaj w postaci przemieszczania się pojedynczych ziaren. Prędkość ta jest graniczną, określającą warunki przepływu wody w poziomym rurociągu jako wystarczające, aby nie następowała sedymentacja pojedynczych ziaren zawiesiny przemieszczających się w rurociągu wraz z cieczą.

Prędkość samospłukiwania zawieszin (O.). Prędkość strumienia wody, uznana za wystarczającą do wleczenia w przewodzie nagromadzonej zawiesziny. Ruch zawiesziny po dnie rurociągu jest zauważalny.

W syfonie przy kącie 0° zaobserwowane formy ruchu były tożsame z formami zaobserwowanymi dla odcinka prostego, co związane jest z poziomym ułożeniem osi przewodów w obu przypadkach.

W odniesieniu do pozostałych kątów nachylenia ramion syfonu wyszczególniono trzy charakterystyczne prędkości.

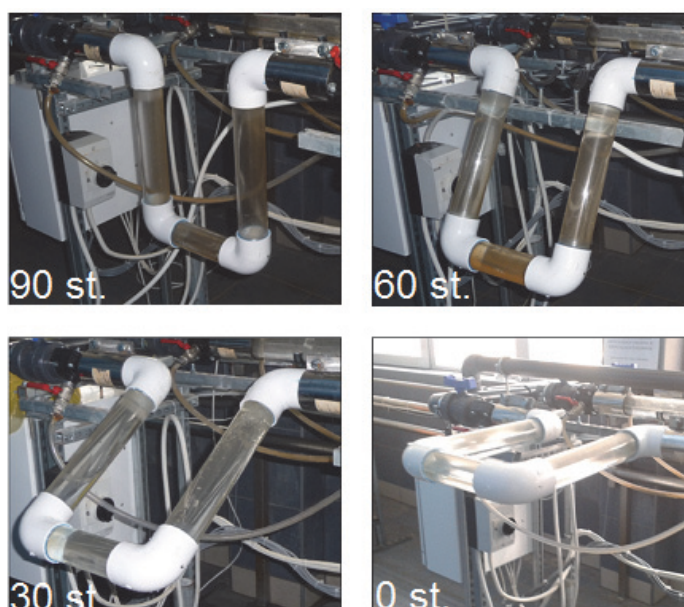
Prędkość minimalna wymywania pojedynczych ziaren (M.). Podobnie jak dla minimalnej prędkości strumienia wody w odcinku prostym strumień cieczy był w stanie unieść z prądem pojedyncze ziarna. Najczęściej były to ziarna, które pokonały cały odcinek z syfonem, sporadycznie zaś ziarna porwane z kolana lub poziomego odcinka syfonu. Oznacza to, że prędkość ta nie jest wystarczająca do unoszenia zawiesziny mineralnej w miejscach sprzyjających osadzaniu ziaren, a jedynie prędkość zapewniająca usunięcie pojedynczych ziaren, które płyną wraz z cieczą.

Prędkość wynoszenia ziaren (Wyn.). Przy tej prędkości obserwowany jest przepływ znacznej części ziaren kruszywa przez cały odcinek syfonu. Ze względu na nieprzezroczystość kolana można było odnieść wrażenie, iż kruszywo, które znajduje się w poziomej części syfonu jest po pewnym czasie doprowadzone do końca odcinka poziomego, a następnie unoszone wraz wodą. Niestety, jest to wrażenie błędne. Po każdej próbie w badaniach następowało całkowite otwarcie zaworu i zwiększenie w nim kilkukrotnie przepływu wody, celem przygotowania do następnej próby i weryfikacji dokładności wymywania. W wyniku zwiększania prędkości zauważano wydostające się z kolana kruszywo, które nie zostało wcześniej poderwane.

Prędkość samospłukiwania syfonu (O.). Jest to minimalna prędkość, przy której operator miał pewność, że doszło do poderwania wszystkich nagromadzonych w syfonie ziaren.

W etapie drugim mierzono czas przemieszczania się czoła zawiesziny na długości odcinków pomiarowych przy ustalonej masie wprowadzonego kruszywa. Podczas badań zaobserwowano migrację zawiesziny po dnie przewodu poziomego. Zawiesina denna przybierała różne kształty i czas jej przemieszczania się zmieniał. W związku z tym poziomy odcinek pomiarowy podzielono na cztery krótsze odcinki o długości 5 cm każdy i mierzono czas przemieszczania się czoła zawiesziny dennej

w poszczególnych odcinkach. Odcinki były tak krótkie ze względu na małą długość przezroczystej wkładki plexi (35 cm), pomiar możliwy był dzięki zastosowaniu podziałki metrycznej. W przewodach syfonowych mierzono czas całkowitego opróżnienia syfonu z zawiesiny mineralnej przy dwóch dawkach masowych oraz stałej prędkości (ustalonej w pierwszym etapie). Badania wykonano przy czterech zakresach granulacji kruszywa, których wyniki zestawiono w tabeli 2. Gęstość kruszywa określono zgodnie z normą [12].



Rys. 2. Nachylenia ramion syfonu na trasie przepływu strumienia cieczy
Fig. 2. Positions of siphon

Tabela 2. Przedziały granulacji kruszywa stosowane w drugiej serii badań i ich gęstości

Table 2. The ranges used in the second series of tests and their density

Lp.	Granulacja [mm]	Gęstość [g/cm ³]
A	2,00–3,15	2,61
B	1,50–2,00	2,61
C	0,63–1,00	2,65
D	≤ 0,40	2,68

3. Omówienie i dyskusja wyników

3.1. Etap I

W przypadku odcinka prostego, poziomego (P), oraz syfonu o kącie nachylenia ramion 0° (S-0) ze względu na poziomy układ wyróżniono takie same charakterystyczne prędkości. Poniżej zestawiono je razem w tabeli 3.

Tabela 3. Prędkości minimalne wymywania pojedynczych ziaren (M.) oraz prędkości oczyszczania (O.) dla syfonu o kącie nachylenia ramion 0° (S-0) i odcinka poziomego (P)

Table 3. Speed of minimal leaching of individual grains (M.), and speed of cleaning (O.) for siphon arrangement 0 degrees. (S-0) and horizontal section (P)

S-0	Gran. [mm]	Wart. średnie		Liczba Reynoldsa	
		M.	O.	M.	O.
		[m/s]	[m/s]	[-]	[-]
1	3,15–5,00	0,37	0,47	1,38E+04	1,75E+04
2	2,00–3,15	0,39	0,46	1,45E+04	1,72E+04
3	1,50–2,00	0,34	0,4	1,27E+04	1,49E+04
4	1,25–1,50	0,32	0,4	1,19E+04	1,49E+04
5	1,00–1,25	0,27	0,37	1,01E+04	1,38E+04
6	0,71–1,00	0,26	0,35	9,69E+03	1,31E+04
7	0,50–0,63	0,25	0,34	9,32E+03	1,27E+04
8	$\leq 0,40$	0,25	0,33	9,32E+03	1,23E+04
P	Gran. [mm]	Wartości średnie		Liczba Reynoldsa	
		M.	O.	M.	O.
		[m/s]	[m/s]	[-]	[-]
1	3,15–5,00	0,4	0,53	1,49E+04	1,98E+04
2	2,00–3,15	0,38	0,46	1,42E+04	1,72E+04
3	1,50–2,00	0,35	0,39	1,31E+04	1,45E+04
4	1,25–1,50	0,33	0,35	1,23E+04	1,31E+04
5	1,00–1,25	0,31	0,33	1,16E+04	1,23E+04
6	0,71–1,00	0,31	0,33	1,16E+04	1,23E+04
7	0,50–0,63	0,3	0,32	1,12E+04	1,19E+04
8	$\leq 0,40$	0,23	0,3	8,58E+03	1,12E+04

W przypadku pozostałych trzech pozycji syfonu wyniki prezentuje tabela 4.

Widać wyraźną tendencję, że wraz ze zmniejszeniem granulacji ziaren obserwujemy niższe prędkości przepływu wody potrzebne do ich usunięcia. W większości przypadków, szczególnie przy drobniejszych frakcjach, różnica między prędkością minimalną, a prędkością gwarantującą usunięcie zawiesiny mineralnej jest mniejsza w odcinku prostym. Wymagane prędkości przepływu wody mające na celu wypłukanie zawiesiny mineralnej z syfonu o kącie nachylenia 0° i odcinka poziomego są porównywalne, aczkolwiek średnio przy wszystkich badanych granulacjach ziaren prędkości strumienia cieczy wymagane do usunięcia zawiesiny mineralnej z syfonu są o około 3% wyższe.

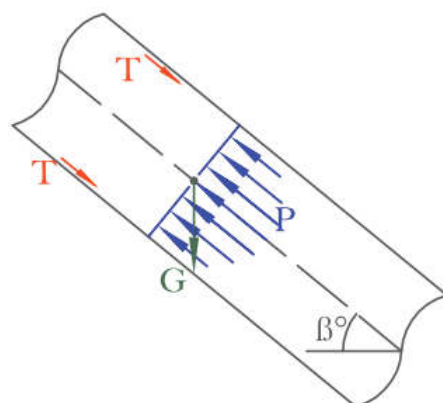
Przyjmując jako odniesienie średnią prędkość splukiwania ziaren przewodu poziomego uwzględniając wszystkie granulacje (0,32 m/s), widzimy, że jest niższa niż w przypadku przewodu pod kątem. W przewodzie ułożonym pod kątem 30° prędkość przepływu wody musi być o około 16% wyższa. W przypadku kąta 60° prędkość ta musi być większa o około 8%, oraz dla kąta 90° o około 33% większa. Z powyższego porównania widać pewien „paradoks”, że syfon o kącie nachylenia 60° w celu samooczyszczenia z zawiesin mineralnych wymaga średnio mniejszej prędkości przepływu wody niż kąt 30° .

Siły działające na ziarna zawiesiny w nachylonych pod kątem ramionach syfonu przedstawiono na rysunku 3. Ziarna, przepływając przez syfon, popychane są przez parcie strumienia wody P, skierowane zgodnie z kierunkiem przepływu. Największe parcie występuje w geometrycznym środku przekroju poprzecznego przewodu, czyli jego osi, dalej od niej, koncentrycznie układają się linie spadku prędkości przepływu, aż do minimalnych przy ściankach przewodu. Siła grawitacji G skierowana jest pionowo w dół. Istotna jest również siła T, przedstawiająca opory ruchu na ściankach przewodu, związane z jego szorstkością i lepkością wody [6,7].

Tabela 4. Prędkości minimalne wymywania pojedynczych ziaren (M.), prędkości wynoszenia ziaren (Wyn.) oraz prędkości oczyszczania (O.) w przewodzie syfonowym ułożonym w powierzchni o kątach 90°(S-90), 60° (S-60) i 30°(S-30).

Table 4. Speed of minimal outflow for single grains (M.), the speed of outflow of the granules (Wyn.) and speed of purify (O.) for siphon of the orientations of 90° (S-90), 60° (S-60) and 30° (S-30).

S-90	Gran. [mm]	Wartości średnie			Liczba Reynoldsa		
		M.	Wyn.	O.	M.	Wyn.	O.
		[m/s]	[m/s]	[m/s]	[-]	[-]	[-]
1	3,15–5,00	0,37	0,5	0,64	1,38E+04	1,86E+04	2,39E+04
2	2,00–3,15	0,36	0,5	0,63	1,34E+04	1,86E+04	2,35E+04
3	1,50–2,00	0,37	0,44	0,59	1,38E+04	1,64E+04	2,20E+04
4	1,25–1,50	0,34	0,42	0,49	1,27E+04	1,57E+04	1,83E+04
5	1,00–1,25	0,34	0,38	0,49	1,27E+04	1,42E+04	1,83E+04
6	0,71–1,00	0,3	0,33	0,43	1,12E+04	1,23E+04	1,60E+04
7	0,50–0,63	0,27	0,31	0,4	1,01E+04	1,16E+04	1,49E+04
8	<= 0,40	0,16	0,23	0,36	5,97E+03	8,58E+03	1,34E+04
S-60	Gran. [mm]	Wartości średnie			Liczba Reynoldsa		
		M.	Wyn.	O.	M.	Wyn.	O.
		[m/s]	[m/s]	[m/s]	[-]	[-]	[-]
1	3,15–5,00	0,38	0,49	0,54	1,42E+04	1,83E+04	2,01E+04
2	2,00–3,15	0,37	0,43	0,5	1,38E+04	1,60E+04	1,86E+04
3	1,50–2,00	0,34	0,36	0,44	1,27E+04	1,34E+04	1,64E+04
4	1,25–1,50	0,32	0,33	0,39	1,19E+04	1,23E+04	1,45E+04
5	1,00–1,25	0,24	0,29	0,4	8,95E+03	1,08E+04	1,49E+04
6	0,71–1,00	0,24	0,27	0,35	8,95E+03	1,01E+04	1,31E+04
7	0,50–0,63	0,28	0,29	0,31	1,04E+04	1,08E+04	1,16E+04
8	<= 0,40	0,22	0,24	0,33	8,20E+03	8,95E+03	1,23E+04
S-30	Gran. [mm]	Wartości średnie			Liczba Reynoldsa		
		M.	Wyn.	O.	M.	Wyn.	O.
		[m/s]	[m/s]	[m/s]	[-]	[-]	[-]
1	3,15–5,00	0,38	0,4	0,48	1,42E+04	1,49E+04	1,79E+04
2	2,00–3,15	0,38	0,38	0,48	1,42E+04	1,42E+04	1,79E+04
3	1,50–2,00	0,34	0,35	0,47	1,27E+04	1,31E+04	1,75E+04
4	1,25–1,50	0,32	0,33	0,44	1,19E+04	1,23E+04	1,64E+04
5	1,00–1,25	0,26	0,32	0,43	9,69E+03	1,19E+04	1,60E+04
6	0,71–1,00	0,27	0,3	0,41	1,01E+04	1,12E+04	1,53E+04
7	0,50–0,63	0,26	0,27	0,4	9,69E+03	1,01E+04	1,49E+04
8	<= 0,40	0,25	0,24	0,4	9,32E+03	8,95E+03	1,49E+04



Rys. 3. Podstawowe siły działające na cząstki zawiesiny w nachylonych pod kątem ramionach syfonu

Fig. 3. The basic forces acting on particles suspended in the angled arms of siphon

Woda w układzie utrzymywana była w stabilnej temperaturze, można więc założyć, że lepkość była stała. W momencie ułożenia przewodu pod kątem wznoszące się pod wpływem siły parcia ziarna przemieszczają się w kierunku dna przewodu na skutek siły grawitacji. Przy ściankach prędkość przepływu cieczy jest niższa, co skutkuje mniejszym parciem strumienia cieczy na ziarna. Powoduje to zsuwanie się osadu po dnie przewodu, prowadząc do powstawania większych wirujących skupisk i wzajemnego oddziaływania cząstek zawiesiny, które następnie są podrywane i unoszone do góry, lub wleczone po dnie przewodu. Zderzając się, wleczone ziarna skupiają się w większe agregaty, które pod wpływem ciężaru ponownie zsuwają się. Dopiero gdy prąd wody porwie kilka lżejszych ziaren ziarna ponownie zaczynają być wleczone. Taka sytuacja powoduje, że cząstki zawiesiny potrafią wielokrotnie pokonać tę samą drogę. Zjawisko to zostało nagrane w formie krótkich filmików, który autorzy udostępniają zainteresowanym, chcąc zobaczyć opisane zjawisko.

Z powyższego opisu widać, że odniesienie zjawiska usuwania zawiesiny tylko do prędkości przepływu wody nie jest wystarczające. Ze względu na aspekt praktyczny – z punktu widzenia eksploatatora sieci – dąży się jednak do ustalenia prędkości, które pozwolą na usunięcie zawiesiny mineralnej z sieci kanalizacyjnej.

3.2. Etap II

Podczas badań realizowanych w etapie I na odcinku poziomym zauważono zmienność prędkości ruchu zawiesiny dennej na długości

przewodu. Z tego powodu odcinek rurociągu podzielono umownie na cztery odcinki, dla których mierzono czas przemieszczania się czoła zawiesiny dennej. Wyniki zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Czas przemieszczania zawiesiny mineralnej przez odcinek prosty
Table 5. Duration of the movement of mineral slurry through by a straight pipe

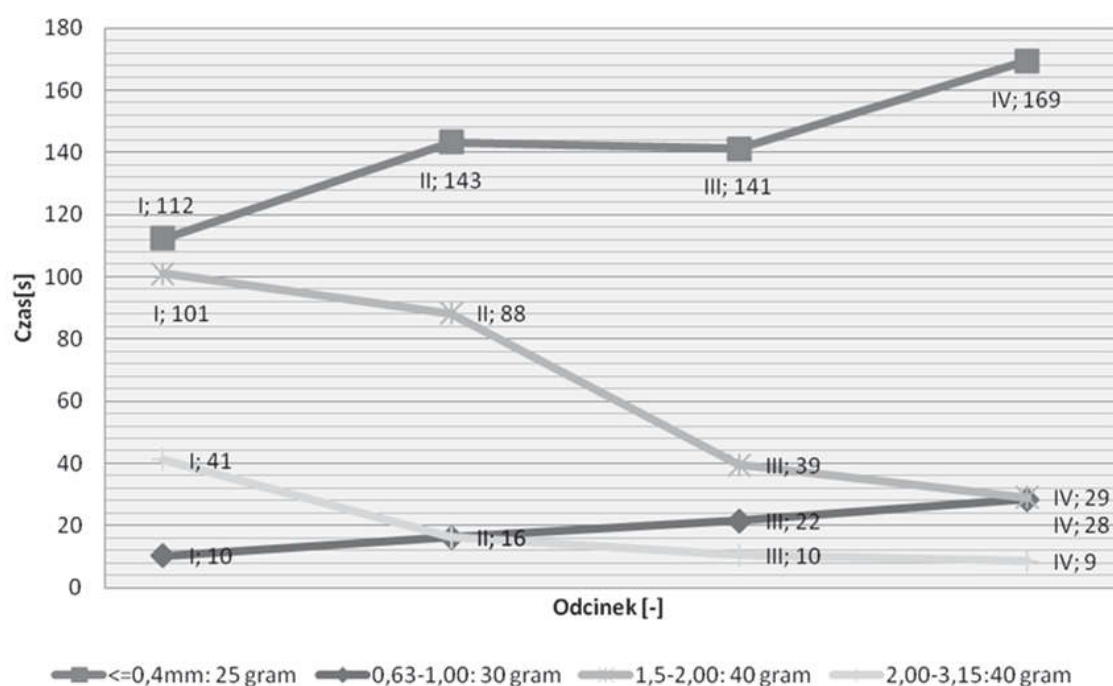
2,0–3,15 mm	V wody = 0,46 m/s Re = 1,72E+04			
	Czas przepływu [s]			
40 gram				
Nr odcinka	I	II	III	IV
Śr.	41	16	10	9
Max	47	26	14	9
Min	28	11	8	8
Max–Min	19	15	6	1
80 gram				
Nr odcinka	I	II	III	IV
Śr.	60	59	34	26
Max	72	88	55	47
Min	46	43	23	18
Max–Min	26	45	32	29

1,5–2,0 mm	V wody = 0,39 m/s Re = 1,45E+04			
	Czas przepływu [s]			
40 gram				
Nr odcinka	I	II	III	IV
Śr.	101	88	39	29
Max	120	143	72	56
Min	77	42	21	15
Max–Min	43	101	51	41
80 gram				
Nr odcinka	I	II	III	IV
Śr.	47	48	52	23
Max	88	84	74	44
Min	33	33	35	15
Max–Min	55	51	39	29

0,63–1,0 mm	V wody = 0,33 m/s Re = 1,23E+04			
	Czas przepływu [s]			
30 gram				
Nr odcinka	I	II	III	IV
Śr.	10	16	22	28
Max	11	19	25	33
Min	9	14	19	26
Max–Min	2	5	6	7
60 gram				
Nr odcinka	I	II	III	IV
Śr.	6	10	20	27
Max	8	12	23	29
Min	5	9	17	25
Max–Min	3	3	6	4

<=0,4 mm	V wody = 0,30 m/s Re = 1,12E+04			
	Czas przepływu [s]			
25 gram				
Nr odcinka	I	II	III	IV
Śr.	112	143	141	169
Max	125	179	172	208
Min	107	125	82	69
Max–Min	18	54	90	139
50 gram				
Nr odcinka	I	II	III	IV
Śr.	82	98	102	94
Max	119	128	121	177
Min	60	78	84	66
Max–Min	59	50	37	111

Mimo, iż dla każdej granulacji wyznaczono inną prędkość przepływu wody pokazano wyniki czasu przemieszczania się czoła zawiesiny dennej na jednym rysunku (rys. 4). Zabieg ten ma na celu ukazanie tendencji zmian prędkości przemieszczania czoła zawiesiny dennej przy różnych granulacjach na kolejnych fragmentach przewodu.



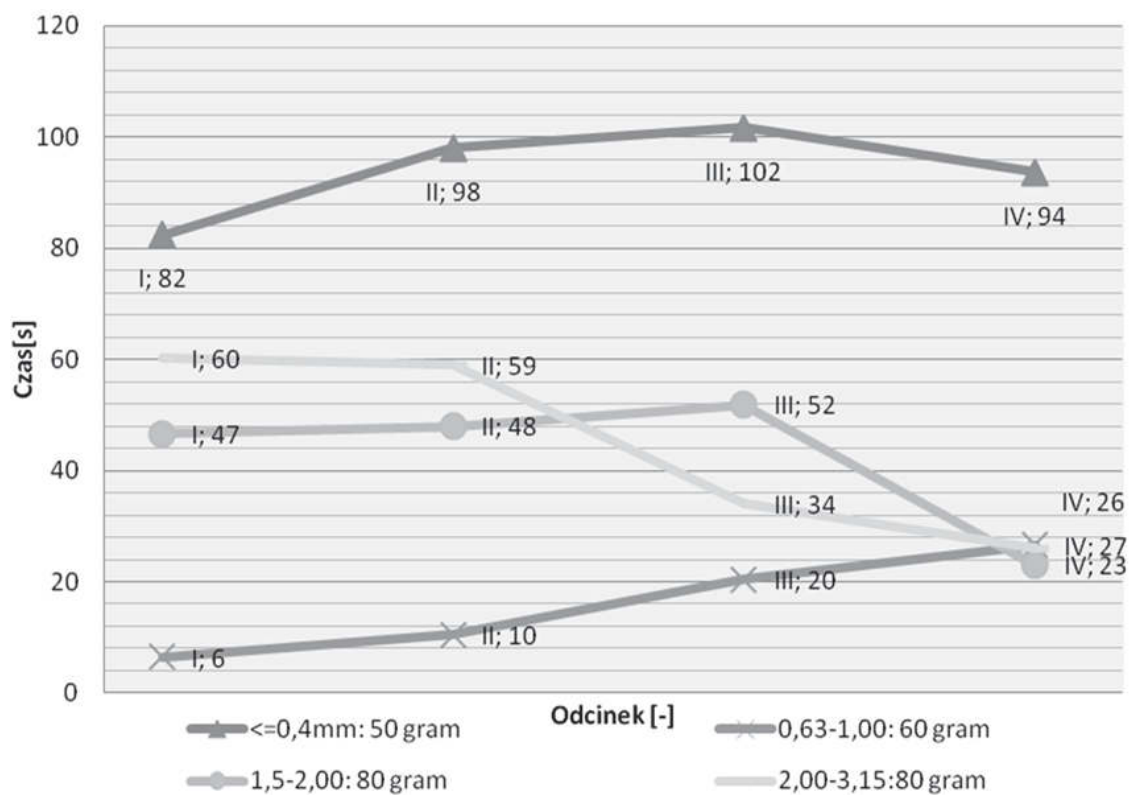
Rys. 4. Czas przemieszczania zawiesiny mineralnej w odcinkach przewodu prostego poziomego przy mniejszych dawkach zawiesiny

Fig. 4. Duration of the movement of mineral slurry measurent in the fragments of straight horizontal pipe at lower doses of suspension

Obserwując zmienność prędkości przemieszczania osadu dennego widać pewne prawidłowości. Zaznaczone ciemniejszymi kolorami granulacje $\leq 0,40$ mm oraz 0,63–1,00 mm, a więc dwie mniejsze, miały największą prędkość przemieszczania w początkowych odcinkach. Pokonanie tego samego dystansu na kolejnych odcinkach przewodu wymagało jednak coraz dłuższego czasu. Odwrotną tendencję zaobserwowano dla dwóch większych granulacji, tam w początkowych odcinkach ruch ziaren jest najwolniejszy.

Prawdopodobnie w przypadku drobniejszych frakcji przepływająca woda „wygładzała” zawiesinę denną ukształtowaną w formę wydmy, nadając jej opływowy kształt i porywając ziarna na jej powierzchni. Ba-

dania prowadzono przy stałej średnicy przewodu 50 x 3 mm. W związku tym średnica przewodu jest niemal 130 krotnie większa od frakcji 0,4 mm, ale już tylko 16 krotnie większa niż ziarna o średnicy 3,15 mm. Małe średnice ziaren oznaczają mniejszą szorstkość powierzchni na granicy fazy stałej i ciekłej niż w przypadku większych frakcji. Można wywnioskować, że w przypadku drobniejszych frakcji w początkowych odcinkach pomiarowych prędkość przemieszczania zawiesiny dennej była większa, gdyż wydma nie posiadała jeszcze opływowego kształtu. Po uzyskaniu tego kształtu te same warunki przepływu wody nie oddziaływały już tak efektywnie na prędkość przemieszczania zawiesiny dennej.



Rys. 5. Czas przemieszczania zawiesiny mineralnej w odcinkach przewodu prostego poziomego przy większych dawkach zawiesiny

Fig. 5. Duration of the movement of mineral slurry in the fragments of straight horizontal pipe at much doses of suspension

W przypadku większych frakcji wolne przestrzenie między zianami mają większe objętości, niż frakcje mniejsze, co skutkuje większą szorstkością granicy fazy rozproszonej. W związku z tym zmiana kształtu wydmy nie wpływa na znaczące zwolnienie prędkości jej przemiesz-

czania. Wręcz przeciwnie, przy dużych frakcjach każde, pojedyncze ziarno porwane przez prąd wpływało na ciężar wydmy, ułatwiając jej przemieszczanie pod wpływem ciśnienia wody.

Tabela 6. Czas usunięcia zawiesiny z przewodu syfonowego

Table 6. Duration of purifying the siphon

S-60 1,5–2,0 [mm]	V wody = 0,44 m/s Re = 1,64E+04	
	Dawka	
	40 gram	80 gram
	Czas [s]	
Śr. (Vs)	278	348
Max	319	363
Min	122	320
Max–Min	197	43

S-30 1,5–2,0 [mm]	V wody = 0,47 m/s Re = 1,75E+04	
	Dawka	
	40 gram	80 gram
	Czas [s]	
Śr. (Vs)	123	178
Max	167	198
Min	99	162
Max–Min	68	36

S-60 0,63–1,0 [mm]	V wody = 0,35 m/s Re = 1,31E+04	
	Dawka	
	30 gram	60 gram
	Czas [s]	
Śr. (Vs)	334	466
Max	496	475
Min	275	444
Max–Min	221	31

S-30 0,63–1,0 [mm]	V wody = 0,41 m/s Re = 1,53E+04	
	Dawka	
	30 gram	60 gram
	Czas [s]	
Śr. (Vs)	114	259
Max	147	289
Min	69	235
Max–Min	78	54

S-60 <=0,4 [mm]	V wody = 0,33 m/s Re = 1,23E+04	
	Dawka	
	25 gram	50 gram
	Czas [s]	
Śr. (Vs)	225	288
Max	235	294
Min	213	280
Max–Min	22	14

S-30 <=0,4 [mm]	V wody = 0,40 m/s Re = 1,49E+04	
	Dawka	
	25 gram	50 gram
	Czas [s]	
Śr. (Vs)	47	88
Max	51	95
Min	44	80
Max–Min	7	15

Czas przemieszczania się czoła zawiesiny dennej na odcinkach poziomego przewodu przy podwójnych dawkach zawiesiny (rys. 5.) przedstawia podobne tendencje.

Kolejne wyniki dotyczą czasu usuwania zawiesiny mineralnej z przewodów syfonowych w pozycjach nachylonych pod kątem 30° i 60° . Zestawiono je w tabeli 6. W obu przypadkach wyniki pomiarów mają wspólną tendencję. Większa dawka kruszywa wymaga dłuższego czasu potrzebnego, aby zawiesina została usunięta z syfonu. W pracy nie zamieszczono wyników czasu usuwania zawiesiny mineralnej z przewodów syfonowych nachylonych pod kątem 0° i 90° . W przypadku kąta 0° wystąpiły porównywalne do odcinka poziomego prędkości przemieszczania się czoła zawiesiny. W przypadku kąta 90° niezależnie od dawki zawiesiny po osiągnięciu prędkości oczyszczania (O.) następowało natychmiastowe usunięcie zawiesiny z przewodu syfonowego.

4. Podsumowanie i wnioski

Modelowanie warunków przepływu samooczyszczającego na prędkości okazało się bardzo trudnym zadaniem. Na odcinku poziomym pojawiło się zróżnicowanie prędkości przepływu zawiesiny w czasie, z kolei dla syfonu ułożonego pod kątem 30° i 60° wyznaczenie jej byłoby pewnym przekłamaniem, ze względu na wielokrotne opadanie ziaren. Poszczególne próby charakteryzowały się znaczną zmiennością. Odnalezione metody opisu matematycznego wymagałoby wprowadzenia dodatkowych zmiennych. Niewątpliwie wpływ na efektywność usuwania zawiesiny z przewodów kanalizacyjnych będzie miał stosunek objętościowy fazy stałej do wody, gęstość ziaren zawiesiny, ich wielkość oraz kształt, średnica i chropowatość przewodu, kierunek przepływu, temperatura wody, a w konsekwencji jej gęstość i lepkość, itd. Naukowe objaśnienie występujących zjawisk jest bardzo skomplikowane, a specjalistyczne badania z nimi związane są kosztowne. Niniejsza praca miała za swój nadrzędny cel użyteczność, zwłaszcza z punktu widzenia eksploataatorów sieci.

Po wykonaniu analizy uzyskanych wyników pomiarów, wyciągnięto wnioski, które zestawiono poniżej.

- 1) Normatywna prędkość samooczyszczania przewodów na poziomie $0,7$ m/s jest uzasadniona. Nawet najgrubsze ziarna przemieszczały się poniżej tej prędkości, więc osiągnięcie jej jest gwarantem usunięcia badanego rodzaju zawiesiny.

- 2) Syfon o kącie nachylenia ramion 60° w celu usunięcia zawiesin mineralnych wymaga średnio mniejszej prędkości przepływu wody niż bliższy poziomowi syfon o kącie nachylenia ramion 30° .
- 3) Zmienność prędkości przemieszczania zawiesiny dennej w przewodzie poziomym jest związana z grubością ziaren. Najdrobniejsze frakcje charakteryzują się spowolnieniem prędkości swojego ruchu. Najprawdopodobniej wynika to z dużo gładziej powierzchni osadu dennego, formowanego przez przepływ wody, niż w przypadku większych średnic ziaren. Z kolei największe frakcje charakteryzują się wzrastającą prędkością przemieszczania się.
- 4) Wielkość dawki zawiesiny ma kluczowe znaczenie w aspekcie formowania się kształtu zawiesiny dennej. Niewielka ilość osadu formuje się w jedną, spłaszczoną i podłużną wydłużoną. Wraz ze wzrostem ilości zawiesiny wydma wydłuża się, aż do momentu, gdy zaczyna odkształcać się i dzielić na mniejsze części.
- 5) Czas usuwania określonych dawek zawiesiny z przewodów syfonowych nachylonych pod kątem 30° i 60° wyraźnie rośnie wraz z dawką zawiesiny.

Literatura

1. **Banasik K., Ngoc P.:** *Modelling of the effects of land use changes on flood hydrograph in a small catchment of the Płaskowicka, southern part of Warsaw, Poland.* Ann. Warsaw Univ. of Life Sci. – SGGW, Land Reclam. 42(2), 229–240 (2010).
2. **Bednarczyk T.:** *Budownictwo wodno-melioracyjne. Syfony. Podstawy projektowania.* Wyd. Akademia Rolnicza im. H. Kołłątaja w Krakowie. Kraków 1987.
3. **Bugajski P.:** *Zmienność temperatury ścieków w tranzytowym kolektorze kanalizacyjnym.* Gaz woda i technika sanitarna. 2/2012, 53–55, (2012).
4. **Chebbo G., Bachoc A., Laplace D. i Le Guennec B.:** *The transfer of solids in combined sewer networks.* Water Sci. Technol. 1995.
5. **Dąbrowski W.:** *Oddziaływanie sieci kanalizacyjnych na środowisko.* Wyd. Polit. Krakowskiej, Kraków 2004.
6. **Dziubiński M., Prywer J.:** *Mechanika płynów dwufazowych.* Wyd. Naukowo-Techniczne. Warszawa 2009.
7. **Gidaspow D.:** *Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions.* Academic Press Inc. San Diego 1993.
8. **Kalenik M.:** *Zaopatrzenie w wodę i odprowadzanie ścieków.* Wyd. SGGW. Warszawa 2009.

9. **Kotowski A., Kaźmierczak B., Nowakowska M.:** *Analiza przeciążeń kanalizacji deszczowej na osiedlu Rakowiec we Wrocławiu wywołanych zmianami klimatu.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 16, 608–626 (2014).
10. **Katalog Firmy Endress+Hauser.** 2010. Karta katalogowa urządzenia Promag 53. s.13 (www.pl.endres.com).
11. **PN-EN 1671:2001** – Zewnętrzne systemy kanalizacji ciśnieniowej.
12. **PN-76/B-06714/06** – Kruszywa mineralne. Badania. Oznaczenie gęstości pozornej w cylindrze pomiarowym.
13. **Rowiński P.M.:** *Constituent transport. Fresh Surface Water. Vol. II. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).* Developed under the Auspices of the UNESCO.
14. **Sansalone J., Koran J., Smithson J., Buchberger S.:** *Physical Characteristics of Urban Roadway Solids Transported during Rain Events.* J. Environ. Eng. 124(5), 427–440 (1998).

Experimental Studies on Removal of Mineral Suspension from Siphons in Rain Water Pipelines

Abstract

The article presents a study on purifying rainwater pipes with mineral suspension. The study was divided into two stages. In the first stage determined the flow rate of conducive to self-cleaning rainwater pipes. The study was conducted for eight granulated mineral suspension for the straight line and the siphon positioned at an angle of 0° , 30° , 60° , and 90° . Determined the minimum speed at which there was no sedimentation of the slurry flowing in a stream of water and so-called. purification speed at which followed complete purification the measuring section of the accumulated mineral suspension. On the basis of a clear trend can be seen that with the decrease in grain size of grains we observe lower speed needed to remove them. In most cases, particularly for the finer fractions, the difference between the minimum speed and the speed of purification is less than the straight section. Taking as reference the average speed of straight horizontal purification for all the granulation, the speed for the siphon: arranged at an angle of 0° is about 3% higher, at 30° is about 16% higher, at an angle of 60° by about 8% higher, and to siphon arranged at an angle of 90° by about 33% higher. From the above indicates a paradox that the siphon with an inclination of 60° in order to clean the mineral suspensions requires an average water velocity less than the level of the proximal angle of 30° . The results were discussed and compared with the recommendations of [PN EN 1671: 2001]. Even the grain of the largest granu-

lation moved at speeds below the normative 0.7 m/s, so it is a guarantee to achieve the removal of the tested types of suspension.

At the second stage for specified speed measured self-cleaning wire flush time specified dose of the suspension. On the straight horizontal and horizontal sections of the siphon the suspension moves in the form of migrant suspension. It was observed that the migration speed of the bottom slurry is variable in time. Therefore, straight horizontal section measuring divided into four sections of equal length and the time of migration suspension by the individual sections. This time depends on the granulation suspension. Finer fractions are characterized by a slowdown in the speed of movement in subsequent sections, with larger fractions of the trend is reversed. Analyzing the cleaning duration of straight horizontal depending on the weight accumulated in the benthic suspension have failed to discern clear trends. This involves a much larger number of repetitions. In the case of the siphon with an inclination angle of 0° it was difficult to identify trends as for the horizontal section. When the siphon slope at 30° and 60° results of the measurements clearing time are common pattern. Higher dose of aggregate requires a longer time for cleaning. For the siphon with a slope of 90 degrees, regardless of the number of suspensions at speeds reaching purifying cleansing followed rapid siphon.

Słowa kluczowe:

syfon, kanalizacja deszczowa, zawiesina mineralna, prędkość oczyszczająca

Keywords:

siphon, storm water drainage, mineral suspension, speed purifying



Usuwanie fosforanów z wykorzystaniem osadów potechnologicznych pochodzących ze stacji uzdatniania wody

Grażyna Totczyk^{}, Iwona Klugiewicz^{*}, Rafał Pasela^{*},
Łukasz Górski^{**}*

^{}Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz*

*^{**}Toruńskie Wodociągi Sp. z o.o., Wyższa Szkoła Zarządzania
Środowiskiem, Tuchola*

1. Wstęp

Ujmowane na cele wodociągowe wody zawierają substancje pochodzenia naturalnego i antropogenicznego, które należy usunąć aby woda była zdatna do picia. W tym celu stosowane są procesy technologiczne generujące odpady. Przyjmuje się, że ich objętość wynosi ok. 5% objętości oczyszczanej wody.

Do odpadów potechnologicznych powstających w stacjach uzdatniania wody (SUW) należą:

- uwodnione osady, wśród których dominują osady pokoagulacyjne, wodorotlenku żelaza po procesie napowietrzania i osady powstające w procesie sedymentacji;
- zużyte wody, do których należą głównie popłuczyny z płukania złóż filtracyjnych i adsorpcyjnych, roztwory poregeneracyjne oraz ścieki po płukaniu urządzeń eksploatowanych w SUW.

Stanowią one poważny problem ekologiczny ze względu na dużą objętość oraz zawartość osadów wodorotlenku żelaza lub glinu, zanieczyszczeń występujących w ujmowanej wodzie (substancje mineralne i organiczne, glony, pierwotniaki i bakterie) oraz dodawanych chemikaliów [12, 14].

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów przyporządkowuje je do 19 grupy i nadaje im odpowiednie kody w podgrupie 09 (Odpady z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych) i podgrupie 13 (Odpady z oczyszczania gleby, ziemi i wód podziemnych) [13].

Zgodnie z Ustawą o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. [18] odpady, których powstaniu nie udało się zapobiec i których negatywne oddziaływanie na środowisko musi zostać ograniczone, przed unieszkodliwieniem powinny zostać poddane odzyskowi. Jako odzysk rozumie się proces, dzięki któremu odpady będą służyły użytecznemu zastosowaniu przez zastąpienie innych materiałów, które w przeciwnym wypadku zostałyby użyte do spełnienia danej funkcji.

Możliwości wykorzystania odpadów pot technologicznych pochodzących z SUW, głównie osadów pokoagulacyjnych i popłuczyn filtrów, były przedmiotem badań w kraju i za granicą [7, 16]. Na ich podstawie stwierdzono między innymi, że:

- popłuczyny żelaziste, jako źródło dużej ilości żelaza odpadowego [11] mogą być wykorzystywane do wytwarzania koagulantów stosowanych w oczyszczaniu ścieków [4, 5, 7]; do utleniania ftalanów w procesie Fentona [15]; do wiązania siarkowodoru powstającego w sieciach kanalizacyjnych, czy pochodzącego z biogazu powstającego podczas fermentacji beztlenowej osadów ściekowych lub gnojowicy [3, 6];
- możliwy jest odzysk koagulantów z osadów pokoagulacyjnych; osady zawierające żelazo lub glin można stosować w oczyszczaniu ścieków [7], osady pokoagulacyjne można wykorzystywać jako surowiec wtórny do produkcji cementu, cegieł, dachówek, płytek i rur ceramicznych [1, 4, 6, 8].

W świetle obowiązujących przepisów dotyczących zawartości substancji biogenych w ściekach oczyszczonych, interesująca jest możliwość zastosowania osadów pot technologicznych powstających w SUW w celu eliminacji fosforanów. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury stwierdzono, że wykorzystanie tym celu osadów zawierających żelazo jest bardziej rozpowszechnione niż wykorzystywanie osadów zawierających glin. Badania [7] wykazały, że dozowanie osadów z uzdatniania wody bezpośrednio do komory osadu czynnego oczyszczalni ścieków, zmniejszyło zawartość fosforu poniżej 2 mg/dm³.

Badania skuteczności usuwania fosforu za pomocą osadów zawierających glin przeprowadzono po uprzednim wysuszeniu osadów i wykorzystaniu uzyskanego granulatu. Stwierdzono, że efektywność usuwania fosforanów wynosiła wówczas 4–15 mg PO_4^{3-} /g osadów [19]. Natomiast w badaniach prowadzonych w wodzie z dodatkiem Na_3PO_4 uzyskano efekt 3,8–4,5 mg PO_4^{3-} /g osadu [7].

Należy nadmienić, że klasyczna chemiczna defosfatacja ścieków polega na usuwaniu fosforanów podczas procesu strącania. Przy usuwaniu fosforanów za pomocą osadów zawierających żelazo czy glin wykorzystujemy wyłącznie proces sorpcji [17].

Celem badań, których wyniki przedstawiono w artykule, było określenie skuteczności usuwania fosforanów z roztworów modelowych przy zastosowaniu osadów zawierających glin, powstających w SUW w Lubiczu.

2. Charakterystyka technologiczna stacji uzdatniania wody w Lubiczu

Uzdatniana w Lubiczu woda pochodzi z ujęcia wody powierzchniowej rzeki Drwęca i z ujęcia wody infiltracyjnej w Jedwabnie.

Technologia uzdatniania wody polega na realizacji procesów: wstępnego ozonowania, koagulacji za pomocą koagulanta PAX-18, filtracji przez złożę antracytowo-piaskowe, wtórnego ozonowania, filtracji przez złożę węgla aktywnego i dezynfekcji za pomocą chloru i ditlenku chloru. Woda uzdatniona gromadzona jest w zbiornikach wyrównawczych, a następnie wtłaczana do miejskiej sieci wodociągowej.

Powstające osady pokoagulacyjne transportowane są do zbiornika retencyjnego, w którym mieszają się z popłuczynami z filtrów antracytowo-piaskowych i węglowych. Następnie mieszanina kierowana jest na osadniki pionowe, w których następuje oddzielenie osadów i wód nadosadowych. Wody nadosadowe recyrkulowane są na początek ciągu technologicznego uzdatniania wody, do komór wstępnego ozonowania. Osady poddaje się zagęszczaniu mechanicznemu na prasie filtracyjnej. Następnie są okresowo składowane na terenie zakładu, po czym zostają przewiezione na składowisko odpadów komunalnych. Powstający odciek z prasy filtracyjnej zawracany jest do zbiornika retencyjnego popłuczyn i dalej do osadników pionowych.

3. Metodyka badań

Badania możliwości wykorzystania osadów pot technologicznych zawierających glin do usuwania fosforanów przeprowadzono przy użyciu zagęszczonych osadów z osadników pionowych układu technologicznego SUW w Lubiczu. Wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego osadów przedstawiono w tabeli 1.

Badania efektywności usuwania fosforanów przeprowadzono metodą testu naczyniowego w próbkach o objętości 1 dm³, stosując czas szybkiego mieszania – 30 s, czas wolnego mieszania – 20 min i czas sedymentacji – 60 min.

Badania realizowano w dwóch etapach. Pierwszy miał na celu zbadanie czy nastąpi usuwanie fosforanów osadami pot technologicznymi. W tym celu użyto wody modelowej, aby w jak największym stopniu wykluczyć wpływ czynników ubocznych na efektywność procesu. Następnie, po uzyskaniu pozytywnych wyników, badania kontynuowano w etapie drugim, używając ścieków preparowanych.

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny osadów [10]

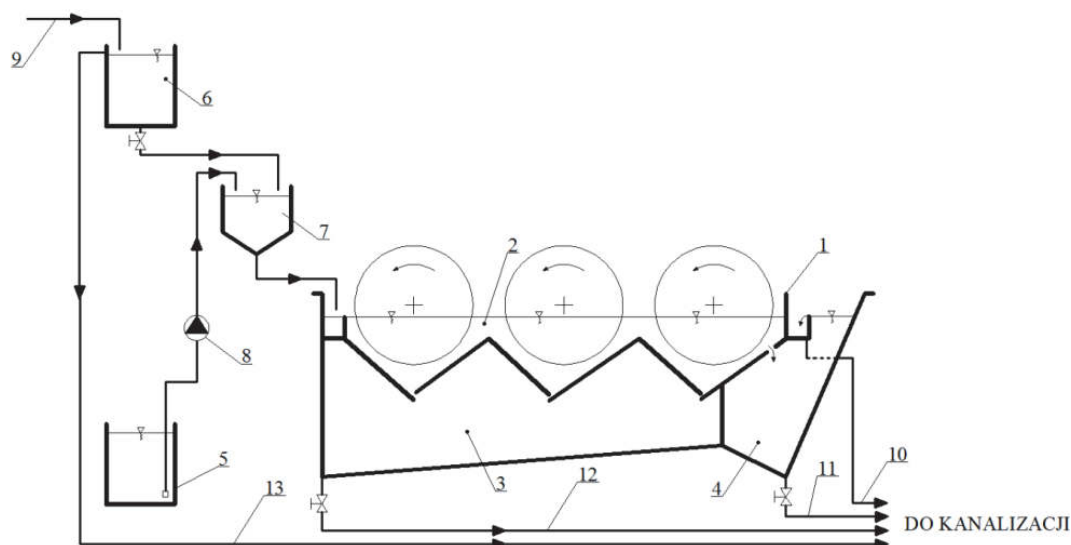
Table 1. Physiochemical sludge composition [10]

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Barwa	mg Pt/dm ³	> 80 (ciemnoszara)
Odczyn	pH	7,4
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	170,0
ChZT	mg O ₂ /dm ³	3990,0
Fosforany	mg PO ₄ ⁻³ /dm ³	0,59
Fosfor ogólny	mg P _{og} /dm ³	111,0
Azot ogólny	mg N _{og} /dm ³	71,7
Chlorki	mg Cl/dm ³	35,6
Glin	% s.m.	20,0
	g/dm ³	2,6
Uwodnienie	%	98,7
Sucha pozostałość	%	1,3
Substancja organiczna	% s.m.	31,6

Osady dawkowano w objętości zmieniającej się od 0,5 do 100 cm³ na 1 dm³:

- wody preparowanej, sporządzonej z roztworu K_2HPO_4 w wodzie destylowanej, o pH 6,77, mętności 0,05 NTU, zasadowości 0,8 mval/dm³, zawierającej 15,4 mg PO_4^{-3} /dm³;
- ścieków preparowanych, sporządzonych na bazie wzbogaconego bulionu mięsnego, w skład którego wchodzi wyciąg mięsny, enzymatyczny hydrolizat kozeiny, hydrolizat drożdży, pepton, chlorek sodu, z dodatkiem $MgSO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$ i K_2HPO_4 . Tak spreparowane ścieki posiadały pH 6,69, ChZT 480 mg O_2 /dm³, BZT₅ 315 mg O_2 /dm³, zawartość fosforanów 11,0 mg PO_4^{-3} /dm³ i azotu ogólnego 18,9 mg N_{og} /dm³.

Następnie, w celu określenia wpływu dawkowanych osadów na efektywność oczyszczania ścieków, przeprowadzono badania usuwania zanieczyszczeń na modelu oczyszczalni ścieków z tarczowymi złożami biologicznymi (rys. 1) z dawką osadu 40 cm³ na 1 dm³ ścieków.



1 – model oczyszczalni z tarczowymi złożami biologicznymi, 2 – komora przepływowa, 3 – komora fermentacyjna, 4 – komora osadnika wtórnego, 5 – zbiornik koncentratu ścieków preparowanych, 6 – zbiornik wody, 7 – komora mieszania, 8 – pompa perystaltyczna, 9 – dopływ wody wodociągowej, 10 – przewód odprowadzający ścieki oczyszczone, 11 – przewód odprowadzający osad wtórny, 12 – przewód odprowadzający osad z komory fermentacyjnej, 13 – przewód przelewowy.

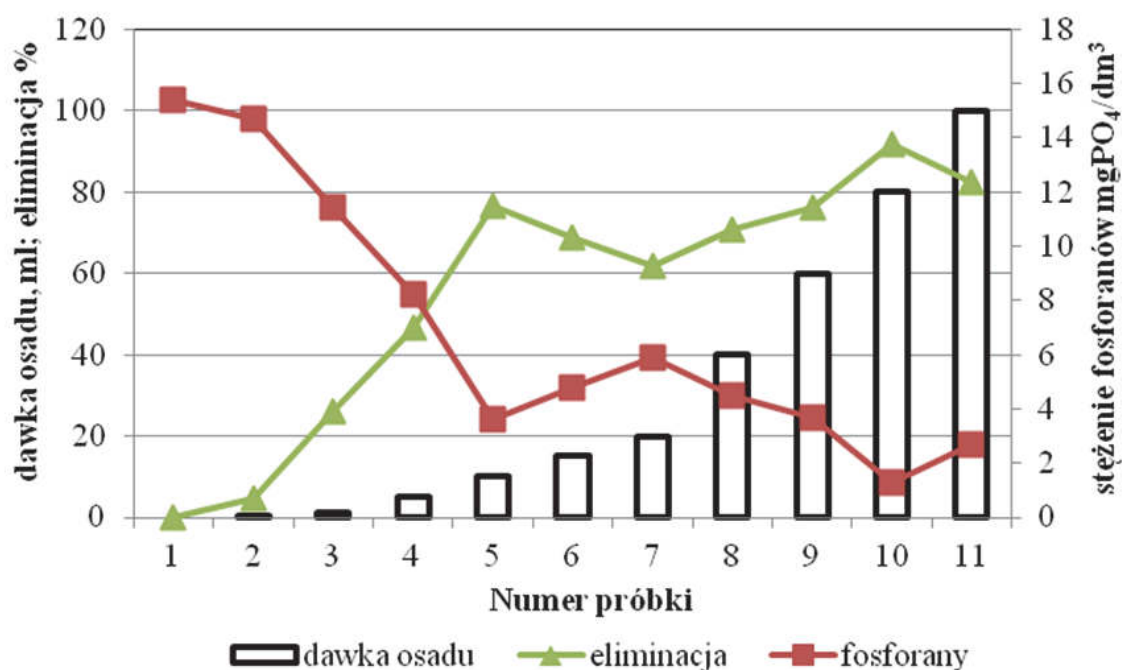
Rys. 1. Schemat modelu oczyszczalni ścieków z tarczowymi złożami biologicznymi

Fig. 1. Diagram of the model of the sewage treatment plant with rotating biological contactors

4. Wyniki i dyskusja

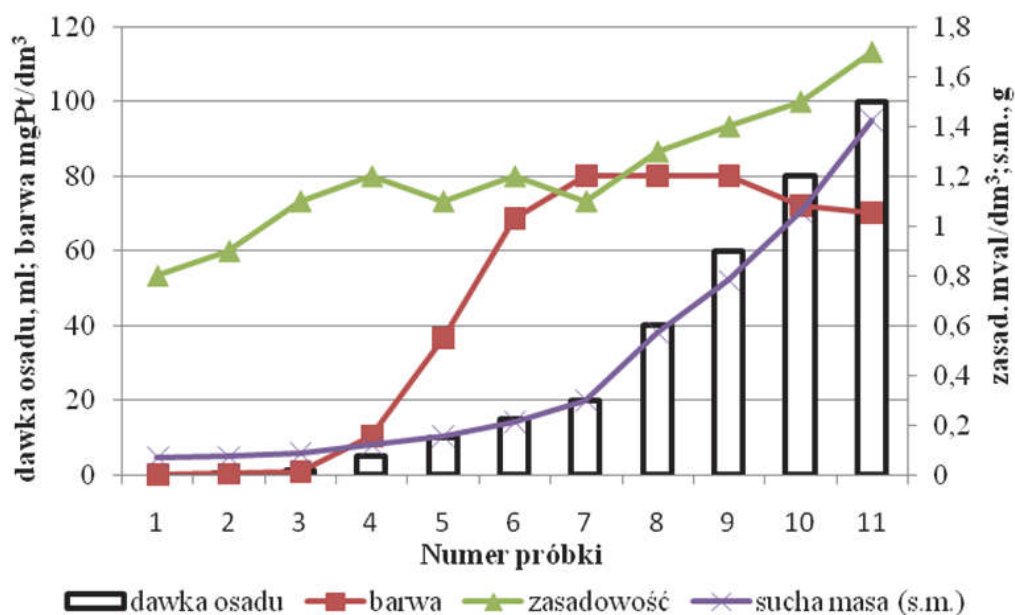
Wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych w środowisku wodnym przedstawiono na wykresach (rys. 2 i 3).

Woda preparowana wykorzystana w badaniach posiadała pH równe 6,77. Zastosowanie rosnących dawek osadu w granicach 0,5–100 cm³ spowodowało obniżenie wyjściowej wartości stężenia fosforanów do 1,3 mg PO₄⁻³/dm³ przy dawce 80 cm³. Uzyskano tym samym 91,56% jego eliminację. Wraz ze wzrostem dawki osadu stwierdzono wzrost pH badanych próbek w granicach 6,89–7,47. Zastosowane dawki osadu nie spowodowały przekroczenia optymalnego pH dla procesu koagulacji siarczanem glinu, który powinien mieścić się w przedziale 5,5–7,5. Istotne jest również, że jednocześnie uzyskano wartości pH z zakresu charakterystycznego dla najmniejszej rozpuszczalności Al(OH)₃ tj. 6,5–7,5 pH [5]. Zjawiskami towarzyszącymi dawkowaniu osadu do wody był wzrost barwy w granicach 0,2–80 mg Pt/dm³, mętności 0,1–5,6 NTU, zasadowości 0,9–17 mval/dm³ i suchej masy osadu 0,050–1,324g/dm³ (rys. 3).



Rys. 2. Efektywność usuwania fosforanów z preparowanej wody

Fig. 2. Efficiency of phosphates removal from artificially prepared water



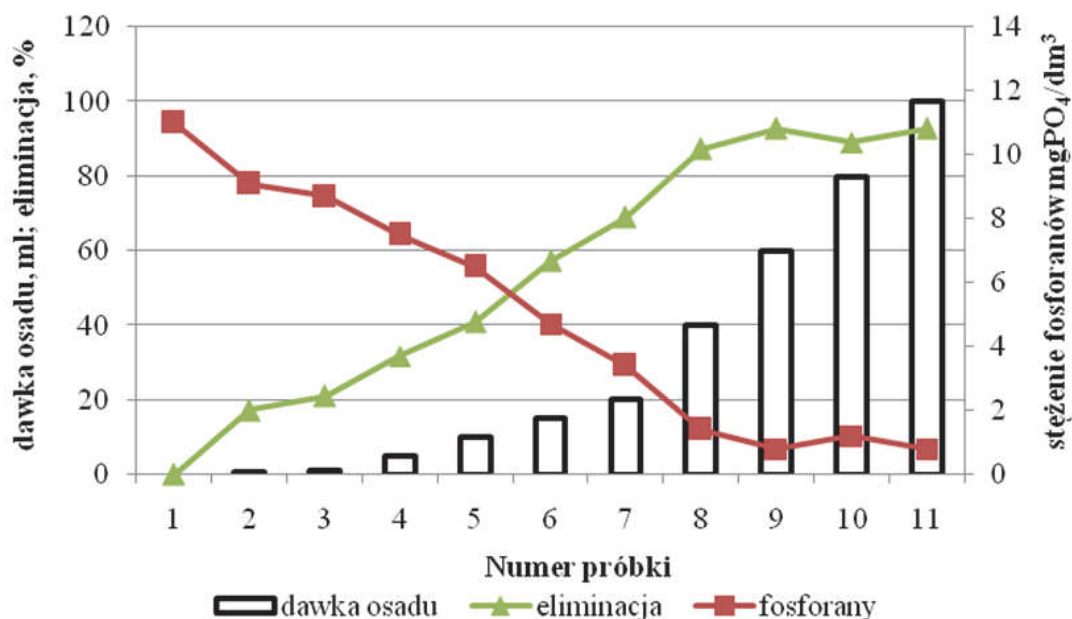
Rys. 3. Zmiany wybranych parametrów preparowanej wody w zależności od dawki osadu

Fig. 3. Changes in the value of selected parameters of artificially prepared water depending on the sludge dose

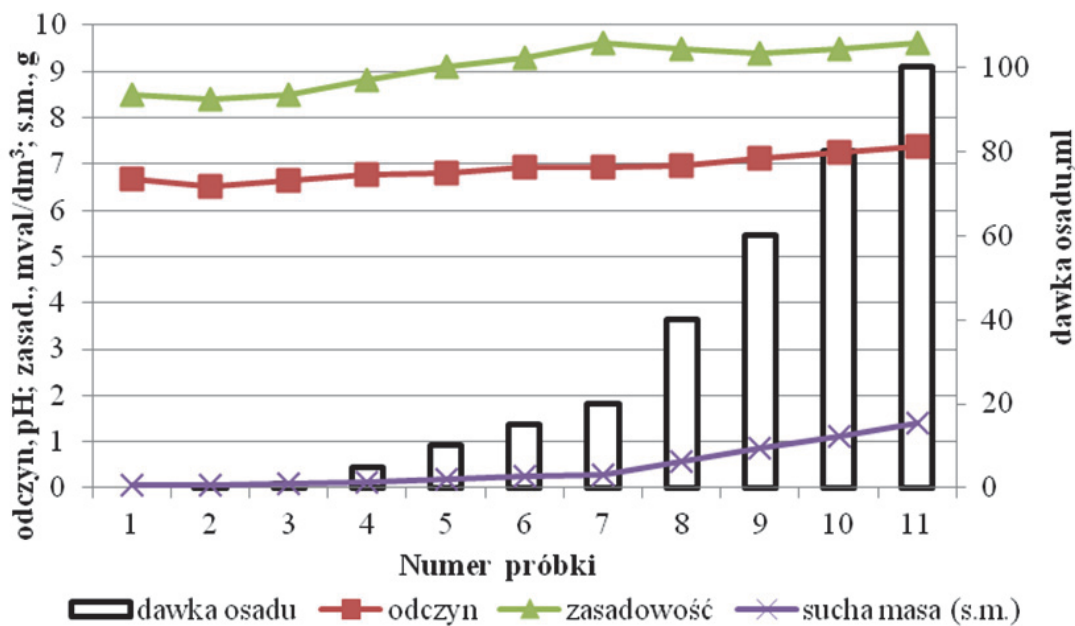
W następnym etapie prowadzonych badań, których wyniki przedstawiono na rysunku 4, osady dawkowano do ścieków preparowanych o pH wynoszącym 6,69. Wprowadzenie do ścieków rosnących dawek osadu powodowało zmianę pH w granicach 6,5–7,39. Są to wartości wyższe od przyjmowanych za optymalne (5,5–6,5 pH) dla defosfatacji ścieków siarczanem glinu [2]. Pomimo tego otrzymano wysokie efekty usuwania fosforanów – 87,27%, już przy dawce 40 cm³ osadu.

Obniżenie zawartości fosforanów z początkowej wartości 11 mg PO₄⁻³/dm³ do stężenia 0,8 mg PO₄⁻³/dm³ nastąpiło natomiast przy dawce 60 cm³ osadu. Uzyskana efektywność usuwania wyniosła wówczas 92,73% i była wartością maksymalną w tym etapie badań, co ilustruje rysunek 4.

Dodawanie wzrastających dawek osadu powodowało, podobnie jak w badaniach na wodzie preparowanej, niewielki wzrost zasadowości ścieków w granicach 8,4–9,6 mval/dm³ (rys. 5). Może to mieć istotne znaczenie przy oczyszczaniu ścieków o małej zasadowości, gdy osad wprowadzany by był do ścieków przed nityfikacją, w trakcie której następuje obniżenie stężenia jonów HCO₃⁻ [9].



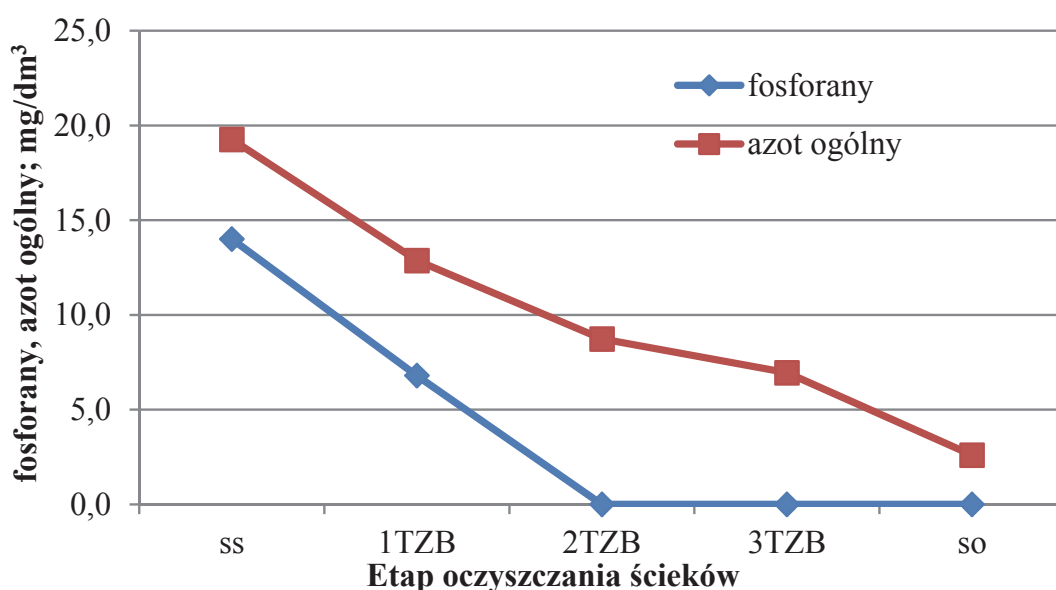
Rys. 4. Efektywność usuwania fosforanów z preparowanych ścieków
 Fig. 4. Efficiency of phosphates removal from artificially prepared sewage



Rys. 5. Zmiany wartości wybranych parametrów preparowanych ścieków w zależności od dawki osadu
 Fig. 5. Changes in the value of selected parameters of artificially prepared sewage depending on the sludge dose

W badanych próbkach ścieków zwiększała się stopniowo zawartość suchej masy od $0,072 \text{ g/dm}^3$ do $1,388 \text{ g/dm}^3$, proporcjonalnie do zwiększanej objętości dawkowanego osadu, co przedstawiono na rysunku 5.

Wyniki badań uzyskane w skali półtechnicznej na modelu oczyszczalni z 3 stopniami tarczowych złóż biologicznych przedstawiono na rysunkach 6–8. Podczas badań zastosowano dawkowanie osadu do komory przepływowej w proporcji objętościowej 40 cm^3 osadu na 1 dm^3 przepływających ścieków. Z przebiegu krzywych przedstawionych na rysunkach 6 i 7 widać pozytywne oddziaływanie zastosowanych osadów na proces defosfatacji zachodzący w trakcie przepływu ścieków przez kolejne stopnie TZB. W efekcie uzyskano całkowite usunięcie fosforanów ze ścieków już po drugim stopniu TZB. W przypadku związków organicznych charakteryzowanych wartościami ChZT i BZT₅ stwierdzono 96,0% i 97,7% ich eliminację (rys. 8). Podczas oczyszczania nastąpiło podwyższenie pH ścieków z wartości 6,71 do 8,77.

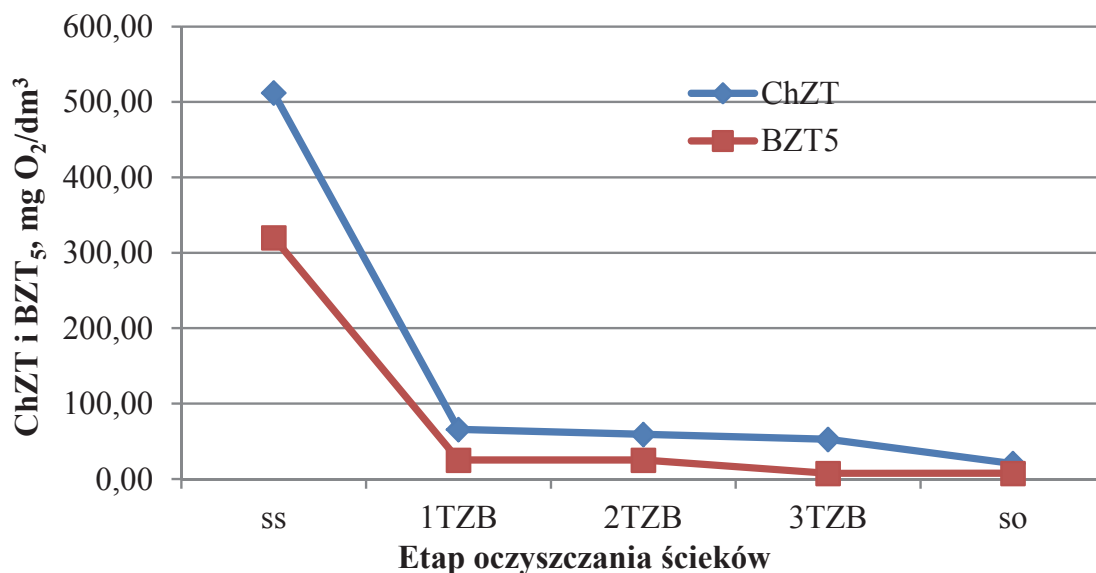


Rys.6. Zmiana stężenia fosforanów i azotu ogólnego podczas oczyszczania ścieków

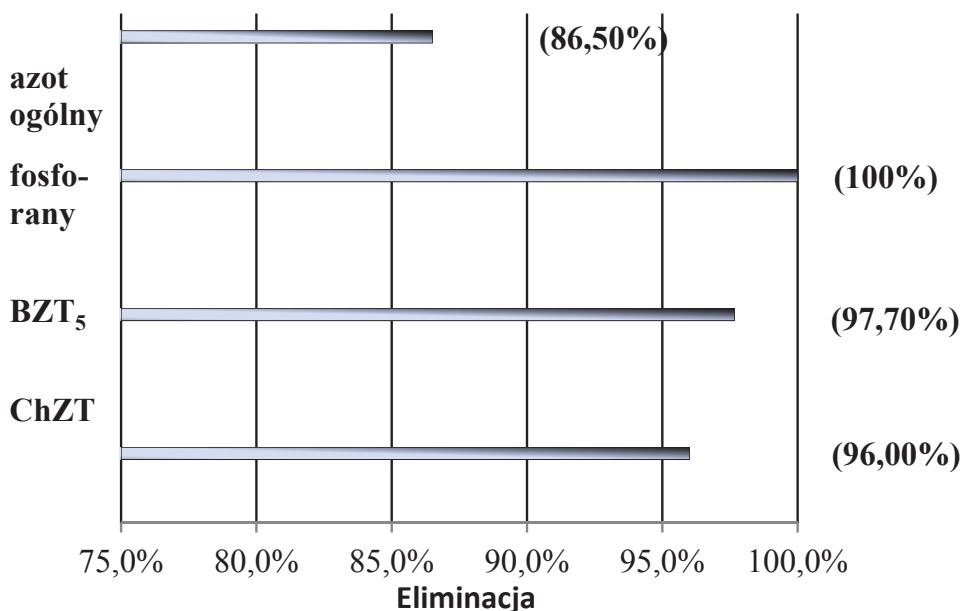
Fig. 6. Change in the concentration of phosphates and total nitrogen by sewage treatment

Proces oczyszczania zachodził przy niskim stężeniu tlenu rozpuszczonego, którego najwięcej było w ściekach po drugim stopniu TZB – $0,9 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Jednak w warunkach braku tlenu w ściekach, podczas

stosowania do defosfatacji osadów zawierających glin, nie następuje wtórne uwalnianie strąconych fosforanów, co niestety może mieć miejsce w przypadku strącania fosforanów związkami żelaza [2].



Rys. 7. Zmiana wartości ChZT i BZT₅ podczas oczyszczania ścieków
 Fig. 7. Change in the concentration of COD and BOD₅ by sewage treatment



Rys. 8. Usuwanie zanieczyszczeń na modelu oczyszczalni ścieków z TZB
 Fig. 8. Pollutants removal in model of the sewage treatment plant with RBC

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono:

1. Możliwe jest usuwanie fosforanów osadami powstającymi w SUW w Lubiczu.
2. Podczas badań prowadzonych metodą testu naczyniowego uzyskano obniżenie stężenia fosforanów wynoszące maksymalnie w wodzie 91,56%, a w ściekach 92,73%, co spowodowało, że stężenie końcowe było równe odpowiednio 1,3 i 0,8 mg PO₄⁻³/dm³.
3. Defosfatacja osadami pottechnologicznymi nie powodowała zużycia zasadowości.
4. W poddanych badaniom próbkach następował przyrost suchej masy proporcjonalnie do zwiększanej objętości dawkowanego osadu.
5. Dozowanie osadów do ścieków oczyszczanych na modelu oczyszczalni z TZB nie zakłócało przebiegu procesu usuwania zanieczyszczeń. Eliminacja ChZT wynosiła 96,0%, a BZT₅ 97,7%. Efektywność usuwania fosforanów była najwyższa, gdyż w ściekach oczyszczonych nie stwierdzono ich obecności.

Należy nadmienić, że przeprowadzone badania mają charakter badań wstępnych i nie wyczerpują wszystkich aspektów wymagających poznania. Z tego względu przewiduje się ich kontynuację.

Literatura

1. **Dunster A., Petavratzi E., Wilson S.:** *Water treatment residues as a clay replacement and colorant in facing bricks*. Case study: WRT 177/WR0115, Miobre 2007.
2. **Dymaczewski Z.:** *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. Wydawnictwo PZITS o/Wielkopolski, Poznań 2011.
3. **Jaroszyński T., Krajewski P., Grześkowiak K.:** *Praktyczne wykorzystanie osadów żelazowych z procesów uzdatniania wody*. Technologia wody. 2, 26–33 (2011).
4. **Korczak T., Krupa A.:** *Porównanie skuteczności koagulantów PIX-113 i ROFLOK SC10 oraz wytworzonych z popłuczyn żelazistych w usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków miejskich*. Prace Naukowe Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. 82, 161–168 (2006).
5. **Kowal A.L., Świdorska-Bróż M.:** *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.

6. **Krajewski P., Sozański M. M.:** *Możliwości i metody wykorzystania osadów z uzdatniania wody.* Technologia wody. 5, 30–36 (2010).
7. **Kyncyl M., Čihalov’a Š, Jurokov’a M., Langarov’a S.:** *Unieszkodliwienie i zagospodarowanie osadów z uzdatniania wody.* Mineral Engineering Society, 11–20 (2012).
8. **Luo H.L., Kuo W.T., Lin D.F.:** *The Application of Waterworks Sludge Ash to Stabilization the Volume of Cement Paste.* Water Sci. Technol. 57(2), 243–250 (2008).
9. **Łomotowski J., Szpindor A.:** *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków.* Arkady, Warszawa 1999.
10. Materiały źródłowe. Toruńskie Wodociągi.
11. **Piaskowski K.:** *Popłuczyny z uzdatniania wody podziemnej – źródło żelaza odpadowego.* Technologia Wody. 3, 26–38 (2010).
12. **Piaskowski K., Sikora A.:** *Charakterystyka ilościowo-jakościowa popłuczyn i osadów z uzdatniania wody podziemnej.* Monografia PAN nr 99, tom 1, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, IV Kongres Inżynierii środowiska, Lublin 2012.
13. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn.27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów Dz.U. nr 112 poz. 1206.*
14. **Świdorska R., Anielak A. M.:** *Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 6, 139–158 (2004).
15. **Świdorska-Dąbrowska R., Piaskowski K., Schmidt R.:** *Zastosowanie osadów żelazowych do utleniania ftalanów w procesie Fentona.* Przem. Chem. 87(5), 587–589 (2008).
16. **Szerzyna S.:** *Możliwości wykorzystania osadów powstających podczas oczyszczania wody.* www.eko-dok.pl/2013/71.pdf
17. **Thole S., Jekel M.:** *Charakterisierung Eisenhaltiger Wasserwerkschlämme Hinsichtlich ihres Phosphatbindevermögens.* GWF-Wass. Abwass. 134(6), 319–324 (1994).
18. *Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r.* Dz.U. 2013 poz.21.
19. **Zhao Y., Razali M., Babatunde A., Yang Y.:** *A multi-pronged approach to using dewatered alum sludge to immobilize a wide range of phosphorus contamination.* IWA Beijing. Paper 594 698, 4, 2000.

Removal of Phosphates with Post-technological Sludge from Water Treatment Plant

Abstract

With the treatment of water, especially surface waters, there is produced a high amount of sewage and sludge. They make up a serious ecology problem that due to a high volume and the content of sludge of iron or aluminium oxide-hydroxide or, pollution which occur in the intaken water (mineral and organic substances, algae, protozoa and bacteria) as well as the chemicals added.

The environmental protection requires limiting materials as well as it makes you search for effective waste management problem-solving methods. The waste generated at present during water treatment most often undergo dehydration and drying and then they are deposited at the landfill site. The currently binding environmental protection law makes you look for the possibilities of the use of sludge as recycled materials, e.g. in brick factories, cement factories or with sewage treatment. Sludge containing aluminium or iron can be used e.g. in the process of municipal sewage treatment. The application of sludge containing aluminium for dephosphatation has the advantage of protecting the system from secondary release of precipitated phosphates in the environment deprived of dissolved oxygen. The possibilities of sludge application to remove phosphates differ, depend not only on the sludge characteristics but also on the sewage treatment process.

The article demonstrates the results of research into using sludge derived from water treatment station in Lubicz to remove phosphates from sewage. At present the sludge after sedimentation and mechanical dehydration with the filtration press finally reaches the municipal landfill site.

The sludge, applied for research, concentrated in settling vessels, is a mixture of post-coagulation sludge and washings from anthracite-sand and carbon filters. Its hydration accounting for 98,7% shows a high colour, above 80 mg Pt/dm³, it contains about 2,6 g/dm³ of aluminium as well as organic compounds expressed with BOD₅ value equal 170 mg O₂/dm³. The sludge shows a high COD of 3990 mg O₂/dm³, and organic substance – for 31,6% of dry weight.

The study of effectiveness of the removal of phosphates was made with the vessel test method. The sludge was dispensed at a changing volume from 0,5 to 100 cm³ per 1 dm³ of prepared water and then sewage. Both in water and in sewage there was recorded a 90% removal of phosphates by applying 80 cm³ of sludge per 1 dm³ of the sample. Additionally there was investigated the effect of dispensed sludge on the effectiveness of sewage treatment with the model of the treatment plant with rotating biological contactors. Applying the rate of 40

cm³ of sludge per 1 dm³ produced 96,0% elimination of COD, 97,7% removal of organic compounds characterised with the values of COD and BOD₅ as well as 100% removal of phosphates.

Finally it was found that it is possible to use the sludge to remove phosphates from sludge. During dephosphatation there was reported no use-up of the natural alkalinity of sewage. Sludge dispensing did not result in a decrease in the effectiveness of sewage treatment with the method of rotating biological contactors.

The research is preliminary in nature and it needs to be continued.

Słowa kluczowe:

osady z uzdatniania wody, osady pokoagulacyjne zawierające glin, defosfatacja, TZB, oczyszczalnia ścieków

Keywords:

water processing sludge, alumina water processing sludge, dephosphatation, RBC, sewage treatment plant



Znaczenie odzysku ciepła odpadowego z instalacji produkującej dimetyloeter w ochronie środowiska

Artur Wodolązki

Główny Instytut Górnictwa, Katowice

1. Wstęp

Dimetyloeter (DME) nazywany również zielonym paliwem przyszłości jest nietoksyczną, wysokołatwopalną substancją o temp. wrzenia 298 K. DME w swoim składzie zawiera wagowo 34,8% tlenu i ma znacznie większą wartość opałową niż gaz ziemny. Po sprężeniu i schłodzeniu może być przechowywany jako paliwo ciekłe [6]. Dzięki wysokiej wartości liczby cetanowej (55–60) może być stosowany jako czyste ekologiczne paliwo do silników z zapłonem samoczynnym (Diesla). Podczas spalania w silniku znacząco wpływa na obniżenie emisji zanieczyszczeń do powietrza (NO_x , CO, węglowodorów, cząstek stałych) oraz hałasu w aglomeracjach miejskich [1,11,12]. DME może być łatwo mieszany z olejem napędowym czy ze skroplonym gazem ziemnym (LNG) przez co stanowi jedno z obiecujących alternatyw dla paliw kopalnych. Czynniki te sprawiają, że zainteresowanie produkcją dimetyloeteru rośnie wraz z zapewnieniem przyjaznej i zrównoważonej dla środowiska gospodarki w sektorze czystej energii.

Synteza DME odbywa się w wyniku dehydratacji metanolu produkowanego z gazu syntezowego. Gaz syntezowy można otrzymać w wyniku zgazowania węgla lub reformingu parowego metanu. DME można otrzymywać dwoma drogami: metodą bezpośrednią (jednoetapową) oraz pośrednią (dwuetapową). W metodzie pośredniej (dwuetapowej) najpierw produkowany jest metanol na katalizatorze CuO/ZnO w jednym reaktorze, a potem następuje jego dehydratacja do DME w reaktorze adiabatycznym przy użyciu kwaśnych porowatych kataliza-

torów (zeolitów, γ - Al_2O_3 , żywic jonowymiennych). W przypadku metody bezpośredniej DME produkowany jest z gazu syntezowego przy użyciu katalizatorów hybrydowych (bifunkcyjnych) w jednym reaktorze. W tym przypadku stosowany jest reaktor rurowy lub zbiornikowy przepływowy [3,7]. Do największych przemysłowych instalacji produkujących DME można zaliczyć kompanię Zagros Petrochemical Bandar w Iranie o zdolności produkcyjnej 800 tys. t/rok dimetyloeteru oraz Luthianhua Group w Chinach (Luzhou) o zdolności produkcyjnej 110 tys. t/rok znajdującej się pod licencją TOYO [10].

Rozwój współcześnie pracujących przemysłowych instalacji technologicznych związany jest z redukcją emisji zanieczyszczeń wraz z ograniczeniem zużycia energii i reagentów. Współczesne procesy przemysłowe powinny realizować politykę zrównoważonego rozwoju, pozwalającą w mniejszym stopniu obciążyć środowisko, minimalizując ilość powstających produktów ubocznych przy jednoczesnej poprawie jakości produktu końcowego [5]. Istotną w procesach produkcyjnych jest analiza efektywności ograniczającą wpływ zużycia zasobów na środowisko wraz ze wzrostem efektywności ekonomicznej [2]. Jednym ze sposobów ograniczenia energochłonności oraz materiałochłonności produkcji jest stosowanie obiegów technologicznych wraz z recyklem nieprzereagowanego surowca. Inne rozwiązanie stanowią technologie mikroreaktorów eliminująca wady związane z kosztami, bezpieczeństwem oraz energochłonnością procesową poprzez zapewnienie efektywnej wymiany ciepła i masy [13]. Coraz większe znaczenie instalacjach produkcyjnych odgrywa powtórne wykorzystanie (rekuperacja) ciepła odpadowego. Jego efektywne zagospodarowanie pozwala na osiągnięcie znacznych korzyści dla środowiska. Odzysk ciepła w instalacjach technologicznych opiera się na technologiach rekuperacyjnych, a ograniczenia w zużyciu energii (zmniejszenie energochłonności procesowej) zapewnia mniejsze zużycie paliwa. Pozwala to zmniejszyć emisję spalin przyczyniając się do większej ochrony środowiska. Technologia ta rozwiązuje problemy związane z ochroną środowiska w energetyce i przemyśle chemicznym [4]. Rekuperacja ciepła odpadowego stosowana jest w wielu zakładach przemysłowych, w tym w procesach hydroodsiarczania realizowanych w przemyśle petrochemicznym, przemysłowych procesach destylacji ropy naftowej czy mieszaniny benzen-toluen [5,8,9]. Nowością są również systemy odzysku ciepła w technologiach zgazowania, które podwyższają sprawność energetyczną całego procesu.

W niniejszym artykule przeprowadzono symulacje numeryczne nad odzyskiem ciepła w kolumnie destylacyjnej i reaktorze w instalacji produkującej dimetyloeter w wyniku dehydratacji metanolu. Przeanalizowany efektywny sposób wykorzystania ciepła odpadowego poprzez technologię rekuperatorów. Rezultaty obliczeń pozwalają na wstępne oszacowanie korzyści płynących ze stosowania odzysku ciepła odpadowego znacznie przyczyniając się do materiało- i energooszczędności w produkcji, a także w ochronie środowiska. Technologie przemysłowe minimalizujące wpływ emisji na środowisko poprzez redukcję energochłonności procesowej stanowią innowacyjny rozwój realizujący filary czystej produkcji przemysłowej.

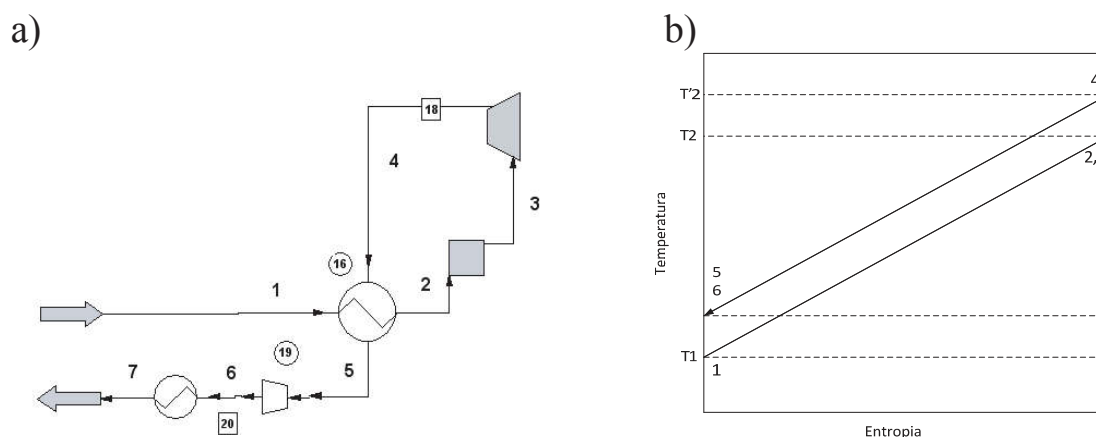
2. Rekuperacja ciepła odpadowego

Technologia rekuperacyjna polega na recyrkulacji wytworzonego ciepła (utajonego i jawnego), co doprowadza do znacznego zmniejszenia zużycia energii w całym procesie.

Polega to na zmniejszeniu obciążenia grzewczego i chłodniczego w oparciu o analizę entalpii i egzergii. Zaprojektowany układ powinien w jak największym stopniu minimalizować straty egzergii powstałe podczas przenoszenia ciepła (Kansha) [4], a także zrównoważyć obciążenie grzewcze i chłodzące w przebiegającym procesie.

Na rysunku 1 przedstawiony jest schemat działania rekuperatora ciepła. Strumień zasilający (1) jest ogrzewany w wymienniku ciepła od temperatury wejściowej T_1 do zadanej T_2 . Wytworzone ciepło następnie zużywane jest w procesie technologicznym. Strumień wychodzący z procesu technologicznego (3) następnie jest adiabatycznie sprężany w celu regeneracji ciepła w strumieniu do temperatury T_2 . Strumień (4) po wyjściu ze sprężarki jest chłodzony w wymienniku ciepła (oddając ciepło do nagrzewania strumienia wejściowego). Odzyskane ciepło przez sprężarkę jest przekazywane poprzez wymiennik ciepła na strumień zasilający. Strumień (5) po wyjściu z wymiennika ciepła jest rozprężany w ekspanderze w celu odzysku ciepła ze sprężarki. Pozwala to na znaczne podwyższenie sprawności termicznej całego procesu. Wyjściowy strumień (6) jest następnie schłodzony poprzez wymiennik ciepła. Wewnętrzny obieg ciepła realizowany przez rekuperator nie wymaga stosowania zewnętrznego obciążenia cieplnego. W niektórych przypadkach może być wymagane dodatkowe źródło ciepła w zależności od temperatury stru-

mienia zasilającego. Jednak dostarczeni dodatkowego ciepła z zewnątrz doprowadza do start egzergii w całym procesie. Czasem w celu redukcji strat egzergii stosuje się pompę ciepła. Podczas tego procesu największa część utraty egzergii występuje podczas przepływu strumienia przez wymiennik ciepła. Pomimo, że pojemność cieplna strumienia wejściowego nie jest dokładnie równa strumieniowi wyjściowemu to stosowanie rekuperacji ciepła powoduje znaczny odzysk zużycia energii w całym procesie.



Rys. 1. Schemat rekuperacji ciepła w instalacji technologicznej a), wykres T-S dla strumienia gazowego b)

Fig. 1. Heat recovery in process plant a), T-S diagram for the gas stream b)

3. Symulacja procesu dehydratacji metanolu do dimetyloeteru (DME)

Reakcja syntezy dimetyloeteru w wyniku dehydratacji metanolu jest silnie egzotermiczna i przebiega zgodnie z równaniem:



Modelowanie kinetyki reakcji dehydratacji metanolu w programie Chemcad oparto na danych kinetycznych zaczerpniętych ze źródeł literaturowych [1]. Do opisu kinetyki reakcji dehydratacji metanolu do DME w reaktorze wykorzystano równanie Bercica-Leveca (2) na katalizatorze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zaczerpnięte z lit [10] z użyciem kodu w Visual Basic.

$$r_{DME} = \frac{kK_M P_M^{1/2}}{1 + K_M P_M^{1/2} K_W P_W} \quad (2)$$

Schemat procesowy instalacji dehydratacji metanolu do dimetyloeteru metodą pośrednią został przedstawiony na rysunku 2. Czysty metanol ze strumieniem recyrkulującym poprzez pompę wstępnie podgrzany jest w wymienniku ciepła do temperatury 124°C. Następnie podawany jest do reaktora ze złożem stałym. Strumień wyjściowy z reaktora zawierający metanol, dimetyloeter oraz wodę jest schładzany, a następnie kierowany na układ kolumn destylacyjnych. Nieprzereagowany metanol jest zawracany, następnie skraplany i kierowany do zbiornika. Poszczególne warunki symulacji instalacji syntezy dimetyloeteru zostały przedstawione w tabeli 1. Sprawność adiabaticzna sprężarki i ekspandera wynosiła 99,7%. Podczas przepływu straty strumienia ciepła nie przekraczały 10%. Minimalna różnica temperatur w wymienniku ciepła równa jest 10 K. Założono, że na każdym strumieniu doprowadzającym może nastąpić spadek ciśnienia do wartości 5 kPa, a na reaktorze do 15 kPa.

Tabela 1. Parametry procesowe syntezy dimetyloeteru w wyniku dehydratacji metanolu

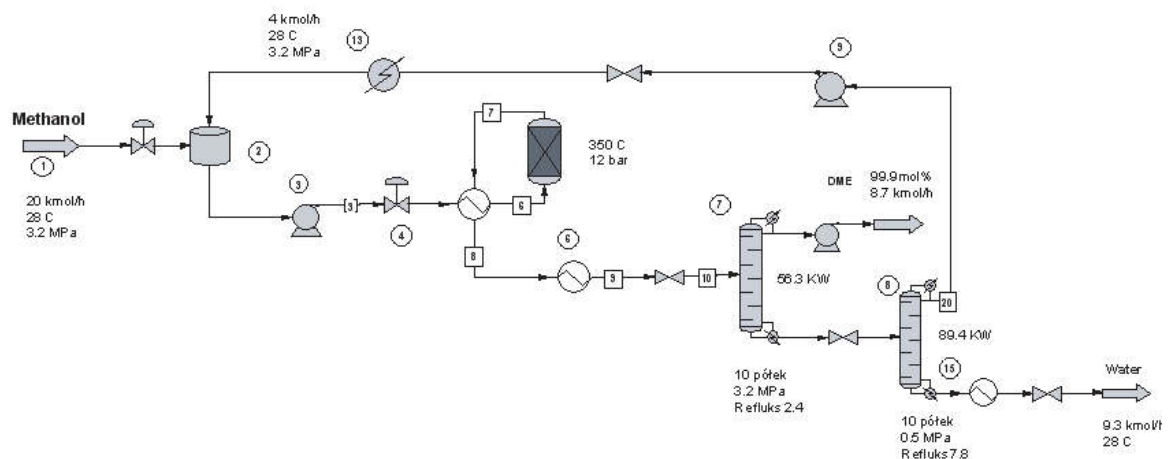
Table 1. Process parameters of dimetyloether synthesis by methanol dehydration

Parametr	Wartość
Natężenie przepływu czystego metanolu, kmol/h (28 °C i 3.2 MPa)	20
Natężenie przepływu strumienia recyklu metanolu, kmol/h (28 °C i 3.2MPa)	4
Temperatura w reaktorze, °C	350
Ciśnienie w reaktorze, bar	12
Ciśnienie w drugiej kolumnie destylacyjnej, MPa	0,5
Energia aktywacji, J/mol	67214,4
Ciepło adsorpcji metanolu, J/mol	-60614,3
Ciepło adsorpcji wody, J/mol	-40308

Aktywność reagentów wyznaczono z metody UNIFAC, natomiast równowagę fazową opisano za pomocą równania stanu Soave-Redlich-Kwonga (SRK). Przeanalizowano zużycie energetyczne reaktora oraz drugiej kolumny destylacyjnej z wykorzystaniem rekuperatora ciepła w oparciu o bilans entalpii strumienia wejściowego i wyjściowego. Podjęto analizę nad ilością zaoszczędzonej energii, która może zostać przeliczona na ilość ograniczenia emisji zanieczyszczeń do środowiska w układzie z zastosowanym rekuperatorem.

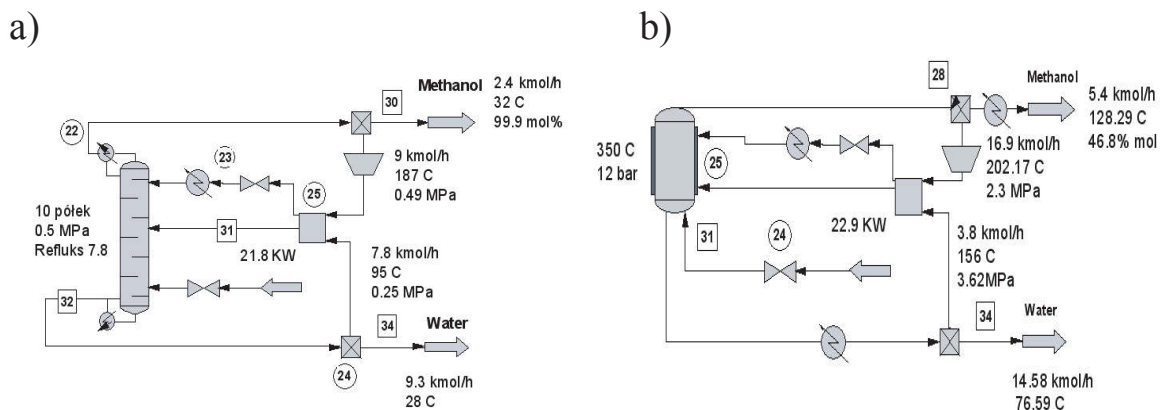
4. Dyskusja wyników

Z przeprowadzonych obliczeń uzyskano zużycie energetyczne instalacji syntezy dimetyloeteru w wyniku dehydratacji metanolu dla reaktora i kolumny destylacyjnej. Na rysunku 2 przedstawione są szczegóły parametrów procesowych strumieni przepływowych dla instalacji bez zastosowania rekuperacji ciepła. Reaktor oraz kolumna destylacyjna z układem odzysku ciepła został przedstawiony na rysunku 3. Zastosowanie odzysku ciepła w instalacji wymaga ustalenia optymalnych warunków pracy (temperatury i ciśnienia). Wraz z zastosowaniem technologii rekuperacji ilość zapotrzebowania cieplnego spadła z 89,4 KW do 21,8 KW dla wężła kolumny destylacyjnej oraz z 56,3 KW do 22,9 KW dla reaktora. Poszczególne wyniki symulacji są przedstawione w tabeli 2. Mniejsze zużycie energii ogranicza również wymaganą ilość spalanego paliwa ograniczając tym samym emisję zanieczyszczeń do środowiska. Zbieżność wyników symulacji osiągnięto przy 237 iteracjach w celu uniknięcia błędu związanego z konwergencją przeprowadzanych obliczeń. Zastosowanie rekuperatora pozwala również na osiągnięcie wyższego stopnia konwersji metanolu do dimetyloeteru poprzez zwiększenie stopnia jego recyklu z mniejszym zużyciem energii. Wskazuje to na duży potencjał w ograniczeniu zużycia energii a wraz z tym ograniczenia emisji zanieczyszczeń do środowiska działającej instalacji.



Rys. 2. Schemat procesowy syntezy dimetyloeteru w wyniku dehydratacji metanolu

Fig. 2. Flow diagram of dimethylether synthesis process by methanol dehydration



Rys. 3. Schemat rekuperacyjnego odzysku ciepła w przypadku a) kolumny destylacyjnej, b) reaktora

Fig. 3. Scheme of recuperative heat recovery in case a) distillation column, b) reactor

Tabela 2. Zapotrzebowanie energetyczne do procesu

Table 2. The energy requirements for the process

	Układ konwencjonalny (bez odzysku ciepła)	Układ z odzyskiem ciepła
Sekcja kolumny destylacyjnej	89,4 KW	21,8 KW
Sekcja reaktora	56,3 KW	22,9 KW

5. Podsumowanie

W artykule przeprowadzono modelowanie numeryczne nad reku-peracją ciepła w instalacji technologicznej produkującej dimetyloeter w wyniku dehydratacji metanolu metodą pośrednią. Zastosowanie tej technologii stanowi obiecujący potencjał w produkcji czystych paliw na skalę przemysłową z efektywną redukcją zapotrzebowania energii i kosztów procesowych. Zapewnia to odpowiednią ekonomię produkcji jak i ogranicza emisję zanieczyszczeń do środowiska. Instalacje realizujące odzysk i efektywne zagospodarowanie ciepła stanowią innowacyjną opcję dla projektowanych technologii, co pozwala na prognozowanie rozwoju jak i modernizację istniejących instalacji wraz ze spełnieniem zasad zrównoważonego rozwoju.

Uzyskane wyniki zostaną wykorzystane nad studium koncepcyjnym budowy instalacji otrzymywania dimetyloeteru z metanolu jako czystej bezemisyjnej technologii wraz z spełnieniem zasad innowacyjności ekologicznej. Opracowane modele procesowe mogą służyć do analiz związanych zarówno z oszczędnością energii jak i ograniczenia emisji związanych z jej wytwarzaniem. W przyszłości również zostanie przeprowadzona analiza efektywności nad całym cyklem technologii w celu znalezienia najwyższego wskaźnika ekologicznego przy najniższym wskaźniku środowiskowym.

Wykaz ważniejszych oznaczeń

k , molg ⁻¹ s ⁻¹	– stała szybkości reakcji,
$K_{W/M}$	– stała równowagi adsorpcji wody/metanolu,
$P_{W/M}$, MPa	– ciśnienie odpowiednio dla wody/metanolu,
ΔH_{298K}	– standardowa entalpia reakcji,
E_a , J/mol	– energia aktywacji.

Literatura

1. **Alam M., Fujita O., Ito K.:** *Performance of NO_x reduction catalysts with simulated dimethyl ether diesel engine exhaust gas.* Journal of Power and Energy. 218, 89–93 (2004).
2. **Czaplicka-Kolarz K., Kruczek M., Burchard-Korol D.:** *Koncepcja efektywności w zrównoważonym zarządzaniu produkcją.* Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. 63, 59–71 (2013).
3. **Galvita V., Semin G., Belyaev V., Yuieva T., Sobyanin V.:** *Production of hydrogen from dimethyl ether.* Applied Catalysis. 216, 85–90 (2001).
4. **Kansha Y., Tsuru N., Sato K., Fushimi C., Tsutsumi A.:** *Self-heat recuperation technology for energy saving in chemical processes,* Ind. Eng. Chem. Res. 48, 7682–7686 (2009).
5. **Kansha Y., Kishimoto A., Tsutsumi A.:** *Application of the self-heat recuperation technology to crude oil distillation,* Appl. Therm. Eng. 43, 153–157 (2012).
6. **Kl N., Chadwik D., Toseland B.:** *Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas.* Chemical Engineering Science. 54, 3587–3592 (1999).
7. **Lu W., Teng L., Xiao W.:** *Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor.* Chemical Engineering Science. 59, 5455–5464 (2004).
8. **Matsuda K., Kawazuishi K., Hirochi Y., Sato R., Kansha Y., Fushimi C., Shikatani Y., Kunikiyo H., Tsutsumi A.:** *Advanced energy saving in the reaction section of hydro-desulfurization process with self-heat recuperation technology,* Appl. Therm. Eng. 30, 2300–2306 (2010).
9. **Matsuda K., Kawazuishi K., Kansha Y., Fushimi C., Nagao M., Kunikiyo H., Masuda F., Tsutsumi A.:** *Advanced energy saving in distillation process with self-heat recuperation technology,* Energy. 36, 4640–4645 (2011).
10. **Mi T., Uchida M.:** *Fuel DME Plant in East Asia.* Proceedings of 15th Saudi-Japan Joint Symposium, Dhahran, Saudi Arabia, November. 27–28 (2005).
11. **Sorenson S.:** *Dimethyl ether in diesel engines: progress and perspectives.* Gas Turbines Power. 123, 652–658 (2001).
12. **Tartamella T., Lee S.:** *Development of speciality chemicals from dimethyl ether.* Fuel Process Technology. 38, 228 (1997).
13. **Wodolązski A.:** *Modelling of the methanol synthesis in plate microreactor.* Electrical Review. 1, 76–79 (2013).

14. Zh N., Liu H., Liu D., Ying W., Fang D.: *Intrinsic kinetics of dimethyl ether synthesis from syngas*. Journal of Natural Gas Chemistry. 14, 22–28 (2005).

Importance of Waste Heat Recovery from Dimethyl Ether Production Plant in Environment Protection

Abstract

The paper presents a computational simulation energy recovery of methanol dehydration to dimethyl ether (DME) in industrial process plant. Heat recovery technology from the viewpoint of energy saving in the environmental protection for the two key nodes in the system: reactor and distillation column was examined. Limited energy helps reduce emissions associated with the combustion of fuels into the atmosphere.

Currently operating technological installations should be characterized by energy- and material savings, where significantly reducing the impact of harmful emissions into the environment. These simulations are a valuable tool to support the design of installation to preliminary estimate benefits of circuit materials and energy which introduces a significant innovation in the environmental protection.

Słowa kluczowe:

Rekuperacja ciepła, synteza DME, modelowanie

Keywords:

Self-Heat Recuperation, DME synthesis, modelling



Ocena stanu osadów dennych wybranych jezior powiatu poznańskiego

Agnieszka Karwacka^{}, Przemysław Niedzielski^{**},
Ryszard Staniszewski^{***}*

^{}Starostwo Powiatowe, Poznań*

*^{**}Uniwersytet im. Adama Mickiewicza*

*^{***}Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*

1. Wstęp

Proces wzbogacania wód biogenami pochodzącymi z rozwoju przestrzennego miast i wsi, transportu, rolnictwa i różnego rodzaju gałęzi przemysłu, prowadzi do postępującej eutrofizacji wód, która nie tylko doprowadza do degradacji środowiska wodnego ale również wpływa niekorzystnie na walory estetyczne i możliwości wykorzystania wód do celów rekreacyjnych. Wśród różnych definicji pojęcia eutrofizacja dominuje ta wskazująca, że jest to naturalny proces zachodzący w wodach powierzchniowych, związany z dopływem materii organicznej bądź mineralnej, która ulegając rozkładowi, stanowi przyswajalne dla roślin formy mineralnych pierwiastków [1, 7, 10, 11]. Na proces ten szczególnie narażone są naturalne zbiorniki wodne takie jak jeziora [9]. W przypadku prawidłowo funkcjonującego systemu jeziornego, pomiędzy dopływem materii do jeziora a przyrostem substancji organicznych jest zapewniona równowaga, prowadząca do występowania gatunków roślinnych i zwierzęcych na stabilnym poziomie [14]. W wyniku zwiększania puli biogenów w ekosystemie następuje zachwianie tej równowagi [2, 3]. Bez względu na charakter oraz sposób przedostawania się biogenów do wód, znaczącą rolę w mechanizmie przepływu i stopniu transformacji zanieczyszczeń odgrywa samo jezioro [8]. Stan ekosystemów jezior oraz

wpływ antropopresji na jakość wód zależy w dużej mierze od ich naturalnych charakterystyk [8, 17]. Na jakość wód jeziornych wpływają m.in. sposób użytkowania terenu zlewni jeziora (bezpośredniej i całkowitej) i jego uwarunkowania naturalne [12]. Autorzy, na podstawie trzech jezior położonych w zlewni rzeki Drawy stwierdzili, że zwiększony ładunek związków azotu i fosforu pochodzący z dopływów jezior oraz spływów powierzchniowych, przy współdziałaniu z naturalnymi uwarunkowaniami zbiorników może powodować pogorszenie się jakości wód jezior [12]. Dlatego też poza oceną stanu czystości wód jezior ważną rolę w ocenie stanu zbiornika odgrywa również analiza stopnia podatności jezior na degradację. Zdanie to w swej pracy podzielają Cydzik i współautorzy [6], Lange oraz Buraschi wskazują w swoich badaniach cechy morfometryczne oraz system wykształcenia wewnętrznej struktury jeziora jako czynniki określające podatność jezior na degradację [4, 15].

Zjawisko to nabiera szczególnego znaczenia dla obszaru Wielkopolski, która należy do najmniej zasobnych obszarów wodnych Polski [13]. Doskonałym obszarem badań w tym zakresie jest więc powiat poznański. Jest to jeden z największych powierzchniowo powiatów ziemskich w Polsce, charakteryzujący się w okresie ostatnich dziesięciu lat bardzo wysokim procesem relokacji ludności z miasta Poznania, który w znaczący sposób wpływa na rozwój gospodarczy i przestrzenny powiatu, a co za tym idzie również na jego charakter. Ponadto, obecnie powiat poznański jest jednym z najbardziej zaludnionych powiatów ziemskich, o jednym z najwyższych potencjałów gospodarczych w kraju. Dlatego też, leżące na tym obszarze liczne jeziora, z uwagi na swoje położenie, oraz zmieniającą się strukturę powiatu, stanowią interesujące pole badawcze. Jeziora, będące odbiornikiem kierowanych do środowiska ścieków, będące pod coraz to większą presją człowieka, są najlepszym obiektem badań do oceny wpływu działalności antropogenicznej na stan eutrofizacji wód. Analiza literatury wykazała, jednak że stan rozpoznania jakości wód jezior powiatu poznańskiego jest niewielki. Z wyjątkiem zbiorników leżących na terenie Wielkopolskiego Parku Narodowego, jedynie nieliczne duże zbiorniki, dotychczas były obiektem badań. Spośród badanych jezior jedynie wody czterech z nich zostały objęte w latach 2010–2012 Państwowym Monitoringiem Środowiska. Brak jest również badań określających poza warunkami biologicznymi i fizykochemicznymi ekosystemu jeziornego, wpływu osadów dennych tych

wód, które to dopiero pozwalają w pełni określić poziom presji antropogenicznej na dany zbiornik. To w osadach dennych właśnie kumulowane są zanieczyszczenia trafiające do zbiornika. W sprzyjających warunkach skumulowane w osadach dennych zanieczyszczenia mogą ponownie zostać uwolnione do toni, stanowiąc potencjalne źródło zagrożenia dla całego ekosystemu.

Celem przeprowadzonych badań było określenie stopnia podatności wybranych jezior Powiatu Poznańskiego na degradację oraz ocena jakości osadów dennych tych zbiorników.

2. Cel pracy oraz metodyka badań

Badania przeprowadzono dla 35 zbiorników leżących na terenie 11 gmin powiatu poznańskiego. Badania objęły jeziora: Bolechowskie, Trzasko, Dobre w gminie Murowana Goślina, Gackie, Głębocko, Głębocek, Kamińsko, Leśne, Łomno, Okoniec, Pławno, Tuczno w gminie Murowana Goślina, Zielonka, Jerzyńskie, Stęszewskie, Biezdruchowskie, Dobre w gminie Pobiedziska, Wrończyńskie Duże, Wrończyńskie Małe, Wójtostwo, Tuczno w gminie Pobiedziska, Swarzędzkie, Bnińskie, Kórnickie, Skrzyneckie Duże, Skrzyneckie Małe, Strykowskie, Tomickie, Konarzewskie, Niepruszewskie, Lusowskie, Kierskie Małe, Chludowskie i Glinnowieckie. Wybrane zbiorniki odzwierciedlają specyfikę danego regionu, a także charakteryzują się zróżnicowaniem wewnątrzregionalnym. Dotyczy to zarówno zróżnicowania morfometrycznego, jak również sposobu użytkowania zlewni i samych zbiorników. Z badań wykluczono zbiorniki zlokalizowane na obszarze Wielkopolskiego Parku Narodowego.

Punktem wyjścia do badań było zgromadzenie danych dotyczących cech morfologicznych oraz sposobu zagospodarowania zlewni jezior. Charakterystyka badanych obiektów dotyczyła ich lokalizacji, charakterystyki zlewni oraz sposobu zagospodarowania samych zbiorników. Dokonano również zestawienia informacji dotyczących powierzchni jezior, ich objętości, głębokości oraz długości linii brzegowej. Dla potrzeb pracy dokonano również pomiarów powierzchni zlewni zbiorników, które posłużyły do określenia współczynnika Schindlera. Zgromadzone dane posłużyły do określenia stopnia podatności na degradację poszczególnych jezior. Dlatego też w pracy wykorzystano metodykę zaproponowaną przez Stępniew-

ską [18], opartą na czterech wskaźnikach charakteryzujących cechy hydrologiczne i morfologiczne badanych jezior. Kryteria przyporządkowania badanych wskaźników podatności na degradację do kategorii wyznaczonych kategorii przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Kryteria określające podatność jezior na degradację wg Stępniewskiej
Table 1. The criteria for determining of lakes susceptibility for degradation used in Stępniewska method

Wskaźnik	Kategoria podatności jeziora		
	I	II	III
głębokość średnia [m]	$\geq 6,3$	$\geq 3,1$	< 3
V jeziora [tys m ³] / L jeziora [m]	$\geq 1,52$	$\geq 0,52$	$< 0,52$
typ bilansowy jeziora	odpływowe	przepływowe	bezodpływowe
udział w obwodzie jeziora roślinnych stref buforowych [%]	≥ 70	≥ 43	< 43

Źródło: Stępniewska 2010

Jest to metodyka uproszczona, oparta na czterech wskaźnikach charakteryzujących cechy hydrologiczne i morfologiczne badanych jezior, jednakże wystarczająca dla określenia stopnia podatności jezior na degradację. Do określenia powierzchni, głębokości, długości linii brzegowej oraz stopnia stratyfikacji jezior wykorzystano informacje dostępne w literaturze [5]. Natomiast do określenia sposobu zagospodarowania wód oraz zlewni bezpośredniej i typu bilansowego jeziora wykonano w roku 2012 i 2013 obserwacje terenowe. Badania te wykonywano z brzegów zbiorników oraz z wykorzystaniem pontonu lub łodzi.

Uzupełnieniem dokonanych analiz było przyporządkowanie poszczególnym kategoriom punktów w taki sposób, że: kategoria I – 1 punkt, kategoria II – 2 punkty, kategoria III – 3 punkty. Podatność danego jeziora na degradację określono na podstawie sumy punktów ze wszystkich czterech kategorii.

Następnie w oparciu o materiał badawczy zawarty w opracowaniu *Badanie osadów dennych jezior powiatu poznańskiego* [16], dokonano oceny stanu osadów dennych badanych zbiorników. Według Budki istotną kwestią w klasyfikacji ekosystemów wodnych jest występowanie tzw. wartości odstających, a ich eliminacja pozwala na ograniczenie błędów różnego pochodzenia (tj. urządzenia wykorzystywane w badaniach, natu-

ralne zjawiska przyrodnicze, człowiek, stosowana metoda badań, itd.) w monitoringu środowiska. Według autorki identyfikacja występowania wartości odstających jest szczególnie ważna jeżeli mamy do czynienia z małym zbiorem danych, ponieważ ich eliminacja warunkuje uzyskanie miarodajnej oceny środowiska oraz służy adekwatnej ocenie wartości tendencji centralnych. Dlatego też dokonano analizy chemometrycznej danych w postaci testów Kołmogorowa-Smirnova, Lilleforsa i Shapiro-Wilka. Przeprowadzono również analizy korelacji rang Spearmana, korelacji Pearsona, analizy skupień oraz analizy czynnikowej.

3. Wyniki badań

Badania terenowe przeprowadzone w latach 2009–2012 i przegląd dostępnych materiałów literaturowych pozwoliły m.in. na określenie stopnia podatności wybranych jezior powiatu poznańskiego na degradację oraz określenie zawartości biogenów w wodach i osadach.

Jeziorami o największej podatności na degradację są jeziora Swarzędzkie i Kórnickie (11 pkt.) oraz Tuczno w gm. Murowanej Goślinie, Tuczno w gm. Pobiedziska, Strykowskie i Kierskie Małe (10 pkt.). Najniższą podatnością na degradację charakteryzują się jeziora: Tomickie, Niepruszewskie i Lusowskie (6 pkt.) oraz Dobre w gm. Pobiedziska (7 pkt.).

Przeprowadzone badania wykazały, że wielkości stężeń azotu ogólnego w osadach dennych badanych jezior wahały się w przedziale 1,16–30,1 g/kg. Średnia zawartość azotu ogólnego w badanych jeziorach wyniosła 10,95 g/kg. Najwyższe wartości określono w osadach jezior Dobre w gm. Pobiedziska i Dobre w gm. Murowana Goślina, a także Okoniec i Tuczno w gm. Pobiedziska. Stężenia wynosiły kolejno: 30,1, 21,7, 21,56 i 19,04 g/kg. Najniższą zawartość azotu ogólnego zaobserwowano w osadach dennych takich jezior jak Trzasko (1,27 g/kg), Biezdruchowskie, stanowisko nr 2 (1,28 g/kg).

Przeprowadzone badania wykazały, że wielkości stężeń fosforu ogólnego w osadach dennych badanych jezior wahały się w przedziale 0,084–3,43 g/kg. Średnia zawartość fosforu ogólnego w badanych jeziorach wyniosła 0,99 g/kg. Spośród badanych jezior najwyższe stężenia stwierdzono w jeziorach Konarzewskim (3,43 g/kg), Dobrym w gm. Murowana Goślina (2,41 g/kg) i Wójtostwo (1,94 g/kg).

Tabela 2. Cechy morfometryczne badanych jezior
Table 2. Morphometric characteristics of studied lakes

Nazwa jeziora	Powierzchnia [ha]	Objętość [tyś. m ³]	Głębokość średnia [m]	Głębokość maksymalna [m]	Długość linii brzegowej [m]	Wartość współczynnika Schindlera
Jezioro Biezdruchowskie	48,8	2815,5	5,7	17,7	4400	2,055
Jezioro Bnińskie	225,9	9525,6	4,2	8,5	1340	5,27
Jezioro Bolechowskie	8,62	b.d.	b.d.	b.d.	1085	b.d.
Jezioro Chłudowskie	5,3	b.d.	b.d.	b.d.	625	b.d.
Jezioro Dębno	25,1	1705,4	6,8	11,6	2675	0,315
Jezioro Dobre 1	11,5	1100	8,3	14,6	1500	0,318
Jezioro Dobre 2	3,62	b.d.	b.d.	b.d.	3700	b.d.
Jezioro Gackie	30	438	1,5	3	3600	3,105
Jezioro Glinnowieckie	18,5	3,5	b.d.	b.d.	2768	13,688
Jezioro Głębocko	2	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Jezioro Głęboczek	4,4	56,1	4,1	9	1600	7,93
Jezioro Jerzyńskie	37,5	2173,6	5,6	13	3700	0,276
Jezioro Kamińsko	18	823,4	4,6	10,3	2400	0,81
Jezioro Kierskie Małe	26	476	1,4	2,3	2300	4,19
Jezioro Konarzewskie	2,4	b.d.	b.d.	b.d.	1002	b.d.
Jezioro Kórnickie	89,1	2164,7	2,6	6	5620	1,325
Jezioro Leśne	7	671	6,1	14,3	1450	0,69
Jezioro Lusowskie	117,5	10479	8,6	19,5	8425	0,56
Jezioro Łomno	20	564	3	6,4	2500	1,036
Jezioro Niepruszewskie	227,5	7578,3	3,1	5,2	1110	1,15
Jezioro Okoniec	9,2	414	4,5	10,4	1750	0,45
Jezioro Pławno	10	375,1	3,1	6,7	3300	2,16
Jezioro Skrzyneckie Duże	91,5	3123,1	3,4	6,5	4651	0,29
Jezioro Skrzyneckie Małe	17,4	676,3	3,9	8	1467	0,39
Jezioro Sęszewskie	86	3260,8	4,2	13	5790	0,516
Jezioro Strykowskie	305,3	13637,4	4,5	7,7	19550	0,93
Jezioro Swarzędzkie	93,7	2122,2	2,3	6,5	7750	2,11
Jezioro Tomickie	47,2	46 452	2,7	1,6	3550	0,026
Jezioro Trzasko	20	b.d.	b.d.	b.d.	1792	b.d.
Jezioro Tuczo 1	12,7	254	2	4	1900	15,937
Jezioro Tuczo 2	12,5	202	2	4,6	1300	3,476
Jezioro Wójtostwo	8,5	217	3,1	6,2	1600	4,02
Jezioro Wrończyńskie D.	36,5	932,3	2,3	4,7	3150	1,51
Jezioro Wrończyńskie M.	18,5	798,6	3,6	8	2250	3,944
Jezioro Zielonka	6	b.d.	2	b.d.	b.d.	b.d.

1 – gmina Pobiedziska; 2 – gmina Murowana Goślina

Tabela 3. Stężenia makroskładników oraz substancji biogenych w osadach dennych wybranych jezior powiatu poznańskiego [g/kg]**Table 3.** The concentrations of macronutrients and nutrients in the samples of bottom sediments of selected lakes of Poznań district [g/kg]

Nazwa jeziora	Ca	Mg	Fe	Mn	Nogólny	Pogólny
Jezioro Biezdruchowskie - stanowisko 1	103	2,61	2,06	0,53	7,7	1,04
Jezioro Biezdruchowskie - stanowisko 2	41,2	0,77	1,9	0,08	1,28	0,264
Jezioro Bnińskie - stanowisko nr 1	86,3	1,91	0,77	0,41	11,97	0,969
Jezioro Bnińskie - stanowisko nr 2	27	1,5	1,15	0,3	5,6	0,322
Jezioro Bnińskie - stanowisko nr 3	25	1,6	0,49	0,3	5,7	0,51
Jezioro Bolechowskie	85,7	1,31	24,2	1,88	11,48	1,03
Jezioro Chłudowskie	4,6	0,24	11,7	0,5	6,89	0,986
Jezioro Dębno	87,4	5,25	6,6	0,54	10,22	1,229
Jezioro Dobre gmina Pobiedziska	88,7	2,34	3,03	0,35	30,1	1,23
Jezioro Dobre gmina Murowana Goślina	82,2	0,72	8,15	0,65	30,1	2,41
Jezioro Gackie	113	1,33	2,54	0,91	12,95	1,04
Jezioro Głębocko	95,1	0,65	2,62	0,86	16,45	1,29
Jezioro Glinnowieckie	223	0,85	3,39	0,27	12,57	1,124
Jezioro Głębczek	94	1,16	11,4	1,28	2,05	1,12
Jezioro Kamińsko	100	1,44	5,35	0,44	6,8	1,13
Jezioro Kierskie Małe	83,6	2,88	2,37	0,45	13,3	1,233
Jezioro Konarzewskie	100	2,41	4,71	1,25	17,5	3,43
Jezioro Kórnickie - stanowisko 1	94,6	3,42	1,39	0,39	10,57	1,263
Jezioro Kórnickie - stanowisko 2	10,9	0,36	1,79	0,09	5,32	0,458
Jezioro Leśne	97,7	0,87	13,8	1,28	10,15	1,33
Jezioro Lusowskie	88,7	3,16	2,68	0,52	7,63	0,92
Jezioro Łomno	98,5	2,48	3,08	1,2	12,95	1,21
Jezioro Niepruszewskie - stanowisko nr 1	87,3	2,67	0,58	0,43	9,8	0,425
Jezioro Niepruszewskie - stanowisko nr 2	83,8	2,34	1,98	0,67	10,2	0,513
Jezioro Niepruszewskie - stanowisko nr 3	92,7	3,09	2,34	0,76	9,35	0,455
Jezioro Okoniec	87,9	1,12	4,34	0,31	21,56	1,25
Jezioro Pławno	1,9	0,23	0,85	0,05	5,35	0,87
Jezioro Skrzyneckie Duże - stanowisko 1	105	3,72	1,39	0,45	7,91	0,709
Jezioro Skrzyneckie Duże - stanowisko 2	4,4	0,25	0,56	0,03	2,08	0,22
Jezioro Skrzyneckie Małe	74,4	3,61	1,66	0,5	12,32	1,357
Jezioro Stęszewskie - stanowisko 1	99,2	1,45	3,54	1,07	13,65	1
Jezioro Stęszewskie - stanowisko 2	87,9	1,1	2,79	0,98	12,2	1,13
Jezioro Stęszewskie - stanowisko 3	89,3	1,23	3,08	0,96	11,8	0,99
Jezioro Strykowskie - stanowisko 1	101	4,21	2,7	0,65	16,1	1,268
Jezioro Strykowskie - stanowisko 2	284	2,72	8,79	0,66	12,32	0,383
Jezioro Strykowskie - stanowisko 3	134	3,1	7,45	0,82	11,2	0,513
Jezioro Swarzędzkie - stanowisko 1	96,6	2,25	1,1	0,72	9,66	1,257
Jezioro Swarzędzkie - stanowisko 2	22,3	1,6	5,59	0,52	10,86	0,464
Jezioro Tomickie - stanowisko 1	85,1	2,92	13,2	1,16	8,82	0,084
Jezioro Tomickie - stanowisko 2	74,2	1,98	10,7	0,98	7,65	0,164
Jezioro Trzasko	0,46	<0,01	0,56	0,02	1,27	0,129
Jezioro Tuczo gmina Pobiedziska	85,2	1,27	3,01	0,37	26,6	1,39
Jezioro Tuczo gmina Murowana Goślina	94	1,79	3,24	1,1	19,04	1,32
Jezioro Wójtostwo	86,4	1,76	5,75	1,45	7,63	1,94
Jezioro Wronczyńskie Duże	11,3	0,37	1,22	0,25	3,86	0,19
Jezioro Wronczyńskie Małe	21	0,26	1,16	0,11	5,94	0,44
Jezioro Zielonka	98,3	0,62	23,9	0,98	12,95	1,15
Jezioro Jerzyńskie	38,9	0,3	1,11	0,08	4,14	0,228

Oznaczono ponadto zawartość metali ciężkich w osadach badanych jezior. Uzyskano wynik w przedziałach: dla kadmu $<0,1$ – $9,0$ mg/kg (mediana $0,40$ mg/kg); dla chromu $1,7$ – 76 mg/kg (mediana 26 mg/kg); dla miedzi $<0,1$ – 418 mg/kg (mediana $6,0$ mg/kg); dla kobaltu $<0,1$ – 105 mg/kg (mediana $1,1$ mg/kg); dla niklu $<0,1$ – 35 mg/kg (mediana $4,7$ mg/kg); dla ołowiu $<0,1$ – 126 mg/kg (mediana 29 mg/kg); dla cynku $4,9$ – 390 mg/kg (mediana 120 mg/kg). Generalnie najwyższe stężenia metali (suma metali ciężkich powyżej 400 mg/kg) oznaczono w osadach Jeziora Tuczo (gmina Pobiedziska), Jeziora Kórnickiego, Jeziora Swarzędzkiego, Jeziora Okoniec i Jeziora Stęszewskiego. Osady denne jezior Tuczo i Okoniec charakteryzowała również najwyższa zawartość azotu ogólnego co świadczy o potencjalnie dużej podatności tych akwenów na degradację substancjami uwalnianymi z osadów. Ponadto w przypadku osadów dennych Jeziora Stęszewskiego zostały przekroczone wartości graniczne (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony – aktualnie nieobowiązujące, brak obowiązującego odpowiednika) zawartości kadmu w osadach (wartość graniczna $7,5$ mg/kg, oznaczono $9,0$ mg/kg); w przypadku osadów dennych jezior Tuczo zostały przekroczone wartości graniczne zawartości miedzi w osadach (wartość graniczna 150 mg/kg, oznaczono 418 mg/kg).

Przeprowadzono analizę charakteru rozkładu otrzymanych danych doświadczalnych dla określenia typu testów statystycznych, które należy zastosować do analizy danych. W tym celu zastosowano równoległe testy Kołmogorowa-Smirnova, test Lilleforsa oraz test Shapiro-Wilka.

Dla wyników analiz osadów ($n = 48$, założony poziom istotności $0,05$) test Kołmogorowa-Smirnova wskazał na rozkład odbiegający od rozkładu normalnego ($p > 0,05$) dla wyników oznaczeń magnezu, manganu, azotu, fosforu, chromu, niklu, ołowiu i cynku, test Lilleforsa wskazał na rozkład odbiegający od rozkładu normalnego ($p > 0,05$) dla wyników oznaczeń magnezu, chromu i cynku, z kolei test Shapiro-Wilka wskazał na rozkład odbiegający od rozkładu normalnego ($p > 0,05$) dla wyników oznaczeń magnezu, manganu i chromu. Wyniki testów wskazują na konieczność zastosowania do analizy danych testów nieparametrycznych.

W analizie korelacji dla wyników analiz osadów ze względu na charakter rozkładu odbiegający od rozkładu normalnego zastosowano statystykę nieparametryczną – analizę korelacji rang Spearmana, dla wy-

ników analiz wody zastosowano parametryczny test korelacji Pearsona. Przyjęto poziom istotności 0,05 i związki między seriami danych uznano za ważne dla wartości współczynników korelacji $R > 0,50$; silne dla $R > 0,75$; bardzo silne dla $R > 0,90$. Analiza korelacji porządku rang Spearmana przeprowadzona dla wyników analiz osadów wskazała na brak bardzo silnej korelacji wyników oznaczeń, silne związki dla wyników oznaczeń kadmu i ołowiu, kadmu i cynku, cynku i ołowiu, co może wskazywać na przynajmniej częściowo antropogeniczne pochodzenie tych metali w osadach.

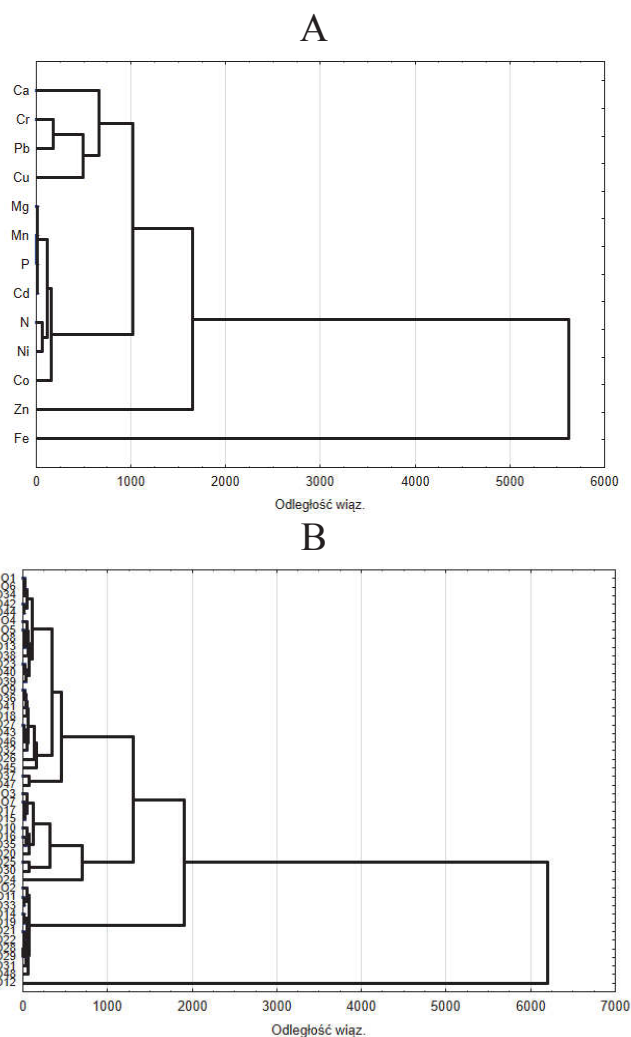
Kolejnym krokiem analizy wyników było przeprowadzenie analizy eksploracyjnej: analizy skupień i analizy czynnikowej. W analizie skupień posłużono się metodą Warda stosując odległość euklidesową. Dla wyników analiz osadów uzyskano zależności przedstawione na Rysunku 1.

Analiza skupień wskazuje na prawdopodobną odrębność kształtowania się zawartości żelaza i cynku w badanych osadach w porównaniu z pozostałymi pierwiastkami (rysunek 1A). Wśród nich wyróżnia się podobieństwo kształtowania się zawartości miedzi, chromu, ołowiu i wapnia co może wskazywać na geogeny charakter zawartości miedzi, chromu, ołowiu. Podobieństwo kształtowania się zawartości ołowiu i wapnia wskazujące na geogeny charakter pochodzenia ołowiu poddaje w wątpliwość hipotezę o jego antropogenicznym pochodzeniu, wynikającą z analizy korelacji porządku rang Spearmana. Ponadto wyniki analizy skupień wskazują na odrębność kształtowania się zawartości oznaczanych pierwiastków w osadach Jeziora Tuczo w porównaniu z osadami pozostałych akwenów (rysunek 1B).

W analizie czynnikowej ilość czynników określono na podstawie testu osypiska Cattella jako 2. Na wykresach (rysunek 2) wyodrębniono składowe główne bez rotacji.

W analizie czynnikowej dla wyników analiz osadów nie stwierdzono wyróżniania się grup wskazujących na podobieństwo kształtowania się zawartości oznaczanych pierwiastków.

Z kolei dla badanych próbek, podobnie jak dla wyników analizy skupień, również analiza czynnikowa wskazuje na odrębność kształtowania się zawartości oznaczanych pierwiastków w osadach Jeziora Tuczo ale również Jeziora Trzaskowo, Jeziora Pławno, Jeziora Tuczo, Jeziora Kórnickiego (stanowisko 2) oraz Jeziora Lusowskiego w porównaniu z osadami pozostałych akwenów.

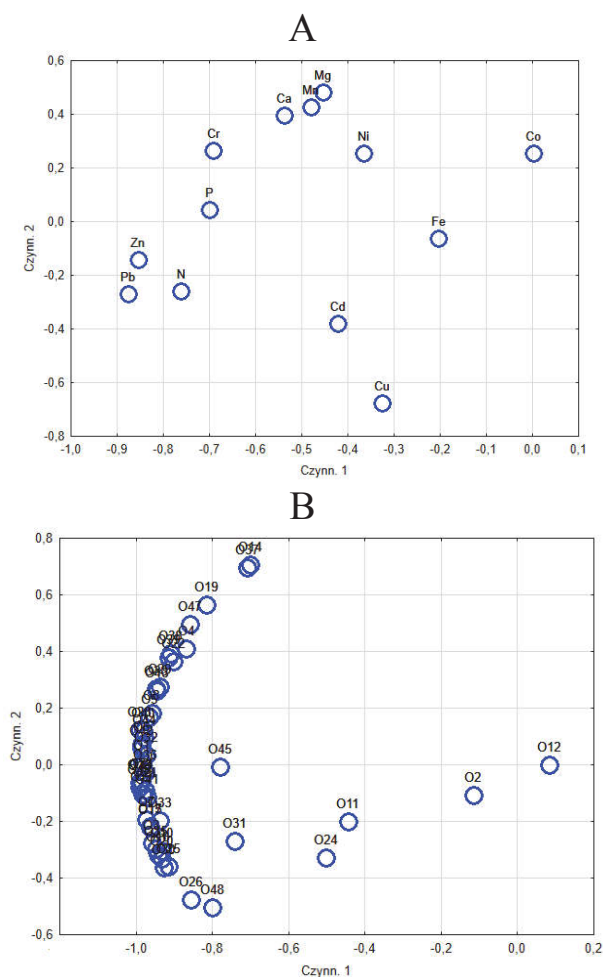


- | | | |
|---------------------------------------|--|---|
| 1 Jezioro Bolechowskie | 17 Jezioro Stęszewskie - stanowisko 3 | 33 Jezioro Skrzyneckie Duże - stanowisko 2 |
| 2 Jezioro Trzasko | 18 Jezioro Biezdruchowskie - stanowisko 1 | 34 Jezioro Skrzyneckie Małe |
| 3 Jezioro Dobre, MG | 19 Jezioro Biezdruchowskie - stanowisko 2 | 35 Jezioro Dębno |
| 4 Jezioro Gackie | 20 Jezioro DobreP | 36 Jezioro Strykowskie - stanowisko 1 |
| 5 Jezioro Głębocko | 21 Jezioro Wronczyńskie Duże | 37 Jezioro Strykowskie - stanowisko 2 |
| 6 Jezioro Głęboczek | 22 Jezioro Wronczyńskie Małe | 38 Jezioro Strykowskie - stanowisko 3 |
| 7 Jezioro Kamińsko | 23 Jezioro Wójtostwo | 39 Jezioro Tomickie - stanowisko 1 |
| 8 Jezioro Leśne | 24 Jezioro Tuczo, gm. Pobiedziska | 40 Jezioro Tomickie - stanowisko 2 |
| 9 Jezioro Łomno | 25 Jezioro Swarzędzkie - stanowisko 1 | 41 Jezioro Konarzewskie |
| 10 Jezioro Okoniec | 26 Jezioro Swarzędzkie - stanowisko 2 | 42 Jezioro Niepruszewskie - stanowisko nr 1 |
| 11 Jezioro Pławno | 27 Jezioro Bnińskie - stanowisko nr 1 | 43 Jezioro Niepruszewskie - stanowisko nr 2 |
| 12 Jezioro Tuczo MG | 28 Jezioro Bnińskie - stanowisko nr 2 | 44 Jezioro Niepruszewskie - stanowisko nr 3 |
| 13 Jezioro Zielonka | 29 Jezioro Bnińskie - stanowisko nr 3 | 45 Jezioro Lusowskie |
| 14 Jezioro Jeżyńskie | 30 Jezioro Kórnickie - stanowisko 1 | 46 Jezioro Kierskie Małe |
| 15 Jezioro Stęszewskie - stanowisko 1 | 31 Jezioro Kórnickie - stanowisko 2 | 47 Jezioro Glinnowieckie |
| 16 Jezioro Stęszewskie - stanowisko 2 | 32 Jezioro Skrzyneckie Duże - stanowisko 1 | 48 Jezioro Chłudowskie |

P – gmina Pobiedziska; MG – gmina Murowana Goślina

Rys. 1. Hierarchiczny wykres drzewa dla wyników analiz osadów: A – parametry charakteryzujące skład osadów, B – próbki osadów reprezentujące badane akweny

Fig. 1. Hierarchical tree diagram for the results of analyzes of sediments: A – parameters of sediments composition, B – samples of sediments from studied lakes



1 Jezioro Bolechowskie	17 Jezioro Stęszewskie - stanowisko 3	33 Jezioro Skrzyneckie Duże - stanowisko 2
2 Jezioro Trzasko	18 Jezioro Biezdruchowskie - stanowisko 1	34 Jezioro Skrzyneckie Małe
3 Jezioro Dobre, MG	19 Jezioro Biezdruchowskie - stanowisko 2	35 Jezioro Dębno
4 Jezioro Gackie	20 Jezioro DobreP	36 Jezioro Strykowskie - stanowisko 1
5 Jezioro Głębocko	21 Jezioro Wronczyńskie Duże	37 Jezioro Strykowskie - stanowisko 2
6 Jezioro Głęboczek	22 Jezioro Wronczyńskie Małe	38 Jezioro Strykowskie - stanowisko 3
7 Jezioro Kamińsko	23 Jezioro Wójtostwo	39 Jezioro Tomickie - stanowisko 1
8 Jezioro Leśne	24 Jezioro Tuczo, gm. Pobiedziska	40 Jezioro Tomickie - stanowisko 2
9 Jezioro Łomno	25 Jezioro Swarzędzkie - stanowisko 1	41 Jezioro Konarzewskie
10 Jezioro Okoniec	26 Jezioro Swarzędzkie - stanowisko 2	42 Jezioro Niepruszewskie - stanowisko nr 1
11 Jezioro Pławno	27 Jezioro Bnińskie - stanowisko nr 1	43 Jezioro Niepruszewskie - stanowisko nr 2
12 Jezioro Tuczo MG	28 Jezioro Bnińskie - stanowisko nr 2	44 Jezioro Niepruszewskie - stanowisko nr 3
13 Jezioro Zielonka	29 Jezioro Bnińskie - stanowisko nr 3	45 Jezioro Lusowskie
14 Jezioro Jeżyńskie	30 Jezioro Kórnickie - stanowisko 1	46 Jezioro Kierskie Małe
15 Jezioro Stęszewskie - stanowisko 1	31 Jezioro Kórnickie - stanowisko 2	47 Jezioro Glinnowieckie
16 Jezioro Stęszewskie - stanowisko 2	32 Jezioro Skrzyneckie Duże - stanowisko 1	48 Jezioro Chłudowskie

P – gmina Pobiedziska; MG – gmina Murowana Goślina

Rys. 2. Wykres ładunków czynnikowych dla analiz osadów:
A – parametry charakteryzujące skład osadów, B – próbki osadów reprezentujące badane akweny

Fig. 2. Chart factor loadings for the results of analyzes of sediments:
A – parameters of sediments composition, B – samples of sediments from studied lakes

4. Podsumowanie

W trakcie gromadzenia danych natrafiono na trudności związane z dostępnością informacji dotyczących morfologii, zlewni i stanu jezior. W czasie prowadzonych badań stwierdzono, że stan rozpoznania jakości wód jezior powiatu poznańskiego jest niewielki. Powoduje to trudności w dokonywaniu oceny podatności jezior na degradację oraz ograniczenia w stosowaniu Systemu Oceny Jakości Jezior zaproponowanym przez D. Cydzik, D. Kudelskiej i H. Soszki [6]. W trakcie prowadzenia badań stwierdzono również niekompletność i niejednorodność czasową informacji, szczególnie na szczeblu regionalnym, dla małych zbiorników nieujętych w Państwowym Monitoringu Jezior oraz Katalogu Jezior Polski Chońskiego [5]. Jeziora, będące odbiornikiem kierowanych do środowiska ścieków, będące pod coraz to większą presją człowieka, są najlepszym obiektem badań do oceny wpływu działalności antropogenicznej na stan eutrofizacji wód. W ocenie tej poza warunkami biologicznymi i fizykochemicznymi ekosystemu jeziornego, istotną rolę odgrywa wpływ osadów dennych tych wód, które to dopiero pozwalają w pełni określić poziom presji antropogenicznej na dany zbiornik. To w osadach dennych właśnie kumulowane są zanieczyszczenia trafiające do zbiornika. W sprzyjających warunkach skumulowane w osadach dennych zanieczyszczenia mogą ponownie zostać uwolnione do toni, stanowiąc potencjalne źródło zagrożenia dla całego ekosystemu.

5. Wnioski

1. Wyniki przeprowadzonych badań dały podstawę do stwierdzenia, że czynnikami wpływającymi w znaczącym stopniu na zwiększającym poziom podatności jezior na degradację na badanym obszarze są czynniki morfologiczne, tj. stosunku objętości jeziora do długości jego linii brzegowej oraz jego głębokość. Natomiast parametrem, który w sposób znaczący zmniejsza podatność badanych zbiorników na degradację jest udział w obwodzie zbiorników roślinnych stref buforowych.
2. Rozpatrując przedstawione wyniki testów statystycznych przeprowadzonych dla zbioru wyników analiz osadów można sformułować następujące spostrzeżenia:
 - w wymiarze przestrzennym uzyskane wyniki są homogeniczne – badane akwenty nie różnią się statystycznie istotnie między sobą

- pod względem badanych parametrów, nieliczne różnice (wyniki odbiegające od pozostałych) zostały wskazane przy opisie testów;
- rozkład wyników analiz osadów odbiega od rozkładu normalnego;
 - dla wyników analiz osadów brak bardzo silnej korelacji wyników oznaczeń, silne związki zaobserwowano dla wyników oznaczeń kadmu i ołowiu, kadmu i cynku, cynku i ołowiu, co może wskazywać na przynajmniej częściowo antropogeniczne pochodzenie tych metali w osadach (choć wyniki analizy eksploracyjnej wskazują na raczej geogenne pochodzenie ołowiu);
 - wyniki analizy eksploracyjnej wskazują na prawdopodobnie geogenne pochodzenie miedzi, chromu, ołowiu w badanych osadach, ponadto potwierdzają niewielkie zróżnicowanie kształtowania zawartości biogenów w badanych zbiornikach wodnych.
3. Wyniki analiz osadów dennych oraz analiza statystyczna wyników wskazują, że najsilniej zanieczyszczone są osady denne Jeziora Tuczo (gmina Pobiedziska). Przy zaburzeniu równowagi woda-osad ich składniki mogą stanowić poważne zagrożenie dla ekosystemu jeziornego wykazując wysoką aktywność biologiczną, zarówno w zakresie biogenności (wysoka zawartość azotu) jak i toksyczności (wysoka zawartość miedzi).

Literatura

1. **Bajkiewicz-Grabowska E.:** *Ocena naturalnej podatności jezior na degradację i rola zlewni w tym procesie*, Wiadomości Ekologiczne, 33, 3. PWN, Warszawa 1987.
2. **Bajkiewicz-Grabowska E.:** *Obieg materii w systemach rzeczno-jeziornych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 274 (2002).
3. **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 The Environment Protection) 15. (2013).
4. **Buraschi E., Salerno F., Monguzzi Ch., Barbiero, G., Tartari G.:** *Characterization of the Italian lake-types and identification of their reference sites using anthropogenic pressure factors*, Jurnal of Limnology, 64, 7–33 (2005).
5. **Choiński A.:** *Katalog Jezior Polski*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1995.

6. **Cydzik D., Kudelska D., Soszka H.:** *Atlas stanu czystości jezior Polski badanych w latach 1994–1998*. Opracowanie monograficzne, Biblioteka Monitoringu Środowiska. 2000.
7. **Dojlido J.R.:** *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
8. **Duan H., Ma R., Zhang Y., Zhang B.:** *Remote – sensing assessment of regional inland lake water clarity in northeast China*, *Limnology*, 9, 173–250 (2009).
9. **Janse J. H.:** *Model studies on the eutrophication of shallow lakes and ditches*. Rozprawa doktorska, Wageningen Universiteit (2005).
10. **Kajak Z.:** *Eutrofizacja jezior*. PWN Warszawa 1979.
11. **Kajak Z.:** *Hydrobiologia – Limnologia*. Ekosystemy wód śródlądowych, PWN Warszawa 2001.
12. **Kornaś M., Grześkowiak A.:** *Wpływ użytkowania zlewni na kształtowanie jakości wody w zbiornikach wodnych zlewni rzeki Drawa*, *Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach*. 11, 125–137 (2011).
13. Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej 2010. Diagnoza aktualnego stanu gospodarki wodnej, załącznik nr 1 do Projektu Polityki wodnej państwa do 2030 r.
14. **Lampert W., Sommer U.:** *Ekologia wód śródlądowych*. PWN 2001.
15. **Lange W.:** *Metody badań fizyko limnologicznych*. Uniwersytet Gdański 1993.
16. **Niedzielski P., Sobczyński T., Kowalski A.:** *Badanie osadów dennych jezior powiatu poznańskiego*. Powiat Poznański, Poznań, 2012
17. **Staniszewski R., Szoszkiewicz J.:** *Changes in the quality of water in Brdowskie Lake in the years in 1997–2006*. *Journal of Elementology*, 15(4), 705–712 (2010).
18. **Stępniewska M.:** *The susceptibility of lake to degradation as a premise for rational sewage management in the communes of Wielkopolska*. *Limnological Review*, 8, 63–66 (2008).
19. **Stępniewska M.:** *Geograficzne uwarunkowania porządkowania gospodarki ściekami komunalnymi na terenach wiejskich województwa wielkopolskiego*. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2010.
20. Strategia Rozwoju Powiatu Poznańskiego na lata 2006–2013.
<http://bip.powiat.poznan.pl/plik,5370,strategia-na-lata-2006-2013-tresc-dokumentu.pdf>.

Assessment of Bottom Sediments from Selected Lakes of Poznań Region

Abstract

Lakes, which led to environmental receiver plants, are under ever-increasing pressure from human and are the best object of study to assess the impact of anthropogenic activities on the state of eutrophication. In this assessment beyond the biological and physico-chemical conditions of the lake ecosystem, an important role is played by the impact of bottom sediments in these waters, which only allow to fully determine the level of anthropogenic pressure on the body of water. It is in the bottom sediments are accumulated pollution of the lake. Under favorable conditions in sediments accumulated dirt can again be released into the depths, acting potential source of danger for the whole ecosystem. Therefore, the aim of the study was to determine the susceptibility of selected lakes Powiat Poznański degradation and to assess the quality of these reservoirs bottom sediments.

Słowa kluczowe:

jeziora, osady denne, biogeny, metale

Keywords:

lakes, sediments, biogenes, metals



Wykorzystanie chromatografii membranowej do odzyskiwania białek aktywnych biologicznie z odpadów przemysłu skrobiowego

Marta Markiewicz^{}, Agnieszka Przewodowska^{**},
Włodzimierz Przewodowski^{**}, Wioleta Stochła^{**}*

^{}Uniwersytet, Brema, Niemcy,
Centrum Badan nad Środowiskiem
i Zrównoważonych Technologii*

*^{**}IHAR – PIB, Zakład Nasiennictwa
i Ochrony Ziemiaka, Bonin*

1. Wstęp

Skrobiowe odpady przetwórcze, produkowane obecnie w dużych ilościach, zawierają wiele substancji wysokowartościowych nadających się do dalszego użytku [15]. Jak podaje Bennett, zakład przetwórstwa ziemniaka na skrobię „Emskland – Stärke” w pobliżu Weitzendorfu (Niemcy) w ciągu półrocznej kampanii produkcyjnej generuje około 600 000 m³ płynnych odpadów [6]. W krajach Unii Europejskiej każdego roku wytwarzanych jest około 2 milionów ton wód sokowych zawierających białka, aminokwasy i cukry [46]. Ponieważ odpady przemysłu skrobiowego charakteryzują się bardzo wysokim wskaźnikiem biologicznego i chemicznego zapotrzebowania na tlen (odpowiednio do 26 g O₂/dm³ i do 77 g O₂/dm³), przy jednocześnie wysokim uwodnieniu, ich utylizacja stanowi poważny problem technologiczny [20]. Przy zastosowaniu odpowiedniej technologii, materiał odpadowy może służyć jako półprodukt, składnik innego produktu lub surowiec w kolejnym procesie produkcyjnym. Wiele wartościowych substancji w przetwórstwie żywności może być oddzielonych i odzyskanych na końcu procesu produkcyj-

nego, chociaż obecnie stosowane procesy separacji i recyklingu nie zawsze są wystarczająco korzystne ekonomicznie [21].

Podczas produkcji skrobi ziemniaczanej powstają trzy rodzaje odpadów organicznych: sok ziemniaczany, woda sokowa i wycierka. Sok ziemniaczany zawiera około 2% związków azotowych, z czego jak podaje Shoenbeck i in. (2013) 50% stanowią inhibitory proteaz, 40% patatyna i 10% białka takie jak lektyny, kinazy i fosforylasy [2, 32, 35, 36]. Woda sokowa jest dziesięciokrotnie rozcieńczonym sokiem ziemniaczanym powstającym podczas rafinacji mlecza skrobiowego. Wycierka z kolei zawiera głównie skrobię związaną, czyli znajdującą się we wnętrzu nieuszkodzonych komórek oraz nie krochmalowe substancje nierozpuszczalne, głównie fragmenty ścian komórkowych. Ponadto w procesie produkcyjnym powstają wody brudne pochodzące z procesów mycia i transportu ziemniaków. Stanowią około 96% wszystkich zanieczyszczeń i zawierają niewielkie ilości materii organicznej. Wody te poddaje się sedymentacji. Uzyskany osad wykorzystywany jest w rolnictwie, natomiast woda jest poddawana klarowaniu i wykorzystywana ponownie [29].

1.1. Strategie utylizacji wody sokowej

Przez wzgląd na niską zawartość suchej masy, woda sokowa tradycyjnie wykorzystywana była do użytku w zalewowych uprawach rolniczych lub łąk [29]. Z powodu niskiej aktywności biologicznej gleby w niskich temperaturach, poza sezonem wegetacyjnym, wody sokowe nie mogły być wylewane na pola przez znaczną część czasu trwania kampanii produkcyjnej. Z tego względu oraz z uwagi na coraz ostrzejsze wymagania dotyczące ochrony środowiska w Unii Europejskiej ta metoda ma obecnie ograniczone zastosowanie [46]. Wody sokowe wykorzystywane są również, jako źródło paszy białkowej. Odzyskiwanie białek poprzez termiczną koagulację lub strącanie w punkcie izoelektrycznym pozwala na uzyskanie preparatu zawierającego do 85% białek. Pozyskanie takiego preparatu wymaga wieloetapowego procesu obróbki odpadów pokrochmalniczych, którego przeprowadzanie w celu uzyskania produktu o stosunkowo niskiej wartości ekonomicznej, nie jest w pełni uzasadnione. Ponadto zawartość w odpadzie toksycznych glikoalkaloidów [31, 39], jest kluczowym parametrem decydującym o możliwości zastosowania takiego preparatu w żywieniu zwierząt. Zastosowanie techniki koagulacji kwasowo-termicznej pozwala na uzyskanie produktu o zmniejszonej za-

wartości glikoalkaloidów ale otrzymany w ten sposób produkt cechuje się niską jakością [30, 38]. Wydajność paszowa wynosi około 600 kg białka z 1000 t ziemniaków [7, 28]. W celu uzyskania białek o lepszej rozpuszczalności niż przy koagulacji termicznej próbowano stosować precypitację z wykorzystaniem bentonitu i karboksymetylocelulozy. Jednakże problemem okazało się usuwanie sorbentu z preparatu po zakończonym procesie [38]. Odpad krochmalniczy może zostać wykorzystany do produkcji pożywek dla mikroorganizmów konwertujących zawartą w niej skrobię do użytecznych produktów. Hodowla *Aureobasidium pullulans* poprzedzona enzymatyczną i termiczną obróbką odpadu krochmalniczego umożliwia uzyskanie pullulanu. Proces przygotowania pożywki wymaga upłynnienia odpadu w wysokiej temperaturze i w obecności α -amylazy, a następnie dodatku dwóch kolejnych enzymów (pullulanazy i aminoglukozydazy lub pullulanazy i β -amylazy). Ze względu na wieloetapowość i konieczność stosowania kosztownych preparatów enzymatycznych strategia ta nie wydaje się być wystarczająco korzystną ekonomicznie [5]. Jeżeli wytwarzany z odpadów produkt jest wysokowartościowy w sensie ekonomicznym, wielostopniową obróbkę bądź izolację można uznać za uzasadnioną. W przeciwnym wypadku preferowane są nieskomplikowane metody przetwarzania. Huang i in. (2005) wyprodukowali kwas mlekowy przy zastosowaniu szczepów grzybów *Rhizopus oryzae* i *Rhizopus arrhizus* wykorzystując zdolność tych organizmów do jednoczesnej sacharyfikacji skrobi i fermentacji powstałych cukrów używając pożywki, której głównym składnikiem była woda sokowa [14]. Produkcja kwasu mlekowego z odpadów skrobiowych charakteryzowała się jednak niższą wydajnością, niż produkcja ze sztucznie spreparowanej pożywki zawierającej skrobię rozpuszczalną. Ponadto efektywność procesu była zależna w znacznym stopniu od zawartości skrobi w wodzie sokowej. Niska zawartość, do której dążą zakłady przetwórstwa skrobiowego, powoduje uzyskiwanie niskiego stężenia kwasu mlekowego i sprawia, że jego izolacja staje się niskoopłacalna. Z kolei wysoka zawartość skrobi powoduje, że w medium hodowlanym gromadzi się duża ilość cukrów prostych, głównie glukozy, które wpływają hamująco na proces fermentacji [26]. Wytworzony kwas mlekowy może być stosowany, jako monomer w przemyśle spożywczym i tekstylnym lub polimeryzowany do kwasu polimlekowego wykorzystywanego obecnie, jako tzw. biopolimer do produkcji opakowań biodegradowalnych.

Kwas mlekowy podobnie jak pullulan, nie należy do produktów wysokowartościowych, jednakże na korzyść tej strategii przemawia stosunkowo prosta metoda jego pozyskiwania [9, 14, 23]. Odpady z przemysłu skrobiowego mogą także stanowić substrat do produkcji alkoholu. W celu przeprowadzenia fermentacji należy najpierw dokonać hydrolizy – kwasowej lub enzymatycznej – skrobi do cukrów prostych. Konieczność przeprowadzenia hydrolizy komplikuje proces i podnosi jego koszty [26]. Istnieje możliwość połączenia obu etapów poprzez zastosowanie enzymatycznej hydrolizy oraz fermentacji z udziałem żywych mikroorganizmów. Abouzied i Reddy (1986) przeprowadzili kokultywację produkującego enzymy amylolityczne *Aspergillus niger* oraz przeprowadzających fermentację alkoholową *Saccharomyces cerevisiae* uzyskując etanol w stężeniu powyżej 96% teoretycznego maksimum [1]. Udowodniono również wysoką efektywność jednoczesnej produkcji acetonu, butanolu i etanolu w procesie fermentacji sztucznego ścieku krochmalniczego przez *Clostridium acetobutyricum*. Jednakże problematyczną okazała się izolacja tych substancji z medium hodowlanego. Badań nad zastosowaniem tej strategii w utylizacji odpadów rzeczywistych nigdy nie przeprowadzono [11]. W procesie fermentacji płynnych odpadów pokrobiowych można otrzymywać również enzymy, które po oczyszczeniu mogłyby stanowić produkt handlowy. Wykorzystując *Aspergillus oryzae* wzrastający na pożywce, której głównym składnikiem była woda sokowa z krochmalni przetwarzających kukurydzę i pszenicę, uzyskano enzymy amylolityczne oraz biomasę grzybową. Ilość otrzymanych α -amylaz wynosi 55 EU/ml po zaledwie 12 godzinnej fermentacji [15]. W podobny sposób, z wykorzystaniem *Rhizopus oligosporus*, uzyskano glukoamylazę oraz biomasę [16]. Z uwagi na fakt, iż enzymy należą do produktów o wysokiej wartości, ich produkcja jest zdecydowanie korzystną strategią utylizacji odpadów przemysłowych. Ponadto pozyskiwana, jako produkt drugorzędowy biomasa grzybowa, jest bogata w białko o wysokiej wartości odżywczej i może być dalej przetwarzana na paszę lub dodatek do żywności dla ludzi [15–17]. Możliwe jest również pozyskiwanie wodoru ze skrobi na drodze fermentacji beztlenowej. Zhang i in. (2003) wykorzystali skrobię ziemniaczaną zawieszoną w medium mineralnym, które następnie inokulowano mikroorganizmami pochodzącymi ze zbiorników oczyszczających ściek bogaty w sacharozę. Uzyskany biogaz był wolny od metanu i zawierał do 60% wodoru oraz

dwutlenek węgla. Maksymalna wydajność produkcji wynosiła $92 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g}$ skrobi ($\sim 17\%$ teoretycznego maksimum), przy zastosowaniu fermentacji w temperaturze 55°C [44]. Lay (2000) uzyskał aż $270 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g}$ skrobi stosując o 30% wyższą zawartość skrobi w medium hodowlanym, niższą temperaturę (37°C) oraz inokulację mikroorganizmami przystosowanymi do produkcji wodoru z materiału o wysokiej zawartości organicznych odpadów stałych [23]. Oba te procesy zostały jednak wykonane z wykorzystaniem czystej chemicznie skrobi, jako substratu. Nie przeprowadzono, jak dotąd, podobnego procesu z wykorzystaniem wody sokowej powstającej w krochmalniach. Dostępne są natomiast dane na temat wytwarzania wodoru z wód sokowych o zbliżonym składzie powstających przy cięciu ziemniaków. Efektywność pozyskiwania wodoru wynosiła $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g}$ skrobi, przy parametrach uzyskanego gazu zbliżonych do poprzednich [10].

1.2. Podstawowe metody utylizacji wycierki ziemniaczanej

Rozważano możliwość spalania stałych odpadów krochmalniczych osobno lub łącznie z węglem kamiennym, jednakże strategia taka nie została przyjęta w praktyce ze względu na niską wartość kaloryczną takiej mieszanki, dużą zawartość wody i powstawanie odorów przy spalaniu. Doprowadziło to do prób stworzenia alternatywnych strategii wykorzystania odpadów krochmalniczych jak np. użycie jako materiał budowlany lub do produkcji biogazu [44]. Wyszuszone pulpa ziemniaczana zawiera do 30% pektyn i może być dobrym ich źródłem wykorzystywanym w przemyśle spożywczym. Żelujące właściwości pektyn są obecnie wykorzystywane w produkcji galaretek, dżemów, produktów mleczarskich, napojów, ciast i słodczy. Ponadto z odpadów ziemniaczanych na drodze fermentacji można wytwarzać substancje aromatyczne wykorzystywane do produkcji piwa, w piekarnictwie oraz w przemyśle tekstylnym. Na drodze fermentacji można z odpadów ziemniaczanych wytworzyć również butanol lub aceton [22]. Prowadzone są również próby hydrolizy enzymatycznej wycierki ziemniaczanej w celu pozyskania preparatów białkowych [18].

Jedną z technik mogących znaleźć swoje zastosowanie w procesie utylizacji odpadów przemysłu skrobiowego jest technika oparta na wykorzystaniu chromatografii membranowej. Chromatografia membranowa w porównaniu z tradycyjnie stosowanymi złożami chromatograficznymi

cechuje się wieloma zaletami. Pierwszą z nich jest możliwość prowadzenia procesu przy dużych prędkościach przepływu, gdyż zdolność wiązania membrany nie ulega zmianie przy prędkości 10–100 ml/min. Nie obserwuje się również niekorzystnych zjawisk takich jak ciśnienie wsteczne i zbijanie się złoża podczas procesu. Samo przygotowanie membrany do pracy trwa kilka minut, a jej praca charakteryzuje się wysoką powtarzalnością i możliwością przeprowadzenia wielu następujących po sobie cykli. Główną zaletą tego typu chromatografii jest też wysoka efektywność wiązania dużych biomolekuł, takich jak cząsteczki białek. Duża porowatość membran pozwala cząsteczkom w roztworze swobodnie dyfundować do wnętrza membrany i wiązać się z określonymi grupami funkcyjnymi.

Celem badań było dokonanie oceny możliwości zastosowania membranowych jednostek filtracyjnych do odzyskiwania aktywnych biologicznie białek z produktu odpadowego, jakim jest wycierka ziemniaczana.

2. Materiały i metody

Materiałem użytym do badań była wycierka ziemniaczana – półpłynna masa składająca się głównie z fragmentów ścian komórkowych. Wycierka pochodziła z Przedsiębiorstwa Przemysłu Ziemniaczanego „Nowamyl” w Łobzie. Świeżą wycierkę pobierano z linii produkcyjnej, odwirowywano z prędkością 2500–3000 obr/min i przechowywano zamrożoną w 1 kg porcjach w workach z tworzywa sztucznego.

2.1. Izolacja białek z wycierki

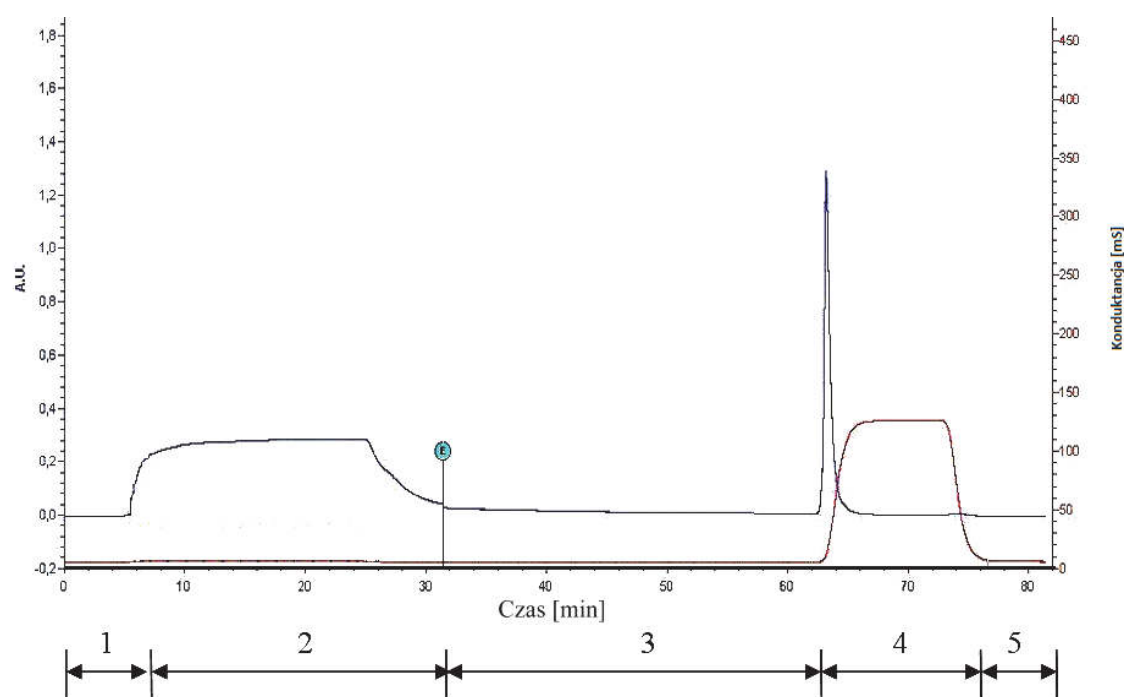
Rozmrożoną w temperaturze pokojowej wycierkę odciskano, wazono, dzielono na 1kg porcje i ekstrahowano przez noc buforem ekstrakcyjnym (1,5 M octan wapnia + 0,1% 2-Merkaptoetanol) stosując 500 ml buforu na każdy kilogram odcisniętej wycierki. Po ekstrakcji mieszaninę wirowano z prędkością 3000 obr/min, uzyskując średnio 750 ml cieczy z kilograma ekstrahowanego materiału. W przypadku ekstrakcji większych partii materiału uzyskane ekstrakty łączono i dializowano przez 24 godziny w 8°C wobec 50-krotnej objętości 20 mM buforu fosforanowego pH = 7,5 zmieniając bufor dializacyjny co 8 godzin. Dializę prowadzono w workach dializacyjnych o punkcie odcięcia 3000 MWCO.

2.2. Rozdział chromatograficzny ekstraktu białkowego

Do izolacji białek wykorzystano membrany jonowymienne z firmy Sartorius AG. Zastosowano moduł z kationowymieniaczem wypełnionym membraną Q oraz moduł z anionowymieniaczem zawierający membranę S. Białka izolowano poprzez wielokrotne przepuszczanie preparatu białkowego przez moduły z użyciem chromatografu niskociśnieniowego FPLC, Bio-Rad. Każdy cykl izolacji białek z ekstraktu na membranach jonowymiennych składał się z pięciu etapów. W celu zapewnienia optymalnych warunków do wiązania białek moduł zawierający membranę jonowymienną równoważono przepuszczając 50 ml buforu wiążącego (20mM bufor fosforanowy pH = 7,5) z prędkością 3 ml/minutę. W drugim etapie przebiegającym z prędkością 1 ml/min następowało wiązanie białek do jonowymiennej membrany oraz wypływ niezwiązanych białek (rysunek 1 etap 2). Etap wiązania jest kluczowy dla rozdziału białek i efektywności procesu oczyszczania, dlatego prowadzono go z mniejszą prędkością by zapewnić jak najlepsze warunki i możliwość kontaktu białek z matrycą membrany. W trzecim etapie następowało oczyszczanie membrany z niezwiązanych białek, buforem wiążącym z prędkością 3 ml/minutę (rysunek 1 etap 3). Elucja związanych do membrany białek następowała w obecności soli (1 M NaCl) w buforze wiążącym, przy prędkości przepływu 3 ml/min. W etapie tym odzyskiwano białka związane do kolumny w postaci skoncentrowanego preparatu. Ostatni etap zwany regeneracją jonowymieniacza miał na celu wymycie pozostałości soli z poprzedniego etapu oraz zrównoważenie membrany i przygotowanie jej do kolejnego cyklu. Badania przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

3. Wyniki i dyskusja

Ekstrakt białkowy uzyskany z wycierki ziemniaczanej rozdzielano na modułach membranowych Sartorius S15 i Q15. W trakcie rozdzielania do dodatnio naładowanej membrany Q15 wiązały się białka o charakterze kwaśnym, a do ujemnie naładowanej membrany S15 – białka zasadowe. Frakcja białek zasadowych związanych z membraną S eluowała się przy 0,4 M NaCl (rysunek 2). Z membrany Q związane białka wypływały przy takim samym stężeniu soli.



Rys. 1. Rozdział chromatograficzny ekstraktu białkowego uzyskanego z wycierki ziemniaczanej na membranie S15: 1 – równoważenie kolumny; 2 – adsorpcja białek na jonowymieniaczu i elucja białek nie wiążących się; 3 – odmywanie białek niezwiązanych; 4 – desorpcja białek związanych na jonowymieniaczu; 5 – regeneracja jonowymieniacza

Fig. 1. Chromatographic separation of protein extract obtained from potato pulp in the membrane S15: 1 – equilibration of the column; 2 – adsorption of proteins on the resin charged and elution of unbound proteins; 3 – washing of unbound proteins; 4 – desorption of proteins bound to the ion-exchanger; 5 – regeneration of ion-exchanger

W wyniku rozdziału chromatograficznego z każdej membrany zbierano 10 ml frakcje zawierające białka związane do membrany, wymyte podczas elucji z jonowymieniacza buforem z 1 M solą NaCl. Aktywność peroksydazową w uzyskanych frakcjach identyfikowano przy użyciu odczynnika TMB (tetrametylobenzydyna) oraz p-ADPA (p-aminodiphenylamine). Zawartość białka w każdej zebranej próbie oznaczono metodą Bradforda, następnie trzy uzyskane próby (wyjściowy ekstrakt z wycierki, eluat z membrany Q i eluat z membrany S) doprowadzono do jednakowego stężenia białka i mierzono w trzech powtórzeniach aktywność peroksydazy w każdej próbie (rysunek 2).



Rys. 2. Aktywność peroksydazowa oznaczana w badanych próbach białek z wycierki ziemniaczanej

Fig. 2. Peroxidase activity measured in tested samples of proteins from potato pulp

Aktywność peroksydazową stwierdzono w wyjściowym ekstrakcie z wycierki ziemniaczanej oraz we frakcji białek zasadowych wiążących się do membrany kationowymiennej S. Przyjmując aktywność peroksydacyjną w ekstrakcie z wycierki za 100% obliczono, że 68% tej aktywności wykazują białka o charakterze zasadowym, 6,7% kwaśne białka związane z membrana Q, pozostała aktywność przypadała na białka niezwiązane do żadnej z membran. Prezentowane wyniki mają charakter jakościowy ich celem było jedynie wykazanie aktywności enzymatycznej w badanych frakcjach uzyskanych z membran jonowymiennych.

Prowadzono wiele prób opracowania strategii efektywnego odzyskiwania białek posiadających aktywność biologiczną z materiałów odpadowych, pochodzących z przemysłu skrobiowego. W poszukiwaniu optymalnej metody testowano i porównywano różne sposoby odzyskiwania białek [41]. Termiczna koagulacja i strącanie w środowisku kwaśnym, jest wydajne, ale otrzymane tym sposobem białka są pozbawione swojej aktywności [8,27]. Ekstrakcja z użyciem soli [3], etanolu [4], siarczanu amonu [40] oraz karboksymetylocelulozy [42] również nie dała zadowalających efektów.

Tabela 1. Względna aktywność peroksydacyjna białek izolowanych z wycierki ziemniaczanej i frakcjonowanych za pomocą chromatografii jonowymiennej

Table. 1. Relative peroxidase activity of proteins isolated from potato pulp and fractionated by ion exchange chromatography

Lp.	Badana próba białka	Wynik reakcji enzymatycznej z substratem dla peroksydazy P-ADPA	Względna aktywność peroksydazy
		405 nm	[%]
1.	Białka z wycierki ziemniaczanej	1,256±0,023	100,0
2.	Białka z wycierki izolowane na membranie Q	0,143±0,012	6,7
3.	Białka z wycierki izolowane na membranie S	0,874±0,026	68,0
7.	KN (bufor 1xPBS pH 7,4)	0,063±0,007	0,0

W Pracowni Diagnostyki Molekularnej i Biochemii IHAR-PIB w Boninie opracowano i opatentowano sposób otrzymywania peroksydaz z wycierki ziemniaczanej. W ramach opatentowanej procedury peroksydazy związane na powierzchni ścian komórkowych odzyskuje się używając kwaśnych roztworów soli w stężeniu od 0,1 do 2M [24].

Wykorzystanie chromatografii membranowej do izolacji białek z odpadów przemysłu skrobiowego prezentowano przez Menzel i in. (2005). W pracy wykazano, że membrana anionowymienna umożliwia izolację dobrej jakości patatyny, natomiast membrana kationowymienna jest szczególnie przydatna do izolacji niskocząsteczkowych frakcji białkowych [25, 40].

Pozyskiwanie białek natywnych, wykazujących aktywność biologiczną jest opłacalne ekonomicznie. Jak podaje Schoenbeck i in. (2013) cena za kilogram takiego preparatu wynosi 100 Euro, a jej wartość rynkowa jest 100-krotnie wyższa. W roku 2007 opracowano technologie pozyskiwania białek ziemniaka w formie natywnej. Proces ten obejmował kolejno: prefiltrację, izolację na membranach, ultrafiltrację i suszenie

preparatu [13, 35]. Ze względu na użycie kapsuł zawierających porowaty materiał ułożony w formie cylindrycznej z przepływem poprzecznym (od wewnątrz kapsuły na zewnątrz), filtrowany płyn musiał być pozbawiony wszelkich zanieczyszczeń by zapobiec zapychaniu filtrów. Dodatkowa prefiltracja wydłużała czas procesu i czyniła go mało opłacalnym ekonomicznie [33, 34].

Kolejna próba opracowania technologii odzyskiwania natywnych białek z użyciem membran jonowymiennych została podjęta w 2013, przez zespół z Uniwersytetu w Hannoverze, członków koncernu Südzucker AG oraz Sartorius Stedim Biotech GmbH. W badaniach zastosowano prototypową kapsułę nazwaną „Direct Capture Modules” (Sartorius Stedim Biotech GmbH), wypełniona membranami o różnym stopniu porowatości oddzielonych przekładkami z włókien polimerowych. W odróżnieniu od poprzednio stosowanej kapsuły zastosowano tu przepływ równoległy do membrany. Takie rozwiązanie umożliwiło filtrowanie cieczy zawierającej zanieczyszczenia mechaniczne z jedynie nieznacznym blokowaniem powierzchni membrany. Tak prowadzony proces nie wymagał stosowania filtracji wstępnej i mógł być prowadzony z większą prędkością bez obawy o uszkodzenie jednostki filtracyjnej [12, 13, 43]. Dodatkowo wykazano, że zastosowanie nowej konstrukcji kapsuły z membranami jonowymiennymi pozwala izolować natywne frakcje białkowe z większą efektywnością, a sam proces może być realizowany bez konieczności czyszczenia jednostki membranowej przez ponad dwadzieścia cykli.

4. Podsumowanie

Białka zawarte w bulwie ziemniaczanej, które w procesie ekstrakcji skrobi traktowane są, jako odpad, swoją wartością dorównują białku jaja kurzego, a zdecydowanie przewyższają większość białek roślinnych. Ponadto wykazują aktywność enzymatyczną, co umożliwia ich wykorzystanie w procesach biokatalizy. Dlatego działania ukierunkowane na pozyskiwanie białek, zwłaszcza w ich formie natywnej, wydają się być jednymi z bardziej korzystnych strategii utylizacji odpadów krochmalniczych.

Z przedstawionych wstępnych badań wynika, że chromatografia membranowa może również stanowić metodę pozwalającą na izolację białek funkcyjnych, aktywnych biologicznie z materiału odpadowego.

Zastosowanie membran filtracyjnych o zmodyfikowanej powierzchni pozwala na szybką i łatwą izolację oraz zagęszczanie uzyskanych preparatów białkowych. Prezentowana w poniższej pracy technika chromatografii membranowej może być szczególnie przydatna do odzyskiwania białek z wód pokrochmalnianych bogatych w cenne i aktywne enzymatycznie białka. Płynna postać odpadu upraszcza procedurę izolacji na membranach filtracyjnych, gdyż nie wymaga etapu ekstrakcji białek ze ścian komórkowych przy użyciu wysokich stężeń soli, jak to ma miejsce w przypadku wycierki. Z powyższych względów zasadne jest, podjęcie kolejnych badań mających na celu opracowanie procesu odzyskiwania białek z wód pokrochmalnianych oraz optymalizację procesu oczyszczania poszczególnych grup funkcyjnych białek.

Dostępność jednostek membranowych w kapsułach filtracyjnych o dużym przepływie może stanowić dodatkową zaletą takiej metody izolacji, pozwalającą w prosty sposób zaadaptować opracowane rozwiązanie na skalę przemysłową.

Literatura

1. **Abouzied M.M., Reddy C.A.:** *Direct fermentation of potato starch to ethanol by cocultures of Aspergillus niger and Saccharomyces cerevisiae.* Applied and Environmental Microbiology 52(5), 1055–1059 (1986).
2. **Allen A.K., Bolwell G.P., Brown D.S., Sidebottom C., Slabas A.R.:** *Potato lectin: a three-domain glycoprotein with novel hydroxyproline-containing sequences and sequence similarities to wheat-germ agglutinin.* International Journal of Biochemistry & Cell Biology 28, 1285–1291 (1996).
3. **Bárta J., Heřmanová V., Diviš J.:** *Effect of low-molecular additives on precipitation of potato fruit juice proteins under different temperature regimes.* Journal of Food Process Engineering 31, 533–547 (2007).
4. **Bártová V., Bárta J.:** *Chemical composition and nutritional value of protein concentrates isolated from potato (Solanum Tuberosum L.) fruit juice by precipitation with ethanol or ferric chloride.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57, 9026–9034 (2009).
5. **Barnett C., Smith A., Scanlon B., Israilides C. J.:** *Pullulan production by Aureobasidium pullulans growing on hydrolysed potato starch waste.* Carbohydrate Polymers 38, 203–209 (1999).
6. **Bennett A.:** *Membranes in industry: facilitating reuse of wastewater.* Filtration & Separation. 42(8), 28–30 (2005).
7. **Bergthaller W.:** *Chemical and functional properties of food saccharides.* Krakow, CRC Press. (2003).

8. **Cheng Y., Xiong Y., Chen J.:** *Antioxidant and emulsifying properties of potato protein hydrolysate in soybean oil-in-water emulsions.* Food Chemistry, 120, 101–108 (2010).
9. **Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D. E.:** *Poly(lactic Acid) Technology.* Advanced Materials 12(23), 1841–1846 (2000).
10. **Ginkel S. W. V., Oh S.-E., Logan B. E.:** *Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters.* International Journal of Hydrogen Energy 30(15), 1535–1542 (2005).
11. **Grobben N. G., Eggink G., Cuperus F. P., Huizing H. J.:** *Production of acetone, butanol and ethanol (ABE) from potato wastes: fermentation with integrated membrane extraction.* Applied Microbiology and Biotechnology 39(4–5), 494–498, (1993).
12. **Graf A.M.:** *Entwicklung und Anwendung prozesstechnischer und analytischer Systeme zur Wertschöpfung bioaktiver Inhaltsstoffe aus Kartoffeln.* Dissertation Universität Hannover 2010.
13. **Graf A.M., Steinhof R., Lotz M., Tippkotter N., Kasper C., Beutel S., Ulber R.:** *Downstream-Processing mit Membranadsorbern zur Isolierung nativer Proteinfractionen aus Kartoffelfruchtwasser.* Chemie Ingenieur Technik 81, 267–274 (2009).
14. **Huang L. P., Jina B., Lant P., Zhou J.:** *Simultaneous saccharification and fermentation of potato starch wastewater to lactic acid by *Rhizopus oryzae* and *Rhizopus arrhizus*.* Biochemical Engineering Journal 23, 265–276 (2005).
15. **Jin B., Leeuwen H. J. v., Patel B., Yu Q.:** *Utilisation of starch processing wastewater for production of microbial biomass protein and fungal alpha-amylase by *aspergillus oryzae*.* Bioresource Technology 66(3), 201–206 (1998).
16. **Jin B., Leeuwen H. J. v., Patel B., Doelle H. W., Yu Q.:** *Production of fungal protein and glucoamylase by *Rhizopus oligosporus* from starch processing wastewater.* Process Biochemistry. 34, 59–65 (1999).
17. **Jin B., Yan X. Q., Yu Q., Leeuwen J. H.:** *A comprehensive pilot plant system for fungal biomass protein production and wastewater reclamation.* Advances in Environmental Research. 6, 179–189 (2002).
18. **Kammerdpech C., Weiss M., Kasper C., Scheper T.:** *An improvement of potato pulp protein hydrolyzation process by the combination of protease enzyme systems.* Enzyme and Microbial Technology 40, 508–514 (2007).
19. **Koningsveld G.A.v., Gruppen H., Jongh H.H.J.d., Wijngaards G., Boekel M.A.J.S.v., Walstra P., Voragen A.G.J.:** *The solubility of potato proteins from industrial potato fruit juice as influenced by pH and various additives.* Journal of Science of Food and Agriculture 82, 134–142 (2001).

20. **Lasik M., Nowak J., Kent C.A., Czarnecki Z.:** *Assessment of Metabolic Activity of Single and Mixed Microorganism Population Assigned for Potato Wastewater Biodegradation.* Polish Journal of Environmental Studies 11(6), 719–725 (2002).
21. **Laufenberg G., Grüß O., Kunz B.:** *New concepts for the utilisation of residual products from food industry – Prospects for the potato starch industry.* Starch-Stärke 48, 315–321 (1996).
22. **Laufenberg G., Kunz B., Nystroem M.:** *Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations.* Bioresource Technology 87, 167–198 (2003).
23. **Lay J.-J.:** *Modeling and Optimization of Anaerobic Digested Sludge Converting Starch to Hydrogen.* Biotechnology and Bioengineering 68(3), 269–278 (2000).
24. **Lewosz J.:** Opis patentowy, 195200, PL.. Zgłosz. P. 357963 Opubl. 28.06.2004. *Sposób otrzymywania peroksydazy z wycierki ziemniaczanej.* Instytut Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, Radzików 2002.
25. **Menze, F., Kasper C., Scheper T., Zeidler R.:** *Abtrennung wertvoller Kartoffelproteine mit Hilfe von Membranadsorbern.* Bio spektrum 1, (2005).
26. **Markiewicz M.:** *Analiza instalacji do uzyskiwania frakcji białek z odpadowych wód sokowych pokrochmalniczych.* Praca Magisterska. Politechnika Koszalińska 2007.
27. **Miedzianka J., Pęksa A., Aniolowska M.:** *Properties of acetylated potato protein preparations.* Food Chemistry, 133, 1283–1291 (2012).
28. **Mioduszevska H., Bielińska-Czarnecka M., Klocek J.:** *Zmiany aktywności peroksydaz w roślinach ziemniaka hodowanych w kulturach in vitro.* [W:] Botanika polska u progu XXI wieku. Mater. symp. i obrad sekcji 51 Zjazdu PTB Gdańsk, 15–19.09.1998. PTB Gdańsk: 334, (1998).
29. **Pałasiński M.:** *Przemysł skrobiowy.* Kraków, Wydawnictwo Naukowe Akapit. (1999).
30. **Pastuszevska B., Taciak M., Tuśnio A.:** *Koncentrat białka ziemniaczanego w żywieniu zwierząt monogastrycznych.* Postępy Nauk Rolniczych 5, 91–106 (2007).
31. **Pęksa A., Gołubowska G., Rytel E., Lisińska G., Aniolowski K.:** *Influence of harvest date on the glycoalkaloid contents of three potato varieties.* Food Chem. 78, 313–317 (2002).
32. **Pots A.M.:** *Physico-chemical properties and thermal aggregation of patatin, the major potato tuber protein.* Dissertation Universität Wageningen 1999.
33. **Sartorius Stedim Biotech:** *Sartobind Membrane Adsorbers for Rapid Purification of Proteins.* (2009).

34. **Schoenbeck I., Graf A.M., Leuthold M., Pastor A., Beutel S., Scheper T.:** *Purification of high value proteins from particle containing potato fruit juice via direct capture membrane adsorption chromatography.* J Biotechnol. 168, 693–700 (2013).
35. **Steinhof R.:** *Aufbau eines Downstream-Prozesses zur Proteingewinnung mittels Membrantechnologie am Beispiel von Kartoffelfruchtwasser.* Dissertation Universität Hannover 2007.
36. **Suck K., Walter J., Menzel F., Tappe A., Kasper C., Naumann C., Zeidler R., Scheper T.:** *Fast and efficient protein purification using membrane adsorber systems.* Journal of Biotechnology 121, 361–367 (2006).
37. **Tsai S. P., Moon S. H.:** *An Integrated Bioconversion Process for Production of L-Lactic Acid from Starchy Potato Feedstocks.* Applied Biochemistry and Biotechnology 70–72, 417–428 (1998).
38. **Tuśnio A. Pastuszewska B. Swiech E. Taciak M.:** *Response of young pigs to feeding potato protein and potato fibre — nutritional, physiological and biochemical parameters.* J. Anim. Feed Sci. 20 (3), 361–378 (2011).
39. **Ulber R.:** *Biotechnologische Methoden zur effizienteren Rohstoffnutzung.* Habilitationsschrift Universität Hannover. (2002).
40. **van Koningsveld G.A.:** *Physico-chemical and functional properties of potato proteins.* In: Dissertation Universität Wageningen 2001.
41. **Waglay A., Salwa K., Alli I.:** *Potato protein isolates: Recovery and characterization of their properties.* Food chemistry. 142, 373–382 (2014).
42. **Vikelouda M., Kiosseoglou V.:** *The use of carboxymethylcellulose to recover potato proteins and control their functional properties.* Food Hydrocolloids 18, 21–27 (2004).
43. **Zgórska K., Czerko Z., Grudzińska M.:** *Wpływ wybranych czynników na zawartość glikoalkaloidów w bulwach ziemniaka.* Żyw. Nauk. Technol. Ja. 1 (46) Supl.: 229–234 (2006).
44. **Zhang H., Zhou X., Dong J., Zhang G., Wang C.:** *A novel family of green ionic liquids with surface activities.* Science in China Series B: Chemistry 50, 238–242 (2007).
45. **Zhang T., Liu H., Fang H. H. P.:** *Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic condition.* Journal of Environmental Management 69, 149–156 (2003).
46. **Zwijnenberg H.J., Kemperman A.J.B., Boerrigter M.E., Lotz M., Dijksterhuis J.F., Paulsen P.E., Koops G.-H.:** *Native protein recovery from potato fruit juice by ultrafiltration.* Desalination 144, 331–334 (2002).

Use of Membrane Chromatography for Recovery of Biologically Active Protein from Starch Industry Waste

Abstract

Starch industry generates enormous amount of wastes which contains several valuable components such as minerals, proteins and amino acids. In the past those wastes were released to the environment in unchanged form or used as fertilizers or animal feed. However, economical and ecological functionality of those applications was minor and rather a result of lack of better options than real needs. Currently, due to the urgent necessity of environment pollution prevention as well as for economic reasons, research concerning development of new methods of recovery, bioconversion and utilization of valuable substances present in wastes is being undertaken. This publication aims to describe strategies of starch industry wastes conversion, mainly potato soap, into useful products. Historical, presently used and advanced biotechnological methods were described. In addition, an economical and ecological evaluation of methods was performed. Ion-Exchange chromatography can be an economically profitable technology for the isolation and purification of different native potato proteins. Using membrane adsorption instead of classical chromatography has many advantages. Further availability of filter modules with different shapes and capacities enables the efficient isolation of proteins on an industrial scale. The application of ion-exchange modules for active recovery of proteins from potato juice is confirmed by research. In recent years, Sartorius Stedim Biotech company has designed new modules with polymer spacers and different channel sizes (MA-IEX-modules) enabling processing of crude, particle-containing solutions using a tangential flowthrough the membranes. The great advantage of this solution is the possibility of omitting the first steps of the purification, what saves time and money. The usefulness of such units was confirmed by isolation of valuable potato proteins: patatin and low molecular weight from potato fruit juice from starch factory.

In this study a preliminary researches of the possibility of using the membrane ion exchange chromatography as a technique for recovery of biologically active protein from waste material which is potato pulp is also presented.

Słowa kluczowe:

odpady przemysłu skrobiowego, utylizacja odpadów, woda sokowa, wycierka ziemniaczana

Keywords:

starch industry wastes, wastes utilization, potato fruit juice, potato pulp



Zastosowanie koagulacji do usuwania związków ropopochodnych po napowietrzaniu

Janina Piekutin^{}, Iwona Skoczko^{*}, Roman Wysocki^{**}*

^{}Politechnika Białostocka*

*^{**}Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin*

1. Wstęp

Produkty naftowe obejmują szereg substancji powstałych z ropy naftowej. Są to głównie związki organiczne złożone z węglowodorów, które w swej budowie zawierają od pięciu do kilkudziesięciu atomów węgla [2,6]. Substancje te różnią się pod kątem takich parametrów jak: toksyczność, kancerogenność, rozpuszczalność, gęstość czy zakresy temperatur wrzenia. Różnorodność właściwości chemicznych i fizycznych tych substancji wymusiła konieczność opracowania metod, które w możliwie w najbardziej efektywny sposób zlikwidują, bądź zniwelują zanieczyszczenia wywołane przez daną grupę węglowodorów [1,7,10,12].

W praktyce, najczęściej stosowanymi metodami fizycznymi, które służą do usuwania substancji ropopochodnych są [7]:

- sorpcja,
- procesy membranowe,
- z wykorzystaniem pulsacji ciśnienia.

Oprócz metod fizycznych służących do usuwania substancji ropopochodnych ze środowiska, stosowane są także metody chemiczne. Metody te w głównej mierze polegają na dawkowaniu odpowiednich reagentów chemicznych w wyznaczonych ilościach do oczyszczanego medium. Wśród metod chemicznych wyróżniamy między innymi [5,7]:

- chemiczne utlenianie,

- metoda wykorzystująca procesy żelowania,
- metoda wykorzystująca środki rozpraszające zanieczyszczenia.

Napowietrzanie jest najczęściej procesem poprzedzającym chemiczną koagulację i ma za zadanie spowodować oddzielenie ze ścieków zdyspergowanych substancji ropopochodnych. Chemizm procesu opiera się o rozbicie długich łańcuchów węglowodorowych poprzez wprowadzenie cząsteczek tlenu do wolnych wiązań węglowodorowych powodując rozbicie ich łańcuchów na drobniejsze łańcuchy. Następnie w procesie koagulacji, za pomocą dodanego środka chemicznego wiązania te są ponownie łączone w duże agregaty, które sedymentują bądź flotują [1,7–9,11].

Wśród czynników wpływających na efekt koagulacji, głównie na usunięcie materii organicznej, Edzwald i Tobiasson [4] wymienia się: stężenie i charakter rozpuszczonego węgla organicznego, dawkę koagulantu oraz pH i zasadowość wody. Do istotnych właściwości cząsteczek materii organicznej zalicza się obecność grup funkcyjnych, nadających im ujemny ładunek, rozmiar i masę cząsteczkową oraz hydrofobowość [4].

W omawianej pracy zajęto się badaniem usuwania związków ropopochodnych z wody w układzie dwóch rodzajów metod: napowietrzanie – koagulacja.

2. Materiały i metody badań

Do badań zastosowano wodę modelową, czyli wodę destylowaną z dodatkiem mieszaniny oleju napędowego i benzyny w stosunku 3:1. Badania wykonano w 6 seriach o różnym stężeniu początkowym wyrażonym jako indeks oleju mineralnego (IOM):

- seria I: $399,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM – $0,02 \text{ cm}^3$ mieszaniny na litr wody modelowej,
- seria II: $417,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM0 – $0,05 \text{ cm}^3$ mieszaniny na litr wody modelowej,
- seria III: $426,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM – $0,075 \text{ cm}^3$ mieszaniny na litr wody modelowej,
- seria IV: $511,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM0 – $0,10 \text{ cm}^3$ mieszaniny na litr wody modelowej,
- seria V: $614,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM0 – $0,125 \text{ cm}^3$ mieszaniny na litr wody modelowej,

- seria VI: 1152,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM0 – 0,150 cm^3 mieszaniny na litr wody modelowej.

Przygotowaną próbę wody modelowej na bazie wody destylowanej o objętości 10 litrów wraz z zadaną dawką mieszaniny oleju napędowego i benzyny poddawano procesowi napowietrzania za pomocą pompki pneumatycznej przez okres 15 minut. Następnie napełniono pięć dodatkowych zlewek wcześniej napowietrzaną próbką, i dodano do nich kolejno koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ 5% w dawkach: 25 mg, 50 mg, 75 mg, 100 mg.

Dodane dawki zostały wyliczone na podstawie widma absorpcyjnego do określenia stężenia materii organicznej w wodzie w zakresie 250–350 nm. Stwierdzono, iż wraz ze wzrostem stężenia substancji organicznych rośnie wartość absorbancji. W badanych próbkach przeprowadzono również korektę pH. W obliczeniach uwzględniono zużycie zasady przez koagulant oraz niezbędną wartość do utrzymania równowagi węglanowo – wapniowej po procesie.

Tak przygotowane próby poddano procesowi mieszania na mieszadle magnetycznym w dwóch fazach:

- maksymalne obroty przez okres 1 minuty,
- wolne obroty przez okres 20 minut.

Otrzymane próbki wody zbadano pod kątem zawartości substancji ropopochodnych. Oznaczeń dokonano zgodnie z obowiązującą normą PN – EN ISO 9377-2 „Jakość wody – Oznaczanie indeksu oleju mineralnego – Część 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej”. W pracy substancje ropopochodne wyrażone są jako indeks oleju mineralnego (IOM).

3. Wyniki i dyskusja wyników

Woda surowa (tabela 1) o indeksie oleju mineralnego 399,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ poddana napowietrzaniu uzyskała po procesie 390,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Następnie poddana procesowi koagulacji przy dawce koagulantu 25 mg uzyskano w próbce po procesie 267,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ substancji ropopochodnych. Stosując 50 mg koagulantu otrzymano 273,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM, przy 75 mg zawartość substancji ropopochodnych wyniosła

280,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Natomiast przy koagulacji dawką 100 mg badana w próba stwierdzono 287,93 mg/dm^3 IOM.

Przy zawartości (tab. 1) 417,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ substancji ropopochodnych w wodzie surowej, poddanej napowietrzaniu uzyskano 410 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM stosując następnie koagulację uzyskano substancji ropopochodnych (116,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) przy dawce koagulantu – 25 mg, stosując 50 mg koagulantu wartość ta wyniosła 217,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dawkując 75 mg siarczanu glinu zawartość substancji ropopochodnych wynosił 241,61 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Natomiast przy 100 mg koagulantu woda po procesie osiąga wartość 282,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Tabela 1. Zawartości substancji ropopochodnych (IOM) w badanych próbach laboratoryjnych

Table 1. Content of petroleum substances in the tested laboratory trials

Seria	Woda surowa [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Po napowie- trzeniu [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Po koagulacji [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]			
			25 mg	50 mg	75 mg	100 mg
I	399,9	390,6	267,4	273,0	280,0	287,9
II	417,6	410,0	116,6	217,5	241,6	282,0
III	426,0	415,4	200,9	221,4	279,9	278,4
IV	511,9	499,2	80,8	88,1	188,8	248,7
V	614,4	598,6	137,1	184,6	196,6	208,0
VI	1152,8	816,8	306,3	322,3	520,2	621,5

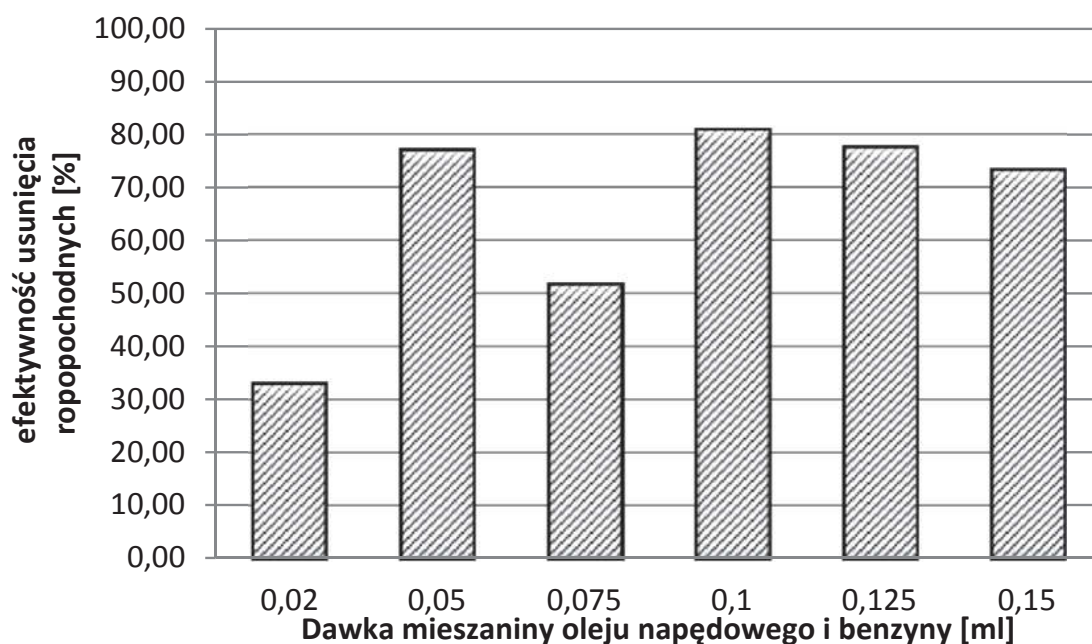
Przy stężeniu początkowym w wodzie surowej (tab 1.) 426,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM, po napowietrzaniu uzyskano 415,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM. Po dodaniu 25 mg koagulantu otrzymano po procesie 201,00 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM, przy 50 mg koagulantu uzyskano 221,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM, stosując 75 mg siarczanu glinu zawartość substancji ropopochodnych wynosiła 280,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Natomiast dawka 100 mg koagulantu to wartość 278,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM w wodzie.

Stwierdzono (tab.1) iż przy wzrastającej ilości IOM w wodzie surowej 511,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 614,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 1152,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ stosując zmienne dawki koagulantu usuwanie substancji ropopochodnych zachodziło jak przy niższych stężeniach początkowych w wodzie surowej.

Rysunek 1 przedstawia najlepsze efekty usunięcia substancji ropopochodnych przy dawce koagulantu – 25 mg. Proces koagulacji przebiegł najbardziej korzystnie przy dawce mieszaniny oleju napędowego i benzyny 0,1 ml, gdzie efektywność usunięcia ropopochodnych wyniosła 81,02%. Ponadto koagulacja w analizowanych próbach, do których dodano odpowiednio 0,05ml oraz 0,125 ml mieszaniny oleju napędowego i benzyny przebiegła również korzystnie, ponieważ efektywność usunięcia ropopochodnych wyniosła 77,23% oraz 77,68% w obu badanych próbach. Najmniejsze efekty usunięcia substancji ropopochodnych (33,13%), zaszły przy dawce mieszaniny 0,02 ml. Dodatkowo dawkę koagulantu 25 mg można uznać za najbardziej efektywną do usuwania substancji ropopochodnych, ponieważ w otrzymanych badaniach wykazano, iż 25 mg dawka siarczanu glinu charakteryzuje się największym stopniem redukcji ropopochodnych.

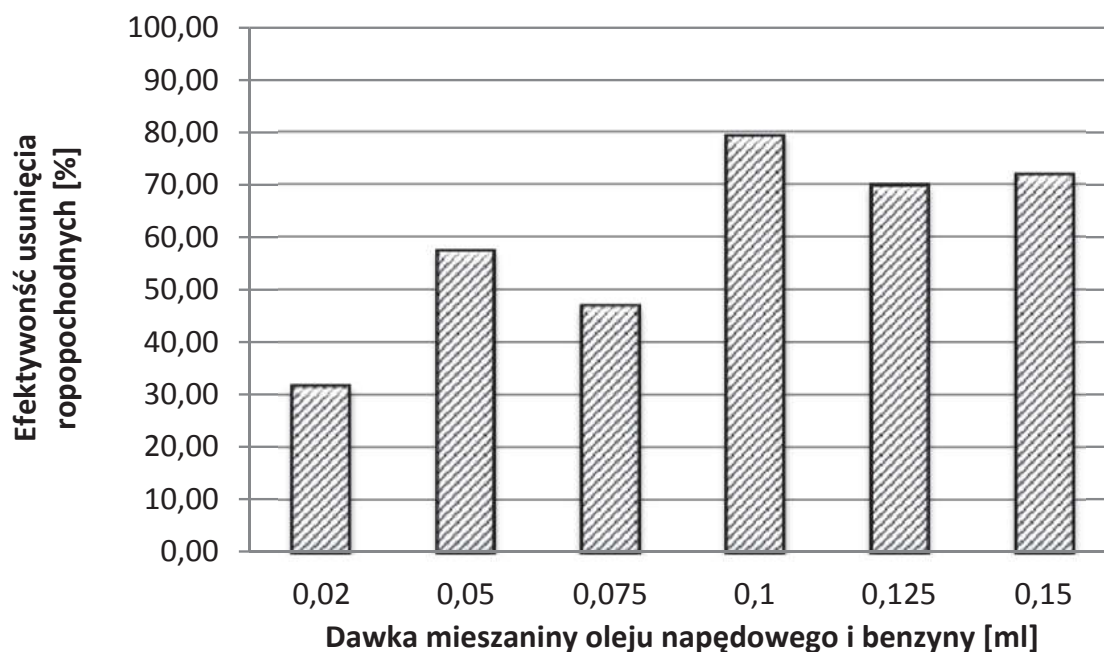
Na podstawie analizy rysunków 1 oraz 2 można zauważyć, iż efektywność usuwania substancji ropopochodnych zmniejsza się wraz ze wzrostem dawki koagulantu. Przy dawce 50 mg siarczanu glinu, efekty usunięcia ropopochodnych zachodzą analogicznie jak w przypadku dawki 25 mg, jednakże stopień usunięcia ropopochodnych jest nieco niższy.

Rysunek 3. przedstawia efekty usunięcia substancji ropopochodnych przy dawce siarczanu glinu – 75 mg. Z powyższego wykresu wynika, iż wartości efektywności usunięcia substancji ropopochodnych zmniejszają się wraz ze wzrastającą dawką siarczanu glinu. W porównaniu z wykresem 2. wartości efektywności przy poszczególnych dawkach mieszaniny oleju napędowego i benzyny zmniejszyły się od kilku do kilkunastu procent.



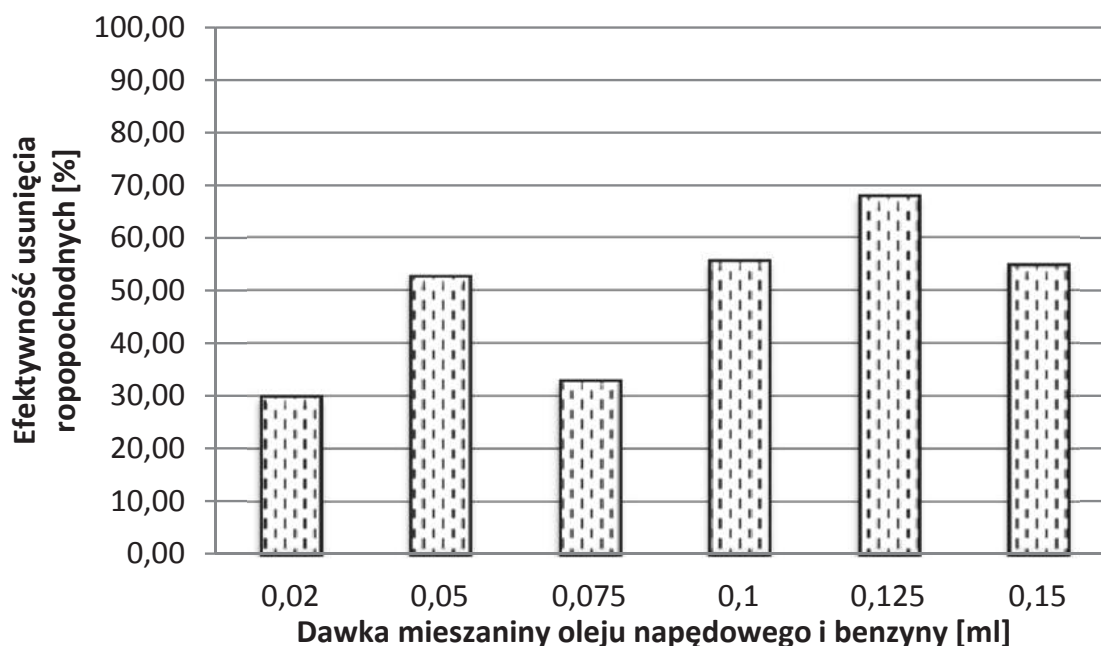
Rys. 1. Efektywność usunięcia substancji ropopochodnych w zależności od dawki koagulantu – 25 mg

Fig. 1. The effects of the removal of petroleum substances according to dose of coagulant – 25 mg



Rys. 2. Efektywność usunięcia substancji ropopochodnych w zależności od dawki koagulantu – 50 mg

Fig. 2. The effects of the removal of petroleum substances according to dose of coagulant – 50 mg



Rys. 3. Efektywność usunięcia substancji ropopochodnych w zależności od dawki koagulantu – 75 mg

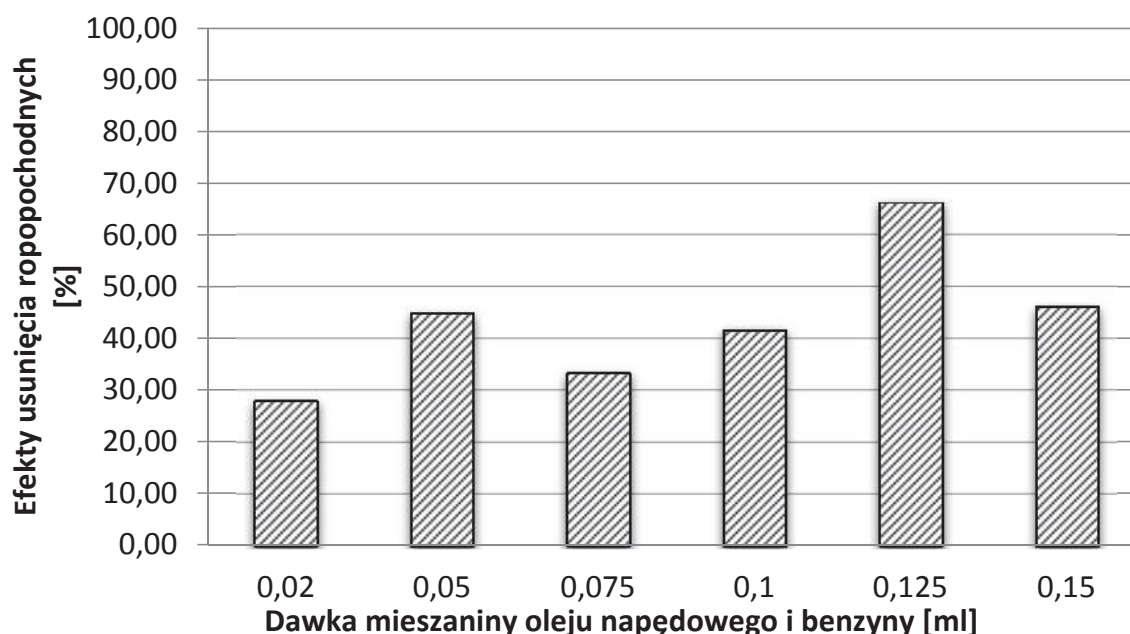
Fig. 3. The effects of the removal of petroleum substances according to dose of coagulant – 75 mg

Rysunek 4 przedstawia efekty usunięcia substancji ropopochodnych przy dawce koagulantu – 100 mg. Stwierdza się dalszy spadek efektywności usuwania substancji ropopochodnych wraz ze wzrostem dawki koagulantu. Odnosząc się do rysunku 3 obserwowany jest stały spadek efektywności usuwania substancji ropopochodnych wraz ze wzrostem dodawanego koagulantu.

Przeprowadzone doświadczenia na wodzie modelowej w układzie napowietrzanie koagulacja pozwoliły na zbadanie usuwania związków ropopochodnych. Wszystkie z analizowanych prób, charakteryzowały się zmienną zawartością substancji ropopochodnych w zależności od dawki mieszaniny oleju napędowego i benzyny w danej serii.

Efektywność napowietrzania wody modelowej z mieszaniną oleju napędowego i benzyny w przeprowadzonych powyżej badaniach laboratoryjnych charakteryzuje się mniejszą efektywnością usunięcia substancji ropopochodnych z wody. Na podstawie badań przeprowadzonych przez Steligę [11] wynika iż, efektywność napowietrzania wody zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi z kopalni Równe po 4 godzinach

napowietrzania wynosi 76%. Natomiast średnia wartość efektywności usunięcia substancji ropopochodnych z badanej wody modelowej w przeprowadzonym badaniu laboratoryjnym wynosi 6,8%. Wartość ta zasadniczo różni się od badań przeprowadzonych przez autorkę powyżej przywołanego artykułu naukowego. Należy jednak podkreślić fakt, iż w istotny sposób różni się okres napowietrzania próbek wody. Czas napowietrzania w przeprowadzonym badaniu laboratoryjnym wynosił 15 minut, natomiast czas napowietrzania przeprowadzony przez Steligę [11] wyniósł aż 240 minut. Dlatego też odnotowano tak dużą różnicę w efektywności usuwania substancji ropopochodnych. Ponadto w przeprowadzonym przez Steligę badaniu napowietrzano ścieki, w których obecne były także inne substancje oprócz ropopochodnych. Natomiast w przeprowadzonym badaniu laboratoryjnym badano wodę modelową, na którą składały się woda destylowana i określona dawka mieszaniny substancji ropopochodnych.



Rys. 4. Efekty usunięcia substancji ropopochodnych w zależności od dawki koagulantu – 100 mg

Fig. 4. The effects of the removal of petroleum substances according to dose of coagulant – 100 mg

Powyższy przykład napowietrzania ścieków pochodzących z kopalni, świadczy o tym, iż prowadzenie dynamicznego napowietrzania stanowi prostą metodę do obniżenia zawartości substancji ropopochodnych. Prawdopodobnie stosując kilkugodzinny proces napowietrzania w badaniach laboratoryjnych osiągnięto by wyższą redukcję zanieczyszczeń. Efekt napowietrzania byłby większy gdyby obok procesu napowietrzania zastosowano dodatkowo substancje powierzchniowo–czynne, które skutecznie wpływają na obniżenie napięcia powierzchniowego na granicach faz ciecz-gaz.

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych określono dawkę koagulantu, przy której proces koagulacji przebiega najbardziej efektywnie. Stwierdzono, iż dawka 25 mg siarczanu glinu najefektywniej usuwa ropopochodne z badanej wody modelowej. Wraz ze wzrostem dawki koagulantu spada efektywność usuwania substancji ropopochodnych, natomiast wzrasta liczba powstałych odpadów po koagulacyjnych. Wzrasta również ilość wprowadzanych do wody jonów koagulantu [3,11–13].

W przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych średnia efektywność usunięcia substancji ropopochodnych wyniosła 54,43%, co w porównaniu do badań przeprowadzonych przez Steligę [11], który uzyskał 74,5% można uznać za wynik zadowalający. Zastosowanie poszczególnych dawek koagulantu miało na celu neutralizowanie ładunku elektrycznego warstwy podwójnej elektronowych cząsteczek oleju, które zazwyczaj mają ładunek ujemny. Powstałe w ten sposób wodorotlenki $\text{Al}(\text{OH})_3$, jako produkty hydrolizy koagulantów wpływały na zmniejszenie dyspersji oleju. W efekcie cząsteczki oleju mogły sorbować się na powierzchni wodorotlenków [5].

W badaniach nad optymalizacją parametrów koagulacji Santo [9] podaje, iż zastosowanie koagulantu w postaci siarczanu glinu charakteryzuje się zdecydowanie większą efektywnością usuwania substancji ropopochodnych z wody niż w przypadku zastosowania innych koagulantów jak na przykład: siarczan żelaza. Analogiczną sytuację w swoich badaniach przedstawia Demirci [3] twierdząc, że koagulacja siarczanem glinu jest efektywniejsza w porównaniu do siarczanu żelaza oraz chlorku żelaza w usuwaniu substancji ropopochodnych z wody.

Na efektywność szybkość i stopień hydrolizy koagulantu w procesie koagulacji wpływa również zasadowość wody. Wraz ze wzrostem zasadowości wody rośnie szybkość hydrolizy koagulantu, a co za tym idzie zwiększa się udział reakcji koagulantu z substancjami organicznymi, tzn. obniża się stopień wykorzystania koagulantu w bezpośredniej destabilizacji związków organicznych. Związane jest to ze spadkiem stężenia kationów i produktów pośrednich hydrolizy typu $\text{Me}(\text{OH})_2^+$, $\text{Me}(\text{OH})_2 +$ lub Me^{3+} . Najprawdopodobniej powstają wówczas koloidy o znaku dodatnim, destabilizujące związki organiczne (ZWO) na zasadzie koloidu o przeciwnym znaku. Powoduje to spadek stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych, gdyż destabilizacja koloidów następuje w sposób pośredni [13]. W badaniach nie przeprowadzono badań porównawczych do prób bez korekty pH, co nie pozwala wyciągnąć wniosków jak wpłynęło to na końcowy efekt.

Alternatywą dla stosowania dużych dawek koagulantu może być zastosowanie jedynie samego procesu napowietrzania. Dla lepszych efektów usunięcia substancji ropopochodnych z wody, można wydłużyć czas napowietrzania, ponieważ zgodnie z badaniami Steligi [10] efektywność usunięcia substancji ropopochodnych rośnie wraz z czasem napowietrzania. Należy jednak zauważyć, iż Steliga usuwała je ze ścieków. Podsumowując zamieszczone wyniki badań przez autorów poszczególnych artykułów w porównaniu z wynikami badań, które zostały przedstawione w powyższej pracy można stwierdzić, iż badanie usuwania substancji ropopochodnych w układzie napowietrzanie – koagulacja zostało przeprowadzone w sposób zadowalający.

4. Wnioski

Wykonanie badań w układzie napowietrzanie koagulacja pozwoliło na zestawienie poszczególnych stopni redukcji substancji ropopochodnych w każdej z tych serii, jednocześnie stwierdzając, iż:

1. Czas napowietrzania próbki należy wydłużyć, aby potwierdzić tezę, że istnieje możliwość większego usunięcia substancji ropopochodnych z wody.
2. Wraz ze wzrostem dawki koagulantu w postaci siarczanu glinu, zmniejsza się efektywność usuwania substancji ropopochodnych.
3. Najbardziej efektywną dawką koagulantu w usuwaniu substancji ropopochodnych jest dawka 25 mg siarczanu glinu.

4. Na podstawie badań oraz danych literaturowych, stwierdzono, iż stosowanie dużych dawek koagulantu charakteryzuje się mniejszą efektywnością usuwania ropopochodnych, ponadto generowana jest większa ilość osadów po koagulacyjnych.

Praca napisana w ramach S/WBiIŚ/3/2014

Literatura

1. **Bućko J.:** *Oczyszczanie ścieków w rafinerii nafty Jedlicze*. Inżynieria Ekologiczna. 2, 89–96 (2000).
2. **Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska Cz.:** *Wykorzystanie kompostów z odpadów komunalnych i sorbentów handlowych do degradacji zanieczyszczeń ropopochodnych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 766–779 (2013).
3. **Demirci S., Erdogan B., Ozcimder R.:** *Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids*. Water Research. 12(11), 32, 3193–3207 (1998).
4. **Edzwald J.K., Tobiason J.E.:** *Enhanced coagulation: US Requirements and a broader view*. Water Science and Technology. 40(9), 63–70 (1999).
5. **Kalata J.:** *Proces koagulacji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. 240, Rzeszów 2004.
6. **Piekutin J.:** *Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 1905–1916 (2011).
7. **Piekutin, J., Skoczko I.:** *Use of stripping tower and reverse osmosis in removal of petroleum hydrocarbons from water*. Desalination and Water Treatment. 52(19–21), 3714–3718 (2014).
8. **Plaza G., Ulfig K., Worsztynowicz A., Malina G., Krzemińska B., Brignon L.:** *Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons*. Environmental Technology. 26, 161–169 (2005).
9. **Santo C., Vitor J., Cidalia M., Bhatnagar A., Kumar E., Boaventura R.:** *Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant*. Chemical Engineering Journal. 183, 117–123 (2012).
10. **Skoczko I.:** *Analiza wybranych dopływów zanieczyszczających rzekę Biebrzę*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 6, 245–263 (2004).
11. **Steliga T.:** *Sposoby oczyszczania ścieków i wód złożowych z kopalniach ropy naftowej i gazu ziemnego*. Inżynieria Ekologiczna. 2, 14–22 (2000).

12. **Surygala J., Śliwka E.:** *Charakterystyka produktów naftowych w aspekcie oddziaływań środowiskowych.* Chemia i inżynieria ekologiczna. 6(2–3), 131–145 (1999).
13. **Chmiel A.:** *Wpływ biochemicznych przemian zanieczyszczeń na ich podatność na koagulację.* Praca doktorska, Politechnika Wroclawska 2009.

Application of Coagulation Process for Removal of Petroleum Hydrocarbons After Aeration

Abstract

Aeration is the preceding process in chemical coagulation and it is applied to cause separation of dispersed petroleum hydrocarbons from wastewater. Chemistry of this process is based on long-chain hydrocarbons molecules breakdown by introducing oxygen to dangling bonds of hydrocarbon chains resulting in a breakdown into smaller chains. Then, in coagulation process by means of an added chemical bonding agent smaller hydrocarbons are recombined into large aggregates that sediment or float. Chemical and physical properties diversity of these substances has forced the need to develop methods that in most possible and efficient will obviate or reduce pollution caused by petroleum products. In this study the aeration – coagulation system was examined in petroleum products disposal from water. In laboratory research average petroleum products removal efficiency amounted to 54.43%.

Słowa kluczowe:

napowietrzanie, koagulacja, woda, substancje ropopochodne

Keywords:

aeration, coagulation, water, petroleum hydrocarbons

Sprostowanie / Rectification

W artykule opublikowanym w Roczniku Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection) Tom 16. Rok 2014 *Wpływ nawożenia popiołem ze spalania komunalnych osadów ściekowych na właściwości chemiczne gleby lekkiej* autorstwa Anna Iżewska, Czesław Wołoszyk stwierdzono niewłaściwe dane w tabelach 1–5. Poniżej zostały przedstawione ww. tabele we właściwej formie.

In the article published in the Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection) Volume 16. Year 2014 *Effect of Fertilization with Ash from Incineration of Municipal Sewage Sludge on Chemical Properties of Light Soil* by Anna Iżewska, Czesław Wołoszyk incorrect data were found in tables 1–5. On the following pages proper tables are presented.

Redakcja techniczna / Technical Editors
Rocznik Ochrona Środowiska

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]					
w mocnych kwasach mineralnych	w 2% kwasie cytrynowym	w wodzie	K	Ca	Mg	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
22,05	12,08	7,64	4,26	6,22	3,87	4,16	476,2	411,4	74,7	93,0	745,1

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.											
	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
NK	0,56	6,45	259,1	8,29	5,20	62,5	0,56	6,46	259,9	8,33	5,19	62,0	0,56	6,45	259,5	8,31	5,20	62,30
NPK	0,56	6,50	258,7	8,31	5,28	62,0	0,56	6,52	259,2	8,37	5,34	62,8	0,56	6,51	259,0	8,34	5,30	62,43
NK-P1	0,56	6,55	263,1	8,45	5,28	62,7	0,56	6,56	264,8	8,52	5,29	62,8	0,56	6,56	264,0	8,48	5,29	62,78
NK-P2	0,56	6,51	271,7	8,52	5,44	63,0	0,56	6,53	284,7	8,60	5,48	63,2	0,56	6,52	278,2	8,56	5,46	63,11
NK-P3	0,56	6,60	284,7	8,64	5,56	63,1	0,57	6,65	289,8	8,75	5,78	63,8	0,57	6,62	287,3	8,69	5,67	63,47
Średnia	0,56	6,52	267,5	8,44	5,35	62,7	0,56	6,54	271,7	8,51	5,42	62,9	0,56	6,53	269,6	8,48	5,38	62,81
NIR _{0,05}													r.n.	r.n.	r.n.	0,03	r.n.	r.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.											
	mg·kg ⁻¹ s.m.																	
	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
NK	0,54	3,40	219,9	8,10	5,09	48,0	0,56	3,46	223,4	8,22	5,22	49,5	0,55	3,36	221,6	8,16	5,16	48,8
NPK	0,53	3,30	211,2	8,25	5,34	50,8	0,56	3,52	230,4	8,28	5,32	50,4	0,55	3,39	220,8	8,26	5,33	50,6
NK-P1	0,53	3,30	213,8	8,30	5,29	50,1	0,56	3,56	224,5	8,40	5,37	50,5	0,55	3,75	219,2	8,35	5,33	50,3
NK-P2	0,54	3,30	214,7	8,45	5,48	50,7	0,57	3,53	244,8	8,62	5,74	51,7	0,55	3,09	229,8	8,54	5,61	51,2
NK-P3	0,57	3,35	210,8	8,75	5,78	52,8	0,60	3,65	240,2	8,82	5,95	54,7	0,59	3,75	225,5	8,78	5,87	53,8
Średnia	0,54	3,33	214,1	8,37	5,79	50,5	0,57	3,54	232,6	8,47	5,52	51,4	0,56	3,67	223,4	8,42	5,66	50,9
NIR _{0,05}													r.n.	0,11	r.n.	0,06	r.n.	r.n.

Tabela 4. Zawartość form rozpuszczalnych w 1 mol·dm⁻³ HCl metali ciężkich w glebie w warstwie 0–20 cm po dwóch latach stosowania popiołu ze spalania komunalnych osadów ściekowych

Table 4. The content of soluble forms 1 mol dm⁻³ HCl heavy metals in the soil in the layer 0–20 cm after two years of ash from the incineration of municipal sewage sludge

Obiekty	Lata badań												Średnia					
	2011 r.						2012 r.											
	mg·kg ⁻¹ s.m.																	
	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
NK	0,24	0,94	6,09	0,58	1,35	10,53	0,20	1,49	114,2	0,59	0,57	11,78	0,22	1,22	60,17	0,58	0,96	11,16
NPK	0,14	0,96	6,19	0,87	1,24	9,88	0,23	1,28	115,1	0,61	0,69	26,54	0,18	1,12	60,64	0,74	0,97	18,21
NK-P1	0,17	0,88	6,34	0,85	1,37	10,74	0,20	1,28	117,0	0,56	0,64	12,25	0,19	1,08	61,65	0,70	1,01	11,50
NK-P2	0,18	1,39	6,83	1,12	1,24	15,13	0,21	1,22	106,7	0,53	0,66	5,78	0,19	1,31	56,75	0,82	0,95	10,46
NK-P3	0,17	1,19	6,56	0,89	1,27	10,55	0,30	1,49	127,9	0,66	0,68	6,51	0,24	1,34	67,23	0,77	0,97	8,53
Średnia	0,18	1,07	6,40	0,86	1,29	11,37	0,23	1,35	116,2	0,59	0,65	12,57	0,20	1,21	61,29	0,72	0,97	11,97
NIR _{0,05}													r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.	r.n.

Tabela 5. Zawartość form rozpuszczalnych w $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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 mol dm^{-3} 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.											
	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
NK	0,20	0,94	6,31	0,81	1,31	9,41	0,22	1,20	107,7	0,50	0,55	6,92	0,21	1,07	57,02	0,65	0,93	8,17
NPK	0,17	1,03	6,27	0,40	1,37	9,56	0,23	1,25	107,9	0,53	0,54	5,98	0,20	1,14	57,11	0,46	0,96	7,77
NK-P1	0,14	1,23	6,55	0,77	1,24	14,70	0,22	1,17	107,1	0,58	0,56	5,96	0,18	1,20	56,83	0,67	0,90	10,33
NK-P2	0,24	1,13	6,24	0,99	1,27	16,87	0,25	1,22	109,8	0,61	0,63	7,65	0,24	1,18	58,04	0,80	0,95	12,26
NK-P3	0,22	1,08	6,95	0,86	1,29	9,71	0,23	1,41	117,6	0,56	0,66	5,76	0,22	1,24	62,27	0,71	0,98	7,73
Średnia	0,19	1,08	6,46	0,77	1,29	12,05	0,23	1,25	110,0	0,56	0,59	6,46	0,21	1,17	58,25	0,66	0,94	9,25
NIR _{0,05}													r.n.	r.n.	5,12	r.n.	r.n.	3,90

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,

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
Head of Department of Air Conditioning,
Heating, Gas Systems and Air Protection,
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 Department 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,
Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
Tel. +48 94 3486712

Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego

Redaktorzy Działowi

Przewodniczący – Redaktor Naczelny
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
Katedra 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
Kierownik Katedry Klimatyzacji,
Ogrzewnictwa, Gazownictwa i Ochrony
Powietrza, 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 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
Kasubka 23, 44-100 Gliwice

Library of Silesian University of Technology branch in Katowice
Kraśńskiego 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