

**POLSKA AKADEMIA NAUK
KOMITET INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

MONOGRAFIA

Nr 100

**POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA
PRACE
Tom II**

**pod redakcją
Marzenny R. Dudzińskiej, Artura Pawłowskiego**

LUBLIN 2012

Pod redakcją: Marzenny R. Dudzińskiej, Artura Pawłowskiego

Redaktor Naczelny

prof. dr hab. Lucjan Pawłowski

Komitety Redakcyjne

prof. dr hab. inż. Wojciech Adamski
prof. dr hab. inż. Anna Anielak
prof. dr hab. inż. Kazimierz Banasik
prof. dr hab. inż. Stanisław Biedugnis
prof. dr hab. inż. January Bień
prof. dr hab. inż. Ryszard Błazejewski
prof. dr hab. inż. Michał Bodzek
dr hab. Marzenna Dudzińska prof. PL
prof. dr hab. inż. Lech Dzienis
prof. dr hab. inż. Janusz Jeżowiecki
prof. dr hab. inż. Andrzej Jędrzak
dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler,
prof. PW
dr hab. inż. Małgorzata Kabsch-
Korbutowicz, prof. PWR
prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny
prof. dr hab. inż. Piotr Kowalik, czł. PAN
dr hab. inż. Piotr Koszelnik, prof. PRz
prof. dr hab. inż. Andrzej Królikowski
prof. dr hab. inż. Mirosław
Krzemieniewski
prof. dr hab. inż. Marian Jacek Łączny
dr hab. inż. Izabela Majchrzak-Kucęba
prof. dr hab. inż. Marian Mazur

prof. dr hab. inż. Maciej Mazurkiewicz
dr hab. inż. Jacek Mąkinia
prof. dr hab. inż. Korneliusz Miksch
prof. dr hab. inż. Wojciech Nowak
prof. dr hab. inż. Hanna Obarska-
Pempkowiak
prof. dr hab. inż. Krystyna Olańczuk-
Neyman
prof. dr hab. inż. Józef Pacyna
prof. dr hab. inż. Jan Pawełek
dr hab. Artur Pawłowski, prof. PL
prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch
prof. dr hab. inż. Czesława Rosik-
Dulewska
prof. dr hab. inż. Jerzy Sobota
prof. dr hab. inż. Marek Sozański
prof. dr hab. inż. Kazimierz Szymański
dr hab. inż. Grzegorz Wielgosiński
prof. dr hab. inż. Tomasz Winnicki
prof. dr hab. Roman Zarzycki
prof. dr hab. inż. Jerzy Zwoździak

© Komitet Inżynierii Środowiska PAN

**PUBLIKACJA SFINANSOWANA ZE ŚRODKÓW WOJEWÓDZKIEGO
FUNDUSZU OCHRONY ŚRODOWISKA I GOSPODARKI WODNEJ**



ISBN 978-83-89293-17-6

SPIS TREŚCI

Niezawodność wewnętrznych instalacji centralnego ogrzewania <i>Bożena Babiarz</i>	7
Ocena jakości osadów pochodzących ze zbiornika otwartego miejskiej kanalizacji deszczowej w kontekście zagrożenia dla środowiska oraz możliwości ich zagospodarowania <i>Łukasz Bąk, Lidia Dąbek, Ewa Ozimina, Aleksandra Sałata</i>	17
Adsorpcja błękitu metylowego na dwóch handlowych węglach aktywnych <i>Elżbieta Bezak-Mazur, Dagmara Adamczyk</i>	27
Odpady przemysłowe – wybrane przykłady <i>Jolanta Biegańska</i>	37
Usuwanie metali ze środowiska wodnego za pomocą metod membranowych. Stan wiedzy <i>Michał Bodzek</i>	47
Kofermentacja produktów ubocznych z produkcji biopaliw i osadów ściekowych w warunkach statycznych <i>Jolanta Bohdziewicz, Mariusz Kuglarz</i>	83
Badania wpływu impregnacji adsorbentów stałych na ich pojemność sorpcyjną względem CO ₂ <i>Dominika Bukalak, Izabela Majchrzak- Kucęba, Wojciech Nowak</i>	93
Przemiany azotu organicznego w komunalnych oczyszczalniach ścieków <i>Krzysztof Czerwionka</i>	101
Wpływ dodatku biomasy makroglonów na efektywność procesu fermentacji metanowej sianokiszonki <i>Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Magda Dudek, Anna Grala</i>	115
Proces nanofiltracji w pojedynczych i zintegrowanych układach oczyszczania wody zawierającej mykoestrogeny <i>Mariusz Dudziak</i>	125

Wpływ wybranych enzymów i bakterii na efektywność podczyszczania ścieków w kanalizacji <i>Zbysław Dymaczewski, Piotr Krajewski</i>	135
Wpływ dodatku odcieków składowiskowych do oczyszczanych ścieków komunalnych na wielkość frakcji CHZT <i>Sylwia Fudala-Książek, Aneta Łuczkiwicz, Joanna Kalka, Bernard Quant, Krystyna Olańczuk-Neyman</i>	151
Wpływ preparatu EM BIO TM na zmiany zawartości mikroskładników podczas kompostowania komunalnych osadów ściekowych w połączeniu z różnymi komponentami <i>Marzena Gibczyńska, Marcin Romanowski, Anna Zwierko</i>	159
Popiół lotny wapienny w składnik betonów samozagęszczalnych <i>Jacek Gołaszewski, Tomasz Ponikiewski</i>	175
Model prędkości radialnej w separatorze wirowym <i>Marlena A. Gronowska, Jerzy M. Sawicki</i>	195
Proces aktywacji złóż filtracyjnych do usuwania manganu z wód podziemnych <i>Joanna Jeż-Walkowiak</i>	203
O prognozowaniu wysokości opadów krótkotrwałych do wymiarowania kanalizacji we Wrocławiu <i>Bartosz Kaźmierczak, Monika Nowakowska, Andrzej Kotowski</i>	211
Presja nieskanalizowanych terenów miejskiej zabudowy jednorodzinnej na płytkie wody gruntowe <i>Piotr Kondratiuk, Ewa Krzywosz</i>	221
Modelowanie jakości wody z wykorzystaniem programu aquis, w warunkach rzeczywistej sieci wodociągowej <i>Dariusz Kowalski, Beata Kowalska, Mykola Hirol, Ewa Hołota</i>	235
Wykorzystanie procesów membranowych w zagospodarowaniu strumieni odpadowych z wielkoprzemysłowej hodowli zwierząt <i>Anna Kwiecińska, Krystyna Konieczny</i>	247
Doświadczenia analityczne w oznaczaniu WWA w zanieczyszczonych matrycach <i>Bartłomiej Macherzyński, Maria Włodarczyk-Makuła, Marta Janosz-Rajczyk</i>	257

Wpływ azotynów i zewnętrznych źródeł węgla na efektywność usuwania azotu w procesie nityfikacji – denityfikacji w reaktorze SBR <i>Joanna Majtać, Magdalena Kaszubowska, Jacek Mąkinia</i>	267
Zastosowanie zbiornika retencyjno-przerzutowego w kanalizacji deszczowej <i>Robert Malmur</i>	275
Mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza w wybranych pomieszczeniach uczelni technicznej <i>Michał Michałkiewicz, Daniel Galewicz, Zbysław Dymaczewski</i>	283
Wdrażanie analiz ekonomicznych w planach gospodarowania wodami w Polsce <i>Rafał Miłaszewski</i>	297
Wpływ składu granulometrycznego cząstek w ściekach opadowych na skuteczność usuwania zanieczyszczeń w obiekcie hydrofitowym <i>Hanna Obarska-Pempkowiak, Magdalena Gajewska, Ewa Wojciechowska, Marzena Stosik</i>	307
Obszary SIECI NATURA 2000 na zbiornikach wodnych w Polsce <i>Leszek Opyrchal, Stanisław Lach, Monika Łągiewka</i>	317
Rola melioracji w kształtowaniu środowiska i jej wpływ na gospodarkę wodną <i>Krzysztof Ostrowski</i>	323
Źródła i poziomy związków perfluorowanych w środowisku wewnętrznym <i>Amelia Staszowska</i>	331
Analiza środowiskowa słonecznego systemu podgrzewu ciepłej wody użytkowej dla budynku wielorodzinnego <i>Agnieszka Żelazna, Artur Pawłowski</i>	339

NIEZAWODNOŚĆ WEWNĘTRZNYCH INSTALACJI CENTRALNEGO OGRZEWANIA

RELIABILITY OF INTERNAL CENTRAL HEATING INSTALLATIONS

Bożena Babiarz

Politechnika Rzeszowska, Zakład Ciepłownictwa i Klimatyzacji
e-mail: bbabiarz@prz.edu.pl

ABSTRACT

The aim of this article is to present the method to assess the reliability of internal central heating installations. The method is based on an analysis of the probability of results of heating installations failures in the form of the level of heat deficiency. Measures of system elements reliability are readiness coefficients, determined on the basis of operational data. Application of the method reliability assessment is presented in the example for central heating installation system in multi-family residential building.

Keywords: reliability, internal central heating installations.

1. Wprowadzenie

Na niezawodność obiektów można oddziaływać na etapie projektowania, wytworzenia i eksploatacji. Niezawodność wynika z wielu własności takich jak bezuszkodzeniowość, podatność remontowa, trwałość itp. Niezawodność wewnętrznych instalacji centralnego ogrzewania (c.o.) jest problemem złożonym, wymaga bowiem uwzględnienia ich specyfiki pracy, polegającej głównie na uzależnieniu mocy cieplnej od zmiennych warunków atmosferycznych (Babiarz, Rak 2001, Babiarz 2006). Przepływ czynnika grzewczego jest dwukierunkowy, co wymaga również uwzględnienia w obliczeniach armatury stosowanej na przewodach powrotnych instalacji. Ponadto rodzaj systemu ogrzewania, izolacyjność budynku i zastosowane materiały decydują o bez

władności cieplnej, która niweluje odczuwalne skutki powstawania awarii. Obniżenie temperatury wewnętrznej następuje wolniej w budynkach o niskim współczynniku przenikania ciepła. Duże znaczenie ma rodzaj urządzeń, materiałów zastosowanych do budowy instalacji c.o. i ich połączenia, wpływa bowiem na ich trwałość. Ważność funkcji wypełnianych przez współczesne urządzenia powoduje, że niesprawności ich elementów pociągają za sobą bardzo duże straty techniczne i ekonomiczne. Na przykład uszkodzenie elementu o niewielkiej wartości może spowodować stratę wielokrotnie większą wskutek zniszczenia całej instalacji.

2. Charakterystyka elementów instalacji c.o.

Budynek, który ze względu na swoje

przeznaczenie wymaga ogrzewania, powinien być wyposażony w instalację grzewczą lub inne urządzenia grzewcze, niebędące piecami, trzonami kuchennymi lub kominkami.

Instalacja grzewcza (centralnego ogrzewania – c.o.) to układ połączonych, stanowiących całość techniczno-użytkową elementów takich jak: grzejniki, przewody wraz z armaturą, pompami obiegowymi, i innymi urządzeniami, znajdującymi się za zaworami oddzielającymi od źródła ciepła, których zadaniem jest rozprowadzenie ciepła do odbiorców za pośrednictwem czynnika grzewczego.

Według PN-90/B-01430 w instalacji centralnego ogrzewania można wyróżnić:

- część zewnętrzną instalacji – część instalacji ogrzewania znajdująca się poza ogrzewanym budynkiem, występująca w przypadku, gdy źródło ciepła znajduje się poza budynkiem i nie ma przetwarzania parametrów czynnika grzewczego pomiędzy tym źródłem a częścią wewnętrzną instalacji,
- część wewnętrzną instalacji – znajdującą się w ogrzewanym budynku, mającej początek na zaworach odcinających tę część od części zewnętrznej lub źródła ciepła, (rys. 1).

Ze względu na rodzaj czynnika grzewczego, rozprowadzającego ciepło do odbiorników można wyróżnić instalacje:

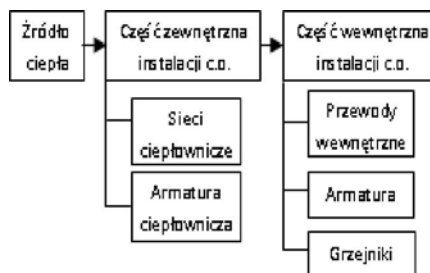
- powietrzne,
- wodne,
- parowe.

Z uwagi na przeważające zastosowanie w budownictwie instalacji wodnych rozważania zostały ograniczone do tej grupy instalacji.

3. Awaryjność instalacji c. o.

W analizie awaryjności instalacji c.o. uwzględniono wewnętrzną część instalacji c.o.

Wykorzystano dane z normalnej eksploatacji wewnętrznych instalacji c.o., udostępnione przez Miejskie Przedsiębiorstwo Energetyki Ciepłej (MPEC) Rzeszów.



Rys. 1. Układ funkcjonalny instalacji centralnego ogrzewania

3. Awaryjność instalacji c. o.

W analizie awaryjności instalacji c.o. uwzględniono wewnętrzną część instalacji c.o.

Wykorzystano dane z normalnej eksploatacji wewnętrznych instalacji c.o., udostępnione przez Miejskie Przedsiębiorstwo Energetyki Ciepłej (MPEC) Rzeszów.

Najczęściej spotykane awarie to:

- awarie grzejników,
- awarie zaworów grzejnikowych,
- zanieczyszczenie kryz,
- uszkodzenia pomp,
- zanieczyszczenia i uszkodzenia filtrów,
- awarie automatyki,
- uszkodzenia odpowietrzników instalacji,
- rozszczelnienia instalacji.

Zdarzają się również pojedyncze awarie związane z nieszczelnością instalacji np.: w połączeniach rur, czy w połączeniach zbiornika wyrównawczego z instalacją lub awarie związane z nadmierną korozją na grzejnikach i poszczególnych elementach instalacji.

Zapowietrzenia grzejników, instalacji czy złe wyregulowanie instalacji nie można oczywiście uważać za awarie, są to chwilowe zakłócenia w pracy instalacji, a ich usunięcie nie wymaga wymiany uszkodzonych elementów.

Analizę awaryjności przeprowadzono wykorzystując dane z pięciu lat eksploatacji wewnętrznych instalacji centralnego ogrzewania (2005÷2010) okręgu „Południe”.

Wewnętrzne instalacje centralnego ogrzewania należące do oddziału „Południe” są to najczęściej instalacje dwururowe z rozdziałem dolnym, system zamknięty.

Miejski system ciepłowniczy Rzeszowa obsługuje 1675 obiektów natomiast oddział „Południe” 943 obiekty (56% obiektów w systemie ciepłowniczym miasta Rzeszowa).

Moce zamówione w MPEC dla oddziału „Południe”:

- Moc zamówiona dla potrzeb c.o.: 154786,85 kW,
- Moc zamówiona dla potrzeb ciepła technologicznego: 526,89 kW,
- Moc zamówiona dla potrzeb ciepłej wody: 26087,78 kW,
- Moc zamówiona dla potrzeb klimatyzacji: 412,38 kW,
- Moc zamówiona dla potrzeb wentylacji: 14873,62 kW.

Dane eksploatacyjne obejmują liczbę zgłoszeń awarii oraz rodzaje uszkodzeń, jak i liczby zgłoszeń fałszywych zarejestrowanych przez służby przedsiębiorstwa ciepłowniczego. Zestawienie średniej liczby zgłoszeń awarii z sezonów grzewczych z lat 2005-2010 przedstawiono na rys.2.

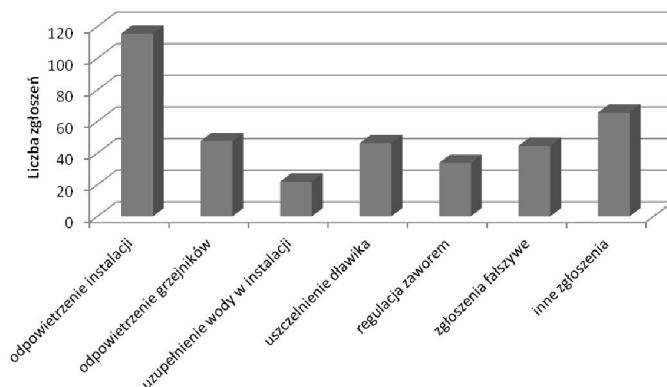
Największa liczba zgłoszeń awarii w sezonach grzewczych 2005÷2010r. była do odpowietrzenia instalacji i jest to średnio 116 zgłoszeń w sezonie grzewczym, co stanowi ok. 31 % wszystkich zgłoszeń w ciągu tych pięciu sezonów.

Dużym obciążeniem są również zgłoszenia fałszywe, stanowią ok. 12 %, średnio 45 zgłoszeń w ciągu sezonu. Zdarza się bowiem, że odbierane są zgłoszenia o awariach w postaci nieszczelności instalacji c.o., po czym na miejscu okazuje się, że są to instalacje kanalizacyjne. Również często szczególnie w przypadku zgłoszeń od osób starszych, zdarza się, że po odebraniu informacji o nieodpowiedniej temperaturze na zasilaniu grzejnika (za wysokiej lub za niskiej), po przybyciu technicznego pogotowia interwencyjnego okazuje się, że parametry czynnika grzejącego są odpowiednie. Zgłoszenia fałszywe mają wpływ na ponoszone przez przedsiębiorstwo energetyki ciepłej (PEC) koszty, które spowodowane są między innymi nieuzasadnionymi wyjazdami w teren.

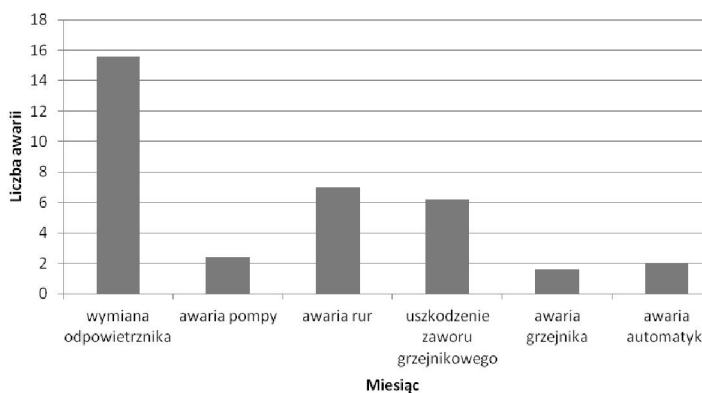
Na rys. 3 przedstawiono liczby awarii elementów instalacji c.o., których usunięcie wymaga większych nakładów finansowych bądź wymiany całych podzespołów.

Zestawienie wykazało, że najbardziej awaryjnymi elementami instalacji c.o. są odpowietrzniki instalacji i jest to średnio z dwóch sezonów 38,7% wszystkich awarii. Kolejnym elementem wewnętrznych instalacji c.o. pod względem awaryjności są rury 22,5% wszystkich awarii.

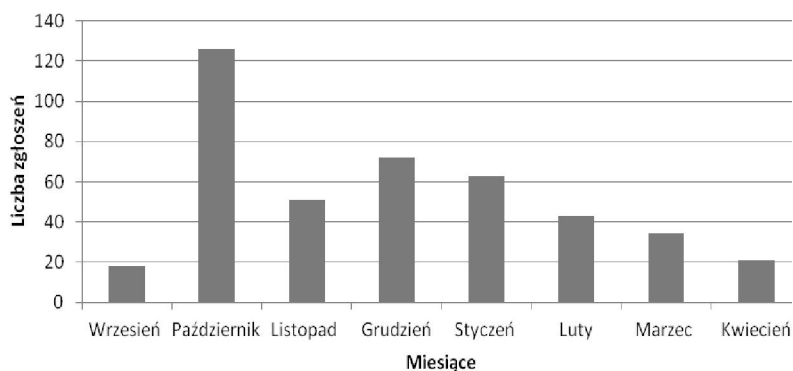
Analizując dane eksploatacyjne dotyczące liczby zgłoszeń w poszczególnych miesiącach obserwuje się znaczny ich wzrost na początku sezonu grzewczego (rys. 4.). W badanym pięcioletnim okresie eksploatacyjnym również najwięcej awarii wystąpiło w miesiącu październiku, ponad 31 %, co świadczy o sezonowości awarii elementów instalacyjnych



Rys. 2. Średnia liczba zgłoszeń awarii poszczególnych elementów instalacji z sezonów grzewczych 2005 ÷ 2010 r.



Rys. 3. Średnia liczba awarii z sezonów grzewczych 2005÷2010 r. w poszczególnych elementach instalacji



Rys. 4. Liczba zgłoszeń awarii w poszczególnych miesiącach sezonu grzewczego 2009/2010

Uzyskanie informacji o awariach i interwencjach PEC sprzed kilku lat jest często utrudnione lub niemożliwe. Nie zawsze prowadzone są statystyki awaryjności, bieżące dane prowadzone są niesystematycznie, co powoduje problemy z późniejszym odtworzeniem przebiegu eksploatacji poszczególnych instalacji.

3. Metoda oceny niezawodności instalacji c. o.

Niezawodność instalacji centralnego ogrzewania (c.o.) określa zdolność do zachowania stanu umożliwiającego wypełnienie zadań stawianych przed instalacjami c.o., czyli wytwarzania, rozdziału i rozprowadzenia czynnika grzewczego ogrzewanym budynkiem oraz przekazaniu ciepła do ogrzewanych pomieszczeń w dowolnym przedziale lub chwili czasu, przy założeniu, że są dostarczone czynniki zewnętrzne (energia elektryczna, paliwo).

Metoda oceny niezawodności instalacji c.o. polega na ocenie prawdopodobieństwa występowania skutków uszkodzeń w postaci niedoboru ciepła określonego niedoborem zamówionej mocy cieplnej (N). Niedobory spowodowane są losowymi uszkodzeniami rozpatrywanych elementów wchodzących w skład wewnętrznych instalacji c.o. w danym budynku. Objawia się to obniżeniem wymaganych parametrów instalacji: brakiem przepływu, spadkiem ciśnienia, co w konsekwencji prowadzi do spadku temperatur czynnika grzewczego i ochłodzenia powietrza w pomieszczeniach ogrzewanych.

Liczba wszystkich stanów niezawodnościowych systemu zbudowanego z elementów dwustanowych (sprawnych lub niesprawnych) wynosi $I=2^M$, gdzie M jest liczbą wszystkich rozważanych elementów. Należy zwrócić uwagę, że jeśli elementy są niezawodne, to występujące wartości prawdopodobieństw zejść i-tych stanów elementarnych P_i ; szybko maleją

wraz ze wzrostem k (gdzie k – liczba równoczesnych uszkodzeń w systemie), dlatego stany z $k>2$ nie wpływają znacząco na końcowy rezultat obliczeń dotyczących miar niezawodności. Do oceny niezawodności wewnętrznych instalacji centralnego ogrzewania zastosowano więc metodę przeglądu częściowego, dla $k=2$.

Prawdopodobieństwo przebywania wewnętrznych instalacji c.o. w i-ym stanie niezawodnościowym wynosi:

$$P_i = \prod_{j \in ei(+)} K_j \cdot \prod_{j \in ei(-)} (1 - K_j) \quad (1)$$

gdzie:

j - numer elementu w instalacji ($j=1,2,\dots,M$)

K_j - wskaźnik gotowości j -tego elementu, $e_{i(+)}$, zbiór elementów sprawnych w danym i-ym stanie.

$e_{i(-)}$ - zbiór elementów niesprawnych w danym i-ym stanie.

Niedobór mocy cieplnej w i-ym stanie wywołany niezdatnością j -tego elementu wynosi:

$$N_{ij} = Q_j \cdot T_{nj(-)} \quad (2)$$

Q_j - moc zamówiona dla jednego mieszkania, wynikająca z obliczeń zapotrzebowania ciepła w warunkach obliczeniowych z uwzględnieniem izolacyjności przegród budowlanych, określana jako moc nominalna,

$$Q_i = Q_{nom} \quad (3)$$

$T_{nj(-)}$ - średni obliczeniowy czas niezdatności

j -tego elementu, czas ten jest czasem niezdatności w dobie obliczeniowej określany wg wzoru:

$$T_{nj(-)} = T_{nj} \cdot \frac{1}{1 + T_{nj}} \quad (4)$$

gdzie:

T_{nj} - średni czas niezdatności j -tego elementu.

Niedobory mocy cieplnej N_j powinny być obliczane jako niedobory w warunkach obliczeniowych przy temperaturze zewnętrznej obliczeniowej T_{eo} . z uwagi na fakt, iż warunki obliczeniowe nie zdarzają się często takie założenie daje pewien współczynnik przeciążenia i stanowi, że niedobory mogą być traktowane jako maksymalne.

Wartość oczekiwana niedoboru mocy cieplnej $E(N)$:

$$E(N) = \sum_{i=1}^{i_{\max}} P_i \cdot N_i \quad (5)$$

gdzie:

$i_{\max}$ - liczba stanów obejmujących równoczesne uszkodzenia odniesiona do przypadków $k=0,1,\dots,k_{\max}$,

Uogólniony wskaźnik niezawodności wewnętrznej instalacji co. K_u oblicza się wg wzoru:

$$K_u = 1 - \frac{E(N)}{Q_{nom}} \quad (6)$$

Uogólniony wskaźnik zawadności U_u określający stosunek wartości oczekiwanej niedoboru mocy cieplnej $E(N)$ do wartości mocy zamówionej wyznacza się jako:

$$U_u = \frac{E(N)}{Q_{nom}} \quad (7)$$

Obliczenie niezawodności wewnętrznych instalacji centralnego ogrzewania można ograniczyć do najczęściej uszkodzanych elementów, którymi są: zawór główny ZG, licznik ciepła LC, zawory pionów ZP i zawory mieszkaniowe ZM.

4. Aplikacja metody

W niezawodnościowej ocenie instalacji c.o. przyjęto pewne uproszczenie ograniczając się tylko do podstawowej armatury instalacyjnej z uwagi na duże jej znaczenie w analizie niezawodnościowej. Uwzględniono: licznik ciepła (LC), zawór główny (ZG), zawory pod pionem (ZP), oraz zawory mieszkaniowe (ZM). W zamieszczo-

czonym przykładzie obliczeniowym nie rozważa się uszkodzeń przewodów instalacyjnych, bo ich niezawodność jest o stopień wyższa od niezawodności armatury.

System instalacji wewnętrznej jest nie-rezerwowany i odnawialny. Średni czas odnowy oznaczono ogólnie przez T_n , średni czas pracy między dwoma sąsiednimi uszkodzeniami oznaczono przez T_p . W dalszej części, w odniesieniu do elementów, stosowano równorzędne oznaczenia: K_i, T_{pi} i T_{ni} , gdzie symbol i oznacza numer elementu w badanej instalacji.

Obliczenia przeprowadzono dla wielorodzinnego budynku mieszkalnego, czterokondygnacyjnego składającego się z 20 mieszkań zasilanego z grupowego węzła cieplnego. Instalacja c.o. systemu wodnego, dwururowego, zamkniętego, z rozdziałem dolnym składa się z pięciu pionów centralnego ogrzewania w układzie etażowym z licznikami ciepła dla każdego mieszkania. Na rysunku 5 widoczne są: układ instalacji i lokalizacja elementów branych pod uwagę przy obliczeniu wartości stacjonarnego wskaźnika gotowości K oraz uogólnionego wskaźnika niezawodności K_u wewnętrznej instalacji centralnego ogrzewania. Są to zawór mieszkalny (ZM_p, ZM_z), licznik ciepła (LC), zawór na pionie (ZP_p, ZP_z), zawór główny (ZG). Indeksy z i p oznaczają powrót i zasilanie instalacji c.o. Wszystkie mieszkania są jednakowe i posiadają analogiczne wyposażenie grzewcze.

Wyznaczenie czasu pracy T_p oraz czasu naprawy elementów instalacji T_n wymaga posiadania danych z eksploatacji lub przyjmowania ich z literatury. Jako, że udostępnione przez MPEC dane są z krótkiego okresu eksploatacji dane te przyjęto z literatury (Wieczysty i inni 2001), (tab 1). (Wartość mocy grzewczej dla każdego mieszkania przyjęto 7 kW. Jest to duże uproszczenie, gdyż wartości mocy są różne w zależności od położenia mieszkania.

Wyniki obliczeń prawdopodobieństw występowania poszczególnych stanów niezawodnościowych w metodzie przeglądu częściowego, niedoborów mocy cieplnej ich wartości oczekiwanej zamieszczono w tabeli 2.

Obliczenia dla maksymalnej liczby uszkodzonych elementów $k_{\max} = 1$ dały następujące wyniki:

$$E(N) = 0,01044047 \text{ kW}$$

Uogólniony wskaźnik zawadności:

$$U_u = \frac{0,01044047}{140} = 0,000074575$$

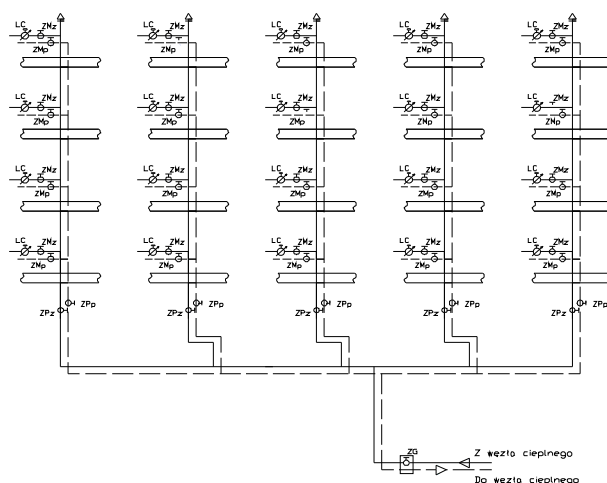
Tabela 1. Dane do obliczeń

Element	T_{pi} [a]	T_{ri} [h]	T_{ni} [d]	K
ZG	10	3,5	0,146	0,999960002
LC	5	3	0,125	0,999931512
ZPz	15	8	0,333	0,999939182
ZPp	15	8	0,333	0,999939182
ZMz	10	6	0,250	0,999931512
ZMp	10	6	0,250	0,999931512

Uogólniony wskaźnik niezawodności:

$$K_u = 1 - \frac{0,01044047}{140} = 0,999925425$$

Zważywszy na fakt, że różnice między wartościami K_u dla obu przypadków pojawiają się dopiero na ósmym miejscu po przecinku, a błędy w oszacowaniu T_{pj} i T_{nj} są znaczne, można przyjąć, że ograniczenie się do obliczeń dla $k_{\max} = 1$ w odniesieniu do typowych budynków średniej wielkości jest dopuszczalne (Wieczysty 2001), co znacznie uprości obliczenia.



Rys. 5. Schemat instalacji c.o

Tabela 2. Wyniki obliczeń niedoborów mocy cieplnej i ich wartości oczekiwanej.

Nr stanu i	k	Onaczenie elementów						Pi	Liczba przypadk- ów	Wyłącz- one miesz- kania	Ni	Pi * Ni
		ZG	ZPz	ZPp	ZM z	ZM p	L C					
1	0	+	+	+	+	+	+	0,999632958	1	0	0	0,00E+00
2	1	-	+	+	+	+	+	3,99849E-05	1	20	140	5,60E-03
3		+	-	+	+	+	+	6,07994E-05	5	4	28	1,70E-03
4		+	+	-	+	+	+	6,07994E-05	5	4	28	1,70E-03
5		+	+	+	-	+	+	6,84676E-05	20	1	7	4,79E-04
6		+	+	+	+	-	+	6,84676E-05	20	1	7	4,79E-04
7		+	+	+	+	+	-	6,84676E-05	20	1	7	4,79E-04
8	2	-	-	+	+	+	+	2,43195E-09	5	20	140	3,40E-07
9		-	+	-	+	+	+	2,43195E-09	5	20	140	3,40E-07
10		-	+	+	-	+	+	2,73867E-09	20	20	140	3,83E-07
11		-	+	+	+	-	+	2,73867E-09	20	20	140	3,83E-07
12		-	+	+	+	+	-	2,73867E-09	20	20	140	3,83E-07
13		+	-	-	+	+	+	3,69792E-09	5	4	28	1,04E-07
14		+	-	+	-	+	+	4,16431E-09	20	4	28	1,17E-07
15		+	-	+	+	-	+	4,16431E-09	20	4	28	1,17E-07
16		+	-	+	+	+	-	4,16431E-09	20	4	28	1,17E-07
17		+	+	-	-	+	+	4,16431E-09	20	4	28	1,17E-07
18		+	+	-	+	-	+	4,16431E-09	20	4	28	1,17E-07
19		+	+	-	+	+	-	4,16431E-09	20	4	28	1,17E-07
20		+	+	+	-	-	+	4,68953E-09	10	8	56	2,63E-07
21		+	+	+	-	+	-	4,68953E-09	80	5	35	1,64E-07
22		+	+	+	+	-	-	4,68953E-09	80	5	35	1,64E-07

Znaki: +, - w tabeli oznaczają odpowiednio, iż dany j-ty element jest sprawny lub niesprawny w i-tym stanie niezawodnościowym.

5. Podsumowanie

W pracy przeanalizowano instalacje c.o. w aspekcie niezawodności. Przytoczono rodzaje i liczby zgłoszeń awarii dla systemu miasta Rzeszowa, oddział Południe z lat 2000-2005 z uwzględnieniem miesięcy sezonu grzewczego. Zestawienie wykazało, że najbardziej awaryjnymi elementami instalacji c.o. są odpowietrzniki instalacji, stanowią 38,7% wszystkich awarii, a następnie przewody 22,5% wszystkich awarii. Jeżeli przyrzeć się czasom występowania awarii obserwuje się znaczny ich wzrost na początku sezonu grzewczego, w miesiącu październiku (około 31%) z uwagi na rozruch instalacji po okresie letnim i skoki parametrów związane ze zmiennością temperatur zewnętrznych.

Przedstawiona metoda obliczeń niezawodności wewnętrznych instalacji grzewczych uwzględnia wpływ układu instalacji i zastosowanej armatury na jej niezawodność dając wyniki zgodne z doświadczeniem. Metoda ta po dopuszczalnych uproszczeniach jest łatwa do zastosowania. Uogólniony wskaźnik niezawodności K_u dobrze obrazuje poziom niezawodności instalacji c.o. W obliczanym przykładzie wyniósł $K_u=0,9999254$. Wartości tej nie jesteśmy jednak w stanie porównać z innymi tego rodzaju wynikami z powodu braku badań na temat niezawodności instalacji co. Metoda może być wykorzystana w celu oceny niezawod-

ności różnych układów instalacji c.o. i wyboru rozwiązania optymalnego.

Szczególną uwagę należy poświęcić rzetelnemu prowadzeniu statystyk awarii, ich przyczyn i skutków, jak również podejmowaniu całego szeregu działań prewencyjnych, począwszy od etapu projektowania instalacji poprzez ich budowę i bieżącą eksploatację. Wysoki poziom niezawodności działania instalacji c.o. może być osiągnięty jedynie w instalacjach prawidłowo zaprojektowanych, należyście wykonanych oraz właściwie eksploatowanych.

Literatura

- BABIARZ B.: An introduction to the assessment of reliability of the heat supply systems. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Volume 83, Number 4/2006, p. 230-235, Elsevier 2006
- BABIARZ B., RAK J.: Metoda oceny niezawodności systemów zaopatrzenia w ciepło. Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej nt. „Bezpieczeństwo, niezawodność, diagnostyka urządzeń i systemów gazowych, wodociągowych, kanalizacyjnych, grzewczych”. Zakopane-Kościelisko 2001.
- WIECZYSTY A. i inni : Metody oceny i podnoszenia niezawodności działania komunalnych systemów zaopatrzenia w wodę Monografie *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*. Kraków 2001.

OCENA JAKOŚCI OSADÓW POCHODZĄCYCH ZE ZBIORNIKA OTWARTEGO MIEJSKIEJ KANALIZACJI DESZCZOWEJ W KONTEKŚCIE ZAGROŻENIA DLA ŚRODOWISKA ORAZ MOŻLIWOŚCI ICH ZAGOSPODAROWANIA

EVALUATION OF THE QUALITY OF SEDIMENTS FROM THE URBAN STORMWATER DRAINAGE SYSTEM DEPENDING ON ENVIRONMENTAL RISK AND THE SEDIMENTS MANAGEMENT

Łukasz Bąk, Lidia Dąbek, Ewa Ozimina, Aleksandra Sałata

Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce,
e-mail: aleksandra_salata@tlen.pl

ABSTRACT

This is an investigation of the physical and chemical properties of sediments from the urban storm water drainage to determine the relationship between their quality and real environmental risk and also a sediment management. The catchment area of 804.6 ha consists of a medium residential buildings, open spaces, undeveloped area. The study include particle size distribution, content of: heavy metals like zinc, lead, cadmium and copper; petroleum substances, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), adsorbable organic halides (AOX), phosphates, carbonates and mineral and organic substances. The sediments were collected during autumn from the open sediment pond and two different points. The results show presence of several particular fractions with the major dust part on the level of 43 %. Concentrations of heavy metals in the range from 0.13 mg/kg of cadmium to 295.87 mg/kg for copper. Content of WWA in the range from 0.37 mg/kg to 50.6 mg/kg and the mineral substances on the level of approximately 93 %.

Keywords: sediments, stormwater, PAH, sediments management.

1. Wprowadzenie

Wzrost populacji, a także rozwój gospodarczy miał znaczący wpływ na proces urbanizacji terenów typowo wiejskich przekształcając je w tereny miejskie. Dało to początek problemom z zarządzaniem zasobami wodnymi na tych obszarach (Xiao i in. 2007). Jednym z nieodzownych elementów właściwego funkcjonowania miasta jest sprawny system miejskiej kanalizacji deszczowej, który odpowie-

dzialny jest za prawidłowy odbiór, oczyszczanie i odprowadzanie ścieków deszczowych. Opady atmosferyczne zanieczyszczone są aerozolami i substancjami gazowymi (organicznymi i nieorganicznymi) pochodzenia naturalnego oraz antropogenicznego, obecnymi w przyziemnej warstwie atmosfery. Nie mniej jednak najwięcej zanieczyszczeń dostaje się do systemu kanalizacji deszczowej podczas spływu wód z powierzchni skanalizowa-

nego terenu (Ramier i in. 2011). Na zanieczyszczenia te składają się zarówno zanieczyszczenia powietrza jak i produkty ścierania nawierzchni ulic, opon, tarcz hamulcowych, substancje stosowane do zapobiegania i likwidacji śliskości zimowej, szczątki roślinne oraz produkty spalania paliw. Wraz ze spalaniem paliw płynnych do środowiska wprowadzane są znaczne ilości toksycznych i kancerogennych zanieczyszczeń organicznych z grupy węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, węglowodorów z grupy WWA, dioksyn oraz związków chlorowcopochodnych oraz zanieczyszczeń nieorganicznych w postaci metali ciężkich. Ilość zanieczyszczeń, jaka znajduje się w ściekach deszczowych jest więc wypadkową zanieczyszczenia atmosfery w obrębie kanalizowanego terenu oraz rodzaju nawierzchni ulic, chodników, intensywności ruchu kołowego, sposobu czyszczenia ulic, sposobu walki z gołoledzią jak i długości okresu między opadami (Operat wodnoprawny na odprowadzanie... 2007). Analizując zagadnienia dotyczące ścieków deszczowych i dostępną na ten temat literaturę (Królikowski i in. 2005) należy zauważyć, że głównym przedmiotem zainteresowania są wody opadowe i ich oczyszczanie, natomiast mniej uwagi poświęca się problematyce jakości i ilości osadów gromadzonych w systemie kanalizacji w wyniku grawitacyjnego opadania cząstek. Rodzaj i źródła ich pochodzenia, procesy transportu oraz przemiany chemiczne i biochemiczne zachodzących w wodzie, osadzie, a także na granicy tych faz w sposób istotny determinują jego właściwości fizykochemiczne. W składzie materii tworzącej osady wyróżnia się utwory mineralne, organiczne oraz związki pochodzenia antropogenicznego. W części mineralnej dominują: kwarc, minerały ilaste, a także substancje pochodzące z procesów wietrzenia i erozji pod-

łoża. Olbrzymie znaczenie dla składu osadów mają również związki wprowadzane na skutek działalności antropogenicznej. Jak donoszą źródła literaturowe (Szalińska 2011) mogą one być bezpośrednio związane z charakterem zlewni i jej położeniem. Tereny rolnicze są głównym źródłem występowania związków azotu i fosforu, tereny zurbanizowane – metali ciężkich, węglowodorów aromatycznych, składowiska odpadów – ksenobiotyków oraz związków azotu, zaś przemysł jest głównym źródłem trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Konsekwencją gromadzenia osadów w systemie kanalizacji deszczowej jest:

- (1) akumulacja zanieczyszczeń chemicznych w deponowanych osadach, co w efekcie daje wzrost stężenia w czasie.
- (2) spadek efektywności systemu a także jakości odprowadzanych wód.

Rozwiązaniem przedstawionych problemów jest konieczność okresowego oczyszczania komór osadczycy kanalizacji deszczowej. Powstaje problem zagospodarowania lub unieszkodliwiania osadów. z tego względu istotne stają się informacje: w jakim stopniu osady są zanieczyszczone oraz czy stanowią, o ile w ogóle, ryzyko dla środowiska i życia ludzkiego (Weinstein i in. 2010). Jak wykazały badania bardzo trudne jest określenie składu ścieków deszczowych na drodze prognoz, tym samym przewidywanie jakości powstających osadów. Niezbędny zatem jest cyklicznie prowadzony monitoring zanieczyszczeń obecnych w ściekach deszczowych i osadach mogących stanowić zagrożenie dla środowiska. Jest to tym ważniejsze, że brak jest norm i regulacji prawnych dotyczących oceny jakości osadów z kanalizacji deszczowych jak i częstotliwości oczyszczania zbiorników (co przykładowo ma miejsce w Stanach Zjednoczonych, gdzie zbiorniki oczyszczane są

obowiązkowo co 5-7 lat). W obecnym stanie prawnym oceny jakości tych osadów dokonuje się odnosząc wyniki badań do wartości podanych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U.-02.165.1359) oraz w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 roku w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U.02.55.498) jak również odnosząc do kryteriów ekotoksykologicznych PEL (Propable Effects Level) i TEL (Threshold Effect Level) umożliwiających ocenę stopnia wpływu zanieczyszczeń osadów na organizmy wodne (McDonald 1994).

Przedstawione w prezentowanej pracy wyniki są częścią cyklicznych badań osadów pochodzących z miejskiej kanalizacji deszczowej Kielc. Bogata różnorodność terenu miasta oraz zróżnicowany charakter zlewni pod kątem położenia i zabudowy stwarza dobry poligon badawczy.

2. Materiały i metody

Analizie poddano osady pobrane z oczyszczalni wód deszczowych zlokalizowanej na terenie zlewni o całkowitej powierzchni 804,6ha przedstawionej na rysunku 1. Oczyszczane są w niej ścieki deszczowe i roztopowe z osiedli mieszkaniowych o niskiej zabudowie oraz z terenów otwartych, niezabudowanych, położonych w południowej i południowo-zachodniej części zlewni.

Pomimo położenia zlewni w granicach administracyjnych miasta nie jest typowo miejska, ponieważ około 250ha to łąki i pola orne. Lasy zajmują powierzchnię 8,3ha. Występują w południowej części zlewnia jako odizolowane drzewostany sosny (rys. 1). w pozostałej części zlewni (546,3ha) ulokowana jest zabudowa jednorodzinna, osiedla mieszkaniowe, bu-

dynki użyteczności publicznej, ulice magistralne i boczne oraz tereny przemysłowe (ok. 70ha - północne obszary zlewni). Najwyższy punkt terenu położony jest na wysokości 335,40 m n.p.m. (Góra Karczówka), najniższy 243,66 m n.p.m., średni spadek powierzchni wynosi 3,2 %.

Ścieki doprowadzane są do obiektu za pośrednictwem systemu kanałów (ϕ 200 mm ÷ 1800 mm) o długości 11 965 m oraz rowów o długości 3970 m. Oczyszczalnia składa się z 2 zbiorników pierwszej fali zanieczyszczeń (PFZ), 2 separatorów koalescencyjnych typu AWAS oraz kanału ulgi. Zbiorniki PFZ to osadniki otwarte o pojemności użytkowej 2800 m³ każdy w wymiarach w dnie 84x20 m. Oczyszczone ścieki odprowadzane są do rzeki Sufraganiec dwoma kanałami krytymi o średnicach ϕ 1800 mm w km 2+230 i ϕ 400 mm w km 2+110 (Operat wodnoprawny na odprowadzanie ... 2007).

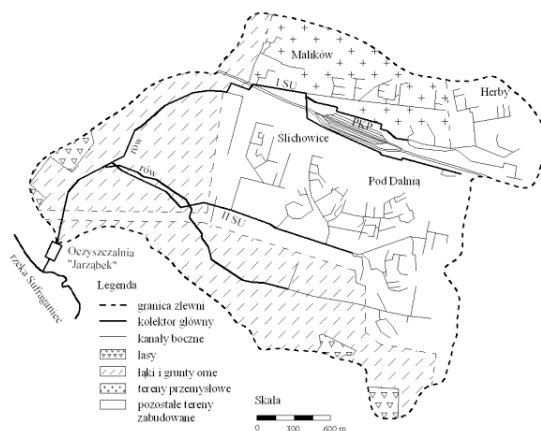
Osad został pobrany w okresie jesiennym, kiedy nie odnotowano znaczących opadów atmosferycznych, z czterech różnych punktów osadnika zgodnie z obowiązującą metodyką (PN-EN ISO 5667-15:2009). Dwa punkty poboru ulokowane były przy wlocie a kolejne dwa przy wylocie z osadnika.

2.1. Badanie właściwości fizykochemicznych osadów.

Badania właściwości fizykochemicznych osadów obejmowały następujące analizy:

Odczyn - odczyn osadu oznaczono wg PN-EN 12176:2004 „Oznaczanie wartości pH. Charakterystyka osadów ściekowych”.

Barwa, zapach i konsystencja – barwa i zapach osadu – własności te zostały zbadane organoleptycznie. Badanie określania konsystencji w/w osadów polegało na częściowym wysuszeniu próbek a następnie ponownym ich uwodnieniu.



Rys. 1. Zlewnia oczyszczalni wód deszczowych „Jarząbek” wraz z układem kanalizacji deszczowej.

Uwodnienie – oznaczono wg PN-EN 12880:2004. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczenie suchej pozostałości i zawartości wody”.

Analiza granulometryczna – analizę granulometryczną osadu wykonano metodą kombinacji analizy sitowej i areometrycznej wg metodyki zawartej w normie PN-R-04032:1998 "Gleby i utwory mineralne – Pobieranie próbek i oznaczanie składu granulometrycznego". Analiza sitowa została wykonana na mokro za pomocą zestawu sit znormalizowanych firmy Conbest o średnicach oczek 30 mm – 0,025 mm. Analiza areometryczna została wykonana za pomocą zestawu do analizy areometrycznej firmy Eijkelkamp.

Zawartość substancji mineralnych, organicznych – zawartość substancji mineralnych i organicznych oznaczono wg PN-78/C-04541. Woda i ścieki. Oznaczenie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych.

Oznaczanie zawartości wybranych metali ciężkich – próbkę osadu o masie 0,5 g s.m. mineralizowano w środowisku stężonego kwasu azotowego (V) w mineralizatorze mikrofalowym UniClever o częstotliwości 2450 MHz. Tak przygotowaną próbkę poddano analizie elektrochemicznej na zawartość wybranych metali ciężkich z wykorzystaniem analizatora μ AutoLab.

Oznaczanie substancji ropopochodnych – oznaczono wg PN-EN 14039:2008. Charakterystyka odpadów. Oznaczanie zawartości węglowodorów w zakresie od C10 do C40 za pomocą chromatografii gazowej. Analizy wykonano przy użyciu aparatu GC-FEED marki INCO 505 M.

Oznaczanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – oznaczono metodą GC/MS przy użyciu wzorców deuterowanych, aparatem marki Thermo Scientific Focus GC/MS wg normy PN-EN 15527: 2008 "Charakteryzowanie odpadów – Oznaczanie policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) w odpadach z użyciem chromato-

grafii gazowej z detektorem masowym (GC/MS)".

Oznaczanie zawartości fosforu ogólnego - oznaczenie zawartości fosforu ogólnego wykonano wg normy PN-C-04537-14 "Badania zawartości związków fosforu".

Oznaczanie zawartości związków z grupy AOX wykonano na analizatorze Behr Cl 10 zgodnie z metodyką dla osadów ściekowych (Dąbek 2001). Oznaczanie zawartości węglanów - wykonano w próbach powietrznie suchych metodą termogravimetryczną przez ubytek masy w temperaturze 950°C.

3. Rezultaty i dyskusja.

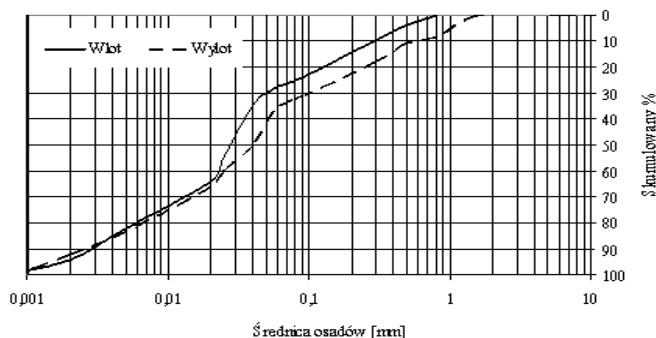
Badane osady pobrano na wlocie i wylocie z komory osadnika i poddano analizie fizykochemicznemu.

Analiza osadów wskazała na ich lekko alkaliczny odczyn o wartości pH = 7,21. Szaro-czarna barwa osadu wskazuje, że znaczny udział substancji pochodzących ze spływu z dróg i ulic, natomiast zapach - mocno wyczuwalny, gnilny może mieć związek z tym, że około 260 ha powierzchni zlewni stanowią łąki, grunty orne, lasy i nieużytki o zróżnicowanej szacie roślinnej. Osad miał luźną konsystencję z tendencją do cementacji i kruszenia się. Uwodnienie na poziomie 67 % wskazuje na duże zdolności pochłaniania wilgoci.

Z przedstawionych na rysunku 2 krzywych uziarnienia wynika, że osad posiada zróżnicowany skład granulometryczny.

Frakcja pyłowo-łłowa o średnicy ziaren poniżej 0,063 mm, która odpowiedzialna jest w dużej mierze za zdolności sorpcyjne zanieczyszczeń stanowi od 65% do 72 %. Przy czym zanotowano jednakową zawartość procentową frakcji o średnicach < 0,025 mm na poziomie 42% we wszystkich analizowanych próbach. Pozostałe frakcje stanowiły piaski i szczątki organiczne.

Badany osad poddano analizie na zawartość substancji mineralnych oraz substancji organicznych. Skład osadów, w tym obecność materii organicznej, ma istotny wpływ na ich zdolności sorpcyjne. Zdolności te i oddziaływanie zanieczyszczeń obecnych w wodach opadowych z zawiesiną z ziaren, piasku, żwiru, szczątków roślinnych i innych sedymentujących składników fazy stałej tworzącej osad jest możliwe dzięki występowaniu budowy krystalicznej, obecności aktywnych grup funkcyjnych występujących głównie w strukturze amorficznej i bogactwu fazy skondensowanej, gdzie dominują geosorbenty węglowe m.in. sadza i kero-gen (faza raczej o charakterze niepolarnym i aromatycznym, o dużej powierzchni właściwej i strukturze porowatej) (Gdańiec-Pietryka 2008)



Rys. 2. Krzywe uziarnienia osadów.

Przedstawione w tabeli 1 wyniki wskazują na przewagę substancji mineralnych na poziomie około 90% w stosunku do substancji organicznych na poziomie około 10%. Nie ma istotnych różnic w tym składzie względem wylotu i wlotu osadnika.

Tabela 1. Zawartość substancji mineralnych oraz organicznych w osadzie z kanalizacji deszczowej.

Próba	S. mineralne [%]	S. organiczne [%]
Wlot	89,63	10,37
Wylot	89,32	10,68

Oceny stopnia zanieczyszczenia badanego osadu dokonano na podstawie analizy zawartości metali ciężkich takich jak: cynk, kadm, ołów i miedź pochodzących ze spalania paliw jak i ścierania nawierzchni ulic oraz związków organicznych na przykładzie AOX, WWA i substancji ropopochodnych. Zawartość metali ciężkich w badanych osadach przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w osadzie pochodzącym ze zbiornika otwartego kanalizacji miejskiej

Próba	Zn	Cd	Pb	Cu
mg/kg suchej masy				
Wlot	70,79	0,10	1,01	9,50
Wylot	750,93	0,16	4,35	2,56

Z danych tych wynika, że badane osady charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością metali. Najwyższe stężenie zanotowano dla cynku odpowiednio na poziomie 70,79 mg/kg na wlocie i 750,93 mg/kg na wylocie z osadnika. Źródłem cynku są produkty ścierania nawierzchni ulic, tarcz hamulcowych i opon. Stężenie kadmu było na poziomie 0,13 mg/kg. Zawartość ołowiu szacowała się na poziomie 1,01 mg/kg na wlocie oraz 4,35 mg/kg na wylocie z osadnika. Źródłem

ołowiu może być charakterystyczne podłoże geologiczne zlewni. W odróżnieniu od stężeń cynku, kadmu i ołowiu wyniki dla zawartości miedzi w badanych osadach wykazały wyższe stężenie tego metalu na wlocie do osadnika 9,5 mg/kg niż na wylocie 2,56 mg/kg. Na tym etapie badań różnica między tymi wynikami jest trudna do wyjaśnienia. Dla badanych metali nie wykonywano analizy sekwencyjnej. Stwierdzono natomiast zawartość węglanów w badanych osadach na poziomie 14-5%. Obecność węglanów jak i lekko alkaliczny odczyn osadów sugeruje, że metale te występują w formach trudno rozpuszczalnych związków a tym samym słabo mobilnych w środowisku. Odnosząc uzyskane wyniki stężeń metali w badanych osadach do odpowiednich regulacji można stwierdzić, że są znacznie niższe od wartości dopuszczalnych dla ziemi pochodzących z terenów użytków rolnych, gruntów leśnych także gruntów zabudowanych, zurbanizowanych grupy B oraz terenów przemysłowych grupy C określonych w RMŚ dotyczącym standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1389), które zawierają się w zakresie stężeń dla cynku: 300-3000 mg/kg, kadmu: 4-20 mg/kg, ołowiu: 100-1000 mg/kg i miedzi: 150-1000 mg/kg oraz RMŚ dotyczącym rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U.02.-55.498) w zakresie stężeń dla cynku: <1000 mg/kg, kadmu <7,5 mg/kg, ołowiu <200 mg/kg miedzi <150 mg/kg. Natomiast według kryteriów ekotoksykologicznych (McDonald 1994) stężenie cynku znacznie przekracza wartości progowe PEL, które wynosi dla tego metalu 315 mg/kg i TEL, które wynosi 123 mg/kg, co oznacza, że osady można uznać za niebezpieczne dla środowiska. W przypadku wprowadzania tych osadów do środowiska, na przykład

przy wykorzystaniu ich w rekultywacji gruntów, stanowiłyby istotne zagrożenie.

W kolejnym etapie badań oznaczono zawartość wybranych substancji organicznych. Wyniki analiz wykazały, że w badanych osadach stężenie substancji ropopochodnych jak i związków organicznych z grupy AOX było bardzo niskie na granicy wykrywalności.

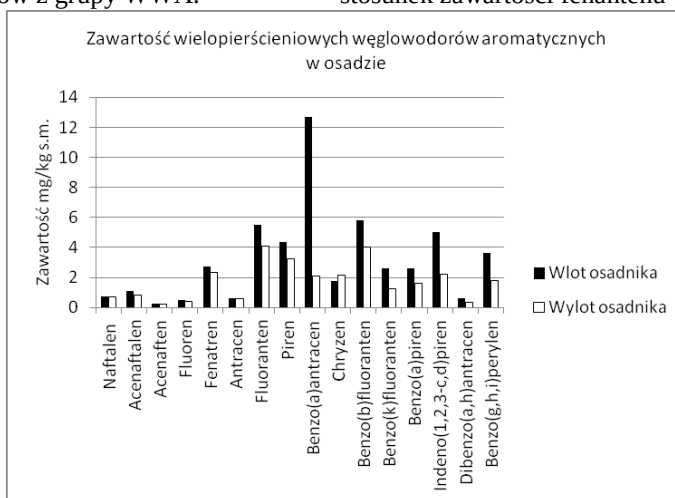
Natomiast stwierdzono obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ΣWWA_{16} dla próbek osadów pobranych u wlotu do osadnika wynosiła 50,61 mg/kg, natomiast ΣWWA_{16} u wylotu 27,91 mg/kg.

Nie zostały więc przekroczone wartości dopuszczalne określone wg Rozporządzenia w sprawie standardów jakości gleb i standardów jakości ziemi, czyli 1-200 mg/kg oraz w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony, czyli 8,5 mg/kg. Dopuszczalne wartości PEL (5,68 mg/kg) i TEL (0,461 mg/kg) wskazują natomiast na ich przekroczenie w przypadku sumy stężeń związków z grupy WWA.

Na rysunku 3 przedstawiono wartości stężeń dla poszczególnych związków z grupy WWA w odniesieniu do miejsca poboru osadów deszczowych. Najwyższą wartość, tj. 12,71 mg/kg odnotowano dla benzo(a)antracenu na wlocie osadnika oraz dla fluorantenu w przypadku wylotu z komory na granicy 4,09 mg/kg, zaś najniższą wartość dla acenaftenu dla obydwu prób. Ogromne znaczenie ma również wartość sumaryczna związków z grupy WWA o niskiej masie cząsteczkowej (LMW) składających się z 2-3 pierścieni aromatycznych oraz suma związków z grupy WWA o wysokiej masie cząsteczkowej (HMW) złożonych z 4-6 pierścieni aromatycznych. Na podstawie stosunku LMW/HMW możliwe jest określenie źródła pochodzenia tych związków.

Wartość LMW/HMW poniżej 1,0 wskazuje na pirogeniczne pochodzenie analitów (Weinstein i in. 2010). W przypadku badanego materiału stosunek ten wyniósł 0,63.

Dodatkową składową określenia ich pochodzenia w materiale badawczym jest stosunek zawartości fenantenu



Rys. 3. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w badanym osadzie w zależności od miejsca poboru prób.

do antracenu (wynoszący 4,23) oraz stosunek zawartości fluorantenu do pirenu, który wynosi 1,25.

Wykazano, że jeśli stosunek stężeń fenantrenu do antracenu przyjmuje wartości mniejsze niż 10 a stosunek stężeń fluorantenu do pirenu większe od 1,0, to w sposób jednoznaczny można mówić o pirogenicznym pochodzeniu węglowodorów aromatycznych w badanej próbce.

Innym tego typu wskaźnikiem jest stosunek zawartości fluorantenu do sumy zawartości fluorantenu i pirenu, który w badanym materiale wynosi 0,56, gdzie wartość powyżej 0,5 sygnalizuje petrogeniczne pochodzenie analitów oraz stosunek zawartości antracenu do sumy zawartości antracenu i fenantrenu wynoszący 0,19 (wartość powyżej 0,1 wskazuje na procesy spalania jako główne źródło analitów) (Gdaniec-Pietryka 2008). Źródło ich pochodzenia, w tym wypadku jest typowo pirogeniczne (niska wartość wskaźnika LMW/HMW i stosunek zawartości fenantrenu do antracenu). Należy nadmienić, iż na terenach zurbanizowanych głównym źródłem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych są produkty niecałkowitego spalania paliw kopalnych oraz drewna (źródła pirogeniczne) oraz spalania różnego rodzaju paliw - źródła petrogeniczne (Brown i in. 2006).

5. Wnioski.

- Badany osad charakteryzował się odczynem lekko zasadowym, barwą szarą, smolistą. Zapachem mocno wyczuwalnym, specyficznym gnilnym, roślinnym. Osad posiadał luźną konsystencję ze zdolnością do cementacji kruszenia się o dużym uwodnieniu.
- Analiza granulometryczna wskazała na dużą przewagę frakcji pyłowej-iłowej sięgającej 72 % osadu, natomiast analiza pod kątem zawartości substancji mineralnych i organicznych wykazała

duży udział części organicznych, świadczących o wysokich zdolnościach sorpcyjnych, względem zanieczyszczeń organicznych, w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych pomimo przeważającego udziału substancji mineralnych.

- Badania zawartości zanieczyszczeń potwierdziły obecność metali ciężkich takich jak: kadm, cynk, ołów, miedź oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i znikomą zawartość substancji ropopochodnych, związków z grupy AOX. Obecność wskazanych zanieczyszczeń w badanym osadzie nie stanowi zagrożenia dla środowiska względem RMŚ sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U.02.55.498) oraz RMŚ w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359), ponieważ ich zawartość mieści się w dopuszczalnych zakresach stężeń. Natomiast w odniesieniu do kryteriów ekotoksykologicznych badane osady stanowią zagrożenie dla organizmów żywych i z tego punktu widzenia nie powinny być wprowadzane do środowiska.
- Istnieje uzasadniona potrzeba prowadzenia monitoringu jakości i ilości osadów pochodzących ze zbiorników kanalizacji deszczowej w kontekście ich unieszkodliwiania i zagospodarowania.

Podziękowania

Badania zostały zrealizowane w ramach grantu NCN, umowa nr 2990/B/P01/2011/40

Literatura

BROWN JEFFREY N., PEAKE BARRIE M. 2006. Sources of heavy metals and

- polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the Total Environment*. 359 145– 155.
- DĄBEL L. 2001. Oznaczanie zawartości AOX w osadach ściekowych jako jednego z parametrow decydujących możliwości ich dalszego wykorzystania. *Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej. Inżynieria Środowiska*. Z. 15, s. 312-316.
- GDANIEC-PIETRYKA M. Specjacja fizyczna i mobilność analitów z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i polichlorowanych bifenyli na granicy faz osad denny-woda. 2008. *Rozprawa doktorska*. Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej Politechniki Gdańskiej.
- KRÓLIKOWSKI A., GARBARCZYK K., GWOŹDZIEJ-MAZUR J., BUTAREWICZ A. 2005. Osady powstające w obiektach systemu kanalizacji deszczowej. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, vol. 35.
- OPERAT wodnoprawny na odprowadzanie wód opadowych i roztopowych oczyszczonych na oczyszczalni Jarząbek, Kielce 2007.
- PN-C-04537-14. Badania zawartości związków fosforu.
- PN-78/C-04541. Woda i ścieki. Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych.
- PN-EN 12176:2004. Oznaczanie wartości pH. Charakterystyka osadów ściekowych.
- PN-EN 12880:2004. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody.
- PN-EN 14039:2008. Charakterystyka odpadów. Oznaczanie zawartości węglowodorów w zakresie od C10 do C40 za pomocą chromatografii gazowej.
- PN-EN 15527:2008. Charakteryzowanie odpadów -Oznaczanie policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) w odpadach z użyciem chromatografii gazowej z detektorem masowym (GC/-MS).
- PN-EN ISO 5667-15:2009. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 15: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami osadów ściekowych osadów dennych.
- PN-R-04032:1998. Gleby i utwory mineralne - Pobieranie próbek i oznaczanie składu granulometrycznego.
- RAMIER D., BERTHIER E., ANDRIEU H. 2011. The hydrological behaviour of urban streets: long-term observations. *Hydrological Processes*.
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. *Dz.U.02.55.498*.
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. *Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359*.
- SZALIŃSKA E. 2011. Rola osadów dennych w ocenie jakości środowiska wód kontynentalnych. *Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej*, Monografia 396.
- WEINSTEIN JOHN E., CRAWFORD KEVIN D., GARNER THOMAS R. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in stormwater detention pond sediments in coastal South Carolina. *Environ Monit Assess*. 162:21–35.
- XIAO Q., MCPHERSON E. G., SIMPSON J. R., USTIN S. L. 2007. Hydrologic processes at the urban residential scale. *Hydrological Processes* 21, 2174–2188.

ADSORPCJA BŁĘKITU METYLOWEGO NA DWÓCH HADŁOWYCH WĘGLACH AKTYWNYCH

ADSORPTION OF METHYL BLUE ON TWO ACTIVATED CARBONS

Elżbieta Bezak-Mazur, Dagmara Adamczyk

Politechnika Świętokrzyska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, ebezak@tu.kielce.pl, dagmara.adamczyk@o2.pl

ABSTRACT

In the present work the effectiveness of acid dye removal – methyl blue from aqueous solution in static system on two activated carbons, was estimated. In the experiment activated carbon WD-extra (Gryfskand) and spent activated carbon F-300 (Chemiviron) was used. Impregnated activated carbons with methyl blue were regenerated with Fenton reagent. It was observed that activated carbon WD-extra has better sorption capacity than F-300. Effectiveness in dye removal from aqueous solution in case of virgin activated carbon WD-extra was 90%, and regenerated with $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ was from 16 % (after 6th regeneration) to 34% (after 1st regeneration). In case of spent activated carbon F-300 effectiveness of methyl blue removal was 83%, and regenerated activated carbon with $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ was from 15 % (after 6th regeneration) to 20% (after 1st regeneration). According to experimental data adsorption isotherms were defined and adsorption theoretical model such as Freundlich or Langmuir, was selected.

Keywords: activated carbon, methyl blue, Fenton's reagent, dyes' adsorption, regeneration

1. Wprowadzenie

Barwniki są to związki organiczne pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, selektywnie absorbujące światło widzialne w zakresie 400-700 nm (Warzkiewicz 2012). Związki te nie ulegają biodegradacji, zwiększają biologiczne i chemiczne zapotrzebowanie tlenu oraz spowalniają proces fotosyntezy w zbiornikach wodnych. Ścieki pochodzące z przemysłu włókienniczego, farbiarskiego czy papierniczego zawierają barwniki, które mogą

mieć toksyczne, mutagenne bądź kancerogenne działanie na organizmy żywe (Gómez 2007, Eren 2006, Alvin 2010).

Metody usuwania barwników ze ścieków można podzielić na cztery podstawowe grupy tj. chemiczna (utlenianie, chlorowanie, ozonowanie), biologiczna (beztlenowe/tlenowe), fizyko-chemiczna (koagulacja, flokulacja, flotacja, adsorpcja) i mechaniczna (sedymentacja, filtracja, odwirowanie) (Alvin 2010, Babu

2007, Gong 2005). Zgodnie z doniesieniami literaturowymi (Warzkiewicz 2012, Alvin 2010) proces adsorpcji jest metodą skuteczną i umożliwia projektowanie prostych i ekonomicznych instalacji technologicznych. Najpopularniejszym adsorbentem, stosowanym na szeroką skalę do usuwania barwników ze ścieków, jest węgiel aktywny.

Badania nad usuwaniem barwników na różnorodnych węglach aktywnych tj. handlowych i typu „low cost” były przedmiotem wielu doniesień literaturowych. Na podstawie dokonanego przeglądu literaturowego odnotowano iż.:

- do usuwania barwników z roztworu wodnego stosowano do tej pory handlowe węgle aktywne tj. F-400 (Al-Degs 2008, Al-Degs 2000, Al-Degs 2009, Al-Degs 2007, Walker 2001), WG-12 (Dąbek 2011), F-200 [Dąbek 2011], WD-extra (Dąbek 2010, Dąbek 2011), Norit RB 0.8 CC (Kazlauskienė 2009, Pereira 2003).
- na skuteczność procesu adsorpcji na węglu aktywnym ma wpływ wiele czynników tj. pojemność adsorpcyjna, powierzchnia właściwa (przeciętnie wynosi ona 800-1500 m²/g), rozmiar rozkład porów (mikropory, mezopory, makropory), uziarnienie, chemiczna natura powierzchni (grupy funkcyjne występujące na powierzchni węgla aktywnego), dawka i czas adsorpcji, stężenie zanieczyszczeń, odczyn roztworu oraz właściwości usuwanych związków organicznych (rozpuszczalność wielkość cząsteczek) (Emad 2008, Bansal 2009).
- do usuwania barwników stosowane są handlowe węgle aktywne w postaci granulowanej i pylistej; zgodnie z doniesieniami literaturowymi (El Qada 2008, Itodo 2011, Itodo 2012) granulowane węgle aktywne były efektywniejsze niż pyliste.

- sorbenty niskokosztowe wykazały się mniejszą pojemnością adsorpcyjną niż handlowe węgle aktywne (Warzkiewicz 2012, Kannan 2001).
- przedmiotem badań były barwniki reaktywne (Al-Degs 2008, Al-Degs 2000, Al-Degs 2009, Al-Degs 2007, Dąbek 2011, Pereira 2003), kwasowe (Walker 2001, Pereira 2003), zasadowe (Dąbek 2010, Pereira 2003, El Qada 2008, Kannan 2001), bezpośrednie (Pereira 2003).

Zużyte węgle aktywne stają się odpadem niebezpiecznym, który należy poddawać procesowi odzysku lub utylizacji. Jednym ze sposobów postępowania z odpadami jakimi są zużyte węgle aktywne jest przeprowadzenie regeneracji wśród której wymienić można m.in. termiczną, chemiczną, gazową, ultradźwiękami, przy pomocy mikrofal, elektrochemiczną oraz biologiczną (Purkait 2007, Zhang 2002, Weng 2008, Toledo 2003). W przemyśle coraz częściej stosuje się metody regeneracji chemicznej przy pomocy rodników hydroksylowych np. powstających w reakcji Fentona. Zaletą tej metody jest wysoki potencjał utleniający (2,7 mV), brak pozostałości H₂O₂ w układzie poreakcyjnym (Warzkiewicz 2012, Dąbek 2010, Toledo 2003). Doceniając możliwości regeneracji węgla jakie daje reagent Fentona podjęliśmy badania wykorzystania zregenerowanych tą metodą sorbentów węglowych do usuwania barwników.

Do badań wybraliśmy metody używane do barwienia tkanin błękit metylowy oraz popularne węgle aktywne używane w uzdatnianiu wody czy też oczyszczaniu ścieków jakimi są WD-extra i F-300.

2. Materiał i metodyka badań

2.1. Charakterystyka węgla aktywnego

W eksperymencie zastosowano dwa handlowe węgle aktywne tj. WD-extra i F-300, których charakterystyka została przedstawiona w tabeli 1. Właściwości obu węgli (powierzchnia właściwa i liczba jodowa) wskazują, iż mogą to być doskonałe sorbenty.

2.2. Charakterystyka barwnika

Do badań wybrano błękit metylowy należący do grupy barwników triaminotri-fenylometanowych, który łatwo rozpuszcza się w wodzie, natomiast słabo w etanolu. (rys. 1.). Masa molowa tego barwnika wynosi 799,8 g/mol. w zależności od odczynu roztworu związek ten przyjmuje formę kwasową lub zasadową. Stosowany jest do wybarwiania preparatów biologicznych, wody w akwarystyce, do farbowania tekstyliów i w histologii (Lillie 2010).

2.3. Przebieg eksperymentu

2.3.1. Adsorpcja na oryginalnych węglach aktywnych

W ramach eksperymentu zbadano adsorpcję błękitu metylowego na węglu aktywnym WD-extra i F-300. W kolbach stożkowych umieszczono odpowiednią naważkę każdego z węgli (odpowiednio 0,2 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g), który zalano 100 ml roztworu barwnika o stężeniu 400mg/L. Tak przygotowane próbki zostały poddane wytrząsaniu w czasie 10 godzin. Czas ustalenia równowagi adsorbent-adsorbat został wyznaczony w oddzielnym eksperymencie (Rysunek 2.). Po wyznaczonym czasie kontaktu rozdzielono fazy tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Następnie węgiel aktywny został przemyty wodą destylowaną i wysuszony w suszarce w temperaturze 105°C.

2.3.2. Adsorpcja na regenerowanym węglu aktywnym

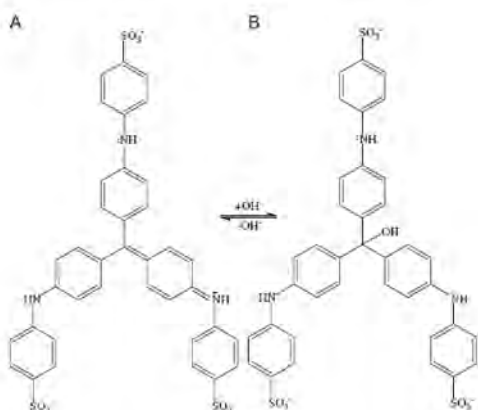
Każdy z obu węgli aktywnych nasycony barwnikiem został poddany procesowi regeneracji przy pomocy reagenta Fentona, który został przyrządzony w następujący sposób: do zlewki o pojemności 1 dm³ wlewo wodę destylowaną, następnie dodano stężony kwas siarkowy (VI), tak aby odczyn roztworu był w zakresie 3. Do przygotowanego roztworu dodano 10 ml $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (ilość jonów żelaza 9,27 mg) i 1,5 cm³ H_2O_2 . Węgiel aktywny WD-extra i F-300 zadano przygotowanym w powyższy sposób roztworem reagenta Fentona (500 ml), a następnie mieszano przez 15 min. Później węgiel aktywny został przepłukany wodą destylowaną i raz jeszcze poddany powyższemu procesowi regeneracji. Czas całkowity regeneracji wynosił 30 min. Zregenerowany węgiel aktywny został ponownie użyty do przeprowadzenia adsorpcji barwnika w powyższy sposób. Cykl adsorpcja – regeneracja został powtórzony sześćkrotnie.

2.3.3. Oznaczanie stężenia barwnika

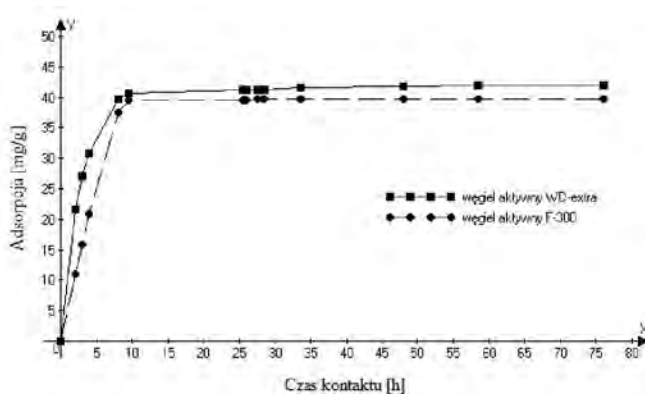
Stężenie barwników zostało oznaczone metodą spektrofotometryczną przy pomocy spektrofotometru UV/VIS Marcel Media. W pierwszej kolejności zarejestrowano widmo dla błękitu metylowego. Dla błękitu metylowego odnotowano maksimum absorpcji przy długości fali $\lambda = 591$ nm. Próbki barwników po adsorpcji pobierano pipetą z kolby stożkowej do plastikowej kuwety, następnie umieszczano je w spektrofotometrze i odczytywano na monitorze komputera stężenie barwnika, mierzone przy wcześniej wyznaczonej długości fali.

Tabela 1. Charakterystyka węgla aktywnych WD-extra i F-300.

WD-extra		F-300
Firma	Gryfskand	Chemviron Carbon
Otrzymywanie	z pyłu węgla kamiennego i lepiszcza	z węgla bitumicznego
Postać	świeży	zużyty do oczyszczania odcieków pochodzących z terenu zakładów produkujących łożyska
Forma	granulowany	ziarnisty
Zastosowanie	do uzdatniania wody	do uzdatniania wody
Powierzchnia Właściwa	950-1050 m ² /g	800 -1000 m ² /g
Liczba jodowa	900-1000 mg/g	800 m ² /g



Rys. 1. Kwasowa forma (A) i zasadowa forma (B) błękitu metylowego.



Rys. 2. Ustalanie równowagi w procesie sorpcji błękitu metylowego na węglach aktywnych.

2.3.4. Badanie zdolności sorpcyjnych węgli aktywnych WD-extra i F-300

Parametrami świadczącymi o zdolnościach sorpcyjnych węgli aktywnych są m.in. liczba adsorpcji jodu, liczba metylenowa, liczba fenolowa, liczba detergentowa i liczba melasowa.

W eksperymencie sprawdzono zdolności sorpcyjne węgli aktywnych WD-extra F-300 przy pomocy liczby adsorpcji jodu (Tabela 2.) wyznaczonej zgodnie z procedurą podaną w normie PN-83/C-97555.04.

Uzyskane wartości liczby jodowej dla obu węgli wskazują na lekkie obniżenie zdolności sorpcyjnych węgli aktywnych wraz ze wzrostem krotności regeneracji.

Tabela 2. Liczba adsorpcji jodu węgli aktywnych WD-extra i F-300.

Węgiel aktywny	Liczba jodowa WD-extra	Liczba jodowa F-300
wyjściowy	923,3	
wyjściowy	923,3	837,7
po I regeneracji	913,8	824,9
po II regeneracji	907,5	812,3
po III regeneracji	894,8	799,6
po IV regeneracji	889,6	793,2
po V regeneracji	884,8	880,9
po VI regeneracji	786,9	783,6

Tabela 3. Zmiana parametrów węgli aktywnych WD-extra i F-300 w czasie .

Węgiel aktywny	Masa węgla aktywnego F-300	Ubytek masy [%]	Masa węgla aktywnego WD-extra	Ubytek masy [%]
wyjściowy	15,001		15,001	
po I regeneracji	13,343	11,05	13,986	6,76
po III regeneracji	12,098	19,35	12,986	13,42
po IV regeneracji	11,634	22,44	12,340	17,34
po V regeneracji	11,132	25,79	11,956	20,30
po VI regeneracji	10,876	27,50	11,799	21,34

Tabela 4. Współczynniki równania Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji błękitu metylowego na węglu aktywnym WD-extra.

Węgiel aktywny	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	k	n	r^2	a_m	b	r^2
świeży	1,079	1,029	0,997	500	0,002	0,694
po I regeneracji	0,966	1,404	0,997	250	0,001	0,993
po II regeneracji	0,993	1,901	0,998	52,63	0,002	0,883
po III regeneracji	0,999	1,930	0,998	40,00	0,003	0,947
po IV regeneracji	1,016	1,957	0,996	27,03	0,008	0,964
po V regeneracji	1,023	2,012	0,993	21,73	0,014	0,974
po VI regeneracji	1,028	2,083	0,992	18,87	0,019	0,998

2.3.5. Zmiana parametrów węgla aktywnych WD-extra i F-300 w czasie eksperymentu

W trakcie eksperymentu kontrolowano masę węgla aktywnego. Zauważono, iż w trakcie adsorpcji błękitu metylowego z masy początkowej węgla aktywnego WD-extra 15,001 g po przeprowadzeniu sześciu regeneracji zostało 10,719 g węgla, węgla aktywnego F-300 g. Przebieg ubytku masy obu węgli został przedstawiony w tabeli 3.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Adsorpcja właściwa

W pierwszym etapie badań wyliczono adsorpcję właściwą ze wzoru (Atkins 2001):

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m_c} \quad (1)$$

gdzie: C_0 i C_i – stężenie początkowe i równowagowe barwnika, odpowiednio, V – objętość roztworu, m_c – masa suchego węgla aktywnego

Na podstawie otrzymanych wyników adsorpcji właściwej zostały sporządzone izotermy sorpcji, które zaprezentowane zostały na rysunku 3 (WD-extra) i rysunku 4 (F-300).

Rysunek 3 przedstawia zależność adsorpcji od stężenia równowagowego błękitu metylowego dla świeżego i zregenerowanego węgla aktywnego WD-extra. W przypadku świeżego węgla otrzymano najwyższą wartość adsorpcji właściwej wynoszącą 38 mg/g. Jednakże, zdolności sorpcyjne węgla po regeneracji reagentem Fentona były niższe i adsorpcja właściwa wahała się od 16 mg/g do 34 mg/g.

Rysunek 4 przedstawia zależność adsorpcji stężenia błękitu metylowego dla wyjściowego i zregenerowanego węgla aktywnego F-300. w przypadku wyjścio-

wego węgla otrzymano najwyższą wartość adsorpcji właściwej wynoszącą 35 mg/g. Ponownie odnotowano, że zdolności sorpcyjne węgla po regeneracji reagentem Fentona uległy zdecydowanemu pogorszeniu i adsorpcja właściwa wahała się od 15 mg/g do 20 mg/g.

Niekorzystnym efektem przeprowadzonej regeneracji jest ubytek masy węgla spowodowany wypłukiwaniem popiołów obecnych w porach oraz utlenianiu powierzchni właściwej węgla aktywnych zastosowanych w eksperymencie. w przypadku węgla aktywnego WD-extra ubytek masy po przeprowadzonych sześciu regeneracjach wyniósł 21,34%, natomiast węgla aktywnego F-300 27,50%.

Najwyższy procent usunięcia odnotowano dla węgla świeżego WD-extra i wyjściowego F-300 i odpowiednio wyniósł on 90% i 83%. Najniższy procent usunięcia dla węgla aktywnego WD-extra wyniósł 34% (po VI regeneracjach), a 32% dla F-300 (po VI regeneracjach). Wraz z krotnością regeneracji zmalała zdolność sorpcyjna obu węgli aktywnych

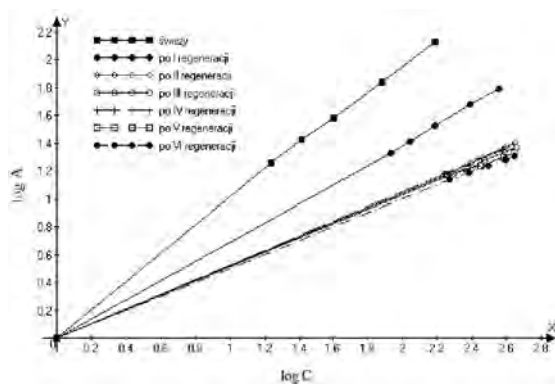
3.3. Teoretyczny model Freundlicha i Langmuira

W kolejnym etapie badań podjęto próbę dopasowania modelu adsorpcji spełniającego otrzymane doświadczalnie izotermy.

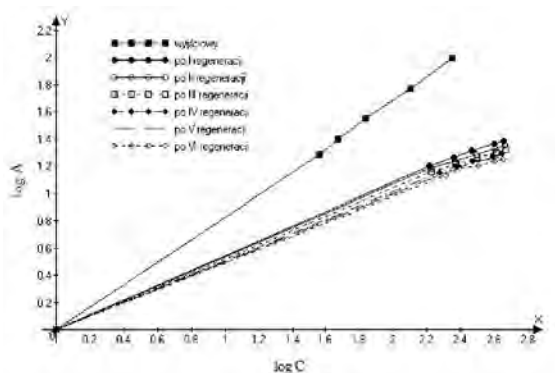
Do analizy izoterm adsorpcji stosuje się dwa teoretyczne modele tj. równanie Freundlicha (Rów.2) i równanie Langmuira (Rów.3). Równanie Langmuira może być przedstawione w postaci: (Paderewski 1999):

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{1}{a_m} \cdot C \quad (2)$$

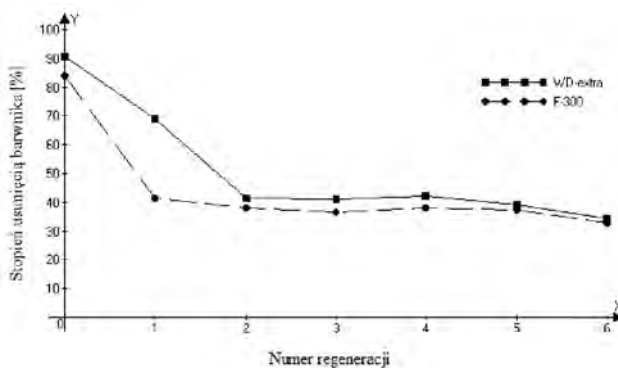
gdzie: C – stężenie barwnika w roztworze, A – adsorpcja, k – stała nawiązująca do ciepła adsorpcji, a_m – powierzchnia zaadsorbowana.



Rys. 3. Izotermy sorpcji błękitu metylowego na świeżym oraz zregenerowanym (I-VI) węglu aktywnym WD-extra.



Rys. 4. Izotermy sorpcji błękitu metylowego na wyjściowym oraz zregenerowanym (I-VI) węglu aktywnym F-300.



Rys. 5. Stopień usunięcia błękitu metylowego dla węgla aktywnego WD-extra i F-300 wyrażony w %, $m_c=1$ g.

Tabela 5. Współczynniki równania Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji błękitu metylowego na węglu aktywnym F-300

Węgiel aktywny	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	k	n	r ²	a _m	b	r ²
wyjściowy	0,997	1,182	0,999	500,00	0,001	0,935
po I regeneracji	1,030	1,927	0,994	27,030	0,009	0,986
po II regeneracji	1,045	1,992	0,987	21,276	0,023	0,999
po III regeneracji	1,045	2,016	0,986	20,000	0,029	0,998
po IV regeneracji	1,019	2,037	0,994	21,736	0,012	0,976
po V regeneracji	1,019	2,067	0,993	20,408	0,014	0,969
po VI regeneracji	1,023	2,128	0,992	17,850	0,021	0,992

Model Freundlicha przedstawia się wzorem (Paderewski 1999):

$$A = k \cdot c^{1/n} \quad (3)$$

gdzie: a – adsorpcja, C – stężenie, k – stała Freundlicha, 1/n – wykładnik Freundlicha. lub w postaci logarytmicznej (Równ. 4):

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

Im wyższa wartość współczynnika korelacji (r²) tym lepsze dopasowanie modelu teoretycznego do izoterm doświadczalnej. Analizując dane z tabeli 4 (węgiel aktywny WD-extra) i z tabeli 5 (węgiel aktywny F-300) można zauważyć, że oba modele mogą opisać dane eksperymentu, przy czym wartości współczynnika r² dla izoterm sorpcji na wybranych węglach aktywnych wykazują lepsze dopasowanie modelu Freundlicha.

4. Podsumowanie

Wyniki powyższych badań modelowych wskazują, iż adsorpcja na węglu aktywnym WD-extra i F-300 może być skuteczną i prostą metodą usuwania barwników. Dobre wyniki sorpcji uzyskano dla węgla świeżego WD-extra, dla którego najwyższa adsorpcja wyniosła 38 mg/g, natomiast dla wyjściowego węgla aktywnego F-300 35 mg/L. Po regeneracji reagentem Fentona zdolności sorpcyjne

węgla zmniejszyły się po sześciu regeneracjach o czym świadczy wartość adsorpcji właściwej wynosząca 16 mg/g dla WD-extra i 15 mg/g dla F-300 oraz obniżenie wartości adsorpcji liczby jodowej. Niekorzystnym zjawiskiem towarzyszącym sorpcji na regenerowanym węglu jest ubytek masy sorbentu, który po sześciu regeneracjach wyniósł 21,34% dla węgla aktywnego WD-extra i 27,4% dla F-300.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu KBN NN205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura

- AL-DEGS Y.S., EL-BARGHOUTH M.I., EL-SHEIKH A.H., WALKER G.M. 2008. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* 77: 16-23
- AL-DEGS Y.S., KHRAISHEH M.A.M., ALLEN S.J., AHMAD M.N. 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Resource* 34(3): 927-935, 2000
- AL-DEGS Y.S., KHRAISHEH M.A.M., ALLEN S.J., AHMAD M.N. 2009. Adsorption characteristics of reactive

- dyes in columns of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 165: 944–949
- AL-DEGS Y.S., KHRAISHEH M.A.M., ALLEN S.J., AHMAD M.N. WALKER G.M. 2007. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chemical Engineering Journal* 128: 163–167
- ALVIN W.M., BARFORD J.P., MCKAY G. 2010. a comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chemical Engineering Journal* 157: 434–442
- ATKINS P.W. 2001. *Chemia fizyczna, Wydawnictwo naukowe PWN*
- BABU B.R., PARANDE A.K., RAGHU S., AND T. PREM KUMAR. 2007. Textile Technology Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. *The Journal of Cotton Science* 11:141–153 (2007)
- BANSAL R.C., GOYAL M. 2009. Adsorpcja na węglu aktywnym. *Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa*,
- DĄBEK L., OZIMINA E., PICHETA-OLEŚ A. 2011. Wpływ właściwości węgla aktywnych na szybkość usuwania wybranych barwników z roztworów w obecności nadtlenu wodoru. *Rocznik Ochrona Środowiska* 13(62): 1023–1042,
- DĄBEK L., OZIMINA E., PICHETA-OLEŚ A. 2010. Sorpcyjno-katalityczna rola węgla aktywnego w procesie usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego w obecności nadtlenu wodoru. *Proceedings of ECOpole* 4(2): 335–342
- EL QADA E.N., ALLEN S.J., WALKER G.M. 2008. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal* 135: 174–184
- EREN Z. i ACAR F.N. 2006. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination* 194: 1–10,
- GONG R., SUNA Y., CHENB J, LIUA H., YANG C. 2005. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes and Pigments* 67: 175–181
- GÓMEZ V., LARRECHI M.S., CALLAO M.P. 2007. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere* 69: 1151–1158
- ITODO A.U., ABDULRAHMAN A., USMAN A., UGBOAJA V.C. 2011. Pseudo Constants for Methyl Red Sorption: a Rate Study of Received and Derived Activated Carbon. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* 1: 57–64,
- ITODO A.U., ABDULRAHMAN A., AKINRINMADE G., ITODO H. U., UGBOAJA V.C. 2012. Performance Assessment of Received and Formulated Carbon Animalis: a Comparative Adsorption Isotherm Test, *Journal of Environmental Protection* 3: 288–295
- KANNAN N. i MEENAKSHI SUNDARAM M. 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons— comparative study. *Dyes and Pigments* 51: 25–40
- KAZLAUSKIENĖ E., KAUSPĖDIENĖ D., GEFENIENĖ A., SELSKIENĖ A., BINKIENĖ R. 2009. Sorption of chromium complex dye on activated carbon and neutral polymeric adsorbent. *Chemija* 20(2): 69–77
- LILLIE R.D., 2010. Conn's Biological Stains. *Williams & Wilkins, Baltimore, MD., U.S.A.*

- PADEREWSKI M.L. 1999. Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej, *Wydawnictwo Naukowo – Techniczne*, Warszawa
- PEREIRA M.F.R., SOARES S.F., ÓRFAÕ J.J.M., Figueiredo J.L. 2003. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon* 41: 811–821.
- PURKAIT M.K., MAITI A., DASGUPTA S., DE S. 2007. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials* 145: 287–295.
- TOLEDO L.C., SILVA A.C.B., AUGUSTI R., LAGO R.M. 2003. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere* 50: 1049–1054
- WALKER G.M., WEATHERLEY L.R. 2001. Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chemical Engineering Journal* 83: 201–206;
- WARZKIEWICZ M. 2012. Zastosowanie sorbentów różnego typu w procesie usuwania barwników z roztworów wodnych i ścieków przemysłowych. *Przemysł Chemiczny* 91/1: 45–52
- WENG C. i HSU M. 2008. Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. *Separation and Purification Technology* 64: 227–236
- ZHANG H. 2002. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chemical Engineering Journal* 85: 81–85.

ODPADY PRZEMYSŁOWE – WYBRANE PRZYKŁADY

INDUSTRIAL WASTE – SELECTED EXAMPLES

Jolanta Biegańska

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
jolanta.bieganska@polsl.pl

ABSTRACT

The article presents the problem of elimination of outdate munitions of war. Describes two methods of disposal – controlled combustion (in the plant) and dealaboration. Presents the equipment used in industrial scale for the above mentioned work.

Keywords: munitions of war

1. Wprowadzenie

Odpady przemysłowe stanowią, w Polsce, 90% wszystkich odpadów. Ich wytwarzanie jest nierównomierne, a ponad 70% odpadów powstaje w woj. śląskim, dolnośląskim i małopolskim. W tych województwach nagromadzono również najwięcej odpadów na składowiskach.

Zgodnie z załącznikiem nr 1 do ustawy z dnia 27 kwietnia 2001r. [11], wyróżnia się 16 kategorii odpadów. Największe ilości odpadów wytwarza przemysł wydobywczy, następnie energetyczny i rolno – spożywczy. usystematyzowanie odpadów ze względu na miejsce ich powstawania wprowadza katalog odpadów dzieląc odpady na 20 grup [9].

Grupę odpadów zaliczaną w całości do odpadów niebezpiecznych (listę odpadów niebezpiecznych ustala się poprzez oznakowanie w katalogu odpadów indeksem górnym w postaci gwiazdki "*" przy kodzie rodzaju odpadów) tworzą m. in. odpady o kodzie 16 (tabela 1). Tej grupie odpadowo przemysłowych poświęcono niniejszy artykuł.

Wprowadzenie odpadów przemysłowych do środowiska jest powodem systematycznej jego degradacji. Dotyczy ona głównie wód podziemnych, powierzchni ziemi, a także wód powierzchniowych. Stąd wynika konieczność rozwiązywania problemu zagospodarowania lub unieszkodliwiania powstałych odpadów. szczególnego znaczenia nabiera fakt nadmiernego nagromadzenia odpadów jako pozostałości z niezłaściwego sposobu gospodarowania lub składowania w przeszłości. Często o skutkach ww. działań informuje po wielu latach stan zdegradowanego środowiska.

2. Odpady materiałów wybuchowych

Odpady materiałów wybuchowych powstają w procesie funkcjonowania Resortu Obrony Narodowej, a szczególnie sił zbrojnych, w przedsiębiorstwach, które je stosują oraz na terenach zdegradowanych działalnością jednostek wojskowych [4].

Od zakończenia II wojny światowej minęło ponad 60 lat, a pozostałości po niej nadal stanowią duże zagrożenie dla życia

ludzi i środowiska. Część amunicji została zatopiona w morzu, zakopana w ziemi czy też ukryta w różnych miejscach tworząc niebezpieczne odpady (rys. 1–4).

Ile jest jeszcze tzw. zapasów wojennych zgromadzonych w innych miejscach – to tajemnica wojska. ilość odpadów materiałów wybuchowych według szacunku resortu obrony narodowej wynosi:

- zmagazynowanych ok. 1000 mg,
- powstałych w ciągu roku ok. 500 mg.

W jednostkach organizacyjnych resortu Obrony Narodowej znajduje się ok. 50 tys. Mg zbędnych środków bojowych i materiałów wybuchowych [7].

Pociski różnego typu znajdują się też w jednostkach wojskowych.

3. Aktualny system gospodarowania

Resort Obrony Narodowej prowadzi ewidencję środków bojowych, które są magazynowane w jednostkach wojskowych i magazynach centralnych. Mniejsza ich część trafia do utylizacji, gdyż większość jest zużywana przez żołnierzy w trakcie ćwiczeń na poligonach. Stara i nieprzydatna wojsku amunicja powinna być zniszczona. Amunicja przechowywana w magazynach w różnych warunkach, narażona jest na klimatyczne wahania, co wpływa niekorzystnie na jej niezawodność działania. Zachodzące zjawiska korozji elementów metalowych oraz chemiczny rozkład wysokoenergetycznych składników wybuchowych stwarzają niebezpieczeństwo

powstawania niewybuchów i niewypałów. Amunicja ta jest przeznaczona do natychmiastowego unieszkodliwiania. Likwidacja przez kontrolowane wybuchy jest obecnie zabroniona przez przepisy dotyczące ochrony środowiska.

W Ustawie z dnia 22 czerwca 2001 roku o wykonywaniu działalności gospodarczej w zakresie wytwarzania i obrotu materiałami wybuchowymi, bronią, amunicją oraz wyrobami i technologią o przeznaczeniu wojskowym lub policyjnym (DZ. U. Nr 67 poz. 679) „ilekroć jest mowa o unieszkodliwianiu – należy przez to rozumieć unieszkodliwianie w rozumieniu przepisów o odpadach”. w jednym z artykułów tej ustawy definiuje się:

1. Przeterminowane lub nieprzydatne do użycia materiały wybuchowe, amunicja, broń oraz wyroby o przeznaczeniu wojskowym lub policyjnym podlegają unieszkodliwieniu lub odzyskowi.
2. Unieszkodliwienia lub odzysku dokonuje się w sposób bezpieczny dla życia ludzkiego oraz mienia w możliwie najmniej uciążliwy sposób dla środowiska naturalnego.

Unia Europejska zobowiązała nas do zutylizowania wybuchowych zapasów do końca 2013r. Przechowywanie przeterminowanej lub zbędnej amunicji kosztuje rocznie 9 mln zł. koszt utylizacji jednej tony niepotrzebnych środków bojowych to około 2 tys. zł [5,6].

Tabela 1. Odpady materiałów wybuchowych

Kod	Grupy, podgrupy i rodzaje odpadów
16	Odpady nie ujęte w innych grupach
16 04	Odpady materiałów wybuchowych
16 04 01*	Odpadowa amunicja
16 04 02*	Odpadowe wyroby pirotechniczne (np. ognie sztuczne)
16 04 03*	Inne materiały wybuchowe



Rys. 1–4 Zdjęcia, skorodowanej, zatopionej i wyłowionej amunicji z dna morza [1,3]

Unia Europejska zobowiązała nas do zutylizowania wybuchowych zapasów do końca 2013r. Przechowywanie przeterminowanej lub zbędnej amunicji kosztuje rocznie 9 mln zł. koszt utylizacji jednej tony niepotrzebnych środków bojowych to ok. 2 tys. zł [5,6].

4. Sposoby unieszkodliwiania wycofanej amunicji

Do roku 1980 likwidacja przestarzałej amunicji polegała na niszczeniu jej w sposób wybuchowy, wiązało się to z wprowadzeniem do środowiska zanieczyszczeń w postaci toksycznych składników gazów postrzałowych, oraz nie przereagowanych podczas detonacji, pewnych ilości materiałów wybuchowych. Ze względu na fakt, że wojskowe materiały wybuchowe posiadają z reguły ujemny bilans tlenowy,

podczas detonacji wydzielają się produkty niepełnego spalania. Ponadto wyzwolona w czasie detonacji energia nie jest wykorzystana i jest bezpowrotnie utracona.

Po roku 1990 zaczęto zwracać większą uwagę na ochronę środowiska, wprowadzono ustawy i przepisy regulujące sprawy emisji zanieczyszczeń oraz regulujące procesy spalania. Opracowano nowe metody niszczenia amunicji w sposób niewybuchowy.

Do najważniejszych metod należą:

- termiczny (kontrolowany) rozkład przez spalanie,
- deelaboracja – prace demontażowe mające na celu rozczalenie poszczególnych elementów amunicji.

Termiczny rozkład przez spalanie stosowany jest dla amunicji małego kalibru

oraz części składowych środków bojowych. Likwidacja przeterminowanej amunicji metodą termicznego rozkładu przebiega z zastosowaniem kontrolowanego procesu spalania.



Rys. 6 Piec opancerzony do unieszkodliwiania zbędnych środków bojowych Przedsiębiorstwa Winderickx Sp. z o. o. [10].

Przykładem może być proces prowadzony w instalacji (rysunek 5) firmy Entsorgungsanlagen – Betriebsgesellschaft mbH Steinbach (EST) lub w piecu opancerzonym (rysunek 6), oferowanym przez Przedsiębiorstwo Winderickx Sp. z o. o., które jest częścią BIC Group.

Instalacja posiada dwa piece obrotowe. Jeden przeznaczony jest do spalania materiałów wybuchowych, drugi służy do spalania amunicji i jej części. Pozostałości po spalaniu (popiół i złom) odbierane są z pieca do zasobników. Popiół składowany jest na składowisku, a złom przeznaczony jest do przetopienia.

Gaz z komory dopalającej (po ochłodzeniu) kierowany jest do odpylacza, na którym zostają zatrzymane części stałe. Na filtry z węglem aktywnym zatrzymywane są śladowe ilości metali ciężkich, które wytworzyły się w procesie schładzania spalin.

Piec ma postać uzbrojonego zbiornika w kształcie walca i wyposażony jest w palniki oraz otwór inspekcyjny. Instalacja podawcza składa się z kosza samowyladowczego, w którym umieszczana jest amunicja oraz z trzech elektropneumatycznych zaworów. Przestrzeń pomiędzy zaworami jest permanentnie chłodzona, aby utrzymać temperaturę w instalacji podawczej poniżej temperatury detonacji materiału wybuchowego.

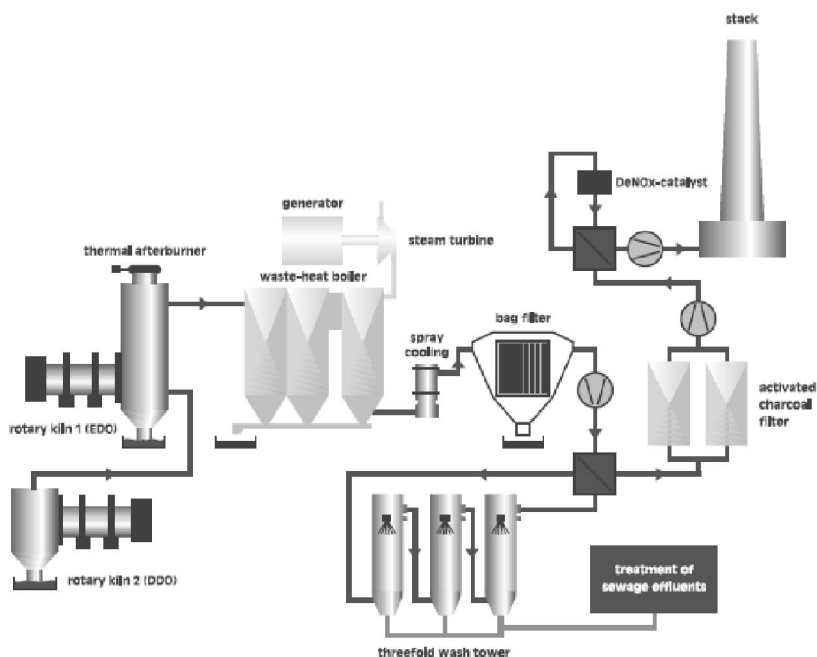
Środki bojowe przeznaczone do detonacji umieszczane są na uzbrojonej płycie, gdzie pod wpływem temperatury następuje ich unieszkodliwienie. Piec zakończony jest stożkiem ułatwiającym gromadzenie się pozostałości po spalaniu i ich usuwanie poza instalację. Nad transporterem przenoszącym pozostałości po spalaniu umieszczony jest przenośnik metali żelaznych wyposażony w magnes wychwytyjący części metalowe, które przenoszone są na paletę znajdującą się na końcu urządzenia.

Zbiornik gazu oraz paliwa służą do zasilania palników, w celu utrzymywania w piecu temperatury pozwalającej na detonację amunicji.

Polska firma „JAKUSZ” posiada przyjazne dla środowiska kompletne linie technologiczne przeznaczone do bezpiecznego unieszkodliwiania amunicji [13].

Mobilna fabryka rozbrajania i utylizacji amunicji Planetarium (rys. 7–12) składa się z:

- JOWISZA – instalacji do pozbawiania cech bojowych amunicji strzeleckiej metodą termiczną,
- MERKUREGO – instalacji do dekompletacji amunicji artyleryjskiej,
- MARSZA – instalacji do rozbrajania i przezbajania amunicji,



Rys. 5 Schemat instalacji do spalania wycofywanych materiałów wybuchowych i amunicji irmy Entsorgungsanlagen – Betriebsgesellschaft mbH Steinbach (EST) [2]



Rys. 7 Kontenerowa mobilna instalacja do pozabawiania cech bojowych amunicji strzeleckiej metodą termiczną „Jowisz” [8]

- SATURNA – instalacji do deelaracji amunicji metodą poprzecznego cięcia ukosowania łuski,
- WENUS – instalacji do wykręcania pobudzaczy z zapalników,
- ANDROMEDY – komory detonacyjnej.

Instalacja składa się z czterech kontenerów ustawionych w ciągu technologicznym, we wnętrzu których znajduje się ogrzewana zewnętrznie hermetyczna komora obrotowa, zabezpieczająca w pełni przed wydostaniem się na zewnątrz odłamków i produktów spalania amunicji.



Rys. 8 Elementy mobilnej kontenerowej instalacji „Merkury” [8]



Rys. 9 Mobilna instalacja do rozbrajania i przezbrajania amunicji kaliber 20-155 mm „Mars” [8]



Rys. 10 Mobilna kontenerowa instalacja do deelaracji amunicji metodą poprzecznego cięcia i ukosowania łuski „Saturn” [8]

Instalacja zawiera: pojemnik na złom pozostały po neutralizacji amunicji oraz systemy mechanicznego i chemicznego oczyszczania gazów, stanowisko do wypakowywania amunicji strzeleckiej i ele-

mentów amunicji artyleryjskiej ze skrzyń (opakowań), a następnie napełniania pojemników zasypowych, stanowisko dozowania amunicji strzeleckiej i elementów amunicji artyleryjskiej do pieca obrotowego

wego oraz pole odstawcze dla opakowań z amunicją przeznaczoną do unieszkodliwiania.



Rys. 11 Kontenerowa mobilna instalacja do wykrecania pobudzaczy z zapalników „Wenus” [8]

Głównymi etapami procesu są:

- destrukcja termiczna amunicji,
- proces oczyszczania gazów powabuchowych realizowany w urządzeniach odpylających.

Do kontenera (etap wstępny procesu) dowożone są wózkami widłowymi palety ze skrzyniami zawierającymi naboje. Po otwarciu skrzyń amunicja jest przekładana na taśmociąg, gdzie następuje jej rozkonserwowanie. Następnie naboje trafiają do drugiego kontenera, gdzie w pancernej zamykanej kabinie, w sposób zdalny, wykręca się z nich inicjatory, które trafiają do kontenerowego magazynu materiałów wybuchowych; jest on również odporny na detonację. Amunicja jest przekazywana do trzeciego kontenera, gdzie pociski oddzielane są od łuski zawierającej ładunek miotający. Następnie pociski zawierające materiał wybuchowy przekazywane są do kontenerowej wytapialni, gdzie następuje ich deelaboracja za pomocą pary wodnej.

Łuski przekazywane są do dwóch kontenerów, w których podlegają one dekompletacji i odzyskuje się z nich proch. Kontenery te są oddzielone tzw. ścianą ogniową, której zadaniem jest zapobieganie

rozprzestrzenianiu się skutków ewentualnego zapłonu prochu lub materiału wybuchowego.

Oba kontenery charakteryzują się konstrukcją wydmuchową, która, w przypadku zapłonu, umożliwia przepuszczenie płomieni bocznymi ścianami. Drzwi wyposażone w zamki rolkowe uniemożliwiają zablokowanie – pozwalają na opuszczenie kontenerów w sytuacji zagrożenia.

Instalacja „Mars” przeznaczona jest do wykrecania inicjatorów z amunicji określonego kalibru (od 20 mm do 155 mm). Proces zaczyna się w części zewnętrznej maszyn (są dwie niezależne), służącej do zamontowania amunicji za pomocą mechanicznych zacisków, w łożach umieszczonych na wózku oraz do założenia głowic wykrcających na inicjatory. Następnie wózek z amunicją kierowany jest do części wewnętrznej znajdującej się w pancernej komorze z pneumatycznie zamykanym oknem, gdzie następuje proces wykrecania inicjatorów. Klucze zespołów wykrcających napędzane są pneumatycznie, z regulowaną siłą oraz ilością obrotów wykrecania. Proces wykrecania przebiega automatycznie.

Urządzenie do poprzecznego cięcia, ukosowania łuski jest zamontowane w dwóch kontenerach, z czego jeden jest kontenerem obsługowym, natomiast drugi, w którym odbywa się proces wykrecania zapłonika oraz cięcia łuski, jest kontenerem pancernym.

Na torach jezdnych, po których przemieszcza się wózek napędzany pneumatycznie, następuje zamknięcie przysłony pancernej okna (napędzanej siłownikiem pneumatycznym). Wówczas następuje proces wykrecenia zapłonika z okucia. Do kontrolowania procesu urządzenie wyposażono w szereg czujników indukcyjnych. Następnie zostają załączone obroty piły oraz łuski. Głębokość i czas cięcia jest ściśle kontrolowany przez sys-

tem sterujący. Dla pełnego podglądu procesu w kontenerze pancernym zainstalowano kamerę, która przekazuje obraz na monitor umieszczony w pomieszczeniu obsługowym.

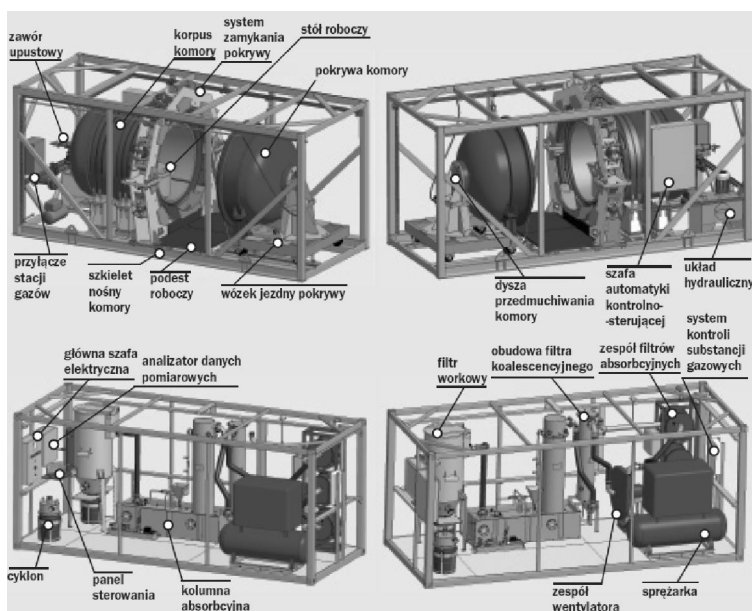
Kompletne urządzenie do wykrcania pobudzaczy z zapalników zamontowane jest w kontenerze. Są to dwa urządzenia znajdujące się w komorach pancernych o grubości i konstrukcji zapewniającej ochronę przed wybuchem osobie obsługującej urządzenie.

Zapalniki z pobudzaczami dostarczane są w zabezpieczonych skrzyniach. Na stołach technologicznych następuje rozplombowanie skrzyń i ocena stanu zapalników. Po weryfikacji zapalników umieszcza się je w odpowiednich gniazdach, które są wkładane do komory urządzenia, gdzie za pomocą specjalnego klucza następuje wykrcanie pobudzaczy. Proces wykrcania śledzony jest za pomocą kamery, a obraz przekazywany jest na pulpit sterowniczy za pomocą monitora LCD.

Wykrcanie jednego pobudzacza trwa około 40 sekund. Jeżeli czynność wykrcania nie zostanie zakończona w ciągu 60 sekund, zabezpieczenie systemu spowoduje wyłączenie procesu.

Komora Detonacyjna Andromeda przeznaczona jest do wielokrotnych (ok. 100 000) detonacji materiałów wybuchowych do 2 kg ekwiwalentu trotylu (TNT) w sposób całkowicie kontrolowany i bezpieczny dla otoczenia.

Urządzenie umożliwia niszczenie na przemysłową skalę najtrudniejszych do likwidacji części przeterminowanej (lub zbędnej) amunicji–zapalników wraz z pobudzaczami. Cykl pracy komory wynosi około 15 minut, co pozwala niszczyć dziennie około 64 kg TNT (przy ośmiodzinnym dniu pracy). w przeliczeniu na zapalniki od 37-milimetrowej amunicji przeciwlotniczej, dobowy przerób wynosi kilka tysięcy zutylizowanych produktów



Rys. 12 Komora detonacyjna Andromeda z systemem oczyszczania gazów podetonacyjnych [13]

Kompletną linię do unieszkodliwiania środków bojowych posiadają Zakłady Metalowe MESKO SA w Skarżysku-Kamiennym w ramach Umowy Offsetowej pomiędzy Ministerstwem Gospodarki Lockheed Martin Corporation, koncern NAMMO przekazał najnowocześniejszą technologię bezpieczną i ekologiczną spełniającą wszystkie unijne wymagania bezpieczeństwa i ochrony środowiska (Dyrektywa Europejska 94/67/EG).

Linia przeznaczona jest do termicznej utylizacji:

- amunicji o kalibrach od 5,56 mm do 35 mm,
- mżapalników, zapłonników, spłonek, granatów,
- materiałów pirotechnicznych, TNT, heksogenu, spłonek, pobudzaczy oraz prochów nitroglucerynowych i nitrocelulozowych.
- bez konieczności ich demontażu.

Podstawowe urządzenia wchodzące w jej skład to:

- piec do utylizacji detonacyjnej (rys. 13),
- piec do spalania (rys. 14),
- instalacja do oczyszczania i kontroli emisji gazów wraz z urządzeniami do sterowania i monitorowania, instalacje do oczyszczania gazów z rtęci i metali ciekich oraz ciągłego monitorowania i rejestracji ich zawartości.

Proces technologiczny jest zautomatyzowany, oczyszczanie gazów odlotowych odbywa się metodą tzw. „suchą”, w której nie powstają żadne ścieki.

Proces prowadzony jest automatycznie w sposób bezpieczny i ekologiczny, główną zaletą metody „suchej” jest brak kontaktu wody z materiałami wybuchowymi. Umożliwia to bezpośrednie jego wykorzystanie do ponownej przeróbki lub sprzedaży.



Rys. 13 Piec do utylizacji detonacyjnej [12].



Rys. 14 Piec do spalania [12].

Zakład posiada również instalację (rys. 15) przeznaczoną do wytapiania TNT z pocisków o kalibrze od 57 mm do 152 mm.



Rys. 15 Urządzenie do wytapiania materiałów wybuchowych [12].



5. Podsumowanie

W omawianej grupie odpadów przemysłowych zaprezentowano urządzenia, instalacje służące do termicznego rozkładu przez spalanie lub deelarację odpadów materiałów wybuchowych. Znaczna część instalacji opracowana została do unieszkodliwiania środków bojowych. Niszczenie amunicji powinno odbywać się poprzez deelarację.

Amunicja małego kalibru, części nierozbieralne i materiały wybuchowe nie nadające się do dalszego przerobu powinny być niszczone w procesie termicznego spalania, części metalowe mogą być skierowane do ponownego przetopu, a materiały wybuchowe kruszące powinny być kierowane do procesu oczyszczania przez krystalizację. Można w ten sposób ponownie wykorzystać prochy i materiały wybuchowe kruszące posiadające jeszcze wymaganą trwałość chemiczną.

Literatura

BAŁTYCKA BOMBA EKOLOGICZNA:
<http://free.polbox.pl>

FIRMENPROSPEKT der E.S.T. Entsorgungsanlagen-Betriebsgesellschaft mbH: www.est-steinbach.com

GAZY BOJOWE i AMUNICJA:<http://www.am.szczecin.pl/izt/page/dlastudntow/I1zzk.pdf>

KRAJOWY PLAN GOSPODARKI ODPADAMI 2014, Warszawa 2010

Mesko: nowoczesna linia do utylizacji amunicji otwarta www.ekoportal.eu/Ochrona_przyrody/, 09.10.2007

MONITOR POLSKI z 2003r. Nr 11, poz. 159, Uchwała nr 219 Rady Ministrów z dnia 29 października 2002r. w sprawie krajowego planu gospodarki odpadami

NIENARTOWICZ M.: Sztab Generalny WP, Generalny Zarząd Logistyki – P4.: Stan realizacji programu utylizacji zbędnych środków bojowych w Resorcie Obrony Narodowej, 25-30, Problemy Techniki Uzbrojenia, XV Konferencja Naukowo-Techniczna, Rynia maj 2006, Rok XXXV, Zeszyt 98, Nr 2/2006.

[Oferta Firmy „JAKUSZ”: <http://www.jakusz.com/produkty.html>

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 27 września 2001r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. Nr 112, poz. 1206)

UNIESZKODLIWIANIE /niszczenie/ destrukcja zbędnych środków bojowych: www.winderickx.pl

USTAWA z dnia 27 kwietnia 2001r. o odpadach (Dz. U. 2001 Nr 62 poz. 628)

UTYLIZACJA zbędnych środków bojowych: <http://www.mesko.com.pl>

WILĘWSKI K.: Andromeda z Kościerzyny. Polska Zbrojnia/Prezentuj Broń, 15-17, Nr 1/2011.

USUWANIE METALI ZE ŚRODOWISKA WODNEGO ZA POMOCĄ METOD MEMBRANOWYCH – STAN WIEDZY

REMOVAL OF METALS FROM WATER ENVIRONMENT USING MEMBRANE METHODS – STATE OF THE ART

Michał Bodzek

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice,

E-mail: Michał.Bodzek@polsl.pl

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

ABSTRACT

Metal pollution in the aquatic environment may be either natural or anthropogenic. In many cases, it is necessary to remove metals from water and wastewater, especially heavy metals, but an excess of light metals (salinity, hardness) is also harmful to the environment and human health. Heavy metals are removed from water and wastewater using conventional processes, which include coagulation/sedimentation/filtration, adsorption, chemical precipitation, ion exchange, classical solvent extraction, evaporation and biological methods. Light metals are removed by means of classical thermal desalination, chemical softening and ion exchange. Increasingly, for the removal of metals from aquatic environment membrane processes are applied, primarily reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, electrodialysis and liquid membranes. Membrane systems are still being developed and most applications includes the use of membranes not only as filtration systems, including complexes with metal ions, but also in combination with extraction and bioreactors.

Keywords: membrane techniques, metal removal, water and wastewater

1. Wprowadzenie

Ponad 70% powierzchni Ziemi pokrywają wody, z czego ponad 97% stanowią wody słone o zawartości soli powyżej 1 g/l. Spośród pozostałych ok. 2,5% zasobów wód na Ziemi, 69% stanowią wody związane w lodowcach i wiecznej zmarzlinie, a tylko <1% całkowitych zasobów wód słodkich i 0,01% całkowitej ilości wody na Ziemi to dostępne zasoby, możliwe do wykorzystania przez człowieka, ekosystemy (Bodzek 2005). Istotnym za-

grożeniem dla rozwoju społeczeństw jest nierównomierne rozmieszczenie zasobów wody na kuli ziemskiej oraz pogarszająca się jej jakość. Woda jest surowcem, a jej zasoby są ograniczone, ale odnawialne. Odnowa zasobów wodnych jest jednak spowolniona lub ograniczona przez czynniki antropogeniczne. Do zasadniczych przyczyn ograniczonego dostępu do czystej wody należy zaliczyć (Bodzek 2011):

- zanieczyszczenie w środowisku

(w tym wód naturalnych) przez przemysł, rolnictwo oraz brak kanalizacji w niektórych rejonach zamieszkałych przez ludzi,

- rosnącą lokalnie i globalnie liczbę ludności oraz podnoszenie przez nich standardów życia,
- zmianę klimatu na pewnych obszarach, co wywołuje zmniejszenie ilości dostępnej wody.

Wody podziemne potrzebują często ograniczonego uzdatniania przed dystrybucją do sieci wodociągowej, natomiast wody powierzchniowe i inne źródła wymagają uzdatniania rozbudżwanego, ze względu na możliwość wystąpienia lub zagrożenia wystąpienia zanieczyszczenia. Częściowym rozwiązaniem wzrastającego zanieczyszczenia środowiska wodnego i braku wody do picia jest wdrażanie nowych technologii (Sozański 2009). Stąd też do układów technologicznych uzdatniania wody wprowadzane są coraz to nowe procesy jednostkowe lub modernizowane są klasyczne, co ma pozwolić na usunięcie z wody bardzo szerokiego spektrum zanieczyszczeń występujących zarówno w wodach powierzchniowych i podziemnych jak i ściekach. Tak więc systemy uzdatniania powinny zostać poszerzone o procesy takie jak adsorpcja na węglu aktywnym i dokładna dezynfekcja. Do tej grupy procesów należy również zaliczyć ciśnieniowe procesy separacji membranowej (Bodzek 2010).

Zanieczyszczenie środowiska wodnego metalami może mieć charakter naturalny lub antropogeniczny. W tym pierwszym przypadku jest to głównie związane z takimi procesami jak: wietrzenie skał, erupcja wulkanów, parowanie oceanów, pożary lasów, procesy glebotwórcze itp. Antropogeniczne zanieczyszczenie natomiast pochodzi z emisji zanieczyszczeń przez różne gałęzie przemysłu, energety-

kę, komunikację, gospodarkę komunalną, wysypiska odpadów, nawozy i odpady stosowane do nawożenia, kopalnictwo rud i hutnictwo, spaliny itp. Dopuszczalna zawartość pierwiastków śladowych w śródlądowych wodach powierzchniowych oraz ich zawartość w ściekach odprowadzanych do wód lub do gleb jak również w wodzie wodociągowej, jest regulowana określonymi normami. W wielu przypadkach konieczne jest usuwanie metali z wody i ścieków, zwłaszcza metali ciężkich, ale nadmiar metali lekkich (zasolenie, twardość, glin) jest również szkodliwy dla środowiska i zdrowia człowieka. Coraz częściej, do usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego stosowane są na skalę przemysłową, techniki membranowe, przede wszystkim odwrócona osmoza, nanofiltracja, ultrafiltracja i elektrodializa oraz proces pertrakcji przez membrany ciekłe (Bodzek 2010). Systemy membranowe są ciągle doskonalone i większość aplikacji obejmuje wykorzystanie membran nie tylko jako układów do filtracji, w tym kompleksów z jonami metali, ale również w połączeniu z ekstrakcją i bioreaktorami. Odzyskiwanie metali ze ścieków posiada dwie korzyści. Po pierwsze, minimalizuje skażenie środowiska wodnego i, po drugie, pozwala na odzyskiwanie wartościowych metali.

2. Metale lekkie

Metale lekkie – to potoczna nazwa metali z I i II grupy układu okresowego pierwiastków, czyli łączna nazwa metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Ponadto do metali lekkich zalicza się też niektóre metale z innych grup układu okresowego: skand, tytan, itr i glin. Generalnie za metale lekkie uważa się takie, których gęstość nie przekracza $4,50 \text{ g/cm}^3$ (tytan). Tylko magnez, beryl, glin i tytan, jako trwałe w warunkach atmosferycznych, znajdują zastosowania konstrukcyj-

ne. Metale lekkie są usuwane ze środowiska w procesie odsalania i zmiękczenia. Stosuje się metody tradycyjne jak odsalanie termiczne i wymianę jonową oraz zmiękczenie chemiczne (wapnem) jak również wykorzystuje się jonity (Bodzek 2010; 2011).

2.1. Odsalanie

W ciągu ostatnich 20. lat, odsalanie wody morskiej i wód słonawych za pomocą odwróconej osmozy stało się powszechnie stosowaną metodą umożliwiającą produkcję wody, przy kosztach porównywalnych z kosztami pozyskiwania wody słodkiej innymi metodami, w wielu regionach świata, szczególnie w tych, gdzie ich źródła są ograniczone. Elektrodializa posiada w odsalaniu ograniczone zastosowanie, praktycznie tylko do wód słonawych. Obecnie ponad 90% instalacji do RO produkuje wodę do picia i na potrzeby gospodarcze oraz wodę o specjalnej czystości na potrzeby przemysłu energetycznego, półprzewodników itp. (Wilf 2007).

Odwrócona osmoza jest procesem separacji membranowej, w którym membrana jest przepuszczalna dla wody słodkiej, natomiast nie przepuszcza rozpuszczonych soli, dzięki zastosowaniu ciśnienia przewyższającego ciśnienie osmotyczne wody morskiej lub słonawej wody śródlądowej. W ten sposób otrzymuje się dwie frakcje: czystą wodę (permeat) i roztwór zateżonej soli (retentat lub koncentrat). Konieczne ciśnienia trans-membranowe mogą osiągać wartości aż 12 MPa (w początkowym okresie wprowadzania RO do praktyki), ale obecne urządzenia pracują zwykle pod ciśnieniem 5 MPa dla wody morskiej oraz 2 MPa dla wody słonawej. Większość membran do RO to membrany polime-rowe, kompozytowe z cienkim filmem separującym i kilkoma warstwami podpierającymi o coraz to go-

rszych własnościach separujących (Bodzek 2005). Membrany są zwykle skonfigurowane jako moduły spiralne lub z włókien kanalikowych.

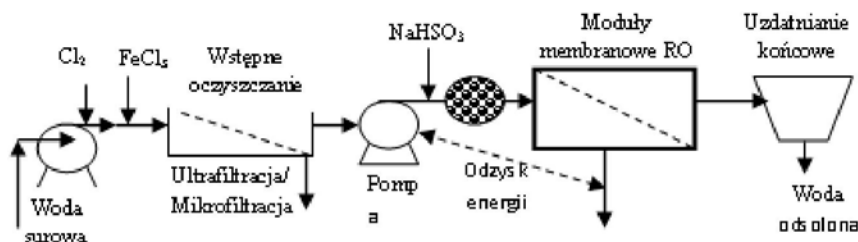
Nieograniczonym źródłem wody do procesów odsalania jest woda morska, ważnym są też tzw. wody słonawe (ang. brackish water), które najczęściej są pobierane z wód podziemnych. Średnia zawartość soli w wodzie morskiej wynosi 35000 mg/l, przy czym wartości te mogą wahać się od 4000 do 42000 mg/l w zależności od lokalizacji. Wody słonawe są mniej zasolone często ilość soli wynosi 2000 – 5000 mg/l. Zawartość substancji rozpuszczonych w wodzie odsolonej nie przekracza na ogół wartości 100 - 500 mg/l (Van der Bruggen 2002), przy czym mogą występować niewielkie ilości substancji organicznych lub CO₂, który łatwo można usunąć przez napowietrzanie.

Typowa instalacja do odsalania wody metodą RO składa się z systemu wstępnego oczyszczania, systemu odsalania membranowego wraz z pompą wysokociśnieniową, sekcji odzysku energii retentatu oraz końcowego dostosowania do wymagań, jakie przepisy stawiają wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze (Bodzek 2010). Rysunek 1 przedstawia zasadnicze części systemu do odsalania metodą RO (Wilf 2007).

Problemem eksploatacji procesu RO, związanym z wydajnością, jest nieodwracalna trwała zmiana przepuszczalności membrany, czyli tzw. *fouling*, często pod wpływem wielu różnych czynników.

Fouling jest to odkładanie się substancji (cząstki zawieszone, koloidy, rozpuszczalne związki wielkocząsteczkowe, sole) na powierzchni membrany i/lub w porach, ograniczające jej przepuszczalność.

Wymagane jest wstępne oczyszczanie wody surowej w celu zapewnienia niezakłóconej pracy modułów.



Rys. 1. Schemat instalacji do odsalania wody morskiej ze wstępnym oczyszczaniem metodami UF/MF

W celu zapewnienia niezakłóconej pracy modułów, a optymalizacja tej procedury ma zasadnicze znaczenie dla prawidłowej pracy modułów RO. *Fouling* może mieć charakter odwracalny, jeżeli utworzony na powierzchni membrany osad można całkowicie usunąć i w ten sposób odtworzyć początkową jej wydajność, oraz nieodwracalny, jeżeli powlekanie/zanieczyszczenie występuje wewnątrz porów membrany i dlatego mechaniczne, a nawet chemiczne czyszczenie nie zawsze daje dobre rezultaty (Bodzek 2005). W ostatnich 10. latach niskociśnieniowe procesy membranowe, tj. ultrafiltracja (UF) i mikrofiltracja (MF), okazały się trafnymi sposobami usuwania substancji rozpuszczonych, niektórych związków organicznych i mikrobiologicznych zanieczyszczeń, włączając w to substancje patogenne (Van der Bruggen 2002). Zastosowanie UF/MF, jako wstępnego oczyszczania wody przed odsalaniem metodą RO, pozwala na obniżenie kosztów inwestycyjnych o 20% i 12,5% odpowiednio dla odsalania wody słonawej i morskiej, w stosunku do rozwiązań tradycyjnych. Znaczne oszczędności można też uzyskać w kosztach eksploatacyjnych (Van der Bruggen 2002). Rys. 1 przedstawia schemat instalacji do odsalania wody morskiej z wykorzystaniem UF/MF z membranami

zanurzonymi (Wilf 2007). Drugim problemem eksploatacyjnym procesu RO jest tworzenie się kamienia membranowego (tzw. *scaling*) np. CaCO_3 , CaSO_4 i BaSO_4 , przy czym intensywność tego zjawiska zależy od stosunku objętości permeatu do wody surowej. Przy odzysku wody odsolonej wynoszącym 50%, zjawisko to może zostać efektywnie ograniczone przez dodawanie do wody substancji kompleksujących jony dwuwartościowe (tzw. antyskalantów) (Bodzek 2005).

W nowoczesnych instalacjach odsalających możliwe jest odzyskanie 30-40% energii z retentatu będącego pod wysokim ciśnieniem poprzez zastosowanie odpowiednich urządzeń mechanicznych (Fritzmann 2007). Odzysk energii z retentatu powstającego w RO jest głównym czynnikiem redukcji kosztów wytwarzania wody odsolonej, co powoduje, że metoda ta jest konkurencyjna w stosunku do rozwiązań konwencjonalnych. Systemy odzyskiwania energii z retentatu stosowane w instalacjach RO podzielić można na dwie grupy. Do pierwszej zalicza się urządzenia rotacyjne (efektywność 96-98%), w których ma miejsce bezpośrednia zamiana ciśnienia retentatu na energię mechaniczną stosowaną w pompach ciśnieniowych instalacji (Fritzmann 2007). Drugim rozwiązaniem odzysku energii w syste-

mach RO jest stosowanie turbin, przy czym wykorzystywane są turbiny Peltona albo turbiny wirowe (Fritzmann 2007).

Zaletą odwróconej osmozy jest niski koszt wody odsolonej, który, dla wody morskiej, waha się w granicach 0,50-0,80 USD/m³, w porównaniu do 1,0-1,4 USD/m³ dla metod termicznych, w zależności od kosztów energii i lokalnych warunków usytuowania instalacji (podatki, niższe opłaty za wykorzystanie środowiska itp.) (Alishiri 2008; Karagiannis 2008). Przy odsalaniu wody słonawej koszty wody odsolonej w chwili obecnej kształtują się na poziomie 0,20-0,35 USD/m³ (Fritzmann 2007; Alishiri 2008). Redukcja kosztów dokonała się dzięki znacznym ulepszeniom w technologii, projektowaniu procesu odwróconej osmozy, dostępności alternatywnych źródeł energii, możliwości wstępnego oczyszczania oraz dostępności nowych materiałów.

Inną techniką membranową odsalania wody morskiej lub wód słonawych jest elektrodializa (ED) i elektrodializa odwracalna (EDR) (Fritzmann 2007). Rozwinięta w latach 50. ubiegłego wieku elektrodializa, stosowana była głównie do odsalania wód słonawych. w procesie elektrodializy stosuje się membrany jonowymienne (kationowymienne i anionowymienne), które umieszczone w polu elektrycznym, ograniczają transport kationów lub anionów (Bodzek 2011), zawartych w surowej wodzie zasolonej. Do zalet ED można zaliczyć: zmniejszenie liczby jednostkowych operacji, eliminacja dodatkowych reagentów, ograniczenie strat produktu, minimalizacja szkodliwych dla środowiska odpadów. Natomiast jako wady uważa się: nieidealną selektywność membrany oraz konieczność wstępnego oczyszczania wody zasolonej. Ten drugi zabieg ma na celu zapobieżenie blokowania membran dużymi jonami i wytrącania się osadów węglanów i siarczanów oraz

usunięcie substancji ulegających jonizacji (krzemionka, bakterie i rozpuszczalne związki organiczne). Procesowym rozwiązaniem *foulingu* i *scalingu* w ED może być tzw. elektrodializa odwracalna (EDR) z okresową (3 – 4 razy na godzinę) zmianą kierunku przepływu prądu (wydłużenie czasu eksploatacji membrany, obniżenie kosztów) (Strathmann 2004). Zapewnia to usuwanie koloidów i ewentualnie świeżo wytrąconych osadów, a tym samym zapobiega blokowaniu membran.

Głównym obszarem zastosowań elektrodializy z membranami monopolarnymi jest odsalanie wód słonawych, zawierających 1000-5000 mg/l soli, w celu otrzymania wody do picia. Jeżeli stężenie soli w wodzie wynosi od 1000 - 2000 mg/l, to wówczas możliwe jest otrzymanie wody użytecznej w jednostopniowym procesie, przy odzysku dochodzącym nawet do 85% (Strathmann 2004). Proces elektrodializy może być również stosowany do odsalania wody morskiej. w celu otrzymania wody do picia niezbędny jest proces wielostopniowej elektrodializy, który umożliwia otrzymanie wody użytecznej o zawartości soli ok. 700 mg/l z wody morskiej o stężeniu 35000 mg/l (Bodzek 2011). W przypadku wody morskiej koszt odsalania metodą ED jest wysoki, ponieważ zużycie energii jest proporcjonalne do ilości soli przeniesionej przez membrany.

Nowoczesne systemu odsalania wody pracują obecnie w większości w układach zintegrowanych (hybrydowych), przy czym można wyróżnić 4 grupy układów tego typu (Hamed 2005; Helal 2009; Bodzek 2011):

Integrowanie odwróconej osmozy z metodami termicznymi.

Łączenie odwróconej osmozy z wymianą jonową (elektrodejonizacją) przy otrzymywaniu wody głęboko zdejonizowanej. Wykorzystanie nanofiltracji w te-

nologii odsalania, co pozwala uniknąć ryzyka skalingu.

Zastąpienie konwencjonalnego systemu wstępnego oczyszczania wody przez ultrafiltrację lub mikrofiltrację.

W pierwszej grupie spotyka się rozwiązania polegające na tworzeniu systemów skojarzonych, w których niektóre elementy metod są wspólne (np. ujęcie wody surowej i jej wstępne oczyszczanie, oczyszczanie końcowe, łączenie produktów RO i MSF itp.). Korzyści z takiego rozwiązania to przede wszystkim obniżenie zużycie energii i obniżenie kosztów o 15%, czy też możliwość pracy odwróconej osmozy jako układu jednostopniowego. Gorszej jakości permeat jest wówczas mieszany z produktem destylacji (Fritzmann 2007). Obecnie większość zakładów odsalania wody morskiej metodą wielostopniowej destylacji równowagowej (MSF) oraz hybrydowym procesie MSF/RO pracuje w układzie zblokowanym o podwójnym przeznaczeniu, produkując zarówno energię elektryczną, jak wodę odsoloną (Fazle Mahbub 2009). Do zalet takiego rozwiązania należy zaliczyć: efektywne wykorzystanie energii elektrycznej i wody odsolonej (woda może być bowiem magazynowana, co nie jest możliwe w przypadku elektryczności), możliwość pracy RO jako układu jednostopniowego, wykorzystanie ciepła odpadowego (pary wodnej o niskim ciśnieniu) z instalacji MSF i/lub elektrowni w RO (Fazle Mahbub 2009). Na rys. 2 przedstawiono schemat hybrydyzacji potrójnej energia elektryczna-MSF-SWRO (Bodzek 2011)

Trzecim rozwiązaniem integrującym metodę RO i metody termiczne jest system kojarzący te metody w sposób następujący: RO – metoda termiczna – krystalizacja NaCl (Bodzek 2005). Stosuje się je w przypadku wysoce zasolonych wód śródlądowych. Głównym celem odsalania

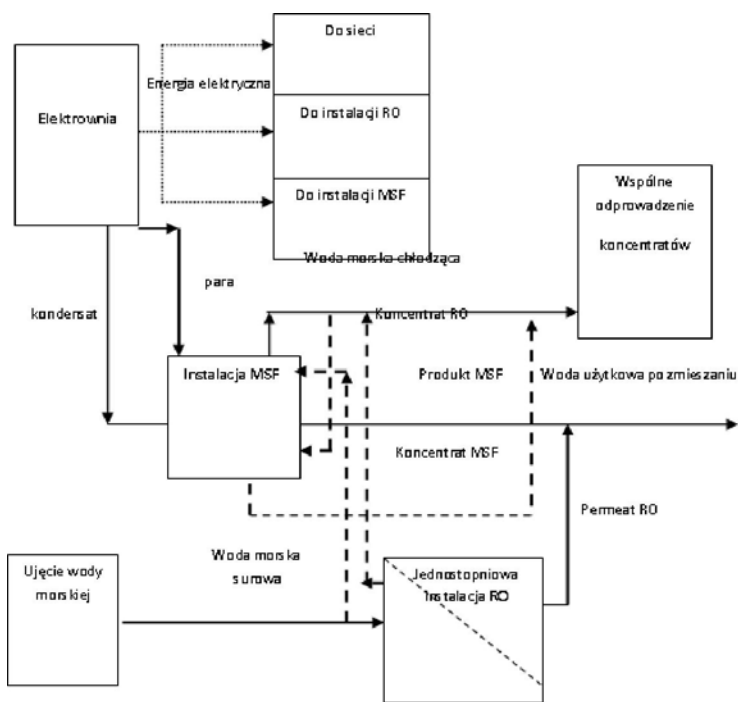
jest wówczas wyeliminowanie z nich soli, najkorzystniej w postaci produktów handlowych. Stosuje się więc zateżnienie retentatu RO metoda termiczną z równoczesnym odzyskiem wody odsolonej i selektywną krystalizację NaCl. Przykładem takiego rozwiązania była uruchomiona w 1995 r. w Dębieńsku instalacja do odsalania wód kopalnianych. Skojarzono w niej odwróconą osmozę i termiczne zateżnianie ze sprężaniem oparów oraz krystalizacją NaCl (rys.3) (Bodzek 2005).

Z porównania wskaźników technologicznych instalacji RO i wyparnych, wynika, że zastosowanie RO do odsalania roztworów o zasoleniu większym niż 70 g/l i uzyskiwanie koncentratu o stężeniu większym niż 90 g/l nie ma uzasadnienia (Magdziorz 2004).

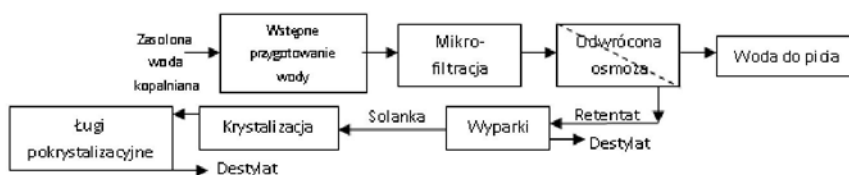
Wprowadzenie nanofiltracji do odsalania przed RO stanowi przełom w zastosowaniu odwróconej osmozy, a nawet destylacji w odsalaniu wody i pozwala na uzyskanie w koncentracie (solance) stężenie soli co najmniej 150 g/l.

W rozwiązaniu tym odsalaniu poddaje się permeat z nanofiltracji co pozwala osiągnąć duży uzysk wody, gdyż unika się ryzyka krystalizacji siarczanu wapnia w strumieniu zateżnionym, dzięki usunięciu jonów Ca^{2+} SO_4^{2-} (rys. 4) (Magdziorz 2004).

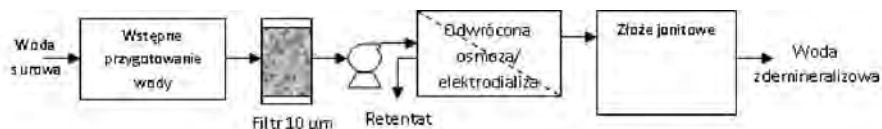
Membrany NF usuwają twardość, część substancji rozpuszczonych, praktycznie w pełni usuwane są sole metali wielowartościowych, natomiast sole metali jednowartościowych jedynie w 10-50%, w zależności od rodzaju membrany NF. Powoduje to, że woda podawana do modułów RO posiada znacznie niższe ciśnienie osmotyczne niż woda surowa (np. morska) i w ten sposób membrany RO mogą pracować pod niższym ciśnieniem (mniejsze zużycie energii) i wyższym odzyskiem permeatu (Magdziorz 2004).



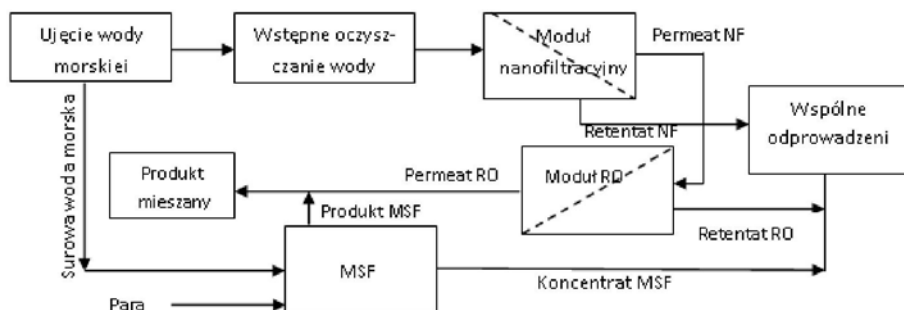
Rys. 2. Prosty hybrydowy trójczłonowy system elektrownia/odsalanie RO/odsalanie MSF



Rys.3. Schemat instalacji hybrydowego systemu łączącego RO z metodami termicznymi w sposób następujący



Rys. 5. Schemat typowej instalacji demineralizacji wody z wykorzystaniem odwróconej osmozy.



Rys. 4. Hybrydowy system odsalający NF/RO/MSF.

Proces jest bardziej przyjazny dla środowiska, ponieważ wymaga mniejszej ilości dodawanych chemikaliów (antyskalanty, kwasy). w schemacie technologicznym odsalania można niekiedy pominąć drugi stopień RO, gdyż stężenie substancji rozpuszczonych w permeacie z pierwszego stopnia wynosi w przybliżeniu 200 mg/l. Powoduje to, że woda odsolona może być o 30% tańsza w porównaniu do konwencjonalnego układu RO (Magdziorz 2004). Wykorzystanie NF w technologii odsalania wody morskiej lub wód słonych innego pochodzenia przed właściwym procesem odsalania jest szczególnie uzasadnione w przypadku podwyższonej zawartości jonów dwuwartościowych.

Do głębokiej demineralizacji (kotły parowe, układy elektroniczne) stosuje się najczęściej układy hybrydowe: odwrócona osmoza- wymiana jonowa/elektrodejonizacja (Bodzek 2005; 2007) (rys. 5).

W niektórych rozwiązaniach w miejsce RO stosuje się elektrodializę (ED) lub elektrodializę odwracalną (EDR). Istotne jest wstępne przygotowanie wody przed RO (często koagulacja-flokulacja-sedymentacja), którego rozmiar zależy od obciążenia źródła wody surowej. System z EDR jest w mniejszym stopniu wrażliwy na zanieczyszczenia w wodzie niż rozwiąza-

nia oparte na odwróconej osmozie i wymianie jonowej, co umożliwia, zasilanie wodami powierzchniowymi posiadającymi SDI w granicach od 5 do 6. Układ z EDR pozwala też na pracę przy wysokim stopniu odzyskania wody, w granicach 85-95%. w procesie RO/EDR następuje około 99,5%-we usunięcie substancji rozpuszczonych. Układ jest szczególnie korzystny przy wyższym zasoleniu wody surowej, tj. >350-450 mg/l NaCl. W najnowocześniejszych rozwiązaniach w miejsce klasycznej wymiany jonowej stosuje się elektrodęjonizację (EDI) (Bodzek 2005; 2007). Wprowadzenie RO do demineralizacji nie eliminuje, bowiem całkowicie wad rozwiązań opartych o wymianę jonową, przede wszystkim konieczności regeneracji złożeń chemikaliami. Elektrodęjonizacja jest procesem łączącym elektrodializę z wymianą jonową, który nie wymaga regeneracji jonitów (Bodzek 2011).

2.2. Zmiękczenie

Twardość wód naturalnych (suma zawartości jonów wapnia i magnezu) waha się w granicach od kilku do kilkuset mg CaCO_3/l . Wody powierzchniowe charakteryzują się mniejszą twardością (szczególnie węglanową) w porównaniu z wodami podziemnymi (Nawrocki 2010).

Największy udział na ogół przypada związkom wapnia (stosunek stężeń jonów Ca^{2+} do Mg^{2+} wynosi od 4:1 do 2:1), których stężenie może dochodzić nawet do kilkuset mg/l. Wapń i magnez są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka, z drugiej jednak strony nadmierna twardość wody jest szkodliwa dla zdrowia. U osób dorosłych, dostarczone do organizmu zbędne ilości soli wapnia z wodą i pożywieniem zaczynają się odkładać w naczyniach krwionośnych i stawach. Prowadzi to do zaburzeń krwiotęgu, chorób układu pokarmowego, pojawienia się kamieni w wątrobie i nerkach oraz stopniowego stanu chorobowego całego organizmu. Obniżenie natomiast poziomu magnezu może przyczynić się do niedoczynności gruczołów przytarczycy (Bodzek 2011). Znaczna twardość wody wpływa niekorzystnie na urządzenia pracujące w podwyższonej temperaturze, powodując wytrącanie kamienia w przewodach i urządzeniach do podgrzewania wody oraz wzrost zużycia środków myjących i piorących (Bodzek 2010). Konwencjonalne procesy stosowane do usuwania twardości wody obejmują zmiękczenie na jonitach (zeolity lub jonity syntetyczne) oraz chemiczne zmiękczenie wapnem lub wapnem i sodą (Nawrocki 2010). Wadami tych procesów są kosztowne sposoby związane z usuwaniem roztworów poregeneracyjnych oraz nieszkodliwianiem osadów wapiennych. Często w wyniku zmiękczenia metodami klasycznymi nie osiąga się odpowiedniego zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń towarzyszących, takich jak: barwa i trihalogenometany (Nawrocki 2010; Bodzek 2005). Biorąc pod uwagę niedogodności klasycznych metod usuwania twardości, istnieje duże zapotrzebowanie na nowe technologie zmiękczenia wód bardzo twardych przede wszystkim wód podziemnych. Duże znaczenie mają w tym

kontekście techniki membranowe, głównie nanofiltracja (Bodzek 2005; 2010; 2011).

W drugiej połowie lat 80., nanofiltracja (NF) stała się znanym procesem w produkcji wody do picia (Van der Bruggen 2003). Dla niskociśnieniowych membran RO lub zwartych membran NF często konieczna jest remineralizacja wody po procesie zmiękczenia. Własności separacyjne membran do nanofiltracji opierają się na możliwości oddzielania jonów wielowartościowych od jednowartościowych oraz zatrzymywania substancji organicznych o masach cząsteczkowych ponad 200-300 (500) Da (Bodzek 2005). Typowe współczynniki retencji twardości wynoszą od 70 do 99%, a więc woda uzdatniona powinna charakteryzować się twardością nie wyższą niż 60-500 mg CaCO_3/l , co odpowiada przepisom wody przeznaczonej do picia (Van der Bruggen 2003). w nanofiltracji różnica ciśnienia leży w zakresie 1(0,55) - 3 MPa (Van der Bruggen 2003), a więc poniżej wartości, które byłoby niezbędne w odwróconej osmozie dla uzyskania tych samych strumieni i równocześnie niewiele wyższym niż membrany ultrafiltracyjne (0,35-1,0 MPa). Tabela 1 podaje współczynniki retencji soli zawierających jony jedno- i dwuwartościowe membran do nanofiltracji i odwróconej osmozy, z której wynika, że sole o jonach jednowartościowych przechodzą przez membrany nanofiltracyjne, podczas gdy sole o jonach wielowartościowych są zatrzymywane. Permeacja soli określona jest, zatem wartością jonową. Jonoselektywność nanofiltracji zależy od grup ze stałym ładunkiem ujemnym (głównie $-\text{COOH}$ lub $-\text{SO}_3\text{H}$), znajdujących się na powierzchni membrany lub w jej porach, które wskutek wzajemnych oddziaływań elektrostatycznych przeszkadzają w permeacji jonom

wielo-wartościowym, co powoduje możliwość frakcjonowania jonów jedno- i dwuwartościowych. w przeciwieństwie do membran do odwróconej osmozy, podczas nanofiltracji roztworów jonowych występują efekty elektryczne, uwarunkowane stałymi ładunkami powierzchni membrany.

Typowy schemat instalacji do zmiękczenia wody metodą nanofiltracji jest podobny do stosowanego w odsalaniu (Van der Bruggen 2003; Bodzek 2005). Wstępne oczyszczanie wody obejmuje dodanie kwasu siarkowego i antyskalantów w celu korekty pH i kontroli wytrącania się kamienia membranowego. Filtry wstępne (zwykle 5 μm) usuwają cząstki, które mogą powodować *fouling* w systemie membranowym. Woda surowa jest następnie pompowana do systemu membranowego, zwykle wyposażonego w moduły spiralne i pracującego pod ciśnieniem około 1,0 MPa. Permeat jest przesyłany do urządzenia odgazowującego, a następnie dodaje się środki dezynfekujące wodę i antykorozyjne oraz koryguje pH

Wody gruntowe charakteryzują się często twardością wyższą niż wymagają tego przepisy wody do picia. Zmiękczenie wapnem charakteryzuje się nieco niższymi kosztami inwestycyjnymi oraz eksploatacyjnymi niż NF, ale względna różnica kosztów maleje ze wzrostem wydajności i uwzględnieniem dodatkowych kosztów unieszkodliwiania osadów (Van der Bruggen 2001; 2003). Biorąc pod uwagę ponadto fakt, że w zmiękczeniu NF część wody surowej będzie mieszana z permeatem, to koszt zmiękczenia membranowego jest często niższy niż zmiękczenia wapnem. Dla wód powierzchniowych, obok zmiękczenia, głównym celem oczyszczania jest zwykle usunięcie substancji organicznych. Usuwanie naturalnej substancji organicznej (NOM) oraz często

barwy jest konieczne w oczyszczaniu wody powierzchniowej, a membrany do NF mogą efektywnie spełnić to zadanie (Van der Bruggen 2003). Możliwość łącznego usunięcia substancji organicznych, nieorganicznych jest cenną zaletą nanofiltracji w produkcji wody do picia. Najbardziej istotną korzyścią zmiękczenia membranowego jest wysoka jakość permeatu, ze względu na dodatkowe usunięcie barwy i mętności.

Przeprowadzone badania (Wesołowska 2002; 2004) potwierdziły przydatność membran do nanofiltracji i odwróconej osmozy do zmiękczenia wody. Wykazano możliwość otrzymania wód miękkich o niskiej twardości (twardość całkowita około $<200 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$) z wód twardych i bardzo twardych (twardość całkowita $>300 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$) (tabela 2) (Wesołowska 2002). Biorąc po uwagę wyniki analizy chemicznej permeatów stwierdzono wysoki stopień usunięcia twardości całkowitej ($>50\%$), w zależności od rodzaju stosowanej membrany i źródła wody surowej. Ponadto uzyskano wysoki stopień usunięcia jonów wapniowych i magnezowych. Twardość końcowa wody zależy od rodzaju zastosowanej membrany NF (tabela 3) (Van der Bruggen 2001), co umożliwia jej dobranie w zależności od twardości początkowej wody surowej.

Koszty zmiękczenia membranowego nie odbiegają znacznie od zmiękczenia chemicznego i są mniejsze od odsalania wody metodą odwróconej osmozy i kształtują się na następującym poziomie (Gorenflo 2002):

- dla warunków amerykańskich całkowite koszty oczyszczania, dla instalacji o wydajności 55 tys. m^3/d wynoszą 0,15 USD/ m^3 .
- dla warunków europejskich koszty szacuje się na poziomie 0,23 €/m³,

Tabela 1. Porównanie charakterystyki membran nanofiltracyjnych NF-70 i NF-45 oraz membrany FT-30 do odwróconej osmozy (FilmTec).

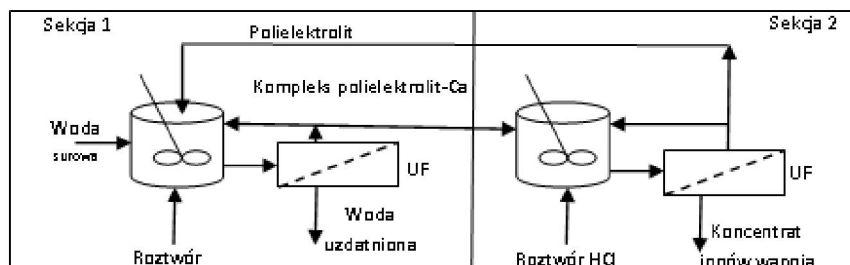
Membrana	Ciśnienie, MPa	Współczynnik retencji, %			
		NaCl	MgCl ₂	NaNO ₃	MgSO ₄
FT-30	1,55	98	99,5	90	99,5
NF-70	0,5	75	70	50	97,5
NF-45	0,9	50	83	20	97,5

Tabela 2. Wyniki zmiękczenia wód studziennych metodą NF (membrany firmy Osmonics - USA).

Parametr	Rodzaj wody	Stężenie wody surowej	Współczynnik retencji (%)
Twardość Ogólna [mgCaCO ₃ /l]	Woda ze studni I	590 - woda bardzo twarda	69
	Woda ze studni II	560 - woda bardzo twarda	68

Tabela 3. Wyniki zmiękczenia wód za pomocą membran NF o różnej zwartości (twardość wody surowej: 2,8 mmol/l)

Membrana	NF-70	NF-45	UTC-20	UTC-60
Twardość Permeatu mmol/l	0,14	1,14	0,14	0,59
Współczynnik retencji, %	95	59,2	95	79



Rys. 6. Schemat ciągłego procesu zmiękczenia wody za pomocą ultrafiltracji wspomaganej polimerem.

- przy instalacji o wydajności 20 tys. m³/d,
- przy mieszaniu permeatu z wodą otrzymaną metodami konwencjonalnymi koszty można obniżyć do 0,11 €/m³.

Dystrybucja kosztów operacyjnych w przypadku zmiękczenia NF przedstawia się następująco: amortyzacja (32%), eksploatacja i kontrola jakości (23%), koszty

antyskalantów i innych substancji chemicznych (18%), energii (16%) oraz konserwacji (11%) (Van der Bruggen 2001).

Do zmiękczenia wody można też zastosować metodę ultrafiltracji wspomaganej polimerami, która polega na tym, że jony metali i rozpuszczalne w wodzie polimery ulegają kompleksowaniu, a utworzone związki są zatrzymywane przez membranę UF, w odróżnieniu od niezwią-

zanych jonów metali. Jego zaletą jest niskie zużycie energii (proces ultrafiltracji) (Juang 2001). Współczynniki retencji kationów wywołujących twardość w tym procesie są funkcją pH. Jako polimery kompleksujące metale stosuje się naturalne i syntetyczne polielektrolity, charakteryzujące się wysoką zawartością grup karboksylowych i/lub aminowych, jak np. chitosan, poli(etylenoamina) (PEI) chlorek poli(diallylodimetyloamoniowy) PDA-MAC). System składa się z dwóch sekcji, z których każda zawiera zbiornik i moduł ultrafiltracyjny (rys. 6) (Llorens 2003). Do zbiornika sekcji 1 podawana jest woda surowa, roztwór NaOH i strumień zawierający zregenerowany polielektrolit, pochodzący z sekcji 2. Do zbiornika sekcji 2 wprowadzany jest natomiast roztwór kwasu solnego oraz strumień retentatu z modułu ultrafiltracyjnego należącego do sekcji 1.

Istnieje również możliwość zastosowania elektrodializy (ED) i elektrodejonizacji (EDI), jako alternatywnego rozwiązania eliminacji twardości w stosunku do wymiany jonowej (Bodzek 2011). Działanie systemu EDR w usuwaniu twardości polega na przewyżczeniu problemu *skalingu* na powierzchni membrany kationowymiennej, występującej w konwencyjonalnej ED.

Cechą charakterystyczną procesów EDR i EDI jest możliwość uzyskania wysokiego stopnia odzysku wody w procesie zmiękczenia. Ponadto eksploatacja systemu EDI charakteryzuje się niższym spadkiem potencjału elektrycznego w porównaniu do systemu EDR, ze względu na zwiększoną przewodność w komorach diluatu. Dzięki temu system EDI charakteryzuje się wyższą efektywnością ekonomiczną spowodowaną mniejszym zużyciem energii w porównaniu do EDR. Jednakże w trakcie eksploatacji systemu EDI, w odróżnieniu od EDR, zmienia się pH

przewodność, co jest spowodowane dysocjacją wody w komorze diluatu.

3. Żelazo i mangan

Najbardziej typowymi domieszkami stanowiącymi zanieczyszczenia wód podziemnych pochodzenia naturalnego są sole żelaza i manganu (Nawrocki 2010). Ługowanie żelaza do wody, ze skał magmowych (magnetyt, biotyt i piryty) oraz skał osadowych (m.in. syderyt, hematyt, limonit i getyt), odbywa się w procesach hydratacji, hydrolizy i sorpcji, powstawania kompleksów żelazoorganicznych, oddziaływania CO_2 , niektórych jonów (SO_4^{2-} , OH^- , H^+), a także mikroorganizmów (Nawrocki 2010). Wody podziemne zawierają żelazo w ilości do 100 mg Fe/l, natomiast stężenie manganu(II) jest o rząd wielkości niższe (do 10 mg Mn/l) (Nawrocki 2010). Przyjmuje się, że wody podziemne występujące do 100 m głębokości zawierają żelazo w ilości mniejszej niż 10 mg Fe/l, manganu do 0,5 mg Mn/l (Nawrocki 2010). w wodach podziemnych i infiltracyjnych żelazo i mangan występują przede wszystkim w postaci jonów dwuwartościowych, których sole są rozpuszczalne w wodzie. W obecności związków organicznych (kwasy humusowe), żelazo może występować w postaci barwnych połączeń kompleksowych żelazowo-organicznych. Podatność manganu do tworzenia połączeń z kwasami humusowymi jest bardzo mała. Formy występowania żelaza i manganu w wodzie zależą głównie od wartości pH i potencjału oksydacyjno-redukującego.

W wodach powierzchniowych żelazo występuje głównie w postaci trudno rozpuszczalnych soli na trzecim stopniu utlenienia, a także w postaci kompleksów z substancjami humusowymi. Stężenie Fe na ogół jest znacznie niższe od tego, jakie spotyka się w wodach podziemnych. Często tworzą się układy koloidalne, których

usunięcie z wody - podobnie jak w przypadku kompleksów żelazo-organicznych - wymaga stosowania specjalnych metod uzdatniania (Nawrocki 2010). Mangan powszechnie występuje w wodach powierzchniowych w postaci trudno rozpuszczalnych związków na trzecim lub czwartym stopniu utlenienia. W warunkach silnego deficytu tlenowego w pobliżu dna, jaki często występuje w przypadku wód zanieczyszczonych, mangan, podobnie jak żelazo obecne w osadach, ulega redukcji i przedostaje się z powrotem do fazy wodnej (Bodzek 2011).

Żelazo i mangan odgrywają ważną rolę w metabolizmie człowieka. Żelazo gromadzi się w wątrobie i śledzionie. Hemoglobina i mioglobina zawierają około 70% ogólnej ilości żelaza w organizmie. Niedobór żelaza w organizmie (10 mg - 50 mg/d) powoduje niedokrwistość, uszkodzenie błon śluzowych, utrudnienie wchłaniania składników pokarmowych oraz ograniczenie wzrostu. Zbyt duża zawartość żelaza w organizmie może z drugiej strony prowadzić do choroby Kashin-Becka, która charakteryzuje się zmianami kostno-stawowymi i zaburzeniami wzrostu (Bodzek 2011). Mangan bierze udział w procesach fizjologicznych, głównie jako aktywator enzymów regulujących metabolizm węglowodanów, lipidów oraz białek. Dzielne zapotrzebowanie człowieka na mangan wynosi od 2 do 9 mg. Nadmiar manganu w organizmie wywołuje zaburzenia w metabolizmie innych pierwiastków, np. żelaza, powodując zahamowanie powstawania hemoglobiny. Stwierdzono, że zupełny brak manganu w pokarmie wywołuje zanikowe zmiany niektórych organów, rozrzedzenie kości bezpłodność. Mangan na niższym stopniu utlenienia ma właściwości toksyczne, szczególnie związki manganu dwuwartościowego (Bodzek 2011). Żelazo, mangan są niepożądane w wodzie do picia, gdyż powodują zara-

wanie sieci wodociągowych i instalacji domowych oraz pogarszają jej własności organoleptyczne, podwyższając barwę mętność oraz zmieniają smak (Bodzek 2011).

Żelazo i mangan muszą być usuwane z wód przeznaczonych do picia i na potrzeby gospodarcze jak również z wód dla większości zastosowań przemysłowych. Usuwanie żelaza i manganu z wody polega na utlenieniu rozpuszczalnych związków żelaza(II) i manganu(II) do nierozpuszczalnych związków Fe(III) i Mn(IV), a następnie usunięciu osadów w innych procesach (Nawrocki 2010). Konwencjonalne technologie usuwania żelaza(II) i manganu(II), tj. złoża filtracyjne zawierające mangan oraz utlenienie/sedymentacja/filtracja, są skuteczne przy małym, średnim stężeniu tych metali w wodzie. Jeżeli wody podziemne zawierają ponad 5 mg/l Fe i ponad 1 mg/l Mn, tradycyjne technologie nie są efektywne ze względu na blokowanie filtrów spowodowane wytrąconymi związkami żelaza i biofilmem utworzonym z bakterii żelazowych (*Ferrobacteria*) (Nawrocki 2010).

Nowoczesną metodą usuwania żelaza(II) i manganu(II) z wód podziemnych jest połączenie utlenienia i mikrofiltracji lub ultrafiltracji, szczególnie wtedy, gdy stężenia tych metali są wysokie i zmienne. Metoda jest podobna do klasycznej z tą różnicą, że zamiast filtracji, najczęściej wgłębnej, stosuje się MF lub UF (Ann. 2005a; Koltuniewicz 2008). Najbardziej popularna jest metoda zintegrowana koagulacja-mikrofiltracja/ultrafiltracja zwłaszcza w przypadku usuwania żelaza. Tak jak w konwencjonalnych stacjach uzdatniania, żelazo i mangan są najpierw utleniane albo metodą napowietrzania i/lub za pomocą nadmanganianu potasu (Ann. 2005a). Obok wyżej wymienionych utleniaczy stosuje się również silne środki utleniające, wśród których wymienia się

procesy zaawansowanego utlenienia, ozon chlor, dwutlenek chloru, podchloryn sodu czy katalityczne złożo pokryte związkami manganu (Ann. 2005a). Możliwość generowania innych Zanieczyszczeń lub toksyn to poważne niedogodności wynikające z zastosowania tych utleniaczy oraz konieczność stosowania membran odpornych na silne utleniacze. Ważnym jest również by utlenienie Fe i Mn było całkowite przed skierowaniem mieszaniny na membranę, by zapobiec wytrąceniu osadu wewnątrz porów membrany. Ponadto całkowite utlenienie gwarantuje, że rozpuszczone związki Fe/Mn nie przejdą do filtratu. Tabela 4 pokazuje główne cechy kilku instalacji do usuwania Fe i Mn w Ameryce Północnej (Ann. 2005a).

Dla wód podziemnych w celu usunięcia żelaza(II) i manganu(II) stosuje się też połączenie utlenienia i koagulacji z mikrofiltracją lub ultrafiltracją, szczególnie wtedy gdy w procesie filtracji membranowej wykorzystywane są zanurzone moduły membranowe. Do zalet tej metody zalicza się prowadzenie procesu utlenienia/koagulacji oraz separacji membranowej w jednym reaktorze, produkcję wody o wysokiej jakości niezależnie od jakości wody surowej i kompaktowy charakter urządzeń. Firma Zenon (obecnie GE Water&Process Technologies) proponuje do tego celu technologię ZeeWeed® (rys. 7), z wykorzystaniem membran odpornych na utleniacze oraz pracujących efektywnie w obecności dużych ilości zawiesin i wysokiej zawartości żelaza i manganu (tabela 5) (Bodzek 2005).

Przykładem skutecznego zastosowania takiego rozwiązania jest instalacja do oczyszczania wody głębinowej w Stacji Uzdantniania Wody Dołowej KWK „Piast”, o wydajności 2600 m³/d, wybudowanej w oparciu o mikrofiltrację ZeeWeed (Bodzek 2005). Proces uzdatniania składa się z trzech podstawowych etapów (rys. 7): filtracji wstępnej, utlenienia Fe, Mn w zbiorniku procesowym oraz mikrofiltracji na membranach ZeeWeed 1000. W tabeli 6 podano efektywność uzdatniania wody kopalnianej opisaną metodą (Bodzek 2005).

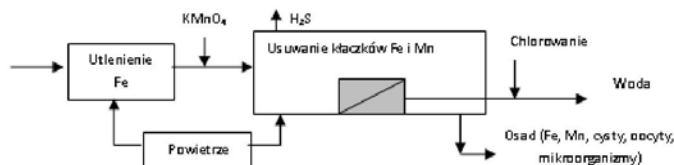
Żelazo i mangan mogą być również usuwane z wody w procesie elektrodializy (ED), ponieważ metale te występują w wodach naturalnych w postaci jonów. Zawartość Fe i Mn w wodzie poddanej elektrodializie nie powinna przekraczać 0,05 mg/l, ze względu na możliwość uszkodzenia membran jonowymiennych (Melnik 2009). Jony te są wysoce ruchliwe wewnątrz fazy membrany kationitowej i mogą zostać łatwo usuwane z wody w czasie ED do poziomu stężenia wymaganego dla wody do picia. Przy wyższych stężeniach związków żelaza i manganu występować może „zatrucie” membran.

4. Metale ciężkie

Metale ciężkie to nieprecyzyjne pojęcie określające różnie definiowany zbiór metali i półmetali charakteryzujących się dużą gęstością (zazwyczaj >4,5 g/cm³).

Tabela 4. Charakterystyka reprezentatywnych instalacji MF/UF do usuwania Fe/Mn

Instalacja	Rodzaj membrany	Utleniacz
Rothsay, N.H.	UF z modulem zanurzonym	Nadmanganian potasu
Littleton, Mass.	UF z modulem ciśnieniowym	Ozon
Seekonk, Mass.	UF z modulem zanurzonym	Nadmanganian potasu
Foxwoods Casino, Ledyard, Conn.	MF z modulem ciśnieniowym	Powietrze (pH = 10)



Rys. 7. Schemat usuwania żelaza i manganu metodą ZeeWeed®

Tabela 6. Skład wody surowej oraz po uzdatnieniu na stacji uzdatniania wody KWK „Piast”

Parametr	Woda surowa	Woda uzdatniona
Mętność, mg/l	5,0-18,0	<0,5
Barwa, mg Pt/l	30-70	0
pH	7,4-8,1	8,25
ChZT, mgO ₂ /l	1,8-3,4	0
Amoniak, mgNH ₃ /l	0,18-0,44	<0,05
Azotany, mgNO ₃ /l	0,01-0,21	0,12
Chlorki, mgCl/l	56-94	71,6
Siarczany, mgSO ₄ ²⁻ /l	59-148	6,80
Żelazo ogólne, mgFe/l	1,2-4,8	0,014
Mangan ogólny, mgMn/l	0,1-0,23	0,01

Tabela 7. Zakresy stężeń metali ciężkich w różnych wodach powierzchniowych na świecie

Metal	Zn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Hg
Stężenie, mg/l	0,1-42000	0-16,7	0,3-4500	0-10000	0,3-3500	0-890	0,006-2,8

Metale ciężkie w reakcjach chemicznych wykazują tendencję do oddawania elektronów, czyli właściwości redukujące, a w stanie stałym i ciekłym charakteryzują się dobrą przewodnością cieplną i elektryczną. Posiadają połysk metaliczny, mają wysoką temperaturę topnienia, wrzenia, są kowalne i ciągliwe, a ich pary są najczęściej jednoatomowe. W naukach zbliżonych do biologii i medycyny termin metale ciężkie jest na ogół używany

w odniesieniu do pierwiastków używanych w przemyśle i jednocześnie odznaczających się toksycznością dla człowieka lub środowiska. Do metali ciężkich zaliczane bywają metale (Cu, Co, Cr, Cd, Fe, Zn, Pb, Sn, Hg, Mn, Ni, Mo), półmetale (np. arsen, tellur), a nawet niemetale (selen) (Duffus 2002).

Naturalne źródła zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi mogą być związane głównie z wietrzeniem skał,

erupcją wulkanów, parowaniem oceanów, pożarami lasów lub procesami glebotwórczymi. Do środowiska metale są również emitowane przez różne gałęzie przemysłu, energetykę, komunikację, gospodarkę komunalną, wysypiska odpadów i inne.

Wśród metali ciężkich występują tzw. mikroelementy niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, w tym człowieka. Spełniają one jednak tę funkcję tylko w określonych stężeniach, tzn. w ilościach śladowych, ściśle określonych dla danego gatunku. Istotną rolę w rozwoju i funkcjonowaniu organizmu ludzkiego odgrywają takie pierwiastki jak: żelazo, cynk, wapń, magnez oraz w dużo mniejszych ilościach: arsen, chrom, kobalt, mangan, molibden, nikiel, selen, wanad. Zarówno ich niedobór jak i nadmiar wpływa szkodliwie na organizmy żywe. Metale ciężkie są dostarczane głównie z pożywieniem oraz wodą i mogą być u ludzi przyczyną zatrucia ostrego jak i przewlekłego. Szczególnie niebezpieczne są: Cd, Pb, Hg, Cr, As, Zn, Cu. Należą one do grupy metali toksycznych, które kumulowane w organizmie są przyczyną wielu chorób i zatrucia. Związki takie mają działanie toksyczne i powinny być jak najszybciej usunięte z organizmu. Najbardziej toksyczne są nieorganiczne związki metali, łatwo rozpuszczalne i dysocjujące niemal całkowicie i tym samym łatwo przenikają przez błony komórkowe, dostając się do narządów wewnętrznych. Niebezpieczne związki gromadzą się głównie w wątrobie, nerkach, ale także w skórze, włosach, paznokciach.

Metale ciężkie należą do jednych z najgroźniejszych zanieczyszczeń występujących w wodzie do picia. Prowadzenie monitoringu jakości wody do picia daje możliwość obserwacji stężenia metali ciężkich, które przekracza wartości tła geochemicznego, co świadczy o istnieniu

obcych źródeł zanieczyszczeń wód powierzchniowych. Analiza zawartości metali ciężkich w wodach świata wykazała ich obecność w stężeniach podanych w tabeli 7 (Kowal 1996).

Tylko dla części metali ciężkich istnieją dzisiaj w Polsce regulacje prawne, dotyczące dopuszczalnej zawartości w wodzie wodociągowej. Oprócz żelaza, manganu i glinu normowane są: antymon – 0,005 mg/l, arsen – 0,010 mg/l, chrom – 0,050 mg/l, kadm – 0,005 mg/l, nikiel – 0,020 mg/l, miedź – 2,0 mg/l, ołów – 0,025 mg/l, rtęć – 0,001 mg/l, selen – 0,010 mg/l i srebro – 0,010 mg/l (Bodzek 2011). Jeśli weźmiemy pod uwagę, ile wody spożywamy w bilansie dziennym, miesięcznym i rocznym, to zagrożenie związane z obecnością metali ciężkich wydaje się być naprawdę poważne. Metale ciężkie są usuwane ze ścieków i wody za pomocą procesów konwencjonalnych, do których można zaliczyć koagulację-sedymentację-filtrację, adsorpcję, wytrącanie chemiczne, wymianę jonową, klasyczną ekstrakcję rozpuszczalnikami, odparowanie oraz metody biologiczne (Kowal 1996; Nawrocki 2010). Procesy konwencjonalne wiążą się z wieloma niedogodnościami, w tym wtórnym wprowadzaniem do środowiska wielu chemikaliów. W przypadku gdy metale ciężkie występują w wysokich stężeniach (> 500 mg/l) mogą być odzyskiwane metodą elektrolizy, natomiast w przypadku niskich stężeń (< 5 mg/l) stosuje się biosorpcję lub wymianę jonową. Przy stężeniach pośrednich między 500 i 5 mg/l możliwe jest wytrącanie wapnem, które generuje duże objętości osadu o niskim stężeniu metalu. Coraz częściej, do usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego stosowane są na skalę przemysłową, techniki membranowe: odwrócona osmoza, nanofiltracja, ultrafiltracja i elektrodializa oraz proces pertracji przez membrany

ciekle (Bodzek 2011). Systemy membranowe są ciągle doskonałe i większość aplikacji obejmuje wykorzystanie membran nie tylko jako układów do filtracji, w tym kompleksów z jonami metali, ale również w połączeniu z ekstrakcją i bioreaktorami (Bodzek 2011). Odzyskiwanie metali ze ścieków posiada dwie korzyści. Po pierwsze, minimalizuje skażenie środowiska wodnego i, po drugie, pozwala na odzyskiwanie wartościowych metali.

4.1. Odwrócona osmoza i nanofiltracja

Jony metali mogą być z powodzeniem usuwane z roztworów wodnych metodą odwróconej (RO) osmozy lub nanofiltracji (NF), ponieważ stosowane w nich membrany bezpośrednio zatrzymują rozpuszczone sole (Bodzek 2012). W procesie nanofiltracji membrana w większym stopniu zatrzymuje jony wielowartościowe niż jednowartościowe.

Jednym z przykładów zastosowania odwróconej osmozy do usuwania metali ciężkich z wody jest oczyszczanie ścieków z przemysłu galwanotechnicznego (Bodzek 1997). Są to w głównej mierze wody popłuczne, pochodzące z płukania wyrobów pokrywanych powłoką metaliczną oraz zużyte kąpiele galwaniczne. Stężenie jonów metali w ściekach waha się od 0,025 do 1 mg/l (Bodzek 1997). Najczęściej w ściekach galwanicznych występują jony chromu, miedzi, kadmu, cynku, niklu, ołowiu i srebra, a ponieważ technologie nakładania powłok metalicznych opierają się w znacznej mierze na roztworach cyankowych, często więc w ściekach występuje również ten toksyczny anion. Proces odwróconej osmozy wykazuje zdecydowaną przewagę nad metodami klasycznymi, ponieważ umożliwia odzyskiwanie wody o wysokim stopniu czystości, która praktycznie może być bezpośrednio zwracana do cyklu

technologicznego, natomiast retentat stanowiący zateżony roztwór jonów metali może zostać wykorzystany powtórnie jako uzupełnienie kąpieli galwanizatorskiej. Typowy schemat instalacji pracującej w obiegu zamkniętym i pozwalającej na realizację tego procesu ilustruje rys. 8 (Bodzek 1997). Przeprowadzono szereg badań nad usuwaniem metali ciężkich z technologicznych roztworów wodnych za pomocą odwróconej osmozy. Na przykład w pracy (Bakalár 2009) przedstawiono wyniki badań usuwania miedzi, niklu i cynku z wykorzystaniem poliamidowej kompozytowej membrany TW30-1812-50 (Dow Filmtec). Stwierdzono wpływ anionu towarzyszącego jonom metali, stężenia kationów oraz ciśnienia transmembranowego na efektywność separacji. Z kolei w pracy (Qdais 2004) badano usuwanie jonów Cu^{2+} i Cd^{2+} metodą odwróconej osmozy i nanofiltracji. Wyniki pokazały, że skuteczność usuwania poszczególnych metali ciężkich metodą RO jest wysoka, wynosi 98% dla miedzi i 99% dla kadmu, natomiast w procesie NF średnio ponad 90%. w przypadku roztworu zawierającego równocześnie obydwa metale, membrany RO zmniejszały zawartość jonów ze stężenia 500 mg/l do około 3 mg/l (usuwanie 99,4%), natomiast skuteczność usuwania za pomocą NF wynosiła średnio 97%. Z badań tych wynika, że NF jest również odpowiednią techniką do usuwania metali ciężkich ze ścieków do poziomu akceptowalnego przez przepisy środowiskowe. Ponadto, podobnie jak w RO, możliwe jest ponowne przemysłowe użycie permeatu jako wody do płukania oraz strumieni zawierających metale ciężkie. Potwierdzają to wyniki eksperymentalne uzyskane w pracach (Mehiguene 1999; Qdais 2004; Ballet 2004). Zatrzymywanie kationów w procesie NF silnie zależy od energii hydratacji oraz rodzaju i wartościowości współjonów przechodzących

przez membranę, jak również stosowane-
go ciśnienia i pH. Na przykład retencja
jonów Cu^{2+} i Cd^{2+} była większa, dla wyż-
szej wartościowości współjonu i większej
energii hydratacji kationu (Mehiguene
1999). Dla siarczianu miedzi i kadmu war-
tości te były zbliżone do 100% niezale-
żnie od ciśnienia. w przypadku chlorków
i azotanów współczynniki retencji soli
rosną ze wzrostem ciśnienia do określo-
nych wartości zależnych od charakteru
współjonu. Retencja metali ciężkich
w procesie NF silnie zależy również od
pH.

W środowisku silnie kwasowym duże
stężenie jonów wodorowych w roztworze
wywołuje stopniowo neutralizację ujem-
nych centrów aktywnych na powierzchni
membrany. w związku z tym wpływ ładun-
ku membrany na retencję kationów i ani-
onów jest coraz mniejszy. w tych warun-
kach jony chlorkowe, azotanowe i siar-
czanowe łatwo Przechodzą przez mem-
branę, a dla utrzymania równowagi elek-
trostatycznej roztworu przez membranę
przenikają również protony. Jony miedzi
kadmu są więc zatrzymywane w retenta-
cie.

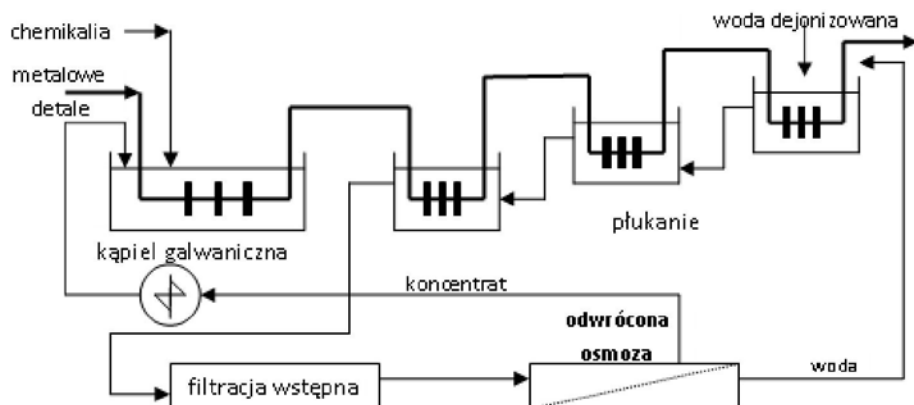
4.2. Ultrafiltracja

Do usuwania metali ciężkich z roztwo-
rów wodnych można też stosować nisko-

ciśnieniowy proces ultrafiltracji wspoma-
gany kompleksowaniem polimerami.

Rozwiązanie to znalazło zastosowanie
w procesie dezaktywacji odpadów cie-
kłych zawierających jony metali radioak-
tywnych, tj. izotopów cezu i kobaltu, głów-
nych składników ścieków radio-akty-
wnych produkowanych w Polsce (Zakrzew-
ska-Trznadel 2006). Zaproponowano
również zastosowanie tego procesu hybry-
dowego do separacji lantanowców (^{140}La ,
 ^{152}Eu i ^{169}Y) oraz do usuwania radioizoto-
pów antymonu, strontu i technetu. Bada-
nia prowadzono również z rzeczywistymi
ściekami promieniotwórczymi pochodzą-
cymi ze zbiorników ciekłych odpadów
w Świerku. Radioaktywność zastosowanej
próby ścieków rzeczywistych pochodziła
głównie od izotopów kobaltu i cezu oraz
lantanowców, a także izotopu ^{241}Am .
Stosując proces hybrydowy zaobserwo-
wano znaczny spadek radioaktywności
właściwej permeatu w stosunku do radio-
aktywności wyjściowej ścieku (Zakrzew-
ska-Trznadel 2006).

Mavrov et al. przeprowadzili badania
usuwania jonów Cu(II) , Ni(II) i Co(II)
z roztworów hybrydową metodą komplek-
sowania z polimerami rozpuszczalnymi
w wodzie, a następnie zateżnienia metodą
ultrafiltracji (Mavrov 1999).



Rys. 8. Schemat linii galwanizacyjnej zintegrowanej z odwróconą osmozą.

Jako czynnik kompleksujący zastosowali alkohol poliwinylowy (PVA) o masie cząsteczkowej 50000 i polietylenoiminę (PEI) (masa cząsteczkowa 30000 - 40000) oraz modelowe wodne roztwory jonów metali o stężeniu $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Stosowano membrany polimerowe z poliakrylonitrylu (UF-25-PAN) o granicznej rozdzielczości 25 kDa. Wykazano na drodze doświadczalnej, że optymalne stężenie PEI było 2-6 razy wyższe w porównaniu ze stechiometrycznym stężeniem wiązań jonów metali, a współczynniki retencji powstających w tych warunkach związków kompleksowych wahały się w granicach 85-99%. w najwyższym stopniu zatrzymywane były kompleksy z PVA (97%-99%), gdy stosunek ich stężenia do stężenia polimeru wynosił od 1:4 do 1:8 (Mavrov 1999).

Korus et al. przeprowadzili badania usuwania metali ciężkich (Ni, Cu, Zn) z roztworów modelowych i ścieków galwanicznych z zastosowaniem układu hybrydowego kompleksowanie ultrafiltracja (Korus 2012). Stosowali membrany z polisulfonu i poliamidu alifatycznego oraz substancję kompleksującą w postaci kwasu poliakrylowego i poliakrylanu sodu. Dla membrany poliamidowej osiągnięto efektywność wynoszącą 85-97% w zależności od stosunku polimeru do metalu, pH i rodzaju metalu. Dla membrany z polisulfonu uzyskano wysoką efektywność usunięcia jonów cynku, niklu wynoszącą 97-99%. Proces dekompleksowania umożliwia odzysk stężonego roztworu metalu nadający się do dalszego wykorzystania. Badano również efektywność wiązania jonów ołowiu za pomocą poli(4-styreno-sulfonianu sodu) (PSSS), rozpuszczalnego w wodzie polimeru, zawierającego grupy o silnych właściwościach kationo-wymiennych oraz poliakrylanu sodu i polietylenoimini z wykorzystaniem membran polisulfonowej Sepa®

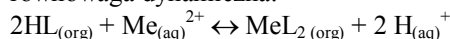
CF EW (60 kDa) i MX-50 (Osmonics) (Korus 2012). Otrzymano wysokie współczynniki retencji ($R > 0,98$) w warunkach $pH > 4$ i przy stosunku molowym polimer/metal wynoszącym 2,5 (1 i 10 mg Pb/l) lub 5 (100 mg Pb/l). Próby zateżniania roztworu o stężeniu 50 mg Pb/l, prowadzone z zachowaniem 5-krotnego nadmiaru polimeru w stosunku do metalu, przy $pH = 6$, ciśnieniu 0,1 MPa pozwoliły na uzyskanie wysokiej efektywności procesu, tj. wyodrębniony retentat o stężeniu Pb ok. 20-krotnie wyższym od stężenia roztworu wyjściowego. Proces dekompleksowania-ultrafiltracja, polegający na rozbiciu połączeń polimer-metal i separacji zateżnionego metalu, pozwolił na odzyskanie ok. 85% metalu, natomiast diafiltracja prowadzona z 5-krotną objętością wody umożliwiła 15-krotne obniżenie stężenia metalu pozostałego w retentacie, dzięki czemu możliwe stało się odzyskanie i ponowne wykorzystanie zawartego w nim polielektrolitu.

4.3. Membrany ciekłe

Membrany ciekłe zostały z powodzeniem wykorzystywane do rozdzielania mieszanin w procesie pertrakcji (ciągły proces ekstrakcji i reekstrakcji). Pertrakcja umożliwia wydzielanie i separację jonów metali z roztworów wodnych z dużą szybkością i selektywnością. Najczęściej proces pertrakcji wykorzystywany jest do odzyskiwania metali półszlachetnych, szlachetnych, toksycznych, metali ziem alkalicznych i ziem rzadkich oraz radioaktywnych (Bodzek 2011).

Najbardziej popularnymi przenośnikami, które znajdują szerokie zastosowanie w procesie transportu jonów metali przez membrany ciekłe są proste związki chemiczne, tj. aminy, oksymy, hydroksy-oksymy oraz związki fosforoorganiczne (Narębska 1997). Znaczenie tych związków wiąże się z powszechnym ich stosowa-

waniem w metodach ekstrakcyjnych. Siłą napędową procesu pertracji jest często gradient pH pomiędzy fazami wodnymi po obu stronach membrany organicznej. Mechanizm sprzężonego, ułatwionego transportu jonów metalu przez membranę ciekłą polega na tym, że na powierzchni rozdziału fazy donorowej/ membrana jon Me^{2+} reaguje z dwoma cząsteczkami przenośnika L, uwalniając dwa jony wodorowe (ekstrakcja). Następnie kompleks MeL_2 dyfunduje wzdłuż membrany, gdzie na powierzchni rozdziału membrana/faza akceptorowa wskutek niższej wartości pH fazy odbierającej, następuje uwolnienie jonów metalu oraz przyłączenie dwóch protonów (reekstrakcja). Przenośnik dyfunduje z powrotem wzdłuż membrany i proces rozpoczyna się od nowa. Tak więc jony metalu poruszają się w kierunku fazy odbierającej, zaś neutralność roztworów jest utrzymana przez transport jonów wodorowych w kierunku przeciwnym. Na dwóch powierzchniach fazowych (membrana - roztwór) ustala się następująca równowaga dynamiczna:



Stosowanie odpowiednio dużego gradientu pH pomiędzy fazą odbierającą a zasilającą (ścieki), pozwala na prawie całkowite usunięcie jonów miedzi z roztworu wodnego.

Najwięcej badań poświęcono dotychczas odzyskiwaniu jonów miedzi, zarówno z roztworów kwaśnych, jak też zasadowych (Boyadzhiev 1990). Można to wytłumaczyć nie tylko znaczeniem tego metalu w praktyce, ale również dużą dostępnością różnego rodzaju przemysłowych ekstrahentów o wysokiej selektywności. Wśród nich najczęściej wymienia się: LIX®, ACORGA®, KELEX®, dla których stosuje się obojętne rozpuszczalniki, przede wszystkim węglowodory. Należy tu wymienić: naftę, węglo-

wodory nasycone (n-heptan, n-dodekan), izoparafiny, cykloparafiny (cykloheksan) węglowodory aromatyczne (ksylen, toluen, benzen). Jako fazę zasilającą (donorową) stosuje się wieloskładnikowe lub jednoskładnikowe roztwory miedzi oraz ścieki przemysłowe, natomiast fazą odbierającą (akceptorową) jest najczęściej kwas siarkowy o stężeniu 50-270 mg/l, z uwagi na praktycznie całkowitą nierozpuszczalność w membranie ciekłej. Mogą być również wykorzystywane inne kwasy jak: azotowy (V), solny czy kwas chlorowy (VII) (Boyadzhiev 1990).

Do transportu i przemysłowej separacji jonów Cu^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} stosowane są z dużą skutecznością hydroksyoksymy, natomiast jonów Zn^{2+} – kwasy fosfororganiczne.

Podparte membrany ciekłe zawierające lasalocid a (kwas lasalowy - naturalny jonofor) rozpuszczony w eterze o-nitro-oktylofenylowym, zostały zastosowane do transportu kationów Cd^{2+} i Zn^{2+} (Aouad 1998). Siłą napędową procesu, podobnie jak w innych membranach ciekłych, jest różnica pH po obu stronach membrany. Uzyskano praktycznie całkowitą separację jonów Cd^{2+} i Zn^{2+} rozpuszczonych w fazie wodnej. Proces został rozszerzony na jony Pb^{2+} , Na^{+} i Ag^{+} , oraz na mieszaniny dwóch jonów konkurujących w transporcie przez membranę (Canet 2001). Zaobserwowano wyższe strumienie transportu jonów Pb^{2+} w porównaniu do jonów Cd^{2+} Zn^{2+} , co można częściowo wytłumaczyć wyższym potencjałem kompleksowania międzyfazowego, wynikającym z mniejszych średnic powłok hydratacyjnych tych jonów. Efekt ten został potwierdzony również dla jonu Ag^{+} . Uzyskane wyniki można wyjaśnić, podobnie jak w przypadku kompleksowania z polimerami rozpuszczalnymi w wodzie, z jednej strony rozmiarami kationów metali w stosunku do ich powłok po hydratacji, a z drugiej

różnicami w wartościach stałych równowagi reakcji kompleksowanie – dekompleksowanie. Jony Na^+ są słabiej kompleksowane przez lasalocid (niższa stała równowagi), chociaż ich średnica jest podobna do średnicy jonu Cd^{2+} , który ulega łatwiej kompleksowaniu (wyższa stała równowagi) (Aouad 1998; Canet 2001).

Emulsyjne membrany ciekłe (ELM) wymagają zastosowania, oprócz rozpuszczalnika organicznego i ekstraktanta, środka powierzchniowo-czynnego. Surfaktant stabilizuje emulsje, ale przy wyższym stężeniu obniża efektywność separacji. Niektóre środki powierzchniowo-czynne spełniają podwójną rolę zarówno ekstraktanta jak i emulgatora, co eliminuje dodanie rozpuszczalnika do systemu ELM.

W badaniach przedstawionych w pracy (Uddin 2000) zastosowano glikol polietylenowy (PEG) jako dwufunkcyjny środek powierzchniowo czynny w procesie ELM usuwania jonów metali z roztworów wodnych mieszanin trójskładnikowych (Cu, Ni i Co). Jako rozpuszczalnik, ligand czynnik akceptorowy wykorzystano odpowiednio dichloroetan, tiocyjanian amonu i KOH.

Szczególnie dużą przydatnością w separacji metali za pomocą membran ciekłych charakteryzują się eter koronowy, kryptandy i kaliksareny stosowane jako przenośniki. Etery koronowe wykazują dużą selektywność w stosunku do kationów litowców, a także wykorzystywane są jako obojętne przenośniki jonów metali dwuwartościowych (Ulewicz 2008). Badania transportu jonów Zn(II) , Cd(II) i Pb(II) (stężenie 0,001 mol/l) przez polimerowe membrany inkluzyjne zostały przeprowadzone z zastosowaniem, jako przenośnika jonów, niezjonizowanych eterów DC18C6 (1) i DB18C6 (2) oraz zjonizowanych eterów koronowe o sym-

bolu DB16C5 (3 i 4). Membrany otrzymano z trioctanu celulozy (matryca), eteru *o*-nitrofenylopropylowego (plastyki-katora) oraz eterów koronowych jako przenośniki jonów. Wykazano zależność strumienia początkowego transportu jonów metali od wielkości transportowanych kationów. Przy użyciu eteru (4) jony metali transportowane są według kolejności: $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$, a współczynniki selektywności Pb(II)/Cd-Cd(II) i Pb(II)/Zn(II) wynoszą odpowiednio 1,5 i 2,8 (Ulewicz 2008). Również ELM zostały wykorzystane do transportu i separacji jonów cynku(II) i kadmu(II) oraz Cd(II) i Pb(II) przy użyciu mieszaniny eteru koronowego (1) i emulgatora Span 80 (Izatt 1987).

W pierwszym przypadku do roztworu wewnętrznego – azotanu sodu transport wynosił odpowiednio 42% i 75%, podczas gdy do roztworów tiosiarczanowych 44% i 99%. Zastosowanie tej samej mieszaniny przenośników do pary jonów umożliwia transport jonów Pb(II) do roztworów azotanowych w 89% a Cd(II) w 42%, natomiast do roztworów tiosiarczanowych oba metale transportowane były w 99%.

Prowadzone były również badania mające na celu określenie możliwości zastosowania membran ciekłych do odzyskiwania srebra i złota z roztworów wodnych (Bodzek 2011). Srebro było przenoszone w formie anionu $[\text{AgBr}_2]^-$ przy użyciu jako przenośnika cyklicznego eteru koronowego DC18C6. Oprócz jonu $[\text{AgBr}_2]^-$ do fazy odbierającej przenoszeniu uległo również kilka kationów obecnych w roztworze donorowym, między innymi: lit, sód, potas, magnez. Fazą odbierającą był roztwór $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Srebro można również wyizolować z roztworu wodnego, używając mieszaniny D2EHPA (kwas di-2-etyloheksylo fosforowy) i CYANEX[®] 471 (kwas di-2,4,4-trimetylopropylofosforowy) naniesionej na porowaty nośnik teflonowy. w okresie dwóch godzin z roztworu

usunięto powyżej 90% jonów srebra. Jako fazę odbierającą stosowano: wersenian dwusodowy, tiosiarczan, tiocyjanian oraz wodorotlenek amonowy. Kationy złota były natomiast izolowane z roztworów wodnych w formie jonu AuCl_4^- . Jako rozpuszczalnik przenośnika - tlenku polietylenu - stosowano chloroform lub dichloroetan.

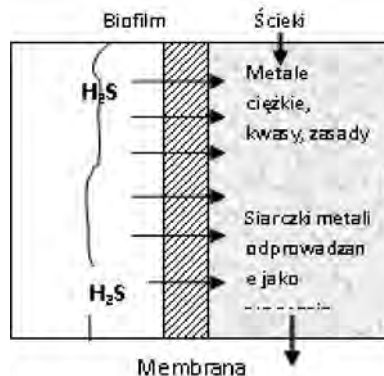
4.4. Bioreaktory membranowe

Wykorzystanie separacji membranowej w połączeniu z biologicznym usuwaniem metali z roztworu (bioreaktory membranowe) jest obszarem dużego zainteresowania. Ścieki obciążone metalami zazwyczaj zawierają związki, które mogą być toksyczne dla mikro-organizmów lub hamować ich wzrost, często są zasolone lub wykazują wysokie pH. Konwencjonalna biologiczna metoda usuwania metali ze ścieków jest często niemożliwa do przeprowadzenia, ze względu dezaktywację mikroorganizmów. Rozwiązaniem mogą być ekstrakcyjne bioreaktory membranowe z bakteriami redukującymi siarczany (EMBR-SRB), które eliminują te ograniczenia dzięki fizycznemu oddzieleniu biomasy od ścieków (rys. 9) (Mack 2004). Membrana, zazwyczaj wykonana z polimerów silikonowych, pełni jednocześnie dwie funkcje: rozdziela dwie fazy wodne i pozwala na transport H_2S z fazy zawierającej biomasę do ścieków, gdzie następuje wytrącanie siarczku(ów) metalu. Badania usuwania cynku ze ścieków syntetycznych za pomocą bioreaktora membranowego typu EMBR-SRB wykazały, że szybkość reakcji między siarkowodorem i jonami Zn jest duża w strumieniu ścieków, dzięki dużemu gradientowi stężenia H_2S po obu stronach membrany. Gdy pH mieszaniny biologicznej obniża się, ilość niezdysoncjowanego H_2S rośnie, zwiększając gradient stężenia. Uzyskano ponad 90% usunięcie jonów Zn z roztworów zawierają-

cych 250 mg/l tego metalu. Szybkość transportu H_2S jest również zależna od grubości membrany. Stwierdzono, że po stronie ścieków odkłada się na powierzchni membrany cienka warstwa siarczku cynku, co stanowi znaczący opór dla transportu H_2S . Problem ten można rozwiązać zmieniając warunki hydrodynamiczne strumienia ścieków lub stosując przepływ pulsacyjny.

4.5. Elektrodializa

Metoda elektrodializy (ED) jest szczególnie przydatna i często stosowana do oczyszczania wód popłucznych i ścieków z zakładów galwanizerskich (Bodzek 1995; Dylewski 1995). Idea procesu jest identyczna jak w przypadku RO (rysunek 8), z tą różnicą że w miejsce modułów do RO pracują elektrodializery. Proces ED został z powodzeniem zastosowany, w przedstawionym wyżej układzie, w instalacjach do powlekania elementów konstrukcyjnych takimi metalami jak złoto, platyna, nikiel, miedź, srebro, pallad, kadm, cynk oraz stopy cyny i ołowiu.



Rys. 9. Schemat systemu oczyszczania EMBR SRB

Roztwór soli metalu może zostać zateżony do stężenia równego stężeniu tego składnika w kąpeli galwanicznej, na przykład dla Ni od 1 g/dm³ do 60 g/dm³ (Bodzek

1995). Jest to znacznie więcej niż przy zastosowaniu odwróconej osmozy. Wadą ED jest niemożliwość równoczesnego usunięcia substancji niejonowych (np. związków organicznych) z diluatu, co jest możliwe w przypadku RO.

4.6. Chrom

Oddzielne omówienie chromu jest uzasadnione tym, że w środowisku naturalnym chrom najczęściej występuje na trzecim stopniu utlenienia jako kation i szóstym, w formie anionów. Cr(VI) jest silnym utleniaczem i łatwo redukuje się do Cr(III) (Jacukowicz-Sobala 2009).

Chrom (III), występujący naturalnie w środowisku jest podstawowym składnikiem odżywczym, natomiast chrom (VI) powstaje w procesach przemysłowych, dostaje się do środowiska jako zanieczyszczenie antropogeniczne. Związki chromu(VI) i chromu(III) są szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu ze względu na trwałość metalu i jego walory estetyczne. Należy tu wymienić przemysł galwaniczny, produkcję barwników, pigmentów, wyrobów włókienniczych i skórzanych oraz garbowanie skór i konserwację drewna. Dlatego coraz więcej związków chromu dostaje się do ścieków, wód gruntowych lub gleby. w próbkach środowiskowych, jak również w ściekach pochodzących z tych gałęzi przemysłu, związki Cr(VI) są rozpuszczalne w wodzie i występują w formie jonów HCrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ przy pH 1-6 lub w formie jonu CrO_4^{2-} w środowisku o pH ponad 6 (Mandich 1997). Związki te są wysoce toksyczne dla organizmów żywych występujących w środowisku naturalnym. Na przykład w wodach z płukania wyrobów metalowych pokrytych galwanicznie chromem, Cr(VI) istnieje właśnie w formie oksyanionów. Stężenia chromu w wodach czystych rzek, mórz i wodach gruntowych wynoszą odpowiednio: 0,5 $\mu\text{g/l}$, 0,2–0,3

$\mu\text{g/l}$ i 1 $\mu\text{g/l}$, a za naturalną zawartość chromu w osadach dennych rzek przyjmuje się wartość 50 mg/kg (Kimbrough 1999). Działanie związków chromu na organizmy żywe zależy od stopnia utlenienia chromu, rozpuszczalności oraz od drogi wprowadzenia do organizmu. Związki Cr(VI) są substancjami toksycznymi, natomiast Cr(III) to mikroelement niezbędny do prawidłowego funkcjonowania roślin, zwierząt i człowieka. Cr(VI) jest trujący tylko w wysokich stężeniach (Jacukowicz-Sobala 2009). Człowiek pobiera chrom poprzez układ oddechowy i pokarmowy. Ze względu na fakt, że podwyższone stężenia chromu w wodzie do picia mogą być szkodliwe dla zdrowia, jego dopuszczalna zawartość jest normowana i w Polsce wynosi 0,05 mg/l, w tym 3 $\mu\text{g/l}$ dla Cr(VI) (Bodzek 2011).

Ekonomiczny odzysk i usuwanie chromu ze ścieków jest ważny zarówno dla hydrosfery, jak i dla bezpiecznego środowiska. Tradycyjnym sposobem usuwania, odzyskiwania soli chromu ze skażonej wody i ścieków jest redukcja Cr(VI) do Cr(III), a następnie wytrącanie wodorotlenku Cr(III) oraz w fazie końcowej filtracja zawiesiny (Owlad 2009). Dla Cr(III) pomija się etap redukcji. W większości przypadków redukcja i wytrącanie są preferowane ze względu na stosunkowo prosty charakter obróbki, ale cały chrom przechodzi do niebezpiecznego osadu. Do usuwania Cr proponuje się również kilka innych metod, takich jak: adsorpcja i biosorpcja oraz wymiana jonowa (stosowana na skalę przemysłową), ekstrakcja rozpuszczalnikowa oraz metody elektrochemiczne (Owlad 2009).

Duże znaczenie w odzyskiwaniu i usuwaniu chromu odgrywają procesy membranowe (Owlad 2009; Koltuniewicz 2008; Bodzek 2011). Stosuje się zarówno wysokociśnieniowe techniki membranowe jak i niskociśnieniowe procesy membra-

nowe wspomagane surfaktantami oraz polimerami. Zastosowanie znalazły również membrany ciekłe oraz procesy oparte na membranach jonowymiennych, w tym elektrodializa i elektrodejonizacja oraz elektroliza membranowa.

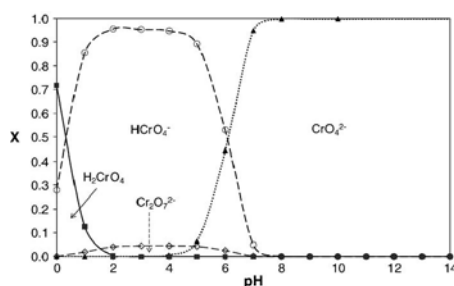
4.6.1. Procesy filtracji membranowej

Odwrócona osmoza (RO) i nanofiltracja (NF) pozwalają na bezpośrednią separację związków chromu z oczyszczanych roztworów i znalazły w tym zakresie zastosowanie praktyczne (Owlad 2009; Koltuniewicz 2008; Bodzek 2011). Do usuwania Cr(III) i Cr(VI) mogą być stosowane zarówno membrany nieorganiczne jak polimerowe. Zastosowanie RO do oczyszczania chromowych ścieków garbarskich jest ograniczone zawartością w nich jonów chlorkowych i siarczanowych. Ich duże stężenia wymagają stosowania wysokich ciśnień transmembranowych. Powoduje to, że usuwanie chromu staje się ekonomicznie uzasadnione jedynie w przypadku, gdy stężenie soli nie przekracza 5 g/l, a stężenie chromu 1 g/l. Ponadto proces RO stosuje do oczyszczania popłuczyn chromowych (ścieków galwanicznych) o stężeniu chromu ok. 2 g/l (Bodzek 1995). Można uzyskać permeat o stężeniu 0,0017 mg Cr/l, odpowiedni do ponownego użycia oraz koncentrat bezwodnika kwasu chromowego (o stężeniu 5 g Cr/l) (Jacukowicz-Sobala 2009).

Wydaje się, że lepszym rozwiązaniem w usuwaniu chromu ze środowiska wodnego (ścieki garbarskie, potrawienne) jest nanofiltracja (NF). Otrzymuje się wówczas filtrat pozbawiony chromu, ale zawierający znaczne ilości soli, który może zostać wykorzystany do przygotowywania kąpieli trawiących. z uzyskanego retentatu, stanowiącego stężony roztwór chromu, po dalszym zateżeniu, wytrąca się wodorotlenek, a następnie odwodniony osad rozpuszcza się w kwasie siarkowym,

otrzymany roztwór może zostać użyty bezpośrednio w procesie garbowania (Religa 2006). Badania zależności retencji chromu od pH (2–11) oraz jego stężenia (5–2000 mg/l) wykazały, że współczynniki retencji Cr rosną ze wzrostem pH, zależność współczynnika retencji od stężenia Cr w nadawie zależy również od pH (Muthukrishnan 2008). w środowisku kwaśnym przy wyższym stężeniu chromu w nadawie, obserwuje się większą retencję, natomiast w środowisku zasadowym (pH 6.5–11) charakter tej zależności jest odwrotny, tzn. niższa retencja występuje dla wyższych stężeń Cr. To szczególne zjawisko, które ma znaczenie ogólne, jest spowodowane faktem, że sześciowartościowy chrom zmienia formy jonowe wraz ze zmianą pH (rys. 10).

Charakter jonowej formy chromu wywiera więc duży wpływ na właściwości separacyjne membran NF (Muthukrishnan 2008). Trzeba również uwzględnić fakt, że membrany NF posiadają ładunek najczęściej ujemny, co ułatwia permeację jonów jednowartościowych, a ogranicza dwu- i więcej wartościowych.



Rys. 10. Diagram różnych form układu Cr(VI)–H₂O (100 mg/l), x – ułamek molowy, 25°C

Zmiany retencji związane ze stężeniem nadawy wynikają ze względnej zmiany ilości jonów jedno- i wielowartościowych w systemie separacyjnym. Można w ten sposób wyjaśnić wyższą retencję dla wyż-

szych stężeń Cr w środowisku kwaśnym, kiedy dysocjacja do jonów dwuwartościowych przebiega w większym stopniu. Natomiast w warunkach zasadowych dysocjacja przebiega w mniejszym stopniu nawet przy wyższym stężeniu i jest stosunkowo wysoka przy niskim stężeniu chromu w nadawie. Powoduje to odwrotne zjawisko separacji w odniesieniu do zmian stężenia jak i pH nadawy przy zmianie odczynu z kwaśnego do zasadowego.

Charakterystyka membran stosowanych w procesach ultrafiltracji (UF) i mikrofiltracji (MF) nie pozwala na bezpośrednie zatrzymywanie jonów chromu w retentacie. Dlatego niskociśnieniowe procesy membranowe znalazły zastosowanie w usuwaniu Cr w procesach zintegrowanych/hybrydowych. W tym zakresie wyróżnić można następujące możliwości (Owlad 2009; Koltuniewicz 2008; Bodzek 2011):

- wstępna MF/UF przed dalszymi konwencjonalnymi lub membranowymi procesami oczyszczania,
- modyfikacja membran UF w kierunku zmniejszenia wielkości porów lub uzyskania własności jonowymiennych,
- wspomaganie UF kompleksowaniem polimerem (PEUF) lub substancjami powierzchniowo-czynnymi tworzącymi micelle (PEUF).

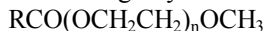
Pierwsza metoda znalazła zastosowanie we wstępnych etapach oczyszczania odpadowych wód zarówno garbarskich, jak i galwanizerskich. Ich zadaniem jest usunięcie cząstek zawiesiny, tłuszczów emulsji z fazy wodnej (bez stosowania dodatkowych związków chemicznych), którą poddaje się dalszym etapom oczyszczania. MF/UF ułatwiają przebieg i polepszają wydajność kolejnych procesów oczyszczania/-separacji (Religa 2006).

Głównymi metodami wprowadzania ładunku na powierzchnię i do wnętrza porów membran UF jest sulfonowanie membran polisulfonowych oraz wprowadzanie grup karboksylowych i aminowych. Taka modyfikacja membran UF rozszerza ich własności separacyjne poprzez nadanie im własności jonowymiennych (Bryjak 2001).

Ultrafiltracja wspomagana działaniem polimerów lub substancji powierzchniowo-czynnych umożliwia separację jonów metali, w tym chromu. Metoda PEUF została z powodzeniem zastosowana do usuwania chromianów(VI) z wód podziemnych z wykorzystaniem takich czynników kompleksujących jak: chlorek 1-heksa-decylopiridyny, poliakrylan sodu, chlorek poli(dimetylo-diallyloamonu), chitosan, pektyna i inne (Bodzek 2011). Do zateżniania i odzyskiwania chromu (III) stosuje się makroligand polietylenoiminę (PEI). Jednym z najważniejszych czynników w procesie kompleksowania metali przez związki wielkocząsteczkowe jest pH, ponieważ albo protony lub aniony hydroksylowe mogą konkurować z metalem w tworzeniu wiązań z polimerem. Obecność protonów wpływa zarówno na równowagę procesu wymiany jonowej jak również kompleksowania. w przypadku wiązania metalu z polizasadą, typu polietylenoimina (PEI), przy niższym pH, grupy aminowe jako elektronodonory przyjmują ładunek dodatni dzięki protonacji i w związku z tym nie będą tworzyć połączenia z kationami. Jeżeli szereg jonów metali tworzy kompleksy wielkocząsteczkowe o różnych stałych trwałości, możliwym jest ich separowanie poprzez zmianę pH.

W pracy (Staszak 2010) przedstawiono wyniki badań nad możliwością usuwania jonów chromu(III) i miedzi(II) z roztworów techniką MEUF. Porównano skuteczność procesu klasycznej UF oraz techniki MEUF. Badano wpływ: stężenia soli

w nadawie, rodzaju zastosowanego surfaktantu oraz hydrofilowości materiału membrany na wydajność procesu oraz efektywność separacji. Stosowano anionowy surfaktant dodecylo-sia-rczan(VI) sodu (SDS), oksyetylenowany ester metylowy kwasów oleju rzepakowego (Rofam) o wzorze ogólnym



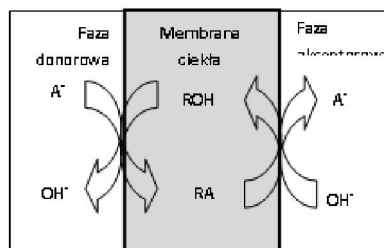
($\text{R} = \text{C}_{12} - \text{C}_{24}$, $n = 10$) i mieszaninę obu surfaktantów oraz membrany wykonane z octanu celulozy (CA), polieterosulfonu (PS) i polifluorku-winylidenu (PVDF). Wykazano, że w procesie UF współczynnik retencji jonów metali jest niewielki, poniżej 25%, jakkolwiek zależny od materiału zastosowanej membrany oraz stężenia nadawy. Retencja Cr(III) w procesie MEUF jest niemal całkowita rzędu 90-95%, i nie zależy od rodzaju zastosowanej membrany.

4.6.2. Membrany ciekłe

Ciekłe membrany znalazły zastosowanie w odzyskiwaniu i usuwaniu metali ze ścieków, w tym chromu. Wykazano, że Cyanex 923 (fosforoorganiczny ekstrahent), Aliquat 336 (chlorek trioktylometyloamoniowy) i tri-*n*-oktyloamina są skutecznymi przenośnikami dla chromu (VI), natomiast kwas dinonylnaftalenosulfonowy w mieszaninie z o-ksylenem i naftą efektywnie przenosi przez membrany jony chromu(III) (Owlad 2009; Bodzek 2011). Korzystny wpływ na przebieg tego procesu ma wzrost temperatury, małe stężenie chromu w ściekach oraz dobór optymalnego stężenia przenośnika w membranie (Religa 2006).

Mechanizm transportu anionów chromu (VI) polega na tym, że przenośnik ulega reakcji kompleksowania i dekompleksowania z anionami, a hydroliza kompleksu zachodzi pod wpływem środowiska zasadowego (rys.11) (Bodzek 2011). Jednym z najważniejszych para-

metrów decydującym o szybkości i efektywności procesu jest pH fazy zasilającej (donorowej), które wpływa na formę jonową chromu(VI). Najlepsze właściwości kompleksujące z większością używanych przenośników wykazują jony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Optymalne warunki transportowe będą zatem występowały dla $\text{pH} > 1$. Poniżej tej wartości w roztworze panują warunki sprzyjające tworzeniu się form HCr_2O_7^- lub $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, których słaba dysocjacja spowalnia proces transportu. Niekorzystne jest również zbyt wysokie pH w roztworze ze względu na zmniejszenie się stężenia kationowej formy przenośnika spowodowanej mniejszą dostępnością jonów H^+ . Zmiany pH roztworu zasilającego mają bezpośrednie odzwierciedlenie w zmianach strumienia przenoszonego Cr(VI).



Rys. 11. Mechanizm transportu ułatwionego anionu w membranie ciekłej

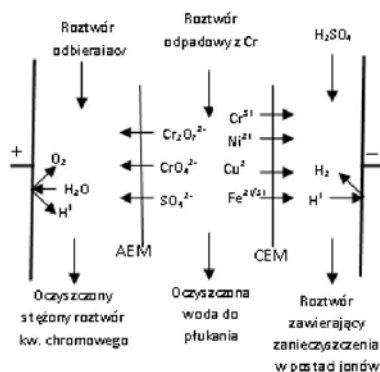
4.6.3. Membranowe metody elektrochemiczne

Elektrochemiczne techniki separacji stają się alternatywną metodą usuwania chromu ze strumieni wodnych, ponieważ toksyczne ścieki wytwarzane w trakcie szeregu procesów przemysłowych zawierają również inne substancje (przede wszystkim metale), które powinny zostać odseparowane od chromu. W odróżnieniu od innych membranowych metod usuwania chromu ze środowiska wodnego, w metodach elektrochemicznych stosuje

się membrany jonowymienne, które są przepuszczalne dla kationów (zanieczyszczenia) lub anionów (chromiany(VI) do odzyskania). w związku z tym, technologia ta jest bardziej elastyczna i jest stosowana do odzyskiwania kwasu chromowego(VI) albo z łaźni powlekających części metalowe (duże stężenie chromu) lub jako metoda usuwania i odzysku chromu ze zużytych wód z płukania tych elementów. w większości przypadków stosuje się tzw. elektro-elektrodializę (EED), która opiera się na reakcjach elektrolizy przebiegających na elektrodach oraz na procesie elektrodializy (Bodzek 2011). Do odzyskiwania chromu m.in. w przemyśle galwanicznym stosuje się technologię trójkomorową EED (rys. 12) (Frenzel 2005). Metoda ta spełnia równocześnie trzy różne zadania: usuwanie zanieczyszczeń, odzysk kwasu chromowego oraz oczyszczanie wody z płukania. Oczyszczany roztwór zasila środkową komorę urządzenia, która oddzielona jest od komory anolitu membraną aniono-wyminną (na przykład PC 100 D, Ionac MA-3475, Fumasep FAP), a od komory katolitu membraną kationo-wyminną (na przykład Nafion 324) (Frenzel 2005). Komora anolitu zasilana jest wodą, natomiast komora katolitu roztworem kwasu siarkowego. Jony chromianowe(VI) migrują do anolitu, gdzie z utworzonymi na anodzie protonami tworzą kwas chromowy(VI). z kolei kationy metali przechodzą do katolitu zasilanego kwasem siarkowym. Kwas siarkowy(VI) neutralizuje powstające na katodzie jony wodorotlenkowe, dzięki czemu w tej części powstają rozpuszczalne siarczany(VI) usuwanych metali.

Zarówno elektrodializa (ED) jak elektrodejonizacja (EDI) mogą być stosowane do usuwania i separacji jonów metali i ich mieszanin, w tym chromu. w procesie ED, opór elektryczny komór elektrodializera powiększa się w czasie, ponieważ jony

usuwane z komory roztworu rozcieńczonego do komory koncentratu, powodują wyższe zużycie energii i niższą efektywność procesu. Jednym z rozwiązań tego problemu jest proces elektrodejonizacji (EDI), w którym komora roztworu rozcieńczonego zostaje wypełniona wymiennicem jonowym (Bodzek 2012), a przyłożone napięcie powoduje wędrowkę jonów do odpowiednich elektrod i tym samym do strumienia koncentratu.



Rys. 12. Schemat działania urządzenia do prowadzenia procesu elektro-elektrodializy ścieków chromowych, AEM – membrana anionowymienna, CEM – membrana kationowymienna

Drugim zadaniem stałego napięcia elektrycznego jest dysocjacja wody na jony H^+ i OH^- , które obsadzają grupy jonowymienne żywicy doprowadzając do jej regeneracji.

W pracy (Alvarado 2009) analizowano możliwości zastosowania ciągłego procesu EDI i ED do usunięcia chromu(VI) z syntetycznych roztworów przy $pH = 5$. Instalacja do ED/EDI, składała się z elektrod oraz dwóch akrylowych płyt dystansujących, pomiędzy którymi umieszczona była membrana anionowymienna firmy Neosepta (rys.13) (Alvarado 2009).

Dwie membrany kationowymienne (CM-1) tej samej firmy rozdzielają elektrody od płyt dystansujących. w ten sposób utworzone zostają dwie komory z roztworem rozcieńczonym (diluat) i skoncentrowanym. W badaniach zastosowano syntetyczne ścieki o stężeniu 100 mg/l Cr(VI).

Podczas prowadzenia procesu EDI komora roztworu rozcieńczonego została wypełniona żywicą jonowymienną – złożę mieszane. w procesie ED dla prądu granicznego (I_{lim}) wynoszącego 85% usunięcie Cr wynosiło 98% w ciągu 6,25 h przy zużyciu energii około 1,2 kWh/m³

W procesie EDI, natomiast przy tym samym I_{lim} osiągnięto 99,8%-we usunięcie Cr(VI) w ciągu 1.3 h (zużycie energii 0,167 kWh/m³) na złożu mieszanym.

Podczas prowadzenia procesu EDI komora roztworu rozcieńczonego została wypełniona żywicą jonowymienną – złożę mieszane. w procesie ED dla prądu granicznego (I_{lim}) wynoszącego 85% usunięcie Cr wynosiło 98% w ciągu 6,25 h przy zużyciu energii około 1,2 kWh/m³.

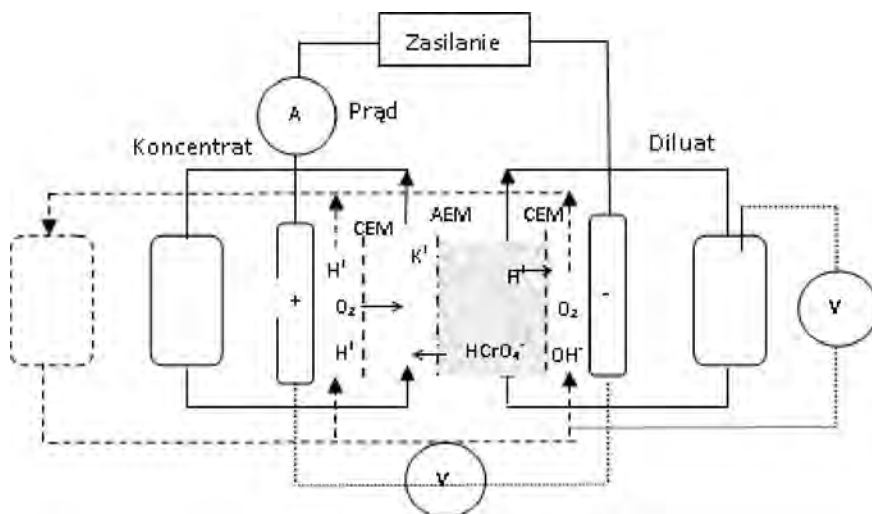
W procesie EDI, natomiast przy tym samym I_{lim} osiągnięto 99,8%-we usunięcie Cr(VI) w ciągu 1.3 h (zużycie energii 0,167 kWh/m³) na złożu mieszanym.

Arsen

Według najnowszych zaleceń Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej arsen zalicza się do niemetali. Jest to pierwiastek o dużej toksyczności i dlatego w 1987 r. nieorganiczne związki arsenu wpisano na listę substancji kancerogennych. Arsen nie-organiczny występuje na dwóch stopniach utlenienia, jako As(III) i As(V). Niższy stopień utlenienia dominuje w wodach podziemnych, a wyższy w wodach powierzchniowych.

W środowisku wodnym o pH zbliżonym do obojętnego arseniany(III) występują w postaci cząsteczek obojętnych H_3AsO_3 (pK 9,2)

Arseniany(V) jako jony $H_2AsO_4^-$ $HAAsO_4^{2-}$ oraz AsO_4^{3-} . Arseniany(III) łatwo utleniają się do arsenianów(V) w środowisku aerobowym i pH powyżej 7



Rys. 13. Schemat ilustrujący aparaturę do prowadzenia procesu elektrodializa/elektrodejonizacja

Natomiast arseniany(V) mogą zostać zredukowane przy niskich wartościach pH. Spośród dwóch rodzajów arsenu, trójwartościowy jest bardziej toksyczny niż pięciwartościowy (Kociolek-Balawejder 2006).

Wysokociśnieniowe techniki - mogą zostać wykorzystane do usuwania arsenu z wód stanowiących źródło wody do picia do poziomu zawartego w stosownych normach (Kartinen 2005; Shih 2005). Przydatność odwróconej osmozy (RO) do tego celu została udowodniona w szeregu badaniach laboratoryjnych i na skalę pilotową. Arsen w wodach gruntowych występuje w 80 do 90 %. w formie rozpuszczonej, więc RO jest odpowiednią technologią do usuwania As z tego rodzaju wód. W latach 90. W USA przeprowadzono szereg badań usuwania arsenu na skalę laboratoryjną i pilotową, których wyniki kształtowały się na poziomie >90% dla As(V) i 40-50% (III) (Ann. 2005b).

Wskazują one, że rodzaj membrany i warunki operacyjne procesu mają wpływ na efektywność, a ich właściwy dobór decyduje o powodzeniu przedsięwzięcia.

W procesie odwróconej osmozy retencja As(V) występuje w większym stopniu niż As(III), a więc utrzymanie warunków utleniających jest ważnym wskazaniem właściwego prowadzenia procesu. Istotnym jest również ładunek powierzchni membrany, a więc odpychanie elektrostatyczne odgrywa również znaczącą rolę w mechanizmie usuwania arsenu. Badania wpływu pH na separację arsenu metodą odwróconej osmozy wykazały, że usunięcie As(V) jest znacznie większe niż As(III) w całym zakresie pH (Ning 2002). Większa retencja As(V) wynika z faktu występowania arsenu w formie jonowej, a nie cząsteczkowej jak As(III).

Nanofiltracja jest obiecującą metodą do stosowania w technologii uzdatniania wody, w tym jako sposób na usuwanie

arsenu do poziomu normowanego wynoszącego 10 $\mu\text{g/l}$ (Bodzek 2011), szczególnie dla wód podziemnych, które zawierają do 90% rozpuszczonego arsenu (Ann. 2005b). Arsen po wstępnej obróbce wody przed wprowadzeniem na moduły RO/NF, występuje powszechnie jako anion dwuwartościowy (HAsO_4^{2-}), co preferuje zastosowanie ujemnie naładowanych membran NF. Retencja substancji w nanofiltracji zależy od natury zanieczyszczenia, tj. ładunku Elektrycznego i masy cząsteczkowej oraz granicznej rozdzielczości (*cut-off*) i charakteru powierzchni membrany NF (ładunku elektrycznego i własności hydrofobowo-hydrofilowych). Zastosowanie natomiast nanofiltracji do oczyszczania wód powierzchniowych wymaga intensywnego wstępnego usunięcia cząstek i składników rozpuszczonych wywołujących *fouling*. Efektywność usunięcia zależy wówczas w znacznym stopniu od parametrów operacyjnych metody, własności membrany, oraz specjacji arsenu (Shih 2005). W pracy (Oh 2004) przedstawiono wyniki badań retencji arsenianów(V), kwasu dimetyloarsenowego(V) (DMA), oraz chlorków, azotanów i siarczanów za pomocą membran nanofiltracyjnych. Wyniki te sugerują, że mechanizm usuwania arsenu na membranach NF polega częściowo na sitowej separacji cząsteczek obojętnych a częściowo na elektrostatycznym odpychaniu pomiędzy jonami w roztworze i ładunkiem membrany.

Stopień usunięcia As(V) i (III) przez membrany NF zależy w znacznym stopniu od pH, co jest związane z różną hydratacją anionów As, a tym samym różnicom w ich średnicy. W badaniach przedstawionych w (Urase 1998) współczynnik retencji arsenianów(III) wzrastał ze wzrostem pH od 50% przy pH=3 do 89% przy pH=10. Przy pH 10, większość arsenianów(III) występuje w formie jednowartościowego anionu, natomiast przy pH 3 - 7

w formie cząsteczkowego kwasu H_3AsO_3 . Arseniany(V), w warunkach prowadzonych badań, są albo anionami jednowartościowymi lub dwuwartościowymi. Retencja arsenianów(V) rośnie ze wzrostem pH od 87% przy pH=3 do 93% przy pH=10, więc stopień wzrostu jest mniejszy w porównaniu do arsenianów(III). Kwas dymetyloarsenowy(V) (DMA) zmienia swoją formę z obojętnej do anionu jednowartościowego ze wzrostem pH. W odróżnieniu od arsenianów(III), retencja kwasu dymetyloarsenowego(V) przekracza 98% w całym badanym zakresie pH.

Istnieje również możliwość wykorzystania mikrofiltracji i ultrafiltracji do usuwania arsenu z wody. Wielkość porów membran do MF i UF jest zbyt duża by bezpośrednio zatrzymać efektywnie rozpuszczone lub koloidalne związki chemiczne, jednakże membrany UF o ujemnym ładunku powierzchniowym mogą zostać zastosowane do bezpośredniego usuwania As (Bodzek 2011; Shih 2005). Inne membrany MF i UF wykorzystuje się do usuwania niektórych form arsenu z wody przeznaczonej do produkcji wody do picia, w układach zintegrowanych z koagulacją i flokulacją (Han 2002; Shih 2005).

Koagulacja /współwytrącanie jonami żelaza jest najczęściej stosowaną metodą usuwania arsenu z wody zarówno podziemnej jak i powierzchniowej w uzdatnianiu wody do picia, oraz oczyszczania ługów, wód kopalnianych i ścieków, czego dowodem jest szereg instalacji pracujących na skalę pilotową oraz pełną skalę przemysłową (Ann. 2005b). Dane eksploatacyjne wskazują, że technologia ta redukuje stężenie arsenu do wartości poniżej 0,050 mg/l, a w niektórych przypadkach nawet do stężenia <0,010 mg/l (Ann. 2005b; Kociołek-Balawejder 2006; Koltuniewicz 2008). Konwencjonalne filtry gra

wita-cyjne są coraz częściej zastępowane mikrofiltracją lub ultrafiltracją. Korzyści wynikające z zastosowania filtracji membranowej w miejsce filtracji konwencjonalnej są między innymi następujące (Kociołek-Balawejder 2006):

- bardziej skuteczna bariera dla mikroorganizmów,
- możliwość usunięcia kłaczków mniejszych rozmiarów (wymagane są mniejsze ilości koagulantów),
- wzrost całkowitej wydajności (wielkość instalacji).

Hybrydowy proces koagulacji i filtracji membranowej może być stosowany przy zmiennej jakości wody, obejmującej wysoką mętność, zawartość żelaza, manganu, siarczanów(VI) azotanów(V) w metodzie tej wykorzystuje się koagulanty żelazowe, głównie FeCl_3 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Dla uzyskania wysokiej skuteczności procesu wystarczy osiągnięcie przez powstające „kłaczk” średnicy 2–10 mm, co można uzyskać w fazie szybkiego mieszania (do 20s) z pominięciem etapu flokulacji (Kociołek-Balawejder 2006; Shih 2005). Po dodaniu koagulantu i szybkim mieszaniu oczyszczana woda kierowana jest na membranę filtracyjną o porach ok. 0,1µm. Stosowanie membran MF/UF eliminuje, typowe dla filtrów z mediami granulowanymi, przeciążenie kłaczków, co jest zaletą procesu. Czynniki wpływające na efektywność to dawka soli żelaza, pH i czas kontaktu. Retentat zawierający koagulant, nie jest uważany za odpad niebezpieczny i może zostać skierowany do kanalizacji. Filtry membranowe zatrzymują arsen(V) przyłączony do związków żelaza(III) na etapie koagulacji. Membrany muszą więc być okresowo poddawane przemycaniu wstecznemu, w celu usunięcia osadzonych kłaczków koagulantu i związków arsenu. W pracy (Shih 2005) opisano usuwanie As z wody

za pomocą membran o wielkości porów 0,22 i 1,22 μm w połączeniu z koagulantami żelazowymi i kationowymi polimerowymi flokulantami. Otrzymane wyniki wskazują, że efektywność usuwania As jest większa dla systemu hybrydowego niż samej MF (tabela 10) dzięki adsorpcji As na kłaczkach pokoagulacyjnych oraz zatrzymywaniu tych kłaczków na membranach MF. W efekcie otrzymuje się wodę o zawartości arsenu poniżej 2 $\mu\text{g/l}$ z wody o zawartości 40 $\mu\text{g/l}$. Usunięcie As(III) jest mniej efektywne niż As(V) i często konieczne jest wstępne utlenienie As(III) do As(V).

W parcy (Brandhuber 1998) przedstawiono badania porównawcze przydatności różnych procesów membranowych RO, NF, UF i MF do usuwania As z wody gruntowej przy produkcji wody do picia. Te wartościowe testy zostały przeprowadzone z użyciem instalacji pilotowych, stosujących szereg membran różniących się retencją arsenu, ale o podobnych strumieniach permeatu w zakresie 17-25 $\text{l/m}^2\text{h}$.

Mianowicie:

- RO Fluid Systems TFC 4921 kompozytowe;
- RO Fluid Systems TFC 4820-ULPT polieter mocznika;
- RO DESAL AG 4040 kompozytowa poliamidowa;

- RO Hydranautics 4040 LSA-CPA2 kompozytowe;
- NF FilmTec NF70 4040-B 0.3 kDa aromatyczny poliamid;
- NF DESAL HL-4040F1550 0.3 kDa kompozytowe;
- NF Hydranautics 4040-UHA-ESNA 0.3 kDa kompozytowa poliamidowa;
- UF DESAL GM-4040F-1020 8 kDa sulfonowany polisulfon; i
- MF Memcor 4M1W 0.2 μm .

Tabela 10. Porównanie usunięcia As metodą koagulacji i mikrofiltracji oraz bezpośredniej koagulacji z sedymentacją (7,5 mgFe/l , $\text{pH}=6,8$, początkowe stężenie arsenu 60 $\mu\text{g/l}$)

Czas, min.	0	20	60	
Koagulacja-Sedymentacja	Stężenie As, $\mu\text{g/l}$	60	49	32
	Mętność, NTU	2,48	1,78	1,16
Koagulacja-Mikrofiltracja	Stężenie As, $\mu\text{g/l}$	1	1	1
	Mętność, NTU	0,09	0,09	0,08

Wyniki testów porównawczych zestawiono w tabeli 11, w której przedstawiono ogólne rekomendacje obejmujące następujące wskazania: R - rekomendowany, P – możliwy, N - nie rekomendowany.

Tabela 11. Metody usuwania arsenu

Forma arsenu	RO	NF	UF	MF	Wstępne utlenienie
As (III)	R	P	N	N	R
As(V)	R	R	P	N	N
Rozpuszczony	R	P	N	N	N
W formie cząstek	N	N	P	P	N
As+NOM	P	P	N	N	N
As-nieorganiczny	R	P	N	N	N

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto kilka następujących praktycznych wniosków:

1. Połączenie koagulacji z MF jest technicznie możliwą metodą osiągnięcia stężenia As ok. 5 µg/l. Stosując jako koagulanty sole żelaza(III) (około 7 mg/l) można uzyskać średnio 84% redukcję As i 64% usunięcie mętności przy 90% odzysku wody.
2. Jeżeli As w wodzie surowej występuje głównie jako As(III), to właściwym rozwiązaniem jest zastosowanie RO lub NF.
3. Do usuwania As(III) można też zastosować proces hybrydowy koagulacja związkami Fe(III) - MF, ale wymagane są większe dawki koagulantu w porównaniu do stosowanych dla As(V) lub należy zastosować wstępne utlenienie As(III) do As(V).
4. RO i NF mogą efektywnie usuwać arsen występujący w formie As(V).
5. Membrany NF o ujemnym ładunku powierzchniowym, wykazują retencję As(V) podobną do odwróconej osmozy, ale uzyskuje się wyższy względny strumień permeatu niż w RO.
6. Wpływ występowania rozpuszczalnych związków organicznych na retencję arsenu nie jest jednoznaczny. Jednakże, wysoka zawartość DOC jest niekorzystna z uwagi na *fouling* membrany. Współwystępowanie rozpuszczalnych związków nieorganicznych nie wywiera znaczącego wpływu na retencję membran RO i NF.
7. Obecność substancji nieorganicznych może mieć wpływ na efektywność koagulacji arsenu przez sole metali.

Literatura

ALISHIRI, M. (2008). The economics of desalination. *Desalination* 223: 474-482.

- ALVARADO, L. RAMÍREZ, A. RODRÍGUEZ-TORRES, I. (2009). Cr(VI) removal by continuous electrodeionization: Study of its basic technologies. *Desalination* 249: 423-428.
- ANN. (2005a). Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water, American Water Works Association, AWWA (USA), Denver.
- ANN. (2005b). Treatment Technologies for Arsenic Removal. National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati OH, USA, EPA/600/S-05/006 November.
- AOUAD, N. MIQUEL-MERCIER, G. BIENVENUE, E. TRONELPEYROZ, E. JEMINET, J G. JUILLARD, SETA P. (1998). Lasalocid (X537A) as a selective carrier for Cd(II) in supported liquid membranes. *J. Memb. Sci.* 13: 167-174.
- AOUAD, N. MIQUEL-MERCIER, G. BIENVENUE, E. TRONELEYROZ, E. JEMINET, J G. JUILLARD, SETA P. (1998). Lasalocid (X537A) as a selective carrier for Cd(II) in supported liquid membranes. *J. Memb. Sci.* 13: 167-174.
- BAKALÁR, T. BÚGEL, M. GAJDOŠOVÁ, L. (2009). Heavy metal removal using reverse osmosis. *Acta Montanistica Slovaca* 14: 250-253.
- BALLET, G. T. GZARA, L. HAFIANE, A. DHAHBI M. (2004). Transport coefficients and cadmium salt rejection in nanofiltration membrane. *Desalination* 167: 369-376.
- BODZEK, M. (2012). Separacja membranowa w inżynierii środowiska. Podstawy procesów. *Technologia Wody* 1(15): 22-29.
- BODZEK, M. BOHDZIEWICZ, J. KONIECZNY, K. (1997). *Techniki membranowe w ochronie środowiska*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.

- BODZEK, M. KONIECZNY, K. (2005). *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*. Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, Bydgoszcz.
- BODZEK, M. KONIECZNY, K. (2007). Techniki membranowe w przygotowaniu wody dla energetyki. *Energetyka Ciepła i Zawodowa* 5: 48-51.
- BODZEK, M. KONIECZNY, K. (2010). Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia. Cz.I. Usuwanie związków nieorganicznych. *Technologia Wody*, nr 1(03) 9-21,26.
- BODZEK, M. KONIECZNY, K. (2011). *Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa.
- BOYADZHIEV, L. (1990). Liquid pertraction or liquid membranes- state of the art. *Sep.Sci.Technol.* 25: 187-205.
- BRAUNDHUBER, P. AMY, G. (1998). Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water. *Desalination* 117: 1-10.
- BRYJAK, M. (2001). *Procesy separacyjne a polimery. o możliwościach nietypowego wykorzystania syntetycznych polimerów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- CANET, L. SETA, P. (2001). Extraction and separation of metal cations in solution by supported liquid membrane using lasalocid as carrier. *Pure Appl. Chem.* 73: 2039-2046.
- DUFFUS, J.H. (2002). Heavy metals - meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry* 74: 793-807.
- DYLEWSKI, R. (1995). *Metody elektrochemiczne w inżynierii środowiska*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice Nr 1948.
- FAZLE MAHBUB, M.N.A. HAWLANDER, A.S. (2009). Mujumda, Combined water and power plant (CWPP) — a novel desalination technology. *Desalination and Water Treatment*: 5 172-177.
- FRENZEL, I. HOLDIK, H. STAMATIALIS, D.F. POURCELLY, G. WESSLING, M. (2005). Chromic acid recovery by electro-electrodialysis. *J. Membr.Sci.* 261: 49-55.
- FRITZMANN C., LÖWENBERG J. WINTGENS T. MELIN, T. (2007). State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 216: 1-76.
- GORENFLO, A. VALAZQUEZ-PADRON, D. FRIMMEL, F.H. (2002). Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM content: performance and costs. *Desalination* 151: 253-265.
- HAMED, O. A. (2005). Overview of hybrid desalination systems — current status and future prospects, *Desalination* 186: 207-214.
- HAN, B. RUNNELLS, T. ZIMBRON, J. WICKRAMASINGHE, R. (2002). Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination* 145: 293-298.
- HELAL, A.M. (2009). Hybridization — new trend in desalination. *Desalination and Water Treatment*: 3 120-135.
- IZATT, R.M. BONALD, R.L. GENG, W. CHO, M.H. CHRISTENSEN, J.J. (1987). Separation of bivalent cadmium, mercury and zinc in a natural macrocyclic-mediated emulsion liquid membrane. *Anal. Chem.* 59: 2405-2409.
- JACUKOWICZ-SOBALA, I. (2009). Współczesne metody usuwania chromu ze ścieków. *Przemysł Chemiczny* 88(1): 51-60.
- JUANG, R.S. CHIOU, C.H. (2001). Feasibility of the use of polymer-assisted

- membrane filtration for brackish water softening. *J.Membr.Sci.* 187: 119-127.
- KARAGIANNIS, I.C. G.SOLDATOS, P. (2008). Water desalination cost literature: review and assessment. *Desalination* 223: 458-466.
- KARTINEN, E. MARTIN, C.J. (1995). An overview of arsenic removal processes *Desalination* 103: 79-88.
- KHANDAKER, N.R. BRADY, P.V. KRUMHANS, J.L. (2009). *Arsenic removal from drinking water: Handbook for communities*. Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico, USA.
- KIMBROUGH, D.E. COHEN, Y. WINER, A.M. CREELMAN, L. MABUNI, C.A. (1999). Critical Assessment of chromium in the environment. *Crit.Rev.Env.Sci.Technol.* 29(1): 1-46.
- KOCIOLEK-BALAJEJCER E., Ociński D., Przegląd metod usuwania arsenu z wód, *Przemysł Chemiczny*, 85(1) (2006) 19-26.
- KOLTUNIEWICZ, A. DRIOLI, E.(2008) *Membranes in Clean Technologies. Theory and Practice*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
- KORUS I. (2012). Wykorzystanie ultrafiltracji wspomaganą polimerami do separacji jonów metali ciężkich. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- KOWAL, A.L. ŚWIDERSKA-BRÓŻ, M. (1996). *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław.
- LLORENS, J. SABATÉ, J. PUJOLÀ, M. (2003). Viability of the use of polymer-assisted ultrafiltration for continuous water softening. *Separation Science and Technology* 38: 295-322.
- MACK, C. BURGESS, J.E. DUNCAN, J.R. (2004). Membrane bioreactors for metal recovery from wastewater: review. *Water SA* 30: 521-532.
- MAGDZIORZ, A. SEWERYŃSKI, J. (2004). *Zatężanie zmineralizowanych wód w procesach membranowych z równoczesną krystalizacją soli siarczanowych*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 22: 83-104.
- MANDICH, N.V. (1997). Chemistry and theory of chromium deposition, Part I: Chemistry. *Plat.Surf.Finish.* 84(5): 108-115.
- MAVROV, V. NIKOLOV, N.D. ISLAM, M.A. NIKOLOVA, J.D. (1992). An investigation on the configuration of inserts in tubular ultrafiltration module to control concentration polarization. *J.Membr.Sci.* 75: 197-201.
- MEHIGUENE, K. GARBA, Y. TAHA, S. GONDREXON, N. DORANGE, (1999). Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modeling. *Separation and Purification Technology*, 15: 181-187.
- MELNYK, L. GONCZARUK, V. (2009). Electrodialysis of solutions containing Mn (II) ions. *Desalination* 241: 49-56.
- MUTHUKRISHNAN, M. GUHA, B.K. (2008), Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination* 219: 171-178.
- NARĘBSKA, A. (red.) (1997). *Membrany i membranowe techniki rozdzielu*. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń.
- NAWROCKI, J. (2010). *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- NING, R.Y. (2002). Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination* 143: 137-241.

- OH, J.I. LEE, S.-H. YAMAMOTO, K. (2004). Relationship between molar volume and rejection of arsenic species in groundwater by low-pressure nanofiltration process. *J. Membr. Sci.* 234: 167-175.
- OWLAD, M. AROUA, M.K. DAUD, W.A.W. BAROUTIAN S. (2009). Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a Review. *Water Air Soil Pollution*, 200: 59-77.
- QDAIS, H.A. MOUSSA, H. (2004). Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination* 164: 105-110.
- RELIGA, P. GAWROŃSKI, R. (2006). Oczyszczanie chromowych ścieków garbarskich – procesy membranowe. *Przegląd Włókienniczy – Włókno, Odzież, Skóra* 12: 41-44.
- SHIH, M.-C. (2005). An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination* 172: 85-97.
- SOZAŃSKI, M.M. OLAŃCZUK-NEYMAN K. HUCK P.M. (2009). Technologia uzdatniania wody jako autonomiczna dyscyplina nauki – historia, współczesność, prognozy rozwoju. *Technologia Wody* nr 1: 21-55.
- STASZAK, K. REDUTKO, B. PROCHASKA, K. (2010). *Usuwanie jonów metali (Cu(II) i Cr(III)) z roztworów wodnych technika MEUF*. Monografie Naukowe Komitetu inżynierii Środowiska PAN 66: 185-193.
- STRATHMANN, H. (2004). Ion-exchange membrane separation processes. *Membrane Science and Technology Series*, 9, Elsevier, Amsterdam.
- UDDIN, M. S. KATHIRESAN, M. (2000). Extraction of metal ions by emulsion liquid membrane using bifunctional surfactant: equilibrium and kinetic studies. *Separation and Purification Technology* 19: 3-9.
- ULEWICZ, M. (2008). Zastosowanie eterów koronowych w procesie transportu jonów Zn(II), Cd(II) i Pb(II) przez polimerowe membrany inkluzyjne. *Przemysł Chemiczny* 87: 210-213.
- URASE, T. OH, J.I. YAMAMOTO, K. (1998). Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration membrane. *Desalination* 117: 11-18.
- VAN DER BRUGGEN, B. EVERAERT, K. WILMS, D. VANDECASTEELE, C. (2001). Application of nanofiltration for the removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: retention properties and economic evaluation. *J. Membr. Sci.* 193: 239-248.
- VAN DER BRUGGEN, B. VANDECASTEELE C. (2003). Removal of pollutants from surface water and ground water by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water. *Environmental Pollution* 122: 435-445.
- VAN DER BRUGGEN, B. VANDECASTEELE, C. (2002). Distillation vs. membrane filtration: Overview of process evolutions in seawater desalination. *Desalination* 143: 207-218.
- WESOŁOWSKA, K. BODZEK, M. KOTER, S. (2002). NF- and RO-membranes in drinking water production. w: *Proceedings of Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002*, Mulheim an der Ruhr, Germany B.37a: 357-363.
- WESOŁOWSKA, K. KOTER, S. BODZEK, M. (2004). Modelling of nanofiltration in water softening. *Desalination* 163: 137-151.

- WILF, M. (2007). The Guidebook to Membrane Desalination Technology, Balaban Desalination Publications, L'Aquila.
- ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, G.(2006) Procesy membranowe w technologiach jądrowych. *Raporty Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej Seria a* (część I i II), Warszawa.

KOFERMENTACJA PRODUKTÓW UBOCZNYCH Z PRODUKCJI BIOPALIW I OSADÓW ŚCIEKOWYCH W WARUNKACH STATYCZNYCH

CO-DIGESTION OF BY-PRODUCTS AFTER BIODIESEL PRODUCTION AND SEWAGE SLUDGE CONDUCTED IN STATIC CONDITIONS

Jolanta Bohdziewicz

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii
Wody i Ścieków,
e-mail: Jolanta.Bohdziewicz@polsl.pl

Mariusz Kuglarz

Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Wydział Nauk o Materiałach
i Środowisku, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska,
e-mail: mkuglarz@ath.bielsko.pl

Abstract:

The article presents the results of a study meant to establish the most favorable proportion of co-substrates in the form of by-products after biodiesel production (waste glycerol, rapeseed cake) undergoing mesophilic methane fermentation along with waste activated sludge (WAS). Based on the conducted experiments, it was established that the most favorable proportion of the co-substrates ensuring a high level of process stability amounted to 3% and 2% by weight of glycerol and rapeseed cake respectively. As compared to the digestion trial containing sewage sludge exclusively, the co-digestion allowed to achieve about 10% higher degree of VS reduction. In those conditions, the cumulative biogas production and biogas yield increased above three times. What is more, the concentration of CH_4 in the biogas increased its value by about 10-12%. The addition of glycerol above 3% and rapeseed cake above 2% did not influence the effectiveness and stability of the anaerobic digestion in a positive way.

Keywords: co-digestion, biogas, waste glycerol, rapeseed cake, sewage sludge

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania paliwami produkowanymi na bazie surowców roślinnych. Głównymi produktami odpadowymi procesu produkcyjnego biopaliw są wytloki, tzw. makuchy powstające podczas wyciążania oleju oraz frakcja glicerynowa generowana na etapie estryfikacji oleju. Podczas przeróbki 1 tony rzepaku uzysku-

je się około 650 kg makuchu oraz około 100 kg fazy glicerynowej (Podkowska 2004).

Makuchy najczęściej zagospodarowywane są jako komponenty mieszanek paszowych. Prowadzone są natomiast badania w kierunku ich wykorzystania jako wsadu w procesie pirolizy, którego produktami są olej popirolityczny (bio-oil)

oraz węgiel popirolityczny (bio-char). Substancje te w procesach biotechnologicznych mogą zostać użyte jako substraty do produkcji m.in. enzymów, antybiotyków, biopreparatów (Özçimen & Karaoşmanoglu 2004). Frakcja glicerynowa stanowiąca drugi produkt uboczny procesu produkcji biopaliw posiada szerokie gospodarcze zastosowanie – między innymi w – przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym oraz tworzyw sztucznych. Przykładowo z gliceryny, przy udziale mikroorganizmów produkowany jest 1,3-propanodiol, zastępujący w produkcji poliestrów toksyczny glikol etylenowy (López i in. 2009).

Jednak w celu uzyskania wysokiej jakości gliceryny, w zależności od obecności w niej zanieczyszczeń, konieczne jest poddanie jej wstępnemu oczyszczaniu, co nie zawsze jest uzasadnione ekonomicznie. W praktyce bardzo często frakcja glicerynowa podobnie jak makuch stanowi komponent mieszanek paszowych dla zwierząt.

Celem badań przedstawionych w artykule było wykorzystanie jako kosubstratów procesu mezofilowej fermentacji osadów ściekowych produktów ubocznych pochodzących z produkcji biodiesla. Pomimo dużej zawartości składników łatwo ulegających biodegradacji w warunkach beztlenowych nie mogą one być zastosowane jako jedyne substraty procesów fermentacyjnych. W przypadku makuchu czynnikiem uniemożliwiającym bezpośrednie wykorzystanie go w formie wsadu do fermentora jest stały stan skupienia, natomiast frakcja glicerynowa charakteryzuje się niskim pH - 5,5 oraz niewielką zawartością azotu, który jest konieczny do zachowania aktywności życiowej mikroorganizmów biorących udział w przemianach biochemicznych (Robra i in. 2010; Santibáñez i in. 2011). w ramach badań podjęto próbę ustalenia

najkorzystniejszego udziału kosubstratów, tj. frakcji glicerynowej i makuchu rzepakowego, które zapewniłyby wysoką efektywność oraz stabilność fermentacji beztlenowej osadów ściekowych. Na chwilę obecną brak jednoznacznych doniesień naukowych dotyczących wykorzystania makuchu rzepakowego jako kosubstratu procesu fermentacji metanowej. Potwierdzono natomiast trafność zastosowania gliceryny jako komponentu wsadu fermentorów, głównie w biogazowniach rolniczych. Zastąpienie 5-10% wsadu fermentora gliceryną odpadową wpłynęło korzystnie na ilość i jakość generowanego biogazu (Robra i in. 2010). W odniesieniu do wsadu stanowiącego wyłącznie odchody zwierzęce (0,27 m³/kg s.m.o.) uzyskano ponad dwukrotny wzrost jednostkowej produkcji biogazu (0,83 m³/kg s.m.o.), zawartość metanu wzrosła o około 10-14%. Najkorzystniejszy udział gliceryny odpadowej zapewniający stabilność procesu mezofilowej fermentacji mieszaniny gnojowicy świńskiej i kiszonki roślin, wyniósł 6% wag. wsadu fermentora, co skutkowało wzrostem jednostkowej produkcji biogazu odpowiednio o ponad 20% (Amón i in. 2006). Dodatek gliceryny wpłynął również korzystnie na biodegradowalność mieszaniny składającej się z gnojowicy świńskiej oraz odpadu rybnego (Álvarez Lidén 2008). Najwyższą jednostkową produkcję biogazu na poziomie 0,32 m³/kg ChZT odnotowano dla mieszaniny zawierającej 84% wag. gnojowicy, 11% wag. gliceryny oraz 5% wag. odpadów z przetwórstwa ryb. Zastosowanie gliceryny odpadowej z produkcji biopaliw jako kosubstratu procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych nie posiada jak dotąd ugruntowanej pozycji w dostępnej literaturze. w jednej z nielicznych prac ustalono, iż najkorzystniejszy jej dodatek do osadów ściekowych wyniósł 1% wsadu fermentora. W porównaniu z fermentacją

samych osadów ściekowych uzyskano ponad dwukrotny wzrost ilości produkowanego biogazu (Fountoulakis i in. 2010).

2. Materiały i metody

Jako substraty procesu fermentacji metanowej użyto osady ściekowe oraz produkty uboczne z produkcji biodiesla na bazie rzepaku, tj. makuch rzepakowy i frakcję glicerynową. Nadmierne osady czynne „OŚ” pochodziły z oczyszczalni ścieków z podwyższonym usuwaniem biogenów, działającej w oparciu o technologię osadu czynnego. Wytloki rzepakowe zwane w dalszej części pracy makuchami „MK” pozyskano z zakładu wytlaczania oleju, a frakcję glicerynową zwaną gliceryną „GL” z biorafinerii. W formie zaszczeu użyto osadu przefermentowanego pochodzącego z mezofilowej fermentacji prowadzonej w warunkach ciągłych. Stosunek wagowy mieszanin fermentacyjnych do zaszczeu był stały i wynosił 1:2. Charakterystykę substratów procesu fermentacji oraz zaszczeu przedstawiono w tabeli 1.

Proces fermentacji prowadzono w warunkach statycznych (21 dni, 36°C) w bioreaktorach o objętości roboczej 0,5 dm³. Badania podzielono na dwa etapy. W pierwszym fermentacji poddano Mieszaniny gliceryny i osadów a w drugiej

serii mieszaniny makuchu i osadów. Udział kosubstratów zmieniano w zakresie od 1 do 5% wag. wsadu fermentora. Charakterystykę fizykochemiczną mieszanin kosubstratów poddawanych fermentacji zestawiono w tabeli 2. Próba porównawcza dla procesów kofermentacyjnych zawierała wyłącznie osady ściekowe. Wszystkie próby fermentacyjne przeprowadzono w dwóch równoległych powtórzeniach. W trakcie eksperymentu wykonywano analizy fizykochemiczne wsadów fermentorów i pozostałości pofermentacyjnych. Zakres wykonywanych analiz fizykochemicznych obejmował pomiar pH oraz oznaczenia: suchej masy (s.m.), suchej masy organicznej (s.m.o.), węgla organicznego (C), azotu ogólnego Klejdahla (N), chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), sumarycznej zawartości lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), zasadowości ogólnej (Z), fosforanów(PO₄³⁻) oraz azotu amonowego (NH₄⁺) (Sawyer i in. 2003; Eaton i in. 2005).

W trakcie eksperymentu dokonywano analiz ilościowych oraz jakościowych produkowanego biogazu. Objętość produkowanego biogazu przeliczono na warunki normalne.

Tabela 1. Charakterystyka substratów procesu fermentacji oraz zaszczeu

Wskaźnik	Gliceryna	Makuch	Osady	Zaszczeu
pH	5,6 (0,3)*		-6,7 (0,3)	7,2 (0,2)
s.m. (%)	55,9 (2,1)	95,6 (2,8)	4,86 (0,15)	3,34 (0,40)
s.m.o. (%)	52,1 (1,7)	82,5 (2,4)	3,40 (0,13)	1,87 (0,31)
C/N	279 (1,8)	9,3 (0,5)	5,9 (0,3)	9,7 (0,4)
NH ₄ ⁺ (mg/dm ³)	254 (25)	16,8 (4,9)	1550 (215)	
PO ₄ ³⁻ (mg/dm ³)				
ChZT (mgO ₂ /dm ³)	420 000 (65 560)	-	287 (142)	1620 (176)

*() – odchylenie standardowe

Tabela 2. Charakterystyka fizykochemiczna mieszanin kosubstratów poddawanych fermentacji

Wsad (% wag.)	pHs.m. (%)	s.m.o. (%)C:N	pHs.m. (%)	s.m.o. (%)C:N
OŚ (100%)	7,2	3,86	2,39	8,3
GL (1%) + OŚ (99%)	7,2	4,03	2,55	9,2
GL (2%) + OŚ (98%)	7,1	4,20	2,70	10,1
GL (3%) + OŚ (97%)	7,1	4,38	2,85	11,0
GL (4%) + OŚ (96%)	7,1'	4,54	3,04	11,9
GL (5%) + OŚ (95%)	7,0	4,71	3,19	12,9
I seria badań				
OŚ (100%)	7,1	3,84	2,36	8,3
MK (1%) + OŚ (99%)	7,2	4,17	2,65	8,3
MK (2%) + OŚ (98%)	7,3	4,47	2,91	8,3
MK (3%) + OŚ (97%)	7,3	4,77	3,17	8,3
MK (4%) + OŚ (96%)	7,3'	5,07	3,44	8,3
MK (5%) + OŚ (95%)	7,4	5,38	3,70	8,3

Tabela 3. Charakterystyka fizykochemiczna pozostałości pofermentacyjnych

Wsad (% wag.)	pH	s.m. (%)	s.m.o. (%)	ChZT (mgO ₂ /dm ³)	NH ₄ ⁺ (mg/dm ³)	PO ₄ ³⁻ (mg/dm ³)
I seria badań						
OŚ (100%)	7,1	2,27	1,38	1308	1420	255
GL (1%) + OŚ (99%)	7,1	2,18	1,30	1589	1454	263
GL (2%) + OŚ (98%)	7,2	2,09	1,28	2427	1398	322
GL (3%) + OŚ (97%)	7,2	2,08	1,31	2656	1405	333
GL (4%) + OŚ (96%)	6,2'	2,02	1,32	9715	1338	352
GL (5%) + OŚ (95%)	6,1	1,96	1,29	15656	1298	398
II seria badań						
OŚ (100%)	7,1	2,27	1,38	1556	1648	268
MK (1%) + OŚ (99%)	7,2	2,25	1,40	2488	1828	346
MK (2%) + OŚ (98%)	7,3	2,28	1,41	2745	1856	456
MK (3%) + OŚ (97%)	7,3	2,30	1,52	3247	1845	486
MK (4%) + OŚ (96%)	7,4'	2,45	1,60	3725	2169	1495
MK (5%) + OŚ (95%)	7,4	2,52	1,71	3956	2262	1565

Jako kryterium oceny prawidłowo dobranego składu mieszanin poddawanych fermentacji przyjęto: sumaryczną (SPB) oraz jednostkową produkcję biogazu (JPB) zawartość CH₄ w produkowanym biogazie, stopień usunięcia suchej masy organicznej, stabilność procesu (LKT/-

Zasadowości) oraz podatność pozostałości pofermentacyjnych na odwadnianie (test CSK).

3. Rezultaty i dyskusja

Fermentacja metanowa stanowi jedną z biologicznych metod utylizacji odpadów komunalnych, rolniczych oraz prze-

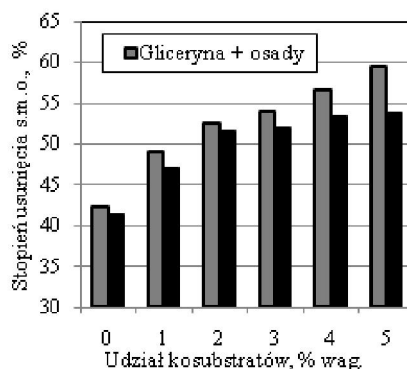
mysłowych. Prawidłowy przebieg procesów fermentacyjnych uzależniony jest od wielu parametrów technologicznych, główne cele procesów prowadzonych w warunkach kontrolowanych to intensyfikacja ilości produkowanego biogazu oraz stopnia mineralizacji materii organicznej.

Obecnie prowadzi się badania zmierzające do zwiększenia efektywności procesów fermentacyjnych, m.in. poprzez wprowadzenie dodatkowych kosubstratów zasobnych w związki organiczne. Charakterystykę fizykochemiczną przefermentowanych odpadów przedstawiono w tabeli 3

Stopień usunięcia materii organicznej

Proces fermentacji metanowej polega na biochemicznym przekształcaniu substancji organicznych w substancje gazowe (biogaz), wodę oraz inne substancje towarzyszące, co w rezultacie odzwierciedla ubytek suchej masy organicznej. Dla próby zawierającej wyłącznie osad ściekowy stopień usunięcia s.m.o. wyniósł 41-42%. Zaimplementowanie do osadów ściekowych zarówno gliceryny, jak i makuchu wpłynęło korzystnie na stopień usunięcia materii organicznej. Zaobserwowano sukcesywny wzrost stopnia usunięcia suchej masy organicznej wraz ze wzrostem udziału ko substratów we wsadzie fermentora. Stopnie te wyniosły od 47 do 60% oraz od 47 do 52% odpowiednio dla mieszanin gliceryny i osadów oraz makuchu i osadów. Wyższe stopnie usunięcia materii organicznej odnotowano dla mieszanin zawierających w swym składzie glicerynę, co zostało przypisane poprawie stosunku C/N wsadu fermentora (Tabela 2). Gliceryna charakteryzowała się wysokim stosunkiem C:N wynoszącym 279:1 (Tabela 1), a jej dodatek do osadów ściekowych pozwolił na podniesienie stosunku C:N od 8,3:1 do 12,9:1 (Tabela 2), czyli w kie-

runku bardziej korzystnym dla przemian biochemicznych. Wartość najkorzystniejszego stosunku C:N cytowana w literaturze kształtuje się w zakresie od 15:1 do 25-30:1 (Ward i in. 2008; Shanmugam i Horan 2009; Panichnumsin i in. 2010). Dodatek do osadów makuchu - charakteryzującego się dużą zawartością azotu oraz relatywnie niskim stosunkiem C:N - nie wpłynął na zmianę stosunku C:N mieszanin poddawanych kofermentacji. Wpływ dodatku do osadów ściekowych gliceryny oraz makuchu na stopień biodegradacji materii organicznej został przedstawiony na rysunku 1.



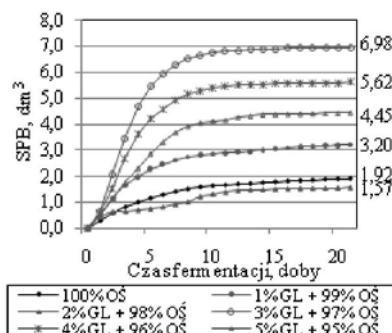
Rys. 1. Wpływ kosubstratów na stopień usunięcia materii organicznej

Wskaźniki ilościowe i jakościowe produkowanego biogazu

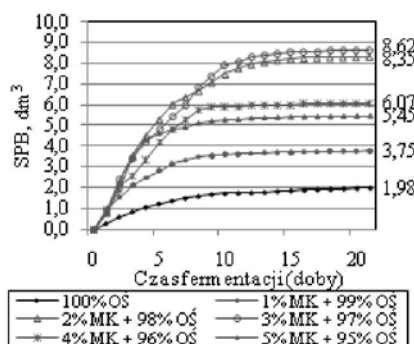
Już niewielki dodatek gliceryny oraz makuchu na poziomie 1% doprowadził do wzrostu sumarycznej produkcji biogazu odpowiednio o 67% i 89%. Dalszy wzrost udziału kosubstratów w mieszaninach poddawanych fermentacji prowadził do dalszego wzrostu ilości generowanego biogazu. Najkorzystniejsze ilości biogazu wynoszące 6,78 dm³ oraz 8,35-8,62 dm³ zostały odnotowane dla mieszanin zawierających w swym składzie odpowiednio 3% gliceryny oraz 2-3% makuchu.

W odniesieniu do fermentacji samych osadów, stanowiło to ponad trzykrotnie

wzrost sumarycznej produkcji biogazu w przypadku mieszanin gliceryny i osadów oraz ponad czterokrotny wzrost w przypadku fermentacji makucho i osadów. Dalsze zwiększanie ilości kosubstratów nie wpłynęło już korzystnie na ilość produkowanego biogazu. Wpływ kofermentacji gliceryny i makucho z osadami ściekowymi na sumaryczną produkcję biogazu przedstawiono na rys. 2 i 3.



Rys. 2. Wpływ gliceryny na sumaryczną produkcję biogazu

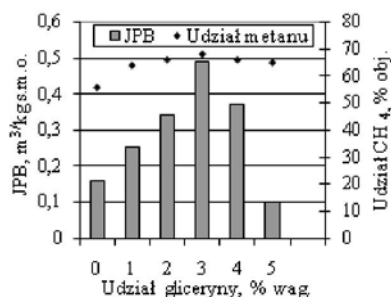


Rys. 3. Wpływ makucho na sumaryczną produkcję biogazu.

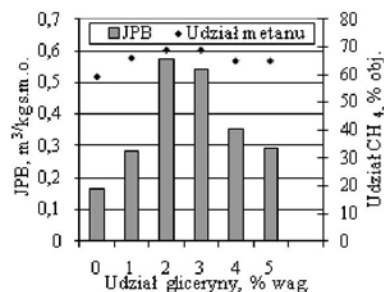
W celu dodatkowej oceny efektywności procesu kofermentacji ilość wyprodukowanego biogazu przeliczono na jednostkę suchej masy organicznej dodanej do bioreaktora (Rysunek 4 i 5). Podobnie jak w przypadku sumarycznej produkcji biogazu (SPB), najkorzystniejsze jednostko-

we produkcji biogazu (JPB) odnotowano dla mieszanin zawierających w swym składzie 3% gliceryny oraz 2-3% makucho w formie kosubstratu. Jednostkowa produkcja biogazu dla mieszanin tych wyniosła odpowiednio 0,490 oraz 0,544-0,574 m³/kg s.m.o., co w porównaniu do próby zawierającej wyłącznie osady ściekowe stanowiło ponad trzykrotny wzrost.

Ilość wytwarzanego biogazu zależy głównie od zawartości związków organicznych we wsadzie fermentora, natomiast jego skład jest limitowany składem rozkładanych substratów. W związku z tym w ramach prowadzonych badań analizowano wpływ udziału dodatku kosubstratów na zawartość CH₄ w generowanym biogazie. Średnia zawartość metanu w przypadku fermentacji samych osadów kształtowała się na poziomie 56-59% obj.



Rys. 4. Wpływ gliceryny na jednostkową produkcję biogazu oraz zawartość metanu



Rys. 5. Wpływ makucho na jednostkową produkcję biogazu oraz zawartość metanu.

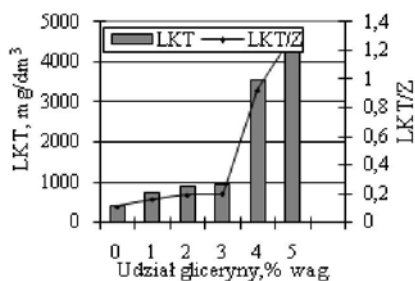
Dla prób kofermentacyjnych, podczas przebiegu których wsad fermentora zawierał glicerynę lub makuch, udział CH_4 oscylował pomiędzy 64 i 69% obj. Nie wykazano natomiast znaczących różnic w zawartości CH_4 w biogazie pochodzącym z mieszanin zawierających lub makuch. Wzrost zawartości metanu w próbach zawierających kosubstraty można tłumaczyć wprowadzeniem do układu substratów bogatych w substancje łatwo ulegające biodegradacji w warunkach beztlenowych (białka, tłuszcze).

Wskaźniki opisujące stabilność procesu

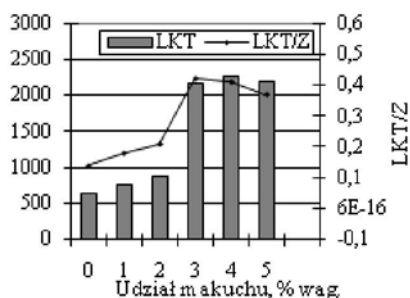
Akumulacja LKT prowadzi do znacznego obniżenia pH, a tym samym do inhibicji lub zahamowania fazy metanogennej procesu fermentacji beztlenowej (Monou i in. 2009). w przypadku fermentacji samych osadów ściekowych oraz mieszanin zawierających do 3% gliceryny lub do 2% makuchu nie zaobserwowano akumulacji LKT, a pH cieczy fermentacyjnych kształtowało się w zakresie zapewniającym prawidłowy przebieg procesów beztlenowych ($\text{pH} = 7,1-7,3$). W przypadku mieszanin o większej ilości gliceryny odnotowano obciążenie cieczy pofermentacyjnych LKT ($3545-4245 \text{ mg/dm}^3$) powyżej wartości wskazującej na niestabilność procesu metanogenezy (2000 mg/dm^3) (Jędrzak 2007). Akumulacja ta wpłynęła na obniżenie pH cieczy pofermentacyjnych ($6,1-6,2$). Dla mieszanin zawierających makuch w ilości powyżej 2% stężenia LKT tylko nieznacznie przekroczyły wartość graniczną ($2160-2260 \text{ mg/dm}^3$). Powyżej przytoczone wartości LKT nie korespondowały z obniżeniem pH cieczy fermentacyjnej ($7,3-7,4$), co nie było zaskakujące ponieważ w przypadku fermentacji substratów o dużej zawartości substancji białkowych dochodzi do mineralizacji azotu wchodzącego w skład związków organicznych. Amoniak uwalniany

w nadmiernych ilościach może wywołać wzrost pH powyżej wartości jaką mogą tolerować bakterie metanogenne i w rezultacie doprowadzić do zmniejszenia lub nawet zahamowania produkcji biogazu. Inhibujący wpływ amoniaku na proces metanogenezy prezentowany w literaturze obejmuje szeroki przedział wartości, tj. od $1,5$ do 14 g/dm^3 (Chen i in. 2008). Stężenie azotu amonowego powyżej 3 g/dm^3 powszechnie uważane jest za wpływające niekorzystnie na aktywność metanogenów. W przeprowadzonych procesach fermentacji oraz kofermentacji z nimi gliceryny stężenie NH_4^+ kształtowało się na stałym poziomie i wynosiło od 1298 do 1454 mg/dm^3 (Tabela 3). W przypadku kofermentacji makuchu z osadami ściekowymi odnotowano sukcesywny wzrost stężeń NH_4^+ wraz ze wzrostem jego udziału w mieszaninach kofermentacyjnych. Stężenia te zmieniały się w zakresie od 1828 do 2262 mg/dm^3 (Tabela 3), uwalniany azot amonowy do pewnego stopnia prawdopodobnie zapobiegał obniżeniu się pH cieczy fermentacyjnej. Biorąc pod uwagę wzajemne interakcje pomiędzy wartością pH a zawartością LKT i NH_4^+ oraz fakt iż wyraźne obniżenie wartości pH ma miejsce w momencie załamania się procesu (Mechichi & Sayadi 2005) lepszym oraz powszechniej stosowanym wskaźnikiem stabilności procesu fermentacji metanowej jest stosunek stężenia lotnych kwasów tłuszczowych do zasadowości (LKT/Z). Wartość tego wskaźnika powyżej $0,3-0,4$ uważana jest za wartość progową, której przekroczenie wskazuje na zaburzenia w stabilności procesów fermentacyjnych (Calaghan i in. 2002; Bouallagui i in. 2009). Biorąc pod uwagę powyższy wskaźnik można wnioskować że prowadzone procesy fermentacji zachodziły stabilnie dla osadów ściekowych oraz mieszanin zawierających do 3% gliceryny oraz 2% wag. makuchu. Powy-

żej tych udziałów zaobserwowano podwyższoną wartość stosunku LKT/Z. Wpływ dodatku gliceryny oraz makuchu do osadów ściekowych na wartości wskaźników obrazujących stabilność procesu fermentacji metanowej został przedstawiony odpowiednio na rys. 6 i 7.



Rys. 6. Wpływ gliceryny na stabilność procesu



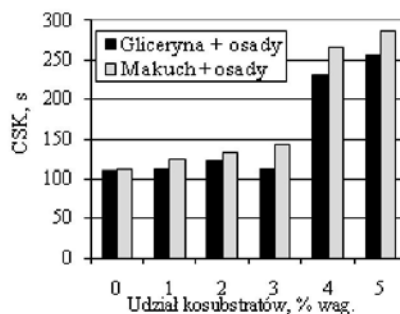
Rys. 7. Wpływ makuchu na stabilność procesu

Podatność na odwadnianie odpadów przefermentowanych

Jak wiadomo, podatność przefermentowanych odpadów na odwadnianie ma istotny wpływ na dalsze procesy ich przeróbki oraz decyduje o objętości komór służących do ich magazynowania. W związku z tym w dalszej części pracy analizowano wpływ wielkości udziałów kosubstratów na podatność na odwadnianie przefermentowanej biomasy.

Wzbogacenie osadów ściekowych o glicerynę oraz makuch w ilości do 3% wsadu fermentora nie wpłynęło znacząco na pogorszenie właściwości filtracyjnych po-

zostałości pofermentacyjnych. Dla mieszanin kofermentacyjnych zawierających większe udziały kosubstratów (>3% wag.) odnotowano o ponad 100% wyższe wartości czasów ssania kapilarnego (CSK), w porównaniu do wartości uzyskanych podczas filtracji samych osadów. Na pogorszenie właściwości filtracyjnych mieszanin wpłynęła również zmiana składu cieczy pofermentacyjnych (Tabela 3), w szczególności w kontekście ilości rozpuszczonych związków organicznych. Wpływ kofermentacji gliceryny i makuchu z osadami ściekowymi na właściwości filtracyjne pozostałości pofermentacyjnych został przedstawiony na rys. 8.



Rys. 8. Właściwości filtracyjne pozostałości pofermentacyjnych

4. Wnioski

Wzbogacenie wsadu fermentora stanowiącego osady ściekowe o produkty Uboczne generowane w procesie po produkcji biopaliw wpłynęło korzystnie na stopień biodegradacji materii organicznej oraz ilość i jakość powstającego biogazu.

Najkorzystniejszy udział kosubstratów zapewniający stabilność procesu mezofilowej fermentacji osadów ściekowych wynosił 3% wag. dla gliceryny oraz 2% wag. dla wytlóków makuchowych. Dla mieszanin tych odnotowano ponad trzykrotny wzrost sumarycznej i jednostkowej produkcji biogazu oraz 10-12%

wzrost zawartości CH_4 . Wzbogacenie wsadu bioreaktorów o w/w ilości kosubstratów nie wpłynęło w znaczący sposób na wzrost obciążenia cieczy pofermentacyjnych rozpuszczonymi związkami organicznymi oraz pogorszenie podatności przefermentowanych odpadów na odwadnianie.

Dodatek frakcji glicerynowej powyżej 3% wag. oraz wytlóków rzepakowych powyżej 2% wag. wsadu fermentora nie wpłynął korzystnie na wartości wskaźników ilościowych i jakościowych produkowanego biogazu. W warunkach tych zaobserwowano wzrost obciążenia cieczy fermentacyjnej związkami LKT oraz wartości wskaźnika LKT/Zasadowości powyżej poziomu 0,3-0,4, wskazującego na zaburzenia procesu metanogenezy. Odnotowano również ponad dwukrotny wzrost wartości czasów ssania kapilarnego (CSK) wskazujący na znaczne pogorszenie się właściwości filtracyjnych pozostałości pofermentacyjnych.

Podziękowania

Badania przedstawione w pracy zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego pt. „Proces kofermentacji produktów odpadowych z produkcji biopaliw i osadów ściekowych intensyfikowany promieniowaniem mikrofalowym” (Nr N523 742840).

Literatura

ÁLVAREZ R., LIDÉN G.: Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure and fruit and vegetable waste. *Renewable Energy*, 4 (33), 2008, s.726-734.

AMON TH., AMON B., KRYVORUCHKO V., BODIROZA V., PÖTSCH E., ZOLLITSCH W. 2006. Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementa-

tion. *International Congress Series* 1293: 217-220.

- BOUALLAGUI H., LAHDHEB H., ROMDAN E.B., RACHDI B., HAMDI M. 2009. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *Journal of Environmental Management* 90: 1844-1849.
- CALLAGHAN F.J., WASTE D.A.J., THAYANITHY K., FORSTER C.F. 2002. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass and Bioenergy* 22:71-77.
- CHEN Y., CHENG J.J., CREAMER K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion: a review. *Bioresource Technology* 99: 4044-4064.
- EATON A.D., CLESCERI L.S., RICE E.W., GREENBERG A.E., FRANCO M.A.H. 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA, Washington.
- FOUNTOULAKIS, M.S., PETOUSHI, I., MANIOS, T. 2010. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. *Waste Management* 30: 1849-1853.
- JĘDRZAK, A. 2007. *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. PWN Warszawa: 100-106.
- LÓPEZ J.A.S., SANTOS M.Á.M., PÉREZ A.F.C., MARTIN A.M. 2009. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology* 100: 5609-5615.
- MECHICHI T., SAYADI S. 2005. Evaluating process imbalance of anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Process Biochemistry* 40: 139-145.
- MONOU M., KYTHREOTOU N., FATTA D., SMITH S.R. 2009. Rapid screening procedure to optimize the

- anaerobic codigestion of industrial biowastes and agricultural livestock wastes in Cyprus. *Waste Management* 29: 712-720.
- ÖZÇİMEN, D., KARAOSMANOĞLU, F. 2004. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable Energy* 29: 779-787.
- PANICHNUMSIN P., NOPHARATANA A., AHRING B., CHAIPRASERT P. 2010. Production of methane by co-digestion of cassava pulp with various concentrations of pig manure. *Biomass and Bioenergy* 34: 1117-1124.
- PODKÓWKA, W. 2004. *Biopaliwo, gliceryna, pasza z rzepaku*. ATR Bydgoszcz: 17-41.
- ROBRA S., CRUZ S., OLIVEIRA A.M., ALMEIRA NETO A., SANTOS J.V. 2010. Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry. *Biomass and Bioenergy* 9 (34): 1330-1335.
- SANTIBÁÑEZ C., VARNERO M., BUSTAMANTE M. 2011. Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review. *Chilean Journal of Agricultural Research* 71(3): 469-475.
- SAWYER C.N., MCCARTY P.L., PARKIN G.F. 2003. *Chemistry for environmental engineering and science*. McGraw-Hill, New York.
- SHANMUGAM P., HORAN N.J. 2009. Optimising the biogas production from leather fleshing waste by co-digestion with MSW. *Bioresource Technology* 100: 4117-4120.
- WARD A.J., HOBBS P.J., HOLLIMAN P.J., JONES D.L. 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* 99: 7928-7940.

BADANIA WPŁYWU IMPREGNACJI ADSORBENTÓW STAŁYCH NA ICH POJEMNOŚĆ SORPCYJNĄ WZGLĘDEM CO₂

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SOLID ADSORBENTS IMPREGNATION ON THEIR CO₂ SORPTION CAPACITY

Dominika Bukalak, Izabela Majchrzak- Kucęba, Wojciech Nowak

Politechnika Częstochowska, Instytut Zaawansowanych Technologii Energetycznych,
42-200 Częstochowa, ul. Dąbrowskiego 73, e-mail: dbukalak@fluid.is.pcz.pl

ABSTRACT

This paper presents the results of the effect of impregnation of solid adsorbents for the sorption capacity of carbon dioxide. The idea of physicochemical sorbent is to combine properties of the porous material and liquid absorbent. Sorption capacity of solid sorbents is relatively low, but the impregnation can contribute sorption properties significantly. The commercial zeolites and those obtained by synthesis from fly ash were used to test. The base material was subjected to a wet impregnation method. The obtained sorbents were tested using a thermobalance TGA / SDTA 851e. Specially selected temperature program helped to determine the sorption capacity of sorbents derived physicochemical sorbents. Tests were conducted using pure CO₂. In addition, regeneration study tests were carried out.

Keywords: adsorbents, carbon dioxide, impregnation, adsorption, sorption capacity

1. Wprowadzenie

Świadomość ciągle wzrastającej emisji CO₂ sprawiła że problem powstawania gazów cieplarnianych stał się jednym z głównych priorytetów polityki energetycznej Unii Europejskiej. Gazy te, m.in. metan, ozon i ditlenek węgla, powstają zarówno w sposób naturalny jak i w wyniku działalności człowieka. Źródłem wytwarzania CO₂ są głównie procesy oparte na spalaniu węgla m.in. wytwarzanie energii elektrycznej i ciepła. Według literatury sektor energetyczny odpowiedzialny jest za prawie 80% emisji gazów cieplarnianych, w tym 30% stanowi antropogeniczna emisja ditlenku węgla.

W ostatnich latach technologia wychwytywania CO₂ uległa znacznemu rozwojowi. Obecnie obejmuje ona wychwytywanie CO₂ przed procesem spalania, spalanie w atmosferze wzbogaconej tlenem - oxyspalanie oraz wychwytywanie CO₂ po procesie spalania.

Separacja ze spalin kotłowych po procesie spalania może odbywać się na drodze adsorpcji, separacji membranowej, kriogenicznej oraz obecnie najczęściej stosowanej absorpcji chemicznej (Kotowicz, 2007)

Proces separacji membranowej polega na zastosowaniu dwóch rodzajów me-

mbran, z których pierwsza- separacyjna ma za zadanie oddzielenie ze strumienia gazu zasilającego czynnika wychwytywanego, natomiast w przypadku membran adsorpcyjnych dwutlenek węgla przenika przez membranę po czym zostaje wychwycony przez znajdującą się po drugiej stronie ciecz adsorpcyjną (Kotowicz, 2007)

Proces separacji kriogenicznej polega na sprężaniu i schłodzeniu do odpowiedniej temperatury gazu a następnie wydzieleniu czynnika w postaci ciekłej. Adsorpcja z zastosowaniem suchych sorbentów polega na fizycznym przyciąganiu pomiędzy powierzchnią ciała stałego a gazem. Obecnie jako adsorbenty stosowane są węgiel aktywny, żel krzemionkowy, zeolity syntetyczne oraz te otrzymywane z popiołów lotnych.

W ostatniej metodzie, absorpcji chemicznej, stosowane są kolumny absorpcyjne przez które przepuszczane są schłodzone i wstępnie oczyszczone spaliny. Najczęściej stosowaną cieczą absorpcyjną jest monoetanolamina (MEA). Amina ta charakteryzuje się wysoką zdolnością absorpcyjną w stosunku do CO_2 . Niestety proces z zastosowaniem skrubierów aminowych jest wciąż bardzo kosztowny głównie ze względu na energochłonny proces regeneracji cieczy absorpcyjnej, korozję materiałów, degradację amin, oraz potrzebę odpowiedniego przygotowania spalin przed procesem sorpcji CO_2 (Metz, 2005)

Autorzy niniejszego referatu chcą zaproponować sorbenty fizykochemiczne do wychwytywania CO_2 . Podłoże fizyczne stanowią zeolity otrzymywane z popiołów lotnych oraz komercyjne.

Celem pracy była modyfikacja zeolitów monoetanolaminą (MEA) oraz trietanolaminą (TEA) dla pozyskania sorbentu fizykochemicznego. Do badań wykorzystane zostały: zeolit komercyjny typu 4A oraz zeolit typu Na-A otrzymany na dro-

dze syntezy z popiołów lotnych. W pracy przedstawiono wyniki badań mających na celu określenie wpływu impregnacji materiałów porowatych MEA oraz TEA na pojemność sorpcyjną względem dwutlenku węgla.

2. Materiały i metody

Jako baza do stworzenia sorbentu fizykochemicznego wykorzystane zostały zeolity – komercyjne oraz otrzymany z popiołu lotnego. Do otrzymania zeolitu Na-A wykorzystany został popiół ze spalania węgla brunatnego w kotle pyłowym. Skład chemiczny popiołu oznaczony został klasyczną analizą chemiczną.

Zeolit Na-A otrzymany został na drodze dwuetapowej syntezy z popiołów lotnych (Wang, 2008) zgodnie z którą popiół lotny został wymieszany z został z wodnym roztworem wodorotlenku sodu o odpowiednim stężeniu w stosunku 1:10. Następnie próbka umieszczona została w kąpeli wodnej w temperaturze 80°C na czas 2h. Mieszaninę następnie przefiltrowano a otrzymany roztwór wykorzystany został w II etapie procesu syntezy.

W drugim etapie, otrzymany roztwór zmieszany został z uprzednio przygotowanym roztworem NaOH-NaAlO_2 odpowiednim stężeniu, a następnie intensywnie mieszany przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Tak otrzymany żel poddano działaniu temperatury 100°C w czasie 12 h w trakcie którego nastąpiła krystalizacja. Otrzymany materiał został przefiltrowany, przemyty wodą destylowaną, wysuszony, poddany analizie składu mineralogicznego metodą XRF.

W celu otrzymania sorbentu fizykochemicznego przeprowadzona została impregnacja materiału bazowego roztworami amin (MEA- monoetanolamina, TEA- trietanolamina) metodą mokrą (Xu, 2003).

Roztwory MEA oraz TEA przygoto-

wane zostały poprzez energiczne mieszanie odpowiedniej ilości rozpuszczalnika aminy. Materiał bazowy dodany został do roztworu, a następnie mieszany przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Końcowym etapem impregnacji była filtracja oraz suszenie sorbentu.

Badania cykli sorpcyjno-desorpcyjnych materiału przeprowadzone zostały z zastosowaniem termowagi TGA/SDTA 851°. W teście programowanej temperatury adsorpcji (TPAT) próbki sorbentu ogrzewano od temp. 100 °C w atmosferze azotu i utrzymywano w tej temperaturze przez 15 min (aż do osiągnięcia stałej masy próbki). Następnie próbkę chłodzono do 25°C i przepuszczano ditlenek węgla przez okres 2 godzin, przy przepływie 50 cm³/min. Wzrost masy podczas w tym etapie uważa się za pojemność sorpcyjną CO₂ w tej temperaturze. W następnym etapie temperatura wzrastała z szybkością 0,25°C·min⁻¹ od 25 °C do 100 °C. Zmiana wagi podczas tego etapu TPA służyła do oceny wpływu temperatury na adsorpcję CO₂. Niski współczynnik szybkości ogrzewania pozwolił na osiągnięcie równowagowej pojemności sorpcyjnej w badanych temperaturach. Po przeprowadzonym procesie sorpcji CO₂ prowadzono proces desorpcji.

Dla porównania przeprowadzone zostały również badania z zastosowaniem czystych materiałów nieimpregnowanych.

3. Rezultaty i dyskusja

Popiół lotnych wykorzystany do syntezy materiału Na-A charakteryzował się składem chemicznym przedstawionym w tabeli 1. Jak zauważyć można w tabeli głównymi składnikami popiołu lotnego są SiO₂ oraz Al₂O₃.

Zgodnie z normą BN-79/6722-09 materiał ten został sklasyfikowany jako popiół krzemionkowy. z uwagi na duże wartości związków krzemu i glinu popiół

lotny stanowi idealną bazę do syntezy zeolitów.

Analiza rentgenograficzna popiołu lotnego (rysunek 1) wykazała obecność faz charakterystycznych dla tego typu materiałów. Analiza rentgenograficzna materiału zeolitowego otrzymanego w wyniku modyfikacji popiołu lotnego wykazała obecność fazy Na-A. Na rysunku 2 przedstawione zostały dyfraktogramy zeolitu komercyjnego 4A oraz zeolitu Na-A otrzymanego na bazie popiołu lotnego.

Jak zauważyć na rysunku 2, materiał otrzymany na bazie popiołu lotnego jest wysokiej jakości, zawiera jedynie niewielkie domieszki kwarcu, który jest pozostałością po popiele lotnym. Przeprowadzone badania pojemności sorpcyjnej materiału przyczynią się do oceny potencjału zeolitu z popiołu lotnego jako sorbentu do usuwania CO₂.

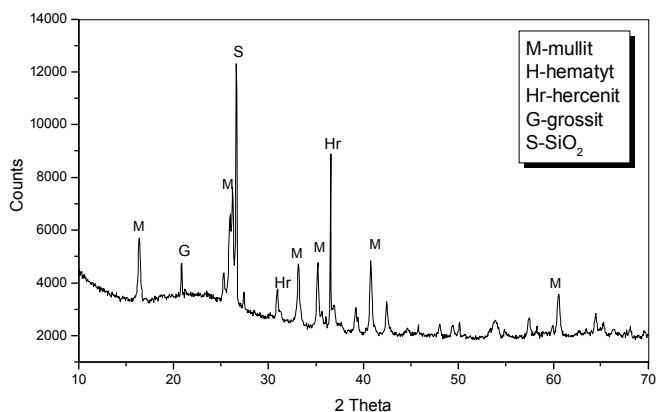
Na rysunku 3 przedstawione zostały profile TG testu TPAT dla zeolitu komercyjnego 4A oraz jego modyfikacji.

Jak zauważyć można na rysunku 3 impregnacja materiału nie przyczyniła się do poprawy własności sorpcyjnych materiału. Najwyższą pojemnością sorpcyjną nadal charakteryzował się czysty materiał komercyjny i pojemność ta wyniosła 120 mg CO₂/g sorbentu w wyniku modyfikacji pojemność sorpcyjna zmalała o ok 55% dla impregnacji trietanolaminą (TEA) oraz ok. 84% dla impregnacji monoetanolaminą (MEA). Wnioskować można że impregnacja przyczyniła się w znaczny sposób do blokowania porów i centrów aktywnych zeolitu co skutkowało zmniejszeniem się powierzchni właściwej a co za tym idzie pojemności sorpcyjnej.

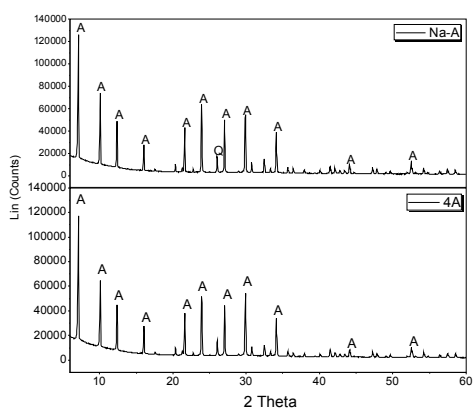
Wartość ta jednak nadal była niższa od pojemności sorpcyjnej materiału nieimpregnowanego. Wraz z dalszym wzrostem temperatury nastąpił spadek pojemności sorpcyjnej materiału impregnowanego TEA do ok. 20 mg CO₂/g sorbentu.

Tabela 1. Skład chemiczny popiołu lotnego użytego do syntezy materiału zeolitowego

	Straty Prażenia		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
	550°C	800°C					
Popiół Lotny	1,11	1,26	54,77	4,46	22,56	7,9	0,66
			Na ₂ O	K ₂ O	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
Popiół Lotny			1,78	1,09	0,16	0,004	2



Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski popiołu lotnego użytego do syntezy zeolitu



Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski komercyjnego materiału zeolitowego oraz syntezowanego na bazie popiołu lotnego

Proces regeneracji dla każdego badanego materiału przebiegł w sposób całkowity po czym stwierdzić można iż prezentowane materiały są w pełni regenerowane

Na rysunku 4 przedstawione zostały profile sorpcji/desorpcji dla materiału zeolitowego typu Na-A otrzymanego na bazie syntezy z popiołu lotnego.

Podobnie jak w przypadku materiału komercyjnego, impregnacja materiału z popiołu lotnego skutkowałą zmniejszeniem pojemności sorpcyjnej materiału o około 40% w stosunku do materiału czystego (nieimpregnowanego). Podwyższenie temperatury adsorpcji w obu przypadkach spowodowało ubytek masy próbki co świadczy o uwalnianiu dwutlenku węgla oraz o częściowym rozkładzie materiału.

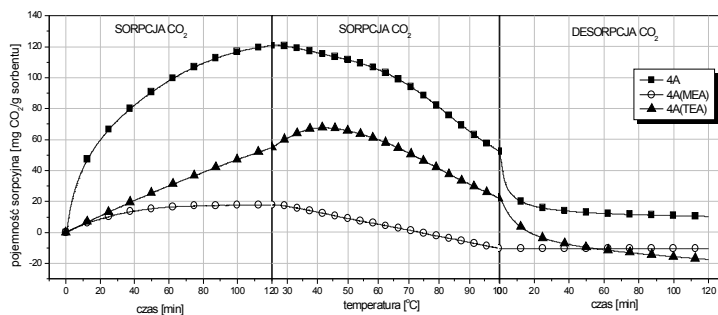
W przypadku prezentowanych materiałów zeolitowych impregnacja roztworami amin nie przyniosła spodziewanych rezultatów. Nadal jednak prowadzone są badania mające na celu poszukiwanie najkorzystniejszego impregnatu oraz metody impregnacji do stworzenia sorbentu fizykochemicznego na bazie zeolitów. Znane są badania impregnacji materiałów mezo-porowatych (Majchrzak-Kucęba, 2009)

(Chen, 2010) (Sanz, 2010). Uzyskany w wyniku impregnacji modyfikowany materiał mezo-porowaty charakteryzował wyższą pojemnością sorpcyjną w stosunku do materiału nieimpregnowanego.

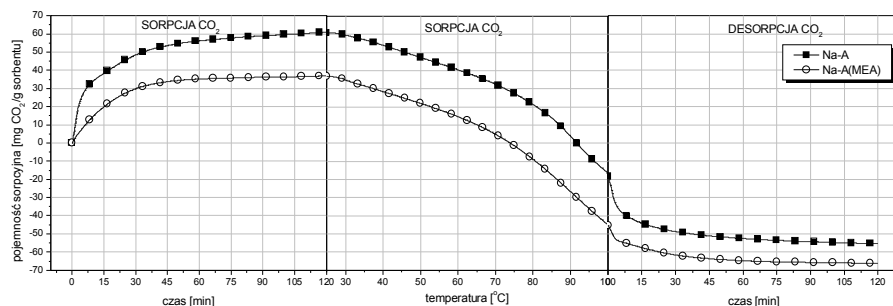
Dla porównania przeprowadzona została impregnacja mezo-porowatego materiału MCM-41 polietylenoiminą. Na rysunku 5 przedstawione zostały wyniki testu programowanej temperatury adsorpcji dla materiału mezo-porowatego MCM-41 oraz jego modyfikacji polietylenoiminą PEI.

Jak zauważyć można na rysunku 5 impregnacja materiału mezo-porowatego przyczyniła się do poprawy jego pojemności sorpcyjnej z 15 mg CO₂ / g sorbentu na około 40 mg CO₂ / g sorbentu w temperaturze 25°C. w wyniku zwiększania temperatury pojemność sorpcyjna materiału impregnowanego wzrosła i najwyższa wartość uzyskana została w temperaturze 85°C - 45 mg CO₂ / g sorbentu.

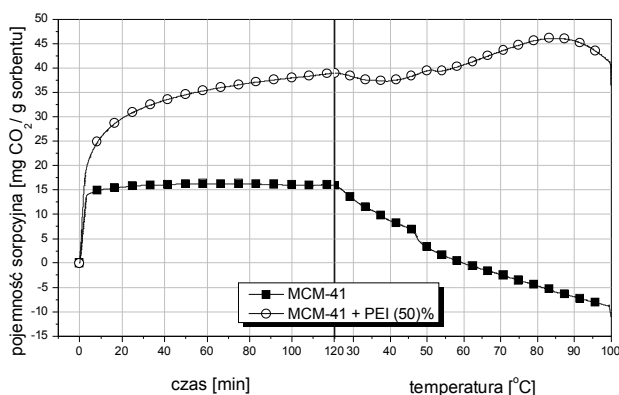
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzić można, iż odpowiednie dobranie impregnatu oraz metody impregnacji przyczynić się może do polepszenia własności sorpcyjnych materiałów porowatych



Rys. 3. Profile sorpcji/desorpcji CO₂ na zeolicie komercyjnym 4A oraz jego modyfikacjach MEA i TEA.



Rys. 4. Profile sorpcji/desorpcji CO₂ na zeolicie Na-A otrzymanym na bazie popiołu lotnego oraz jego modyfikacji MEA.



Rys. 5. Profile sorpcji/desorpcji CO₂ na materiale mezoporowatym MCM-41 oraz jego modyfikacji PEI.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu impregnacji materiałów zeolitowych roztworami MEA oraz TEA na pojemność sorpcyjną. Modyfikacja zeolitów polepszyć miała ich naturalną pojemność sorpcyjną względem CO₂. Przeprowadzone testy wykazały, iż impregnacja przyczyniła się do zmniejszenia pojemności sorpcyjnej w każdym z badanych przypadków. Przeprowadzone badania adsorpcji-/desorpcji na tych adsorbentach pokazały całkowitą desorpcję CO₂, co potwierdziło odwracalny charakter procesu i możliwość użycia sorbentu w

wielu cyklach. Pomimo iż w przeprowadzonych badaniach nie uzyskano korzystnych rezultatów dla zeolitów impregnowanych aminami MEA oraz TEA, materiały te mają duży potencjał i istotne jest dalsze prowadzenie badań w tym kierunku, celem doboru odpowiedniej aminy do impregnacji i zastosowania odpowiedniej procedury impregnacji.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki **"Badania sorpcji/desorpcji CO₂ na zeolitach z popiołów lotnych impregnowanych aminami"** UMOWA Nr 7506/B/T02/2011/40.

Literatura

- CHAO CH, KWANG-SEOK Y, JI-WHAN A, AND WHA-SEUNG A, 2010, Synthesis of mesoporous silica from bottom ash and its application for CO₂ sorption, *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, Nr 3, p.1010-1014,
- KOTOWICZ J., JANUSZ K., 2007, Sposoby redukcji emisji CO₂ z procesów energetycznych, *Rynek energii*
- MAJCHRZAK-KUCĘBA I., BUKALAK D., NOWAK W., Synteza materiału mezoporowatego MCM-41 z popiołów lotnych i jego zastosowanie do adsorpcji CO₂, 2009, Materiały konferencyjne, III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska
- METZ, B. D., O. DE CONINCK, H. C. LOOS, M. AND MEYER, L. A. 2005. *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge, United Kingdom and New York, USA: Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- SANZ R., CALLEJA G., ARENCIBIA A., SANZ-PÉREZ E.S., 2010, CO₂ adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15 *Applied Surface Science*, Volume 256, Issue 17, Pages 5323-5328
- WANG CH, LI J-S., WANG L-J., SUN X-Y., 2008 Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure – form zeolite a from Ely ash using two – stage method”, in: *Journal of Hazardous Materials* Vol 155, p. 58 – 64

PRZEMIANY AZOTU ORGANICZNEGO W KOMUNALNYCH OCZYSZCZALNIACH ŚCIEKÓW

TRANSFORMATION OF ORGANIC NITROGEN IN MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT PLANTS

Krzysztof Czerwionka

Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, e-mail: kczer@pg.gda.pl

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate transformations of colloidal and dissolved organic nitrogen (CON and DON) across biological nutrient removal (BNR) activated sludge bioreactors. Primary and secondary effluent total nitrogen (TN) measurements concentrations and component fractionation, CON and DON concentration profiles across BNR bioreactors, and laboratory batch experiments with the process mixed liquor were carried out at four full-scale BNR plants in northern Poland. The organic nitrogen (ON) components were divided into PON, high CON, low CON, and DON based on sequential filtration through 1.2, 0.45 and 0.1 μm pore size filters. The average influent DON ($<0.1 \mu\text{m}$) concentrations ranged from 1.8 g N/m^3 to 2.6 g N/m^3 and accounted for only 5-8% of total organic nitrogen. In the effluents, however, this contribution increased to 26-46% (the DON concentrations varied in a narrow range of 0.7-1.4 g N/m^3). Inside studied bioreactors, the largest reductions of the colloidal fraction were found to occur in the anaerobic and anoxic compartments, whereas an apparent increase of DON concentrations was observed under aerobic conditions in the last compartment. Batch experiments with the process mixed liquor confirmed that DON was explicitly produced in the aerobic phase and significant amounts of organic nitrogen ON were converted in the anoxic phase of the experiments.

Keywords: dissolved organic nitrogen (DON), colloidal organic nitrogen (CON), nitrogen removal

1. Wprowadzenie

Azot organiczny może stanowić znaczącą frakcję azotu całkowitego zawartego w ściekach oczyszczonych. Fakt ten może determinować funkcjonowanie obiektów, które muszą zagwarantować bardzo niski poziom stężenia azotu w ściekach odprowadzanych do odbiornika (np. poniżej 3 g N/m^3 w niektórych regionach Sta-

nów Zjednoczonych). Zawartość azotu organicznego może mieć istotny wpływ także na funkcjonowanie dużych oczyszczalni komunalnych w Polsce (powyżej 100,000 RLM), dla których dopuszczalne stężenie azotu całkowitego w ściekach odprowadzanych do odbiornika wynosi 10 gN/m^3 . Wyniki dotychczas wykona-

nych w kraju i na świecie prac badawczych wskazują, że udział rozpuszczonego azotu organicznego w ściekach oczyszczonych wynosi od mniej niż 2% do aż 85% azotu całkowitego (np. Pagilla i in. 2008; WERF 2008).

W ściekach dopływających do oczyszczalni komunalnych azot występuje głównie w postaci amoniaku/jonu amonowego ($\text{NH}_4\text{-N}$) oraz w związkach organicznych, natomiast utlenione formy azotu nieorganicznego ($\text{NO}_x\text{-N} = \text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$) występują jedynie w niewielkich ilościach. Z uwagi na stan fizyczny, azot organiczny można podzielić na: frakcję zawieszoną (ang. particulate organic nitrogen – PON), koloidalną (ang. colloidal organic nitrogen – CON) i rozpuszczoną (ang. dissolved organic nitrogen – DON). Do rozdziału frakcji w zawieszynie i rozpuszczonej powszechnie przyjmuje się sączonek o wielkości porów $0,45\ \mu\text{m}$. Jednak w rzeczywistości to filtrat z sączoneka o wielkości porów $0,1\ \mu\text{m}$ powinien być traktowany jako frakcja rozpuszczona, natomiast zawiesina na sączoneku $1,2\ \mu\text{m}$ – jako frakcja w zawieszynie. Częstki koloidalne znajdują się więc w zakresie $0,1\text{--}1,2\ \mu\text{m}$. Taki podział jest rekomendowany w raporcie Water Environment Research Foundation (WERF) z 2008 r. (WERF 2008) i był stosowany we wcześniejszych pracach (np. Czerwionka i in. 2012, Mąkinia i in. 2011).

Pomimo dużego znaczenia frakcji rozpuszczonej azotu organicznego w ściekach oczyszczonych (DON) w literaturze przedmiotu znajduje się bardzo mało wyników badań dotyczących charakterystyki DON i jego przemian w trakcie biologicznego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. Pionierskie prace w tej dziedzinie przedstawili Parkin i McCarty (1981). Stwierdzili oni, że stężenie rozpuszczonej frakcji azotu organicznego (oznaczonych w sposób tradycyjny) wynosi

około $1,5\ \text{gN/m}^3$. Jednocześnie w oparciu o bilans masy azotu ustalili, że 52% stanowiły formy niepodlegające rozkładowi biologicznemu (zawarte w ściekach surowych), 20% była wytwarzana przez osad czynny w wyniku procesów metabolicznych, 15% znajdowało się w równowadze związanej z sorpcją przez biomase, a 13% to frakcja rozkładalna na drodze biologicznej (biodegradowalna). Dodatkowo na podstawie badań laboratoryjnych autorzy wskazali, że najniższe stężenie DON w ściekach oczyszczonych biologicznie można uzyskać przy czasie napowietrzania równym 6-9 godzin, co odpowiadało tlenowemu wiekowi osadu równemu 6-10 dni w badanej oczyszczalni (Palo Alto, California (USA)). Według Bratby in. (2008) stężenie DON wzrasta w czasie przepływu ścieków przez komory osadu czynnego, a jednocześnie biologiczne oczyszczanie metodą osadu czynnego wskazywane jest jako potencjalna metoda usuwania DON (O'Shaughnessy in. 2006; Pagilla i in. 2006). Badania wykonane w wielu oczyszczalniach w USA, Polsce wykazały, że stężenia DON i CON w ściekach oczyszczonych były stosunkowo stabilne, niezależnie od początkowego stężenia azotu w ściekach surowych i konfiguracji stopnia biologicznego (Czerwionka i in. 2012; Pagilla i in. 2008; Sattayatewa i in. 2009b; Sattayatewa i in. 2010). Zintegrowane układy z biologicznym usuwaniem związków biogenych są przypuszczalnie efektywne w odniesieniu do usuwania niektórych związków zawierających rozpuszczony azot organiczny, takich jak mocznik, aminokwasy, związki organiczne o małej masie cząsteczkowej, białka (Dignac i in. 2000). Natomiast związki organiczne o dużej masie cząsteczkowej nie są usuwane w trakcie procesu osadu czynnego, co sugeruje, że związki te są biologicznie nierozkładalne, stanowią główny składnik materii orga-

nicznej i DON w ściekach oczyszczonych (Gulyas i in. 1995; Dignac i in. 2000a; Pehlivanoglu - Mantas i Sedlak 2008; WERF 2008).

Konieczne staje się zatem ustalenie wpływu konfiguracji stopnia biologicznego oraz warunków jego eksploatacji na stężenie CON i DON w ściekach oczyszczonych. Zasadnicze znaczenie ma znalezienie odpowiedzi na kluczowe pytania, tj. jaki jest mechanizm usuwania lub produkcji tych frakcji azotu organicznego w zintegrowanych układach biologicznego usuwania związków biogennych, a także czy na końcowe ich stężenie mają wpływ warunki prowadzenia procesu? Prezentowane w niniejszej publikacji wyniki badań związane są z poszukiwaniem odpowiedzi na te pytania. Obejmują one charakterystykę azotu organicznego w ściekach oczyszczonych mechanicznie i biologicznie, analizę przemian CON i DON w komorach osadu czynnego czterech komunalnych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w północnej Polsce, a także badania laboratoryjne w reaktorach nieprzepływowych pracujących w cyklu trójfazowym.

2. Materiały i metody

2.1. Charakterystyka badanych oczyszczalni

Badania w pełnej skali wykonano w czterech oczyszczalniach z biologicznym usuwaniem związków biogennych zlokalizowanych w województwie pomorskim: „Wschód” w Gdańsku, „Dębogórze” w Gdyni, Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Kartuzach oraz Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Kościerzynie. Dwa pierwsze obiekty zaliczane są do dużych oczyszczalni (o wielkości przekraczającej 100,000 RLM), dla których docelowa wartość dopuszczalnego stężenia azotu całkowitego w ściekach oczyszczonych wynosi 10 gN/m³. Pozostałe dwie

oczyszczalnie zaliczane są średniej wielkości obiektów o maksymalnym, dopuszczalnym stężeniu azotu w ściekach odprowadzanych do odbiornika równym 15 gN/m³. Analizowane oczyszczalnie różnią się także konfiguracją stopnia biologicznego (systemy UCT, MUCT, JHB, A₂/O, Bardenpho). Podstawowe informacje dotyczące charakterystyki badanych oczyszczalni zestawiono w Tabeli 1.

2.2. Badania w skali technicznej

W badanych oczyszczalniach pobierano uśrednione dobowo próby ścieków dopływających do komór osadu czynnego (oczyszczonych mechanicznie) oraz ścieków odprowadzanych do odbiornika (oczyszczonych biologicznie). Wykonano dziesięć serii badawczych w okresie od marca 2007 do grudnia 2008, oraz 3 serie badawcze od grudnia 2011 do marca 2012.

Badania przemian form azotu w skali technicznej wykonano w komorach osadu czynnego analizowanych oczyszczalni w okresie od listopada 2007 r. do lipca 2009 r. Próby pobierano w 4 punktach pomiarowych (dopływ do stopnia biologicznego, odpływ z komory beztlenowej, koniec strefy denitryfikacji oraz odpływ z komory nityfikacji) trzy razy w ciągu doby (godz. 8⁰⁰, 11⁰⁰ i 14⁰⁰). Badania powtórzono 5-krotnie dla oczyszczalni w Gdańsku i Gdyni, oraz 3-krotnie dla oczyszczalni w Kartuzach i Kościerzynie.

2.3. Badania w skali laboratoryjnej

Do badań wykorzystano specjalny zestaw laboratoryjny składający się z dwóch (równoległych) reaktorów nieprzepływowych (tzw. „wsadowych”), wyposażonych w pomiar ciągły stężenia tlenu, pH, N-NO₃⁻, potencjału redox i temperatury, z możliwością automatycznego sterowania temperaturą i stężeniem tlenu w każdym reaktorze.

Tabela 1. Podstawowa charakterystyka badanych oczyszczalni komunalnych.

Oczyszczalnia	Wielkość	Przepływ	WO	Konfiguracja stopnia biologicznego
	RLM	m ³ /d	d	
Gdańsk	565,000	81,000	21-31	MUCT od 01.2011 zbliżony do A ₂ /O
Gdynia	515,500	56,000	14-27	JHB od 06.2009 Banderpho z symultaniczną denitryfikacją w systemie CAROUSELL
Kartuzy	46,600	3,200	9-24	UCT
Kościerzyna	36,600	3,200	12-29	JHB

W trakcie 12-godzinnych doświadczeń reaktory pracowały w cyklu trójfazowym obejmującym fazę beztlenową (2 h), fazę anoksydacyjną (4h, po dodaniu KNO₃) i fazę tlenową (6 h, po włączeniu systemu napowietrzania). W reaktorze 1 umieszczano osad czynny i ścieki po oczyszczaniu mechanicznym (bez dalszego podczyszczania), natomiast w reaktorze 2 – osad czynny i ścieki po oczyszczaniu mechanicznym (poddane procesowi koagulacji-flokulacji). Próbkę ścieków dodawana do reaktora 2 była przygotowywana według fizykochemicznej metody Mamaisa i in. (1993) opartej na strącaniu chemicznym za pomocą ZnSO₄ przy pH = 10,5. Po usunięciu zawiesin i frakcji koloidalnej, następowała korekta pH do wartości początkowej za pomocą 6M HCl. Podstawowy zakres analiz obejmował: NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, ChZT i PO₄-P (po filtracji przez sączek 1,2 µm), podczas gdy pełny zakres obejmował dodatkowo N_{całk.}, OWO (po filtracji przez sączki 0,1; 0,45, 1,2 µm). Do badań wykorzystano osad czynny z oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku (5 testów), „Dębogórze” w Gdyni (6 testów) i Kościerzyna (3 testy).

2.4. Zakres analiz laboratoryjnych

W celu wyznaczenia stężeń różnych frakcji azotu organicznego próby poddawano filtracji przez serię nitro celu-

lozowych sączków firmy Millipore, o porach wielkości 0,1, 0,45 i 1,2 µm. W próbach wyjściowych (niesączonych) oraz w każdym z filtratów wykonywano oznaczenie azotu całkowitego (N_{całk.}) przy zastosowaniu analizatora TOC/TN (SHIMADZU Corporation, Japonia), oraz NH₄-N, NO₃-N i NO₂-N metodą testów kuwetowych na spektrofotometrze Xion 500 (Dr Lange GmbH, Niemcy). Zastosowane w pracach badawczych procedury analityczne, zaadoptowane przez firmy Dr Lange GmbH i SHIMADZU, bazowały na metodach standardowych APHA (APHA 1992). Stężenie azotu organicznego obliczano jako różnicę azotu całkowitego i azotu nieorganicznego (suma stężeń NH₄-N, NO₃-N i NO₂-N).

W celu przeprowadzenia analizy rozkładu frakcji azotu organicznego zastosowano podział na PON, CON i DON. Dodatkowo frakcję koloidalną podzielono na dwie podfrakcje: „niską” (0,1-0,45 µm) i „wysoką” (0,45-1,2 µm).

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Charakterystyka azotu organicznego w ściekach oczyszczonych mechanicznie i biologicznie

Szczegółową analizę stężenia poszczególnych frakcji azotu organicznego w ściekach dopływających do bioreakto-

rów i odprowadzanych do odbiornika wykonano w oparciu o wyniki przedstawione w tabeli 2.

Średnie stężenia azotu całkowitego w ściekach oczyszczonych mechanicznie w trzech badanych oczyszczalniach wynosiły 80-85 gN/m³, jedynie w oczyszczalni Kościerzyna wartość ta była zdecydowanie wyższa i wynosiła 107.5 gN/m³. Uzyskane w trakcie badań wyniki potwierdziły 2-4 krotnie wyższe stężenia azotu całkowitego w ściekach oczyszczonych mechanicznie w porównaniu do wartości typowych w tego typu ściekach w USA.

Średnie stężenia azotu organicznego w tych ściekach zmieniały się w zakresie od ok. 28 gN/m³ (oczyszczalnie Gdańsk i Gdynia) do 34 gN/m³ (oczyszczalnia Kartuzy), a udział azotu organicznego w azocie całkowitym wynosił 32-43%. Tylko w przypadku oczyszczalni Kościerzyna stężenia azotu organicznego były znacznie wyższe, i wynosiły średnio 61.2 gN/m³ (co stanowiło 62% azotu całkowitego). We wszystkich badanych oczyszczalniach dominującą formą azotu organicznego była frakcja zawieszinowa (PON), która stanowiła od ok. 60% (oczyszczalnie Gdańsk i Gdynia) do ok. 78% (oczyszczalnia Kościerzyna).

W oczyszczalni Kartuzy udział azotu w frakcji zawieszinowej spadł do ok. 49%, a subdominantem była frakcja koloidalna (CON), której zawartość wynosiła 42%.

Udział frakcji koloidalnej w ściekach dopływających do stopnia biologicznego w pozostałych oczyszczalniach był wyraźnie niższy i wynosił ok. 30% (oczyszczalnie Gdańsk i Gdynia) oraz ok. 17% (oczyszczalnia Kościerzyna). Średnie stężenie rozpuszczonego azotu organicznego (DON) w ściekach oczyszczonych mechanicznie było niskie i wynosiło od 1.8 do 2.6 gN/m³, co stanowiło niewielki udział w ogólnej ilości związków organicznych azotu (5-8% N_{org}).

Średnie stężenie azotu całkowitego w ściekach oczyszczonych wynosiło 10-14.3 gN/m³.

We wszystkich badanych oczyszczalniach stężenie azotu amonowego w tych ściekach było niskie (<1.5 gN/m³), dominującą formą azotu były azotany (58-70% N_{calc}). Azot organiczny stanowił od 24 do 36% azotu całkowitego, a jego stężenie zmieniało się w zakresie od 2.6-2.9 gN/m³ (oczyszczalnia Gdańsk i Gdynia) do 4-5 gN/m³ (oczyszczalnia Kartuzy i Kościerzyna). Należy podkreślić, że w wyniku przeprowadzonej modernizacji osiągnięto znaczący spadek stężenia azotu całkowitego i organicznego w ściekach oczyszczonych odpływających z oczyszczalni „Dębogórze” w Gdyni (spadek odpowiednio z 14.1 do 6.5 gN/m³ oraz z 3.4 do 1.1 gN/m³). Wykonana w trakcie prowadzonych badań modernizacja oczyszczalni w Gdańsku nie skutkowała znaczącym spadkiem stężenia azotu organicznego.

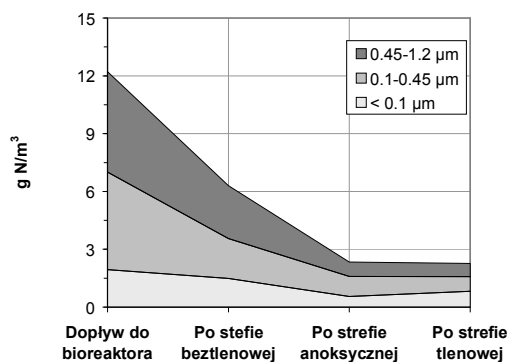
Przy jednoczesnym osiągnięciu wymaganego stężenia azotu całkowitego (10 gN/m³).

W przeciwieństwie do ścieków dopływających do stopnia biologicznego w ściekach oczyszczonych nie można jednoznacznie wskazać dominującej frakcji azotu organicznego. Średni udział poszczególnych frakcji azotu organicznego wynosił 26.1-46.2% (DON), 27.1-46.2% (CON) i 12.8-39.8% (PON). Średnie stężenie DON i CON w ściekach oczyszczonych wynosiło odpowiednio 0.7-1.4 gN/m³ oraz 0.9-1.3 gN/m³.

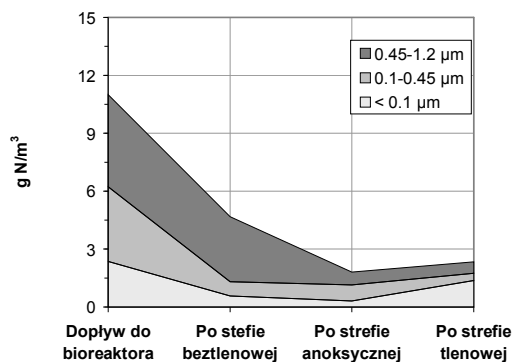
Szczególnie interesujące są wyniki uzyskane przed i po modernizacji oczyszczalni Gdynia. Znaczące obniżenie stężenia azotu organicznego w ściekach oczyszczonych skutkowało wzrostem udziału DON z 26.1% (średnia z 10 pomiarów) do 46.2% (średnia z 3 pomiarów), przy jednoczesnym spadku jego stężenia z 1.0 do 0.5 gN/m³.

Tabela 2. Średnie stężenia frakcji azotu organicznego w ściekach dopływających i odpływających z bioreaktorów ($\pm$ odchylenie standardowe) w badanych oczyszczalniach

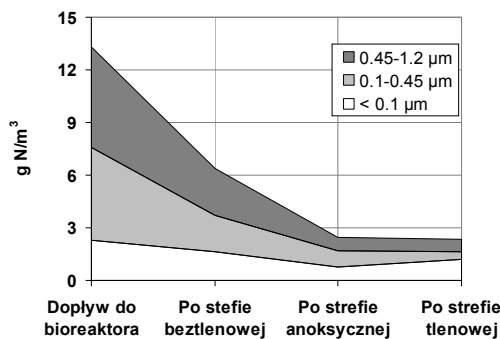
Oczyszczalnia	Próba	$N_{\text{całk}}$	N_{org}	Fracje azotu organicznego		
				DON	CON	PON
		gN/m^3	gN/m^3	% N_{org}	% N_{org}	% N_{org}
Gdańsk	dopływ	80.5 (± 10.30)	27.8 (± 6.65)	6.1 (± 6.53)	29.2 (± 8.20)	64.7 (± 9.12)
	odpływ przed modernizacją	11.1 (± 0.72)	2.6 (± 0.57)	27.7 (± 13.31)	37.3 (± 14.35)	35.0 (± 8.90)
	odpływ po modernizacji	10.0 (± 0.30)	2.7 (± 0.65)	26.9 (± 4.86)	33.3 (± 11.97)	39.8 (± 13.94)
Gdynia	dopływ	85.5 (± 7.42)	28.0 (± 4.54)	7.9 (± 3.20)	34.4 (± 8.33)	57.7 (± 9.14)
	odpływ przed modernizacją	14.1 (± 1.79)	3.4 (± 1.51)	26.1 (± 12.84)	37.2 (± 7.18)	36.7 (± 9.86)
	odpływ po modernizacji	6.5 (± 0.72)	1.1 (± 0.17)	46.2 (± 6.09)	27.1 (± 3.43)	26.7 (± 9.48)
Kartuzy	dopływ	80.5 (± 18.98)	34.2 (± 10.28)	8.4 (± 2.83)	42.6 (± 21.26)	49.0 (± 22.01)
	odpływ	14.3 (± 3.96)	3.9 (± 1.43)	30.3 (± 14.88)	44.1 (± 11.34)	25.6 (± 8.46)
Kościerzyna	dopływ	107.5 (± 16.15)	61.2 (± 12.12)	4.7 (± 2.53)	17.1 (± 4.89)	78.2 (± 6.16)
	odpływ	13.9 (± 2.93)	4.5 (± 1.41)	41.0 (± 13.99)	46.2 (± 11.17)	12.8 (± 6.07)



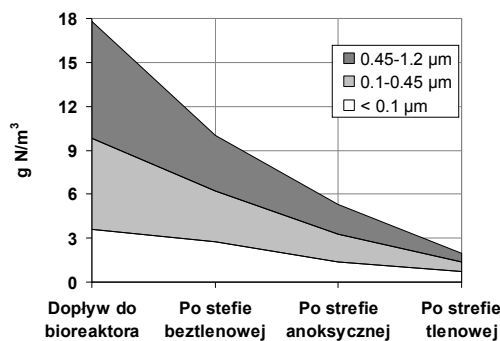
Rys. 1. Przykładowy profil stężeń frakcji rozpuszczonej i koloidalnej azotu organicznego w reaktorze biologicznym (system MUCT) w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku (Czerwonka i in. 2009).



Rys. 2. Przykładowy profil stężeń frakcji rozpuszczonej i koloidalnej azotu organicznego w reaktorze biologicznym (system JHB) w oczyszczalni ścieków „Dębogórze” w Gdyni (Czerwionka i in. 2009).



Rys. 3. Przykładowy profil stężeń frakcji rozpuszczonej i koloidalnej azotu organicznego w reaktorze biologicznym (system JHB) w Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Kościerzynie (Czerwionka i in. 2011).



Rys. 4. Przykładowy profil stężeń frakcji rozpuszczonej i koloidalnej azotu organicznego w reaktorze biologicznym (system UCT) w Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Kartuzach (Czerwionka i in. 2011).

Stężenia azotu organicznego w ściekach oczyszczonych w badanych oczyszczalniach mieszczą się w zakresie wartości prezentowanych dla obiektów zlokalizowanych w regionie Chesapeake Bay (USA), gdzie obowiązuje bardzo niskie dopuszczalne stężenie azotu w ściekach odprowadzanych do wód zagrożonych eutrofizacją (3 gN/m^3). Przedstawione przez WERF (2008) wyniki z 32 oczyszczalni wskazują, że stężenie DON (bez określenia średnicy porów filtrów zastosowanych w tych analizach) zmieniało się w zakresie od 0.1 do 2.8 g N/m^3 .

Profile DON i CON w bioreaktorach

Przykładowe profile zmian stężeń rozpuszczonego i koloidalnego azotu organicznego w komorach osadu czynnego oczyszczalni w Gdańsku, Gdyni, Kościerzynie i Kartuzach przedstawiono na rysunkach 1-4. W okresie realizowanych badań w oczyszczalniach tych zaobserwowano niskie stężenia obu frakcji azotu organicznego w ściekach oczyszczonych, które w sumie stanowiły ok. $2\text{--}2,5 \text{ g N/m}^3$. W oczyszczalniach Gdańsk, Gdynia i Kościerzyna stężenia DON były niskie i nieznacznie zmieniały się w odpływach z poszczególnych komór bioreaktora.

We wszystkich seriach badawczych stwierdzono jednak wzrost stężenia DON w odpływie ze strefy tlenowej (od 0.2 do 1.4 g N/m^3). Odmienne wartości uzyskano dla oczyszczalni w Kartuzach, gdzie można zaobserwować wyraźny spadek stężenia DON w strefie tlenowej (komora nityfikacji) w 2 seriach badawczych. Natomiast w trzeciej serii największy spadek DON zanotowano w strefie anoksycznej (o $2,8 \text{ g N/m}^3$). Nieco odmienne wyniki przedstawił Bratby i in. (2008), zgodnie z którymi stężenie DON zwiększa się stopniowo w trakcie biologicznego oczyszczania ścieków, osiągając najwyższy wzrost w strefie tlenowej. Według Parkina i McCar-

ty'ego (1981) wzrost ten może być efektem produkcji DON przez biomasę przetrzymywaną w warunkach tlenowych i rozkładu komórek mikroorganizmów osadu czynnego.

Wyniki uzyskane w trakcie badań w oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku wskazują na zdecydowanie większą zmienność stężeń CON w poszczególnych strefach bioreaktora. Największy spadek stężenia obu podfrakcji („niskiej” i „wysokiej”) CON wystąpił w strefie beztlenowej i anoksycznej, co może także wynikać z rozcieńczania dopływających ścieków strumieniem recyrkulacji zewnętrznej i wewnętrznej. w strefie beztlenowej stężenie „niższej” podfrakcji koloidalnej spadło o $2.7\text{--}3.0 \text{ g N/m}^3$, a „wyższej” o $2.1\text{--}2.5 \text{ g N/m}^3$. w strefie anoksycznej spadek stężenia obu podfrakcji CON wynosił odpowiednio $0.8\text{--}1.0 \text{ g N/m}^3$ i $1.9\text{--}2.0 \text{ g N/m}^3$. Uwzględniając jednocześnie, choć mniejszy spadek stężenia DON w obu strefach bioreaktora można przypuszczać, że usuwanie azotu organicznego przebiega głównie na drodze bezpośredniej hydrolizy do amoniaku oraz adsorpcji na kłaczkach osadu czynnego. w strefie tlenowej można zaobserwować dalszy spadek stężenia „niższej” podfrakcji CON (o $0.2\text{--}0.6 \text{ g N/m}^3$), który jest jednak równoważony wzrostem DON. Natomiast w strefie tej „wyższa” podfrakcja CON utrzymuje się na stałym poziomie, co może wskazywać, że tworzą je związki odporne na tlenowy rozkład biologiczny.

W oczyszczalni „Dębogórze” w Gdyni zasadniczą redukcję „niższej” podfrakcji CON obserwowano w strefie beztlenowej (o $3.2\text{--}4.3 \text{ g N/m}^3$), natomiast rozkład „wyższej” podfrakcji koloidalnej przebiegał głównie w strefie anoksycznej (o $1.7\text{--}2.4 \text{ g N/m}^3$). w strefie tlenowej, podobnie jak w oczyszczalni Gdańsk, obserwowano spadek stężenia niższej podfrakcji CON,

stosunkowo stabilne wartości wyższej frakcji CON.

We wszystkich trzech seriach badawczych w oczyszczalni Kościerzyna stwierdzono znaczący spadek frakcji koloidalnej azotu organicznego w fazie beztlenowej i anoksydacyjnej. Szczególnie duży spadek (o 4-8 g N/m³) zanotowano w fazie beztlenowej. Wpływ na taką sytuację może mieć bardzo wysokie początkowe stężenie azotu organicznego w ściekach zasilających bioreaktory tej oczyszczalni. w fazie anoksydacyjnej spadek był nieco niższy i wynosił 2-4 g N/m³.

Pomiary stężenia koloidalnego azotu organicznego w oczyszczalni w Kartuzach wykazały, że największe spadki dla obu podfrakcji występowały w komorze beztlenowej (o ponad 50%). w strefie anoksydacyjnej stężenia CON były stosunkowo stabilne, natomiast w strefie tlenowej powtórnie zaobserwowano znaczący spadek „wysokiej” i „niskiej” podfrakcji koloidalnego azotu organicznego. Zupełnie odmienne wyniki uzyskano dla ostatniej serii badawczej, gdzie zasadniczy spadek CON obserwowano w strefie anoksydacyjnej.

Sattayatewa i in. (2009a) wykonał podobne badania profili azotu organicznego w bioreaktorze pracujących w 4-stopniowym układzie Bardenpho, jednak do określenia frakcji rozpuszczonej zastosował standardową filtrację przez filtr o średnicy porów 0,45 µm. Stężenie DON w ściekach oczyszczonych mechanicznie było niskie, i zmieniało się w zakresie 0.84-1.37 g N/m³ (przy wartości średniej 1.11 g N/m³). Uzyskane wyniki wskazują na uwalnianie azotu organicznego w pierwszszej strefie anoksydacyjnej oraz brak uwalniania w strefie tlenowej.

Przemiany DON i CON w doświadczeniach laboratoryjnych

Średnie stężenia rozpuszczonego i koloidalnego azotu organicznego uzyskane

w trakcie trójfazowych (beztlenowo/anoksydacyjno/tlenowych) doświadczeń laboratoryjnych zestawiono w tabeli 3. Natomiast przykładowe zmiany stężenia DON i CON oraz nieorganicznych związków azotu ustalone podczas doświadczeń w modelu nieprzepływowym przedstawiono na rysunku 5 (ścieki i osad z oczyszczalni „Wschód”) i na rysunku 6 (ścieki i osad z oczyszczalni „Dębogórze”).

We wszystkich doświadczeniach stwierdzono wzrost stężenia DON w warunkach tlenowych. Dla prób z oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku wzrost ten wynosił 0.6-1.9 (średnio 0.9) gN/m³ w reaktorze ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie bez podczyszczenia (reaktor 1) oraz 0.2-1.3 (średnio 0.7) gN/m³ w reaktorze ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie wstępnie podczyszczonymi w procesie koagulacji-flokulacji (reaktor 2). Dla prób z oczyszczalni „Dębogórze” w Gdyni uzyskano odpowiednio wzrost stężenia o 0.3-1.1 (średnio 0.5) gN/m³ w reaktorze 1 oraz 0.4-1.6 (średnio 0.8) gN/m³ w reaktorze 2, a dla oczyszczalni w Kościerzynie odpowiednio o 0.3-0.5 gN/m³ (średnio 0.4 gN/m³) w reaktorze 1 oraz 0.4-0.5 gN/m³ (średnio 0.5 gN/m³) w reaktorze 2. Wyniki te są zgodne do uzyskanych w badaniach w skali technicznej, gdzie stężenie DON także zwiększało się w strefie tlenowej bioreaktorów.

Należy podkreślić, że przebieg zmian stężenia nieorganicznych związków azotu (NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N) był podobny dla prób (ścieki i osad czynny) z badanych oczyszczalni.

Jednocześnie w doświadczeniach laboratoryjnych, z uwagi na wysokie początkowe stężenia azotu amonowego (35-40 g N/m³) nie uzyskano pełnej nitryfikacji, zaobserwowano wysokie końcowe stężenia NO₂-N, dochodzące do 9 gN/m³ w przypadku jednego z testów dla oczyszczalni „Wschód”.

W pozostałych testach maksymalne wartości stężenia azotu azotynowego wahały się w zakresie 2-4 gN/m³.

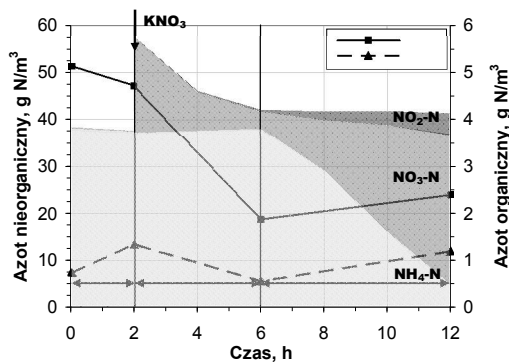
Jednocześnie w trakcie badań w skali technicznej nie zaobserwowano akumulacji azotynów w strefie tlenowej i w ściekach oczyszczonych biologicznie.

W przeciwieństwie do wyników uzyskanych w skali technicznej, gdzie we wszystkich oczyszczalniach obserwowano spadek stężenia CON w strefie beztlenowej i anoksycznej, wyniki badań laboratoryjnych w 3-fazowym reaktorze przepływowym nie są tak jednoznaczne.

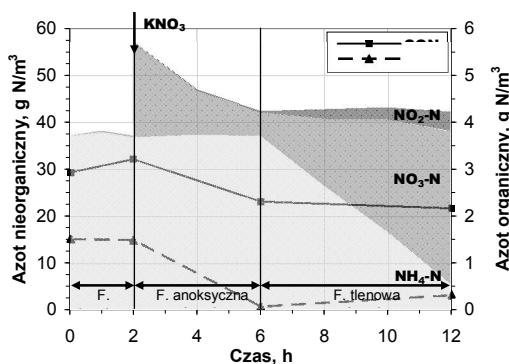
Tabela 3. Średnie stężenia CON i DON podczas badań w 3-fazowym beztlenowo/anoksyczno/tlenowym reaktorze przepływowym dla prób z oczyszczalni Gdańsk i Gdynia (Czerwionka i in. 2012) oraz oczyszczalni Kościerzyna (Czerwionka i in. 2011)

Ścieki i osad z oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku (wartość średnia ± SD dla 5 doświadczeń) (T = 12.8-16.8 °C, MLVSS = 1.17-3.04 kg/m ³)						
	Reaktor 1 (ścieki bez podczyszczenia)			Reaktor 2 (ścieki podczyszczone)		
Próba	DON	CON	Total	DON	CON	Total
Start	0.6 ± 0.21	3.3 ± 1.34	3.9 ± 1.53	0.6 ± 0.56	2.1 ± 0.84	2.7 ± 1.20
F. beztlenowa	0.8 ± 0.52	3.3 ± 1.04	4.1 ± 1.43	0.8 ± 0.42	2.1 ± 0.84	2.9 ± 1.15
F. anoksyczna	0.7 ± 0.33	2 ± 0.33	2.7 ± 0.50	0.2 ± 0.08	2.1 ± 0.88	2.3 ± 0.91
F. tlenowa	1.6 ± 0.55	2.1 ± 0.76	3.7 ± 0.38	0.9 ± 0.42	1.7 ± 1.00	2.6 ± 0.82
Ścieki i osad z oczyszczalni „Dębogórze” w Gdyni (wartość średnia ± SD dla 6 doświadczeń) (T = 13.1-17.9 °C, MLVSS = 1.21-2.57 kg/m ³)						
	Reaktor 1 (ścieki bez podczyszczenia)			Reaktor 2 (ścieki podczyszczone)		
Próba	DON	CON	Total	DON	CON	Total
Start	0.8 ± 0.38	2.4 ± 0.84	3.2 ± 1.00	0.7 ± 0.32	1.8 ± 0.93	2.5 ± 0.78
F. beztlenowa	0.8 ± 0.45	2.1 ± 0.77	2.9 ± 1.03	0.9 ± 0.51	1.8 ± 0.56	2.7 ± 0.90
F. anoksyczna	0.6 ± 0.28	1.9 ± 0.8	2.5 ± 1.03	0.6 ± 0.17	2.3 ± 1.17	2.9 ± 1.12
F. tlenowa	1.1 ± 0.58	2.2 ± 0.62	3.3 ± 1.12	1.4 ± 0.70	2.4 ± 1.18	3.8 ± 1.38
Ścieki i osad z oczyszczalni w Kościerzynie (wartość średnia ± SD dla 3 doświadczeń) (T = 17.4-17.8 °C, MLVSS = 1.32-2.73 kg/m ³)						
	Reaktor 1 (ścieki bez podczyszczenia)			Reaktor 2 (ścieki podczyszczone)		
Próba	DON	CON	Total	DON	CON	Total
Start	0.9 ± 0.28	2.7 ± 0.19	3.6 ± 0.47	0.6 ± 0.17	1.2 ± 0.30	1.8 ± 0.17
F. beztlenowa	1.0 ± 0.18	2.5 ± 0.20	3.6 ± 0.34	0.7 ± 0.25	1.1 ± 0.36	1.8 ± 0.27
F. anoksyczna	0.6 ± 0.08	2.1 ± 0.29	2.7 ± 0.23	0.2 ± 0.09	1.5 ± 0.17	1.7 ± 0.13
F. tlenowa	1.0 ± 0.12	1.8 ± 0.43	2.8 ± 0.32	0.7 ± 0.14	1.4 ± 0.17	2.1 ± 0.12

a)

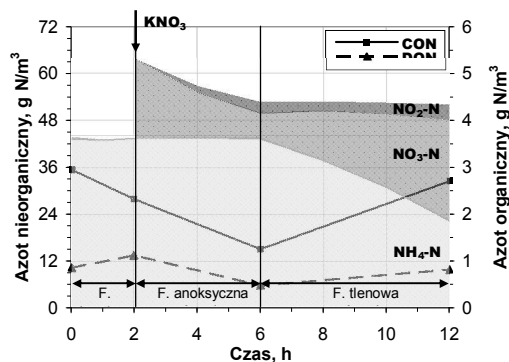


b)

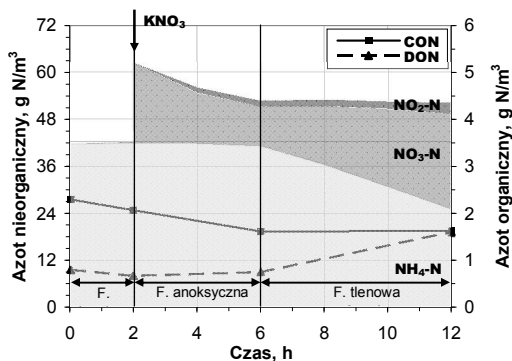


Rys. 5. Przykładowa zmienność stężenia związków azotu w laboratoryjnym reaktorze nieprzepływowym pracującym w cyklu trójfazowym, osad czynny z oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku: (a) ścieki po stopniu mechanicznym bez podczyszczenia, (b) podczyszczone ścieki po stopniu mechanicznym (Mąkinia i in., 2009).

a)



b)



Rys. 6. Przykładowa zmienność stężeń związków azotu w laboratoryjnym reaktorze nieprzepływowym pracującym w cyklu trójfazowym, osad czynny z oczyszczalni „Dębogórze” w Gdyni: (a) ścieki po stopniu mechanicznym bez podczyszczania, (b) podczyszczane ścieki po stopniu mechanicznym (Mąkinia i in., 2009). Przy zastosowaniu ścieków i osadu z oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku można zaobserwować produkcję DON z hydrolizy CON przebiegającej w fazie anoksydacyjnej.

Ten wniosek wynika z porównania niższej efektywności usuwania CON przy jednocześnie wyższej efektywności usuwania DON zachodzącej w reaktorze 2 (zawierającym głównie frakcje rozpuszczalne) w stosunku do wartości uzyskanych w reaktorze 1 (zawierającym wszystkie frakcje zanieczyszczeń zawarte w ściekach po stopniu mechanicznym). Wyniki uzyskane dla prób z oczyszczalni Gdynia i Kościerzyna nie są jednoznaczne i nie stanowią potwierdzenia dla tej hipotezy.

4. Wnioski

Na podstawie badań wykonanych w czterech oczyszczalniach z biologicznym usuwaniem związków biogennych można sformułować następujące wnioski:

1. Azot organiczny w ściekach oczyszczonych biologicznie składa się głównie z rzeczywistej frakcji rozpuszczonej ($< 0.1 \mu\text{m}$) i frakcji koloidalnej ($0.1-1.2 \mu\text{m}$), które łącznie stanowią od 59 do 74% N_{org} .

2. Średnie stężenia DON w ściekach oczyszczonych mechanicznie wahały się w granicach $1.8-2.6 \text{ g N/m}^3$, DON stanowił tylko 5-8% azotu organicznego, którego stężenie zmieniającego się w szerokim zakresie od 28.0 do 61.2 g N/m^3 .

W wyniku procesów zachodzących w trakcie biologicznego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego stwierdzono wzrost udział DON w ściekach oczyszczonych do 26.1-46.2% N_{org} , jednak jego stężenie spadło do $0.7-1.4 \text{ N/m}^3$, co wynika z podatności na rozkład biologiczny znaczącej części DON zawartego w ściekach dopływających do bioreaktorów.

3. Stężenie DON w ściekach oczyszczonych było stosunkowo stabilne w badanych oczyszczalniach niezależnie od ich wielkości, konfiguracji stopnia biologicznego, wieku osadu i stężenia azotu w ściekach dopływających.
4. Zasadnicza redukcja frakcji koloidalnej azotu organicznego (CON) zachodziła

w strefie beztlenowej i anoksydacyjnej badanych oczyszczalni, jednocześnie obserwowano wzrost stężenia DON w strefie tlenowej.

5. W wszystkich badaniach laboratoryjnych w 3-fazowym reaktorze przepływowym stwierdzono wzrost stężenia DON w fazie tlenowej.

Podziękowania

Badania częściowo wykonano w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (projekt nr NN 523 621439).

Literatura

- APHA (1992) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th ed. *American Public Health Association*, Washington, DC.
- BRATBY, J., JIMENEZ, J. AND PARKER, G. (2008). Dissolved organic nitrogen – is it significant, and can it be removed? *Proc. the 81st Annual WEF Technical Exhibition and Conference WEFTEC'08*, 18–22 October 2008, Chicago (USA) [CD-Rom].
- CZERWIONKA, K., MAKINIA, J., DREWNOWSKI, J. (2009). Przemiany azotu organicznego w komorach osadu czynnego z biologicznym usuwaniem związków biogennych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, vol. 56, 84-93.
- CZERWIONKA, K., STENSEL, H.D., MAKINIA, J. (2011). Experimental and Model-Based Evaluation of the DON and CON Fate in Biological Nutrient Removal Activated Sludge Systems. *Proc. "Nutrient Recovery and Management 2011"*, 9-12 stycznia, Miami (USA) [CD-Rom].
- CZERWIONKA, K., MAKINIA, J., PAGILLA, K.R., STENSEL, H.D. (2012). Characteristics and fate of organic nitrogen in municipal biological nutrient removal wastewater treatment plants. *Water Res.*, 46, 2057–2066.
- DIGNAC, M. -F., GINESTET, P., RYBACKI, D., BRUCHET, A., URBAIN, V. AND SCRIBE, P. (2000). Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter. *Water Res.*, 34, 4185-4194.
- GULYAS, H., VON BISMARCK, R. AND HEMMERLING, L. (1995) Treatment of industrial wastewaters with ozone hydrogen peroxide. *Water Sci. Technol.*, 32 (7), 127-134.
- MAKINIA, J., STENSEL, H.D., CZERWIONKA, K., DREWNOWSKI, J., ZAPERO, D. (2009). 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.
- MAKINIA, J., PAGILLA, K., CZERWIONKA, K. AND STENSEL, H.D. (2011). Modeling organic nitrogen conversions in activated sludge bioreactors. *Water. Sci. Technol.*, 63 (7), 1418-1426.
- MAMAS, D., JENKINS, D. AND PITT, P. (1993) a rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Res.*, 27, 195-197.
- O'SHAUGHNESSY, M., HARVEY, G.B., SIZEMORE, J. AND MURTHY, S. (2006). Influence of plant parameters on effluent organic nitrogen. *Proc. the 79th Annual WEF Technical Exhibition and Conference WEFTEC'06*, 21-25 October 2006, Dallas (USA), 3417-3423.
- PAGILLA K.R., URGUN-DEMIRTAS M. AND RAMANI R. (2006) Low effluent nutrient treatment technologies

- for wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, 53 (3), 165-172.
- PAGILLA, K.R., CZERWIONKA, K., URGUN-DEMIRTAS, M. AND MAKINIA, J. (2008) Nitrogen speciation in wastewater treatment plant influents and effluents – the US and Polish case studies. *Water Sci. Technol.*, 57 (10), 1511-1517.
- PARKIN, G.F., MCCARTY, P.L. (1981). Sources of soluble organic nitrogen in activated sludge effluents. *J. Water Pollut. Control Fed.* 53 (1), 89-98.
- PEHLIVANOGLU-MANTAS, E. SEDLAK, D.L. (2008). Measurement of dissolved organic nitrogen forms in wastewater effluents: Concentrations, size distribution and NDMA formation potential. *Water Res.*, 42, 3890-3898.
- SATTAYATEWA, C., PAGILLA, K., SHARP, R., PITT, P., SELOCK, K. AND BRUTON, T. (2009a). Organic nitrogen transformations in a 4-stage Bardenpho nitrogen removal plant and bioavailability/biodegradability of effluent DON. *Water Res.*, 43, 4507-4516.
- SATTAYATEWA, C., DUBANOWITZ, N., PAGILLA, K., SHARP, R., PITT, P., WHITE, C. AND BRUTON, T. (2009b). DON and CON in Seven BNR Wastewater Treatment Plants' Processes and Effluents. *Proc. the WEF "Nutrient Removal 2009" Specialty Conf.*, 29 June-1 July, 2009, Washington, DC (USA) [CD-Rom]. 1110-1116.
- SATTAYATEWA, C., PAGILLA, K., SHARP, R. AND PITT, P. (2010). Fate of organic nitrogen in four biological nutrient removal wastewater treatment plants. *Water Environ. Res.*, 82, 2306-2315.
- WERF (2008). Dissolved organic nitrogen (DON) in biological nutrient removal wastewater treatment processes. Ed. H. David Stensel, *Water Environment Research Foundation*. <http://www.werf.org/nutrients/LOTDissolvedOrganicNitrogen> (accessed 29 April 2009)

WPLYW DODATKU BIOMASY MAKROGLONÓW NA EFETYWNOŚĆ PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ SIANOKISZONKI

Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Magda Dudek, Anna Grała

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska
ul. R. Prawocheńskiego 1 10-720 Olsztyn,
email: magda.dudek@uwm.edu.pl

ABSTRACT

The objective was to determine the efficiency of methane fermentation process in terms of quantity of silage produced biogas and its qualitative composition depending on the substrate composition relations based on different organic matter biomass of aquatic vegetation and silage in static conditions.

It was found that the introduction of silage additives in the form of biomass of aquatic vegetation directly affects the increase in efficiency of biogas production and its qualitative composition. In all stages of the experiments carried out in static conditions, it was found that the efficiency of the fermentation process was limited by increasing the load reactor load of organic compounds. During the study it was found that best results were obtained in a series of technology on the other, in which the addition of algal biomass was 80%. Application-level load $2.0 \text{ kg o.d.m./m}^3\cdot\text{d}$ allowed to obtain biogas in the amount of tar $499.2 \text{ m}^3/\text{Mg}$ at 74.1% concentration of biogas. The amount of methane produced in this technological variant was $369.3 \text{ m}^3/\text{Mg o.d.m.}$

Keywords: macroalgae, methane fermentation, silage maize, biogas

1. Wprowadzenie

Jednym z ograniczeń dla szerokiego stosowania systemów biogazowni rolniczych jest dostępność oraz koszt pozyskania substratu organicznego, który stanowi wsad do bioreaktorów. Dotychczas największą efektywnością produkcji biogazu charakteryzują się instalacje pracujące w oparciu o kiszonkę kukurydzy, której wykorzystanie często jest nieuzasadnione ekonomicznie (Dabbagh Mohammadi Nassab 2011). Wprawdzie wiele instalacji pracuje w oparciu o gnojowicę, osady ściekowe, ścieki z przemysłu spożywczego czy organiczną frakcję odpadów komu-

nalnych, jednak ilość tego typu odpadów nie równoważy zapotrzebowania na substrat organiczny. Istnieje zatem konieczność poszukiwania alternatywnych źródeł biomasy.

Alternatywą dla typowych substratów energetycznych może być biomasa roślinności wodnej w tym makroglony oraz fitoplankton. Obecnie surowiec energetyczny w tej postaci zyskuje coraz większe znaczenie ze względu na tempo wzrostu oraz potencjał energetyczny (Adams 2011, Borowitcka 1999, Molina Grima 1999, Sialve 2009, Singh 2010). Glony mogą być sto-

sowane jako jedyna biomasa energetyczna lub wpływać na poprawienie efektywności produkcji biogazu podczas współfermentacji z innymi substratami organicznymi. (Matsui 2010, Park 2012)

Celem badań było określenie efektywności procesu fermentacji metanowej sianokiszonki pod kątem ilości produkowanego biogazu oraz jego składu jakościowego w zależności od zastosowanej kompozycji substratowej opartej na odmiennych stosunkach substancji organicznej pochodzącej z biomasy roślinności wodnej oraz sianokiszonki w warunkach statycznych.

2. Materiały i metody

Badania zostały przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych na Katedrze Inżynierii Ochrony Środowiska Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. w doświadczeniu jako inokulum zaszczipiające wykorzystano osady pofermenta-

cyjne pochodzące z zamkniętych komór fermentacyjnych biogazowi rolniczej pracujących w skali ułamkowo - technicznej, w których prowadzony jest proces fermentacji biomasy roślinnej. Eksploatacja komór prowadzona jest przy obciążeniu ładunkiem związków organicznych w zakresie od 2,0 kg s.m.o./m³·d do 3,0 kg s.m.o./m³·d.

Proces prowadzony jest w warunkach fermentacji mezofilowej (35°C), przy hydraulicznym czasie zatrzymania wynosi 40d. Charakterystyka stosowanego osadu beztlenowego została zaprezentowana w tabeli 1.

Podstawowym materiałem biomasy roślinności wodnej użytym w doświadczeniu były glony należące do grupy brunatnic i zielenic pozyskane w okresie od lipca do września 2010 z wód Zatoki Puckiej.

Tabela 1. Charakterystyka osadu beztlenowego stosowanego w eksperymencie.

Parametr	Jednostka	wartość min.	wartość max.	średnia	odchylenie standardowe
pH	-	7,89	8,08	7,98	0,10
Uwodnienie	[%]	96,40	96,80	96,60	0,20
Sucha masa	[%]	3,20	3,60	3,40	0,20
Substancje lotne	[% s. m.]	47,32	51,04	49,18	2,63
Popiół	[% s. m.]	48,96	52,68	50,82	1,86
CSK	[s]	466	479	472,5	9,2

Tabela 2. Charakterystyka substratów organicznych stosowanych w badaniach prowadzonych w warunkach statycznych

Parametr	Jednostka	Rodzaj substratu roślinnego			
		Biomasa glonowa		Sianokiszonka	
		Wartość średnia	Odchylenie std.	Wartość średnia	Odchylenie std.
Sucha masa	mg/g świeżej masy	159,3	5,7	471,3	14,6
Substancje mineralne	mg/g świeżej masy	11,1	4,6	71,1	2,3
Substancje organiczne	mg/g świeżej masy	148,2	4,2	400,2	12,3

Wśród nich najliczniejszą grupę stanowiły nitkowate brunatnice z rodzaju *Pilayella* (90 % udział) oraz *Ectocarpus* (8 % udział), nielicznie występowały także zielenice z rodzaju *Enteromorpha*. Biomasa glonów przechowywana była w temperaturze - 10°C. Podstawowe parametry technologiczne biomasy wykorzystanej w doświadczeniu zaprezentowano w tabeli 2.

Doświadczenia prowadzono w warunkach statycznych podzielono na sześć serii, których kryterium podziału był zastosowany procentowy stosunek ilości suchej masy organicznej biomasy roślinności wodnej i biomasy roślinności lądowej wprowadzanej do modelowych reaktorów fermentacyjnych (biomasa roślinności wodnej/biomasa roślinności lądowej): seria I – 100/0, seria II– 80/20, seria III– 60/40, seria IV – 40/60, seria V– 20/80, seria VI – 0/100. w zależności od zastosowanego obciążenia modelowych komór fermentacyjnych ładunkiem związków organicznych każda z serii podzielona została na cztery warianty technologiczne: wariant I – 1,0 kg s.m.o./m³·d, wariant II – 2,0 kg s.m.o./m³·d, wariant III – 3,0 kg s.m.o./m³·d, wariant IV – 4,0 kg s.m.o./m³·d.

Modelowe komory fermentacyjne inkubowano przez okres 20 dni w temperaturze 35°C. Badania ukierunkowane były na określenie ilości i składu uzyskiwanego biogazu oraz stopnia usunięcia substancji organicznych z substratu poddawanego procesowi fermentacji.

Proces beztlenowy prowadzono w modelowych komorach fermentacyjnych firmy WTW, które składały się z komór reakcyjnych połączonych szczelnie z urządzeniami pomiarowo - rejestrującymi. Zastosowana metoda badawcza pozwala określić podatność stosowanych substratów organicznych na biodegradację oraz ilość i skład gazowych produktów meta-

bolizmu. Urządzenia rejestrowały i analizowały zmiany ciśnienia parcjalego w komorze pomiarowej wywołanego produkcją biogazu w beztlenowych procesach prowadzonych przez mikroorganizmy. W każdym z prowadzonych wariantów eksperymentu do komór reakcyjnych wprowadzano 100 cm³ osadu beztlenowego, a następnie dozowano założone ilości przygotowanego substratu organicznego.

Kompletny zestaw pomiarowy składający się z komory reakcyjnej oraz urządzenia pomiarowo - rejestrującego umieszczono w szafie termostatujującej o histeriezie nie przekraczającej ± 0,5°C. Wartości ciśnienia w komorze reakcyjnej były rejestrowane co 15 min. Dwa dni przed końcem pomiaru, do specjalnego pojemnika we wnętrzu komory reakcyjnej, wprowadzono 30 % zasadę sodową (NaOH). Pozwoliło to na wytrącenie z fazy gazowej dwutlenku węgla (CO₂). Spadek ciśnienia w komorze reakcyjnej odpowiadał zawartości dwutlenku węgla, natomiast za pozostałą wysokość ciśnienia odpowiadała zawartość metanu. Zawartość reaktorów była mieszana z wykorzystaniem mieszadeł magnetycznych.

Podstawą obliczeń w badaniach respirometrycznych jest równanie gazu doskonałego:

$$n = \frac{p \times V}{R \times T} \quad (1)$$

gdzie:

n – ilość moli gazu [mol]

p – ciśnienie gazu [Pa]

V – objętość gazu [m³]

R – uniwersalna stała gazowa [8,314 J/mol · K]

T – temperatura [K]

Zawartość węgla w fazie gazowej:

$$n_{CO_2} + n_{CH_4} = \frac{p_1 \times V_1}{R \times T} \times 10^{-4} \quad (2)$$

gdzie:

$n_{CO_2} + n_{CH_4}$ – ilość wytworzonych moli dwutlenku węgla i metanu [mol]

p_1 – różnica ciśnienia gazu w naczyniu badawczym na początku i na końcu doświadczenia, spowodowana zużyciem tlenu i absorpcją powstającego CO_2 [hPa]

V – objętość fazy gazowej w komorze pomiarowej [ml]

R – stała gazowa [8,314 J/mol · K]

T – temperatura inkubacji [K]

10^{-4} – współczynnik przeliczeniowy Pa na hPa oraz m^3 na cm^3

Zawartość dwutlenku węgla w fazie gazowej:

$$n_{CO_2} = \left(\frac{P_1 \times V_g - P_2 \times (V_g - V_{KOH})}{R \times T} \right) \times 10^{-4} \quad (3)$$

gdzie:

n_{CO_2} – ilość wytworzonych moli dwutlenku węgla [mol]

p_2 – różnica ciśnienia gazu w odpowiednim naczyniu badawczym na końcu doświadczenia minus ciśnienie na początku doświadczenia minus ciśnienie w próbce ślepej po dodaniu roztworu KOH [hPa]

V_{KOH} – objętość roztworu KOH [ml]

Zawartość metanu w fazie gazowej:

$$n_{CH_4} = n_{CO_2 + CH_4} - n_{CO_2}$$

3. Rezultaty

W przypadku fermentowania jedynie biomasy glonowej stwierdzono, iż ilość uzyskiwanego biogazu oraz jego skład jakościowy zależy bezpośrednio od zastosowanego obciążenia komory ładunkiem związków organicznych. Stwierdzono, iż przy obciążeniu 1,0 kg s.m.o./ m^3 ·d uzyskana wydajność wytwarzania gazowych produktów metabolizmu bakterii beztlenowych kształtowała się na średnim poziomie 519,2 m^3 /Mg s.m.o., przy zawartości metanu 71,0 %. Zwiększenie obciążenia do wartości 2,0 kg s.m.o./ m^3 ·d skutkowało nieznacznym ograniczeniem wy-

dajności produkcji biogazu do poziomu 507,1 m^3 /Mg s.m.o.. Koncentracja metanu w tym przypadku wynosiła 69,2 % (Rys. 1, Rys. 2). Sukcesywne zwiększanie ilości substancji organicznej wprowadzanej do reaktorów wpływało bezpośrednio na ograniczenie ilości wytwarzanego biogazu oraz zawartości metanu. W wariancie, w którym testowane obciążenie ładunkiem związków organicznych wynosiło 4,0 kg s.m.o./ m^3 ·d stwierdzono, iż efektywność wytwarzania biogazu wynosiła średnio 391,4 m^3 /Mg s.m.o.·d. Zawartość metanu oscylowała wokół poziomu 49,8%, co pozwalało na uzyskanie 191,78 m^3 CH_4 /Mg s.m.o. (Rys. 3).

Wprowadzenie do biomasy glonowej sianokiszonki w ilości od 20 % do 100 % udziału w suchej masie spowodowało sukcesywne obniżanie efektów technologicznych procesu fermentacji metanowej związanych z ilością produkowanego biogazu oraz jego składem jakościowym. Stwierdzono, iż czynnikami wpływającymi bezpośrednio na wydajność pracy modelowych komór fermentacyjnych była kompozycja substratowa oraz obciążenie ładunkiem związków organicznych. Większą rolę odgrywał zdecydowanie ten drugi parametr technologiczny.

W serii pierwszej, w której udział biomasy pochodzącej z sianokiszonki kształtował się na poziomie 20 % ilość wytwarzanego biogazu wynosiła

503,6 m^3 /Mg s.m.o. w wariancie pierwszym i była istotnie niższa w stosunku do serii pierwszej eksperymentu. Zawartość metanu wynosiła 69,0 %. Zastosowanie obciążenia na poziomie 2,0 kg s.m.o./ m^3 ·d nie wpłynęło na zmianę wydajności wytwarzania gazowych produktów metabolizmu bakterii beztlenowych. Ilość uzyskiwanego biogazu oscylowała wokół poziomu 499,2 m^3 /Mg s.m.o., natomiast koncentracja biogazu w tym przypadku była bardzo wysoka i wynosiła 74,1 %.

Wprowadzenie do modelowych reaktorów fermentacyjnych mieszaniny substratowej zapewniającej obciążenie ładunkiem związków organicznych na poziomie $3,0 \text{ kg s.m.o./m}^3 \cdot \text{d}$ skutkowało wydajnością wytwarzania biogazu w ilości $474,2 \text{ m}^3/\text{Mg s.m.o.}$ Zawartość metanu w tym przypadku utrzymywała się na wysokim poziomie wynoszącym $68,7 \%$. Zanotowana wydajność technologiczna procesu fermentacji w tym przypadku pozwoliła na otrzymanie dobowej produkcji metanu w ilości $966,9 \text{ m}^3/\text{d}$. Testowanie najwyższego obciążenia $4,0 \text{ kg s.m.o./m}^3 \cdot \text{d}$ spowodowało uzyskanie $400,0 \text{ m}^3$ biogazu/Mg s.m.o.. Zawartość metanu w biogazie w tym przypadku wynosiła $59,2 \%$ (Rys. 1, Rys. 2).

Podwyższenie dodatku sianokiszonki do wartości 40% całkowitej ilości suchej masy testowanego substratu wpłynęło bezpośrednio na fakt skokowego pogorszenia parametrów produkowanego gazu fermentacyjnego oraz obniżenie jego ilości. w wariancie pierwszym, w którym modelowe reaktory beztlenowe pracowały przy obciążeniu ładunkiem związków organicznych $1,0 \text{ kg s.m.o./m}^3 \cdot \text{d}$ stwierdzono uzysk biogazu $481,3 \text{ m}^3/\text{Mg s.m.o.}$ przy zawartości metanu na poziomie $67,1 \%$. Pozwoliło to na uzyskanie dobowej produkcji metanu w ilości $322,3 \text{ m}^3/\text{d}$. W wariancie, w którym zastosowane obciążenie ładunkiem związków organicznych kształtowało się na poziomie $2,0 \text{ kg s.m.o./m}^3 \cdot \text{d}$ uzyskano około $493,6 \text{ m}^3/\text{Mg s.m.o.}$ biogazu. Zawartość metanu na poziomie $64,3 \%$ pozwoliła na uzyskanie $315,5 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{Mg s.m.o.}$ czyli $631,0 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{d}$ (Rys. 3). Analogicznie do wcześniejszych serii eksperymentu obserwowano spadek efektów technologicznych wraz ze zwiększaniem obciążenia modelowych komór ładunkiem związków organicznych.

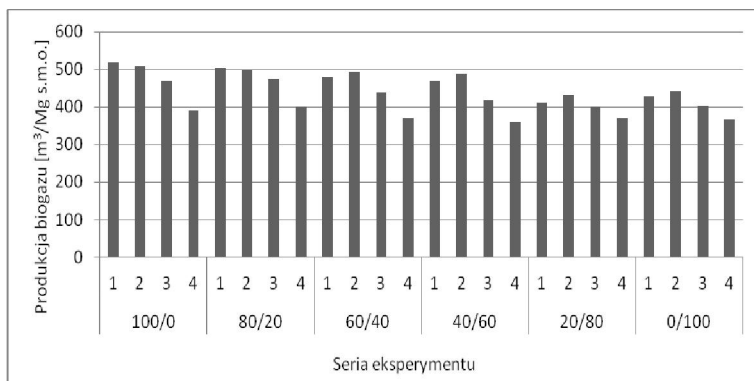
W przypadku zastosowania tego parametru technologicznego na poziomie $3,0 \text{ kg}$

$\text{s.m.o./m}^3 \cdot \text{d}$ wydajność produkcji biogazu kształtowała się na średnim poziomie wynoszącym $439,6 \text{ m}^3/\text{Mg s.m.o.}$. Zawartość metanu spadła do wartości $50,2 \%$, co wpłynęło na uzysk metanu wynoszący $219,5 \text{ m}^3/\text{Mg s.m.o.}$, co w okresie doby pozwalało na uzyskanie $658,5 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{d}$. Zastosowanie najwyższego obciążenia w tej serii eksperymentu spowodowało, iż produkcja biogazu została ograniczona do poziomu $370,9 \text{ m}^3/\text{Mg s.m.o.}$, natomiast procentowa ilość metanu do wartości $53,4\%$. w tym wariancie technologicznym w ciągu doby uzyskiwano $784,4 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{d}$.

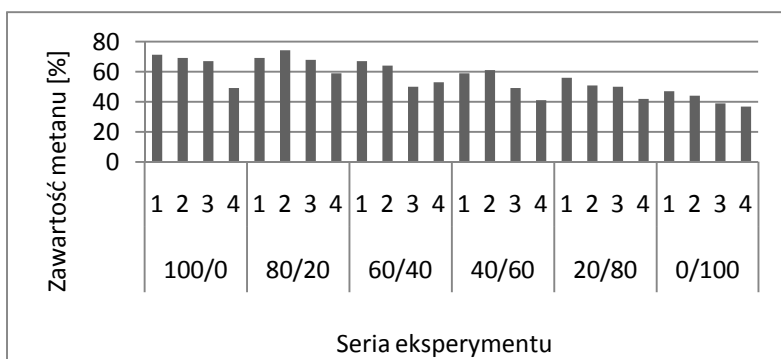
W serii trzeciej stosunek suchej masy w substracie wprowadzanym do komór fermentacyjnych wynosił 40% biomasy roślin wodnych oraz 60% biomasy sianokiszonki. w tym przypadku ilość wytwarzanego biogazu kształtowała się w granicach od $470,9 \text{ m}^3/\text{Mg s.m.o.}$ do $360,2 \text{ m}^3/\text{Mg s.m.o.}$, w zależności od stosowanego wariantu obciążenia modelowych komór fermentacyjnych ładunkiem związków organicznych. w sposób analogiczny ograniczona zostawała koncentracja metanu w biogazie. w przypadku testowania obciążenia ładunkiem związków org. na poziomie $1,0 \text{ kg s.m.o./m}^3 \cdot \text{d}$ wynosiła ona $59,6 \%$, co warunkowało dobową produkcję metanu na poziomie $277,3 \text{ m}^3/\text{d}$. Podobne efekty technologiczne stwierdzono w wariancie drugim tej części eksperymentu. Obciążenie eksploatowanych komór fermentacyjnych na poziomie $2,0 \text{ kg s.m.o./m}^3 \cdot \text{d}$ wpłynęło bezpośrednio na uzyskanie produkcji biogazu wynoszącej $487,0 \text{ m}^3/\text{Mg s.m.o.}$ (Rys. 1). Procentowe stężenie metanu w tym przypadku wynosiło $61,1\%$. W ciągu dobowej eksploatacji reaktorów uzyskano $594,1 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{d}$. w przypadku wariantu technologicznego, w którym zakładane obciążenie wynosiło $3,0 \text{ kg s.m.o./m}^3 \cdot \text{d}$ zanotowano $49,8 \%$ metanu w biogazie, co wpłynęło bezpośrednio na

dobową produkcję metanu, która w tym przypadku wynosiła 615,9 m³/d. w ostatniej części tej serii eksperymentu stwierdzono najniższe końcowe efekty procesu biogazowania. Ilość wytwarzanego biogazu kształtowała się na poziomie 360,3 m³/Mg s.m.o., zawartość metanu w biogazie 41,6 %, dobowa ilość produkowanego metanu wynosiła średnio 590,4 m³_{CH₄}/d. W serii piątej zwiększono udział suchej masy sianokiszonki w ogólnej masie substratu wykorzystywanego w procesach fermentacji metanowej do poziomu 80 %. w wariancie, w którym zastosowane obciążenie ładunkiem związków org. wynosiło 1,0 kg s.m.o./m³·d dobowy uzysk biogazu 410,9 m³/d. Natomiast procentowy udział metanu kształtował się na średnim poziomie 58,2 %. W tej części doświadczenia stwierdzono, iż zwiększenie obciążenia komory ładunkiem związków organicznych do poziomu 2,0 kg s.m.o./m³·d nie wpłynęło na obniżenie końcowych efektów technologicznych procesu fermentacji metanowej. Produkcja biogazu wyniosła średnio 432,1 m³/Mg s.m.o., zawartość metanu kształtowała się na poziomie 51,0 % uzyskano 220,3 m³_{CH₄}/Mg s.m.o. oraz 440,6 m³_{CH₄}/d. Istotne pogorszenie wydajności produkcji biogazu oraz jego składu jakościowego obserwowano w wariancie, w którym testowane obciążenie ładunkiem związków organicznych wynosiło 3,0 kg s.m.o./m³ · d. Ilość biogazu spadła do wartości 400,2 m³/Mg s.m.o., zawartość metanu do poziomu 50,1% (Rys. 1, Rys. 2). Uzyskiwana ilość metanu wynosiła zatem 200,0 m³_{CH₄}/Mg s.m.o. oraz 600,0 m³_{CH₄}/d (Rys. 3). w wariancie czwartym zanotowano załamanie procesu metanogenezy. Ilość metanu w biogazie spadła do poziomu 42,3% oraz stwierdzono dalsze ograniczenie wydajności produkcji gazowych metabolitów bakterii beztlenowych. Ilość pozyskiwanego biogazu kształtowała

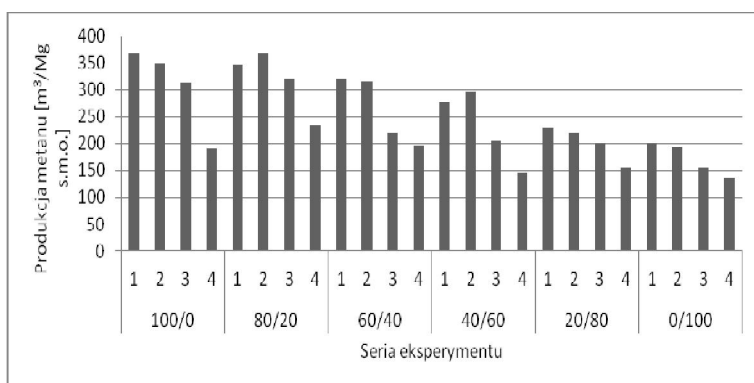
się na poziomie 371,7 m³/Mg s.m.o. W ostatniej serii tego etapu badań analizowano efektywność procesu fermentacji przy zastosowaniu jedynie sianokiszonki jako substratu zasilającego modelowe komory fermentacyjne. Ilość wytwarzanego biogazu w wariancie, w którym obciążenie komór ładunkiem związków organicznych utrzymywano na poziomie 1,0 kg s.m.o./m³·d wynosiła 428,5 m³/Mg s.m.o. (Rys. 1). Zawartość metanu kształtowała się na poziomie 47,2 %, co pozwalało na uzyskanie dobowej ilości metanu równej 201,2 m³_{CH₄}/d (Rys. 3). Zwiększenie obciążenia do 2,0 kg s.m.o./m³·d nie wpłynęło w istotny sposób na zahamowanie wydajności produkcji biogazu oraz jego skład jakościowy. Generowane gazowe produkty metabolizmu bakterii beztlenowych w ilości 441,1 m³/Mg s.m.o. zawierały 44,9 % metanu, co skutkowało uzyskaniem 388,1 m³_{CH₄}/d. Wyraźny spadek efektywności procesu biogazowania stwierdzono w wariancie trzecim. Wprowadzenie sianokiszonki w ilości 3,0 kg s.m.o./m³·d spowodowało, iż notowana ilość wytwarzanego biogazu wynosiła 402,6 m³/Mg s.m.o., przy koncentracji metanu na poziomie 39,2 %. w tym wariancie technologicznym dobowa ilość metanu oscylowała wokół wartości 470,4 m³_{CH₄}/d (Rys. 3). Analogicznie do wcześniejszych serii tej części doświadczenia najniższe efekty technologiczne stwierdzono w wariancie, w którym testowane obciążenie ładunkiem związków organicznych wynosiło 4,0 kg s.m.o./m³·d. W tym przypadku stwierdzono, iż objętość uzyskiwanego gazu fermentacyjnego wynosiła 368,0 m³/Mg s.m.o., zawartość metanu natomiast kształtowała się na poziomie 37,3 % (Rys. 1, Rys. 2).



Rys. 1. Wydajność produkcji biogazu.



Rys. 2. Procentowa zawartość metanu w biogazie.



Rys. 3. Wydajność produkcji metanu.

4. Dyskusja

Dane literaturowe potwierdzają, iż makroglony znajdują coraz szersze zastosowanie w produkcji nośników energii takich jak biogaz, etanol, biodiesel czy nawet bio-ropa. (Adams 2010, Anastasakis 2011) Potwierdzeniem tego trendu są badania mające na celu określenie potencjału produkcji metanu przez makroglony z rodzaju *Ulva sp.* i *Gracilaria genus* w warunkach mezofilowych. Stwierdzono, iż najwyższe efekty technologiczne dzięki zastosowaniu biomasy glonów z rodzaju *Ulva sp.* (Costa 2012). Produkcja metanu kształtowała się na poziomie 196 l_{CH₄}/kgs.m.o., analogicznie do wariantu V i VI eksperymentu wykorzystującego biomase glonów z Zatoki Puckiej. Przeprowadzono również współfermentację testowanych glonów z osadami ściekowymi w stosunku procentowym 15/85 co pozwoliło poprawić produkcję metanu w odniesieniu do samego osadu o 26%.

Analogiczne wyniki osiągnął Peu inni, który analizował proces fermentacji mezo-filowej gnojowicy oraz makro-glonów z rodzaju *Ulva sp.*, 52% /48%. Wydajność produkcji biogazu kształtowała się na poziomie 148,0 m³/Mg_{s.m.o.} w przypadku kofermentacji, natomiast przy fermentacji jedynie makroglonów 126,0 m³/Mg_{s.m.o.} (Peu 2011)

Mussnug i inni badali przydatność sześciu dominujących gatunków mikroalg (słonowodnych, słodkowodnych oraz sinic) jako alternatywnych substratów do produkcji biogazu. Najkorzystniejsza okazała się fermentacja zielenicy *Chlamydomonas reinhardtii*, z produkcją biogazu na poziomie 587 ml/g_{s.m.o.}, *Dunaliella salina* osiągnęła wydajność ok 505 ml/g_{s.m.o.}, *Euglena gracilis* 485 587 ml/g_{s.m.o.}. Najmniej efektywna okazała się fermentacja *Scenedesmus obliquus* z produkcją biogazu o 50% niższą niż wynik osiągnięty

przez *Chlamydomonas reinhardtii*. (Mussnug 2010)

Bruhn i inni badali produkcję energii uzyskano w wyniku fermentacji metanowej przy wykorzystaniu jako substratu zielonej makroalgi z gatunku *Ulva lactuca*. Substrat pozwolił na uzysk metanu w ilości 271 ml/g_{s.m.o.} (Bruhn 2011). Vergara-Fernandez i inni badali przydatność *Macrocystis pyrifera* oraz *Durvillea antarctica* w procesach wytwarzania biogazu. Niezależnie od testowanego gatunku uzyskano zbliżoną produkcję biogazu na poziomie ok 180 ml/g s. m. o stężeniu metanu około 65%. Obciążenie ładunkiem związków organicznych komór fermentacyjnych było na poziomie 3,0 g s.m./d, najwyższa dobową produkcją biogazu 181 ml/g s.m. · d, osiągnięta została w przypadku fermentacji *Macrocystis pyrifera*, natomiast dla *Durvillea antarctica* stwierdzono 179 ml/g s.m.·d. (Vergara-Fernandez 2008)

Wydajność produkcji biogazu określono również dla *Chlamydomonas reinhardtii* i *Pseudokirchneriella subcapitata*, gdzie w systemach beztlenowych osiągnięto śred. 0,38-0,49_Nm³biogazu/-kg_{s.m.o.}. Zawartość procentowa metanu była na porównywalnym poziomie do badań przeprowadzonych na glonach z Zatoki Puckiej i wynosiła 40-65%. (De Schamphelaire 2009) Zbliżoną procentową zawartość metanu w biogazie 49-79% uzyskali również Migliore i inni podczas fermentacji makroglonów z Zatoki Orbetello we Włoszech. Wydajność produkcji metanu wahała się od 94 do 330 dm³/kg_{s.m.o.} w zależności od warunków prowadzonego doświadczenia oraz zastosowanego inokulum. (Migliore 2012)

Zhong i inni przeprowadzili współfermentację glonów ze słomą kukurydzy. Autorzy stwierdzili iż, dzięki dodatkowi glonów stworzono większą równowagę składników odżywczych dla bakterii bez-

tlenowych jak również zwiększono zdolność buforowania podczas fermentacji, co bezpośrednio zapobiegło szybkiemu zakwaszeniu. w trakcie eksperymentów testowano odmienne warianty procesu pod względem stosunku C/N. Najkorzystniejszy, który pozwalał uzyskać najwyższe efekty technologiczne, okazał się stosunek 20/1. W przypadku współfermentacji udało się uzyskać wydajność metanu na poziomie 325 ml /g_{s.m.o.} w porównaniu z 201 ml /g_{s.m.o.} osiągniętymi podczas fermentacji jedynie glonów, zawartość CH₄ średnio wynosiła 55%. (Zhong 2012).

5. Wnioski

Badania nad określeniem wpływu mieszanki substratowej oraz obciążenia komory ładunkiem związków organicznych na efektywność procesu fermentacji pozwoliły wytypować warianty technologiczne charakteryzujące się najwyższymi uzyskami metanu na jednostkę masy wprowadzanego substratu. Stwierdzono, iż wprowadzenie do biomasy roślinności wodnej domieszki w postaci biomasy typowych lądowych roślin energetycznych wpływa na ograniczenie wydajności produkcji biogazu. w trakcie badań obserwowano sukcesywne pogarszanie składu jakościowego biogazu wraz ze zwiększaniem udziału biomasy sianokiszonki w ogólnej ilości stosowanego substratu.

We wszystkich etapach eksperymentów prowadzonych w warunkach statycznych stwierdzono, iż efektywność procesu fermentacji była ograniczana w wyniku zwiększania obciążenia reaktorów ładunkiem związków organicznych. Zjawisko to było szczególnie widoczne w zakresie testowanych obciążeń od 3,0 kg s.m.o./m³ d do 4,0 kg s.m.o./m³ · d.

Najlepsze efekty technologiczne uzyskano w serii drugiej, w której dodatek sianokiszonki wynosił jedynie 20%. Za-

stosowanie obciążenia na poziomie 2,0 kg s.m.o./m³ · d pozwoliło na uzyskanie biogazu w ilości 499,2 m³/Mg s.m.o., przy koncentracji biogazu 74,1 %. Ilość produkowanego metanu w tym wariantie technologicznym wynosiła 369,3 m³/Mg s.m.o.

Podziękowania

Badania zostały zrealizowane w ramach Projektu Kluczowego nr POIG.01.01.02-00-016/08 pt.: "Modelowe kompleksy agroenergetyczne jako przykład kogeneracji rozproszonej opartej na lokalnych i odnawialnych źródłach energii". Projekt finansowany w ramach PO Innowacyjna Gospodarka

Literatura

- ADAMS J.M.M., TOOP T.A., DONNISON I.S., GALLAGHER J.A. 2011. Seasonal variation in *Laminaria digitata* and its impact on biochemical conversion routes to biofuels. *Bioresource Technology* 102: 9976–9984.
- ANASTASAKIS K., ROSS A.B. 2011. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria Saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition. *Bioresource Technology* 102: 4876–4883.
- BOROWITZKA M. A. 1999. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *J. of Biotechnol.* 70: 313–321.
- BRUHN A., DAHL J., BANGSR NIELSEN H., NIKOLAISEN L., BO RASMUSSEN M., MARKAGER S., OLESEN B., ARIAS C., DAU-GBJERG JENSEN P. 2011. Bioenergy potential of *Ulva lactuca*: Biomass yield, methane production and combustion. *Bioresource Technology* 102: 2595–2604.
- CHISTI Y., YAN J. 2011. Energy from algae: Current status and future trends

- Algal biofuels – a status report. *Applied Energy* 88: 3277–3279.
- COSTA J.C., GONÇALVES P.R., NOBRE A., ALVES M.M. 2012. Biomechanation potential of macroalgae *Ulva* spp. and *Gracilaria* spp. and in co-digestion with waste activated sludge, *Bioresource Technology*.
- DABBAGH MOHAMMADI NASSAB A., AMON T., KAUL H.-P. 2011. Competition and yield in intercrops of maize and sunflower for biogas. *Ind. Crop. Prod.* 34: 1203–1211.
- DE SCHAMPHELAIRE L., VERSTRAETE W. 2009. Revival of the Biological Sunlight-to-Biogas Energy Conversion System. *Biotechnology and Bioengineering* 103, 2,
- MOLINA GRIMA E., ACIEN FERNANDEZ F.G., GARCIA CAMACHO F., CHISTI Y. 1999. Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scale-up, *J. of Biotechnol.* 70: 231–247
- MATSUI T., KOIKE Y. 2010. Methane fermentation of a mixture of seaweed and milk at a pilot-scale plant. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 110, 5: 558–563.
- MIGLIORE G., ALISI C., SPROCATI A.R., MASSI E., CICCOLI R., LENZI M., WANGC A., CREMISINI C. 2012. Anaerobic digestion of macroalgal biomass and sediments sourced from the Orbetello lagoon, Italy, *Biomass and Bioenergy* 4 2: 6 9-7 7.
- MONTUSIEWICZ A., LEBIOCKA M. 2011. Co-digestion of intermediate landfill leachate and sewage sludge as a method of leachate utilization. *Bioresource Technology* 102: 2563–2571.
- MUSSGUNG J.H., KLASSEN V., SCHLÜTER A., KRUSE O. 2010. Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept. *Journal of Biotechnology* 150: 51–56.
- PARK S., LI Y. 2012. Evaluation of methane production and macronutrient degradation in the anaerobic co-digestion of algae biomass residue and lipid waste. *Bioresource Technology* 111: 42–48.
- PEU P. SASSI J.-F., GIRAULT R., PICARD S., SAINT-CAST P., BÉLINE F., DABERT P. 2011. Sulphur fate anaerobic biodegradation potential during co-digestion of seaweed biomass (*Ulva* sp.) with pig slurry. *Bioresource Technology* 102: 10794–10802.
- SIALVE B., BERNET N., BERNARD O. 2009. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances* 27: 409–416.
- SINGH J., GU S. 2010. Commercialization potential of microalgae for biofuels production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14: 2596–2610.
- VERGARA-FERNANDEZ A., VARGAS G., ALARCON N., VELASCO A. 2008. Evaluation of marine algae as a source of biogas in a two-stage anaerobic reactor system. *Biomass and Bioenergy* 32: 338–344.
- ZHONG W., ZHANG Z., LUO Y., QIAO W., XIAO M., ZHANG M. 2012. Biogas productivity by co-digesting Taihu blue algae with corn straw as an external carbon source. *Bioresource Technology* (2012).

PROCES NANOFILTRACJI W POJEDYNCZYCH I ZINTEGROWANYCH UKŁADACH OCZYSZCZANIA WODY ZAWIERAJĄCEJ MYKOESTROGENY

THE TREATMENT OF WATER CONTAINING MYCOESTROGENS USING NANOFILTRATION AS SINGLE- STAGE PROCESS OR A PART OF INTEGRATED SYSTEM

Mariusz Dudziak

Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Gliwice,
e-mail: mariusz.dudziak@polsl.pl

ABSTRACT

The group of active environmental micropollutants has recently been widened by mycotoxins called mycoestrogens according to the estrogenic character. The identification of mycotoxins in water results in the study of their removal during water treatment processes. The aim of this study was to evaluate the efficiency of nanofiltration performed as a single-stage or integrated process used to remove particular mycoestrogens from water. The nanofiltration was carried out in the dead-end and cross-flow modes using various membrane types. Next, several processes i.e. coagulation, sorption on powdered active carbon, ozonation and photocatalysis were used as preliminary stages before membrane filtration. The study showed that integrated photocatalysis-nanofiltration system was the most promising water treatment process. It enabled the production of high quality water (considering removal of organic compounds including low-molecular weight mycoestrogens) as well as significant limitation of membrane fouling. However, during water treatment system design the choice of membrane type must be carefully considered. Additionally, it was found that nanofiltration efficiency was affected by the system mode type and hydraulic conditions.

Keywords: membrane processes, organic micropollutants, separation mechanism

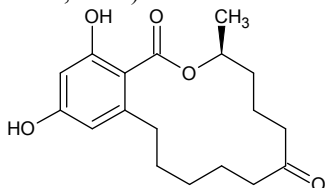
1. Wprowadzenie

Mykotoksyny są niskocząsteczkowymi metabolitami niektórych grzybów pleśniowych skażającymi rośliny zbożowe (Hartmann i in., 2008). Oprócz toksycznych efektów mykotoksyny wykazują również potencjał estrogeny, stąd określenie tej grupy mikro-zanieczyszczeń terminem mykoestrogeny (Laganá i in., 2004). Spośród mykotoksyn w środowisku

wodnym identyfikuje się m.in. zearalenon (rys. 1) wytwarzany przez grzyby z rodzaju *Fusarium* (Gromadzka i in., 2009). Oprócz zearalenonu, oznaczane są również metabolity tego związku tj. α -zearalenol, β -zearalenol, zearalanon.

Transport mykoestrogenów do wód podziemnych i powierzchniowych odbywa się wraz ze spływami powierzchni-

rwymi z terenów rolnych bądź zalesionych, gdzie występowały zainfekowane grzybami rośliny (Dudziak, 2011 a; Gromadzka i in., 2009).



Rys. 1. Struktura cząsteczkowa zearalenonu

Stężenie mykoestrogenów w wodach jest w zakresie od 0 do 44 ng/dm³ a poziom ich występowania zależy od pory roku, co jest związane z aktywnością grzybów (Dudziak, 2011 a; Gromadzka in., 2009; Hartmann i in., 2007; Hartmann i in., 2008; Laganá i in., 2001).

Obecność mykoestrogenów w środowisku wodnym z uwagi na ich aktywność biologiczną, stwarza konieczność badań nad ich usuwaniem w procesach uzdatniania wody. w niniejszej pracy badano efektywność usuwania wybranych mykoestrogenów z wody w nanofiltracji realizowanej w pojedynczych i zintegrowanych układach oczyszczania wody. Badano także różne konfiguracje układów zintegrowanych kojarzących koagulację, sorpcję na pylistym węglu aktywnym, fotokatalizę, ozonowanie i nanofiltrację. w trakcie badań oceniono również intensywność zjawiska *foulingu* membrany.

2. Materiały i metody

Oczyszczaniu poddano roztwór wody modelowej sporządzony na bazie wody zdejonizowanej lub wodociągowej z dodatkiem kwasów humusowych (HA) oraz wodę powierzchniową do których dozowano zearalenon (ZON), α -zearalenol (α -Zol), β -zearalenol (β -Zol) i zearalanon (ZAN) w ilości 5 μ g/dm³ lub 500 μ g/dm³ poszczególnych wzorców. Odczyn oczyszczanych wód wynosił 7 i był korygo-

wany poprzez dodanie 0,1 mol/dm³ HCl lub 0,2 mol/dm³ NaOH. Badane wody pierwotnie nie zawierały mykoestrogenów. Charakterystykę fizyko-chemiczną badanych wód przedstawiono w tabeli 1. Wzorce kwasów humusowych oraz mykoestrogenów pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Wysokocząsteczkowe substancje organiczne oznaczano w wodzie poprzez pomiar absorbancji (przy długości fali 254 nm) z użyciem spektrometru UV VIS Cecil 1000 firmy Jena AG, a substancje nieorganiczne poprzez pomiar przewodności właściwej wody przy pomocy laboratoryjnego Miernika wieloparametrowego inoLab® 740 wyprodukowanego przez WTW. z kolei mykoestrogeny oznaczano z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE oraz analizy GC-MS lub HPLC-UV. Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki Supelclean™ ENVI-18 (objętość 6,0 cm³ 1,0 g fazy) firmy Supelco. Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5,0 cm³), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5,0 cm³). Wydzielone związki odmyto acetonitrylem (4,0 cm³). W przypadku analizy mykoestrogenów z użyciem HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali λ = 235 nm) stosowano kolumnę Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 μ m. Jako fazę ruchomą stosowano metanol firmy POCH. z kolei przed analizą z wykorzystaniem chromatografu GC-MS (Saturn 2100 T firmy Varian) związki poddano upochodnieniu z użyciem trójskładnikowej mieszaniny reakcyjnej BSTFA/TMCS/DTE w proporcjach 1000:10:2 (w/v/w). Czas upochodnienia wynosił 5 min, a temperatura 90°C. Analizę jakościowo-ilościową GC-MS powstałych pochodnych siliolowych mykoestrogenów przeprowadzono na podstawie metody monitorowania wybranych jonów (SIM). Program temperaturowy pieca chromatograficzne-

go zaprogramowano na 140-280°C (temp. iniektora 300°C). Rozdział chromatograficzny prowadzono z użyciem kolumny VF-5ms firmy Varian. Szczegóły metody opisano w (Dudziak, 2010). Nanofiltrację prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 1,0 - 2,0 MPa z użyciem membran płaskich oznaczonych jako CK, DK i HL firmy GE Osmonics oraz NF-270 firmy Dow Filmtec. Membrany umieszczano w stalowej komorze membranowej (objętość 350 cm³, powierzchnia membrany 38,5 cm²) umożliwiającej prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej *dead-end*. W badaniach wykorzystano również moduły przemysłowe pracujące w systemie *cross-flow* (rurowy AFC-30 firmy PCI Membrane Systems i spiralny NF270-2540 Dow Filmtec). Charakterystyka wybranych do badań membran przedstawiona została w tab. 2. Efektywność nanofiltracji określono poprzez pomiar objętościowego strumienia permeatu J_v (J_w dla wody zdejonizowanej):

$$J_v (J_w) = \frac{V}{F \cdot t} \quad (1)$$

gdzie: V - objętość (m³), F - powierzchnia membrany (m²) i t - czas filtracji (s).

W oparciu o wyniki poszczególny strumieni obliczono względną przepuszczalność membrany (α), która była miarą intensywności zjawiska blokowania membrany:

$$\alpha = \frac{J_v}{J_w} \quad (2)$$

Współczynnik retencji (R) mykoestrogenów wyznaczono z zależności:

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_0} \quad (3)$$

gdzie: C - stężenie, p - permeat, n - nadawa.

Badane membrany charakteryzują się szerokim zakresem objętościowego strumienia wody zdejonizowanej J_w . (wyznaczony dla $\Delta P = 2,0$ MPa, tabela 2). Różniuje je również stopień usunięcia soli. Proces koagulacji (koagulanty PAX-18 PIX-113 firmy Kemipol Sp. z o.o.) i sorpcji na pylistym węglu aktywnym (PWA, węgiel CWZ-30 firmy Gryfskand, dawka 40 mg/dm³) prowadzono w systemie porcjowym. Dawki optymalne koagulantów wyznaczone doświadczalnie dla wody zdejonizowanej z dodatkiem kwasów humusowych (15 mg/dm³) wynosiły odpowiednio 2,70 mgAl/dm³ dla PAX-18 oraz 6,10 mgFe/dm³ dla PIX-113.

Ozonowanie prowadzono w temperaturze 20°C w cylindrycznym reaktorze o objętości 1000 cm³, w którym roztwór poddawany był ciągłemu mieszaniu z użyciem mieszadła magnetycznego. Ozon wytwarzano w generatorze Ozoner FM 500 (WRC Multiozon, Polska) i wprowadzano do reaktora poprzez dyfuzor ceramiczny. w badaniach stosowano stałą dawkę ozonu 1 mg/dm³ oraz czas kontaktu 1 min.

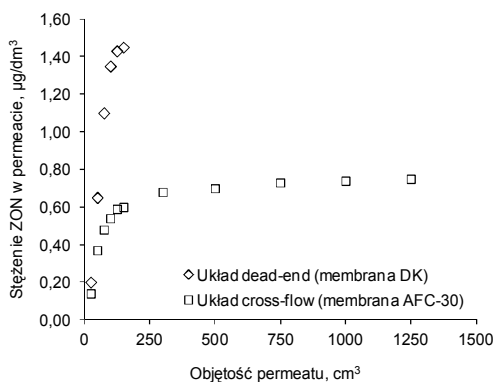
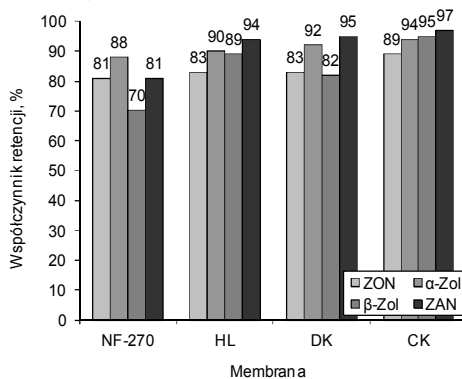
Tabela 1. Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych wód

Badana woda	Absorbancja UV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	Przewodność wł. [mS/cm]
Woda zdejonizowana	0,000	0,005
Woda wodociągowa	0,035	0,164
Woda wodociągowa + kwas humusowy (15 mg/dm ³)	0,170	0,881
Woda powierzchniowa	0,117	1,299

Tabela 2. Charakterystyka membran (dane producenta)

Membrana	Materiał membrano- twórczy	Graniczna masa molowa tzw. cut-off [Da]	Objęściowy strumień wody zdejonizowanej ($\Delta P=2,0$ MPa)* $J_w \cdot 10^6$ [m ³ /m ² ·s]	Usunięcie soli [%]
NF-270	kompozytowy (po- liamidowa warstwa naskórkowa)	200	58,2	97,0 MgSO ₄
HL		150-300	48,3	97,0 MgSO ₄
AFC-30			32,6	75,0 CaCl ₂
DK			21,4	98,0 MgSO ₄
CK	celulozowy		11,0	60-75 NaCl

*wyznaczony doświadczalnie

Rys. 2. Zmiana stężenia zearalenonu (ZON) w permeacie podczas nanofiltracji (stężenie mykoestrogenów 5 µg/dm³, $\Delta P=2$ MPa)Rys. 3. Współczynnik retencji mykoestrogenów w nanofiltracji - wpływ membrany (stężenie mykoestrogenów 5 µg/dm³, $\Delta P=2$ MPa).

Stężenie ozonu w reaktorze oznaczano metodą jodometryczną. W celu usunięcia pozo-stałości ozonu do próbek mieszanin poreakcyjnych dodawano 24 mmol/dm^3 Na_2SO_3 (cz.d.a., P.P.H. Stanlab).

Proces fotokatalizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze firmy Heraeus z średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu firmy Degussa oznaczony symbolem P25. Dawki dwutlenku tytanu oraz czas naświetlania wynosiły odpowiednio $100 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$ i 5 min. Warunki te zostały dobrane na podstawie wyników badań przedstawionych w pracy (Dudziak i Rajca, 2011).

Badania określające efektywność usuwania mykoestrogenów w układzie zintegrowanym polegały na oczyszczaniu wody w procesie koagulacji (lub sorpcji bądź utleniania), po którym prowadzono proces nanofiltracji.

3. Wyniki badań

3.1. Nanofiltracja

W procesie nanofiltracji zwiększenie stężenia zearalenonu w kolejnych próbkach permeatu było bardziej intensywne w układzie filtracji jedno-kierunkowej niż w badanym układzie skrośnym (rys. 2). W warunkach zateżnienia w układzie filtracji jednokierunkowej stężenie usuwanego związku w obrębie membrany wzrastało, jakość permeatu z czasem filtracji ulegała pogorszeniu. Było to spowodowane intensyfikacją zjawiska adsorpcji hydrofobowych mikro-zanieczyszczeń na powierzchni membrany (Dudziak, 2011 b).

Współczynnik retencji badanych mykoestrogenów jest wyraźnie uzależniony od usuwanego związku, jak i od rodzaju membrany nanofiltracyjnej (rys. 3). Retencja związków mieściła się w zakresie 70-97%. Najwyższą retencję badanych związków obserwowano w przypadku

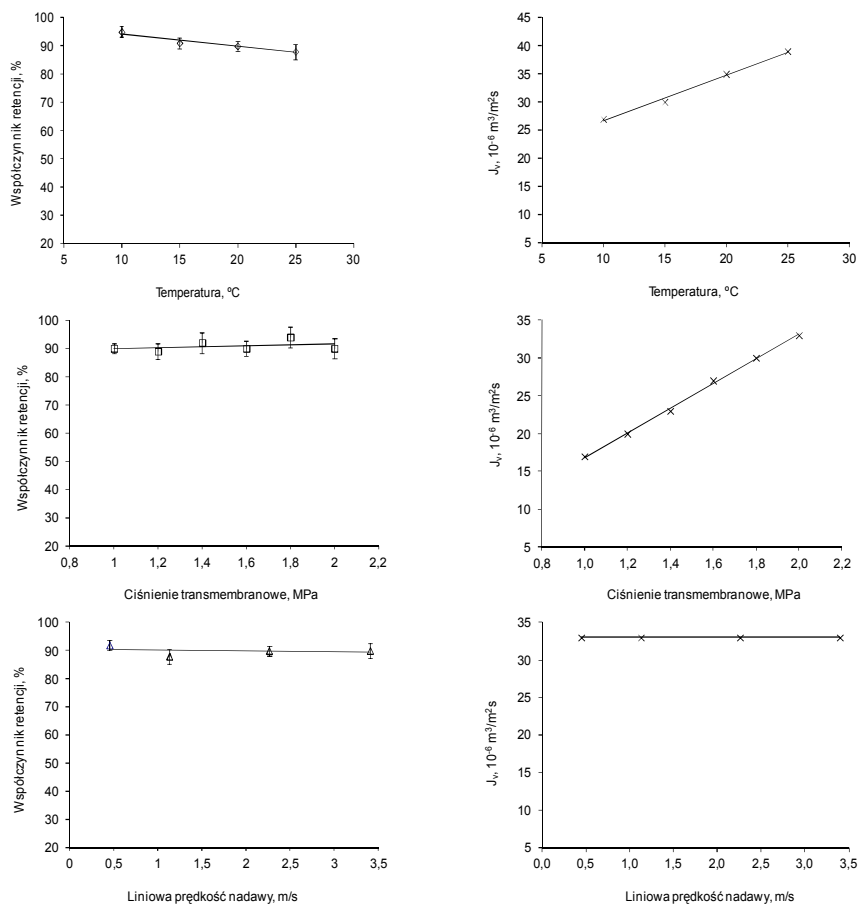
membrany celulozowej CK. Membrana ta charakteryzuje się wysokim stopniem usunięcia chlorku sodu NaCl (tabela 2), co zbliża jej właściwości do membran stosowanych w procesie odwróconej osmozy.

W układzie *cross-flow* z wykorzystaniem membrany AFC-30 badano wpływ temperatury, ciśnienia transmembranowego i liniowej prędkości nadawy na wartość retencji mykoestrogenów i wydajność procesu Nano-filtracji. Wyniki badań przedstawiono na rys. 5. Wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia procesu stwierdzono zwiększenie wydajności membrany, przy czym retencja α -zearalenolu obniżyła się tylko w przypadku wzrostu temperatury. Wynikało to ze zmiany współczynnika lepkości dynamicznej wody. Z kolei wraz ze wzrostem liniowej prędkości nadawy wydajność procesu nanofiltracji i retencja α -zearalenolu nie uległy zmianie.

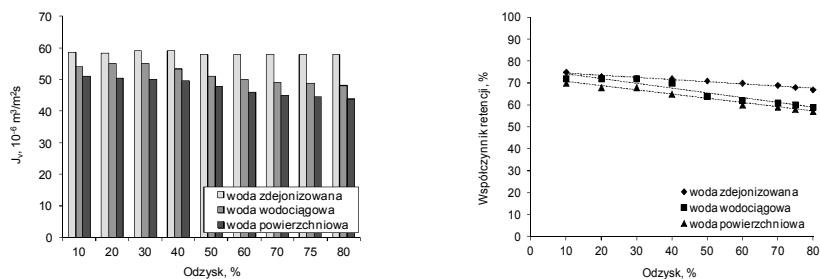
W przypadku filtracji wody wodociągowej powierzchniowej (moduł spiralny NF270-2540) badania wykazały, że im większy założony stopień odzysku to uzyskuje się niższy objętościowy strumień permeatu (J_v) oraz współczynnik retencji mykoestrogenów (rys. 6). Wpływ stopnia odzysku na obniżenie absorpcji i przewodności wł. wody przedstawiono w (Dudziak, 2011 c).

3.2. Układy pojedyncze i zintegrowane

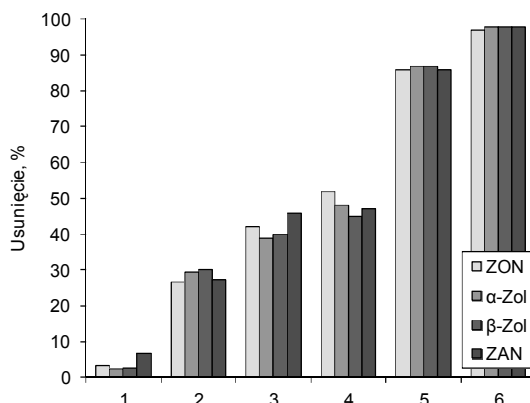
Badania wykazały, że koagulacja jest praktycznie nieskuteczna w usuwaniu mykoestrogenów (rys. 7), ponieważ zapewnia maksymalnie ok. 7% ich eliminacji. w pracy (Dudziak, 2011 d) określono, że zwiększenie dawki koagulantu w zakresie 150-200% w stosunku do dawki optymalnej nie poprawia efektywności usuwania mykoestrogenów. Wyższy stopień usuwania mykoestrogenów odnotowano w wypadku zastosowania soli glinu (PAX-18) niż soli żelaza (PIX-113).



Rys. 5. Zależność współczynnika retencji α -zearelenolu oraz strumienia objętościowego permeatu (J_v) od temperatury, ciśnienia i liniowej prędkości nadawy (moduł rurowy AFC-30, układ *cross-flow*)



Rys. 6. Wpływ stopnia odzysku wody na objętościowy strumień permeatu (J_v) oraz współczynnik retencji zearelenolu podczas filtracji wód o różnej matrycy (moduł spiralny NF270-2540, układ *cross-flow*).



Rys. 7. Porównanie skuteczności usuwania mykoestrogenów z wody (woda wodociągowa + kwasy humusowe, 15 mg HA/dm³): 1 - koagulacja 2,70 mgAl/dm³; 2 - PWA CWZ-30, 40 mg/dm³; 3 - ozonowanie 1 mg/dm³, czas 1 min; 4 - fotokataliza 100 mgTiO₂/dm³, czas 5 min; 5 - nanofiltracja, membrana NF-270; 6 - układ zintegrowany kojarzący fotokatalizę i nanofiltrację.

Tabela 3. Efektywność i wydajność nanofiltracji realizowanej jako proces pojedynczy i w układzie zintegrowanym podczas oczyszczania wody powierzchniowej

	Proces/system	
	Nanofiltracja (membrana NF-270)	Fotokataliza + Nanofiltracja (dawka katalizatora 100 mg/dm ³ , czas 5 min)
	Usunięcie (obniżenie*) [%]	
ZON	97,3	89,6
α-Zol	97,0	89,0
β-Zol	95,1	94,3
ZAN	96,2	95,0
Przewodność wł.*	50,0	45,5
Absorbancja*	98,1	94,9
Parametr		
α [-]	0,50	0,95

Zbliżone wyniki badań uzyskano w pracy (Choi in., 2006). Podobnie niezadowalające efekty uzyskano w procesie sorpcji. Obniżenie efektywności procesu sorpcji w eliminacji mikrozanieczyszczeń wywołane jest obecnością w wodzie wysokocząsteczkowych związków organicznych (np. kwasy humusowe), które konkurencyjnie

blokują centra aktywne węgla aktywnego (Dudziak, 2011 d).

Większy stopień usuwania mykoestrogenów w wodzie zapewnia proces ozonowania i fotokatalizy.

Dodatkowy wzrost stopnia usuwania mikrozanieczyszczeń w tych procesach można uzyskać optymalizując warunki

chemicznego utleniania związków (Dudziak, 2011 e; Dudziak, 2012).

Jednak, w przypadku pojedynczych procesów uzdatniania wody największą skuteczność usuwania mykoestrogenów odnotowano w procesie nanofiltracji.

W pracy (Dudziak, 2011 b) wykazano, że bezpośrednie uzdatnianie wody w nanofiltracji jest korzystne pod względem efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń, ale powoduje intensywne blokowanie powierzchni membrany na skutek występowania zjawiska *foulingu*. W tych warunkach filtracji następuje zazwyczaj ograniczenie zdolności separacyjnych membrany np. w stosunku do efektywności usuwania jonów jedno- jak i dwuwartościowych (Dudziak, 2011 f; Dudziak, 2011 g). Poprzedzenie nanofiltracji procesem fotokatalizy umożliwia zwiększenie efektywności usuwania mykoestrogenów oraz ograniczenie zjawiska *foulingu*. Podobną zależność uzyskano w pracy (Dudziak, 2011d), w której nanofiltrację poprzedzono koagulacją lub sorpcją na pyliście węgla aktywnym. Podczas projektowania systemu uzdatniania wody istotny jest również dobór rodzaju membrany nanofiltracyjnej z uwagi na występujące różnice w podatności membran na zjawisko blokowania oraz stopień usuwania związków nieorganicznych (Dudziak, 2011 b).

W końcowym etapie badań oczyszczaniu w nanofiltracji realizowanej jako proces pojedynczy i w układzie zintegrowanym fotokataliza-nanofiltracja poddano wodę powierzchniową (tabela 3). Badania przeprowadzono z użyciem membrany NF-270.

Usunięcie mykoestrogenów w układzie zintegrowanym przekraczało 89% było nieznacznie niższe niż uzyskane w bezpośredniej nanofiltracji. Wysoki stopień usunięcia obserwowano również w przypadku wysokocząsteczkowych zwi-

ązków organicznych, których stężenie określano poprzez pomiar absorbancji wody (obniżenie na poziomie 95%). Z kolei usunięcie związków nieorganicznych (określone na podstawie pomiaru przewodności wł.) wynosiło 46%. Wydajność nanofiltracji była znacznie wyższa w układzie zintegrowanym ($\alpha = 0,95$) niż w procesie pojedynczym ($\alpha = 0,50$), co potwierdza celowość stosowania w uzdatnianiu wody układów zintegrowanych.

4. Wnioski

- Skuteczność usuwania mykoestrogenów z wody była uzależniona od zastosowanego układu filtracji i rodzaju membrany nanofiltracyjnej. Większą skuteczność usuwania badanych związków stwierdzono w układzie filtracji *cross-flow* oraz w przypadku membrany celulozowej CK charakteryzującej się wysokim stopniem usuwania soli NaCl (soli reprezentującej jony jednowartościowe), co zbliżyła jej właściwości do membran stosowanych w procesie odwróconej osmozy.
- Warunki operacyjne procesu nanofiltracji mają zasadniczy wpływ na wydajność membrany, ale w mniejszym stopniu oddziałują na efektywność usuwania mykoestrogenów, za wyłączeniem temperatury i odzysku wody. Zwiększenie temperatury nadawy spowodowało zwiększenie wydajności, co skutkowało jednak zmniejszeniem stopnia usuwania mykoestrogenów. z kolei wraz ze wzrostem stopnia odzysku wody obniżała się zarówno wydajność jak i efektywność procesu nanofiltracji pod kątem usuwania małowartościowych mikrozanieczyszczeń.
- Spośród badanych pojedynczych procesów uzdatniania wody najniższą efektywność usuwania mykoestrogenów obserwowano w procesie koagulacji. Z kolei proces nanofiltracji pomimo wyso-

kiej skuteczności usuwania mykoestrogenów charakteryzował się niską wydajnością hydrauliczną na skutek blokowania powierzchni membrany przez obecne w wodzie wysokocząsteczkowe związki organiczne (kwas humusowy).

- W pracy wykazano wysoką skuteczność zintegrowanych układów uzdatniania wody pod kątem usuwania zanieczyszczeń, w tym małowczątkowych mykoestrogenów. Skuteczność usuwania mykoestrogenów w układzie zintegrowanym fotokataliza – nanofiltracja była znacznie wyższa niż obserwowana w pojedynczym procesie fotokatalizy. z kolei porównując efektywność nanofiltracji realizowanej jako proces pojedynczy w układzie zintegrowanym określono, że usunięcie mykoestrogenów w obu przypadkach jest zbliżone. Jednakże, realizacja nanofiltracji w układzie zintegrowanym jest korzystniejsza pod względem wydajności hydraulicznej membrany.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy nr N N523 5533 38 pt. „Proces nanofiltracji w pojedynczych i zintegrowanych układach oczyszczania wody zawierającej mykoestrogeny”. Badania wykonano w czasie trwania stażu naukowego na Wydziale Nauk o Materiałach i Środowisku Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej realizowanego w ramach projektu „Budownictwo - mostem między tradycją regionu a nowoczesnością” (Program Operacyjny Kapitał Ludzki - Projekt Nr UDA-POKL.04.01.01-00-196/09-00).

Literatura

- CHOI K.J., KIM S.G., KIM C.W., PARK J.K., 2006; Removal efficiencies of endocrine di-spruting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23, No 3, pp. 399-408.
- DUDZIAK M., 2010; Development and validation of a GC-MS method for the simultaneous quantitation of zearalenone and its metabolites in water, *Ecological Chemistry and Engineering A*, vol. 17, No 11, pp. 1397-1404.
- DUDZIAK M., 2011 a; The analysis of zearalenone in aqueous environment by GC-MS, *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 20, No 1, pp. 237-241.
- DUDZIAK M., 2011 b; Usuwanie mykoestrogenów w nanofiltracji - efektywność procesu i mechanizm separacji, w *Postęp w inżynierii środowiska, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Seria Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, z. 58 (4/2011), nr 276, pp. 55-66.
- DUDZIAK M., 2011 c; Usuwanie mykoestrogenów z wody z użyciem przemysłowego modułu do Nano-filtracji, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, Vol. 13, No 4, pp. 279-285.
- DUDZIAK M., 2011 d; Usuwanie mykoestrogenów w procesie koagulacji, sorpcji i nanofiltracji - procesy pojedyncze i układy zintegrowane, *Nauka Przyroda Technologie*, Vol. 5 No 4.
- DUDZIAK M., 2011 e; Removal zearalenone from water by means of ozonation and integrated system of ozonation/nanofiltration *Proceedings of ECOpole*, Vol. 5, No 2, pp. 371-375.
- DUDZIAK M., 2011 f; Usuwanie mykoestrogenów, wydajność oraz morfologia membran nanofiltracyjnych w warunkach występowania foulingu i skalingu, *Gaz, Wodai Technika Sanitarna*, No 9, pp. 328-330.
- DUDZIAK M., 2011; Effect of the contact angel on the effectiveness of mycoes-

- trogens removal from water using nanofiltration membranes, *Ecological Chemistry and Engineering A*, Vol. 18, No 7, pp. 903-909.
- DUDZIAK M., RAJCA M., 2011; Fotokatalityczne utlenianie zearalenonu oraz wysokocząsteczkowych substancji organicznych w roztworach wodnych, *Instal*, No 5, pp. 24-26.
- DUDZIAK M., 2012; Fotokataliza - mikrofiltracja - nanofiltracja w Zintegrowanym systemie oczyszczania wody zanieczyszczonej mykoestrogenami, *Ochrona Środowiska*, Vol. 34, No 1, pp. 29-32.
- GROMADZKA K., WAŚKIEWICZ A., GOLINSKI P., Świetlik J., 2009; Occurrence of estrogenic mycotoxin-zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content, *Water Research*, vol. 43, No 4, pp. 1051-1059.
- HARTMANN N., ERBS M., WETTSTEIN F.E., SCHWARZENBACH R.P., BUCHELI T.D., 2007; Quantification of estrogenic mycotoxins at the ng/L level in aqueous environmental samples using deuterated internal standards, *Journal of Chromatography A*, vol. 1138, No. 1-2, pp. 132-140.
- HARTMANN N., ERBS M., WETTSTEIN F.E., HÖRGER C.C., VOGLSANG S., FORRER H.-R., SCHWARZENBACH R.P., BUCHELI T.D., 2008; Environmental exposure to estrogenic and other myco- and phytotoxins, *Chimia*, vol. 62, No 5, pp. 364-367.
- LAGANÁ A., FAGO G., MARINO A., SANTARELLI D., 2001; Development of an analytical system for the simultaneous determination of anabolic macrocyclic lactones in aquatic environmental samples, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 15, No 4, pp. 304-310.
- LAGANÁ A., BACALONI A., DE LEVA I., FABERI A., FAGO G., MARINO A., 2004; Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters, *Analytica Chimica Acta*, vol. 501, No 1, pp. 79-88.

WPLYW WYBRANYCH ENZYMÓW I BAKTERII NA EFEKTYWNOŚĆ PODCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW W KANALIZACJI

EFFECT OF SELECTED ENZYMES AND BACTERIA ON EFFICIENCY OF WASTEWATER PRETREATMENT IN THE SEWER SYSTEM

Zbysław Dymaczewski, Piotr Krajewski

*Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań
zbyslaw.dymaczewski@put.poznan.pl, piotr.krajewski@put.poznan.pl*

ABSTRACT

The research on intensifying organic matters biodegradation, during the flow of wastewaters in sewer system, due to the impact of enzyme bacteria complex has been presented in the study. Several lab experiments carried on the synthetic and municipal wastewaters overflowing through the 5 plug-continuous flow reactors showed that biochemical decomposition of organic pollutions is based mainly on enzymatic hydrolysis. The criterion of biodegradation processes was determination of COD soluble. Laboratory tests determined schedule of gradient mixing values of which bacterial biomass transportation and biofilm detachment is possible as well as frequency of dosing biopreparation to the sewer system. Actually the study in full technical scale positively verify results from laboratory experiments.

Keywords: sewer system, enzymatic hydrolysis, wastewater treatment

1. Wprowadzenie

Zarówno jakość ścieków w kanalizacji jak i działanie oczyszczalni w rozważaniach projektowych często definiowane są wyłącznie za pomocą typowych parametrów, takich jak BZT₅ czy zawiesina ogólna. Tymczasem zanieczyszczenia, które należy usunąć ze ścieków są związkami złożonymi, występującymi w postaci makrocząstek bądź substancji rozpuszczonych.

Wiele związków spośród węglowodanów, protein czy lipidów posiada ciężar cząsteczkowy większy niż 1000. Metcalf

i Eddy (2004) wykazują, że wśród makrocząstek występujących w ściekach 40-60% to proteiny, 25-50% węglowodany i 10% lipidy.

Szacuje się, że 50-60% materii organicznej w ściekach to makromolekuły (Confer i Logan 1997). Tak więc większość związków organicznych w ściekach dopływających do oczyszczalni występuje w formie polimerów i ich rozkład przez hydrolizę enzymatyczną następuje dopiero w procesie osadu czynnego. Hydroliza enzymatyczna stanowi etap limitu-

jący eliminowanie makromolekuł ze ścieków podczas biologicznego oczyszczania (Green i in. 1985, Jordan i Mullen 2007).

Najważniejszym czynnikiem wpływającym na powstawanie w ściekach płynących systemem kanalizacyjnym łatwo biodegradalnego substratu jest hydroliza makromolekularnych związków organicznych, często związków polimerycznych o ciężarze cząsteczkowym powyżej 1000 j.m.a. Stopień hydrolizy tych związków w kanalizacji jest limitowany przez niedobór bakterii w ściekach bądź ich małą aktywność, co w konsekwencji rzutuje na wydajność wytwarzania enzymów przez mikro-organizmy.

W świetle specyfiki działania enzymów i kompleksów enzymatyczno-bakteryjnych, ich zastosowanie w technologii oczyszczania ścieków czyni je atrakcyjnymi przyszłościowo. Stanowią one alternatywę dla procesów biologicznych, chemicznych w usuwaniu refrakcyjnych zanieczyszczeń organicznych, mogą być stosowane do rozkładu zanieczyszczeń specyficznych, a ponadto szybki rozwój technik biotechnologicznych prognozuje coraz tańszą ich produkcję.

W pracach badawczych, zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych (np. Boon i in. 1977, Stephenson i Stephenson 1996, Hvitved-Jacobsen i in. 1998) coraz częściej przedstawia się sugestię, że sieć kanalizacyjna może służyć jako reaktor biologiczny aerobowy, mający na celu zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń organicznych w ściekach dopływających do oczyszczalni. Stwierdza się również, że sieć kanalizacyjna mogłaby spełniać rolę podczyszczalni do stabilizowania łatwo opadalnej zawiesiny organicznej przenoszanej w strumieniu ścieków (Zandi i Hayden 1971, Ozer i Kasiraga 1995, Coulibaly i in. 2002). Zagadnienia dotyczące procesów biochemicznych w ściekach w systemie kanalizacyjnym nie są

wystarczająco wyjaśnione ani teoretycznie ani empirycznie pomimo, że są one integralnie związane z kanalizacją miejską, oczyszczalnią i odbiornikiem ścieków.

Celem zaprezentowanych badań jest określenie wpływu kompleksu enzymatyczno-bakteryjnego na intensyfikację rozkładu zanieczyszczeń organicznych w ściekach podczas ich przepływu w kanalizacji.

Problem intensyfikacji rozkładu biologicznego materii organicznej ścieków miejskich w sieci kanalizacyjnej wiąże się z identyfikacją czynników i parametrów determinujących tę intensyfikację, stanowiących przedmiot Niniejszych badań wykonywanych w warunkach laboratoryjnych na modelu symulującym spływ ścieków kanalizacją.

2. Opis instalacji doświadczalnej i metodyka badań

2.1. Opis instalacji

W celu prowadzenia badań laboratoryjnych w warunkach dynamicznych skonstruowano instalację doświadczalną składającą się z 5-ciu kaskadowych reaktorów, symulującą spływ ścieków w kanalizacji. Instalacja ta spełnia następujące warunki:

- ciągły przepływ badanych ścieków,
- czas retencji nie krótszy od czasu spływu ścieków w kanalizacji,
- transport hydrauliczny dodawanych mikroorganizmów przez reaktory układu.

W instalacji zachowano także warunek „kolonizacji sieci kanalizacyjnej” przez bakterie, który uzyskano dzięki zastosowaniu odpowiedniego natężenia przepływu ścieków. Spełnienie tego warunku określa się z zależności między szybkością wzrostu bakterii (μ), a hydraulicznym czasem przepływu (t_p), co wyraża poniższe równanie (1):

$$\mu = f\left(t_p^{-1} = \frac{Q_h}{V_R}\right) \quad (1)$$

w którym:

Q_h – ilość ścieków dopływających do układu doświadczalnego [L/h]

V_R – pojemność reaktorów [L]

Kinetyka rozcieńczania zawiesiny bakteryjnej w reaktorach doświadczalnych winna być większa od kinetyki wzrostu ilości bakterii, co oznacza, że wartość $t_p^{-1} > \mu$. Wyznaczona doświadczalnie stała wzrostu ilości bakterii w biopreparacie wynosi $\mu = 0,17 \text{ h}^{-1}$, zatem:

$$t_p^{-1} = \frac{Q_h}{V_R} > 0,17 \text{ h}^{-1} \quad (2)$$

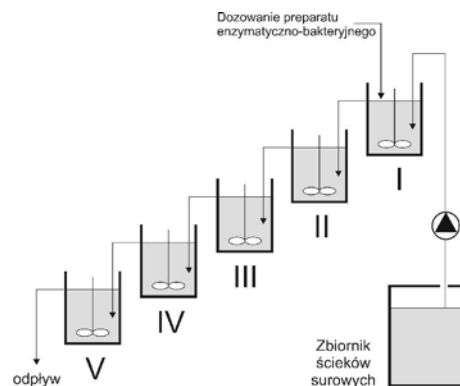
Wyliczony stąd przepływ krytyczny dla $V_R = 1,1 \text{ L}$ wyniósł $Q_h = 0,19 \text{ L/h}$. W badaniach przyjęto $Q_h = 0,55 \text{ L/h}$.

Schemat instalacji badawczej przedstawiono na rys.1. Reaktory I – V są połączone szeregowo i posiadają jednakową objętość równą 1,1 L. Aby uniknąć napowietrzania, przewody łączące poszczególne reaktory są zanurzone w ściekach. W celu zbliżenia warunków laboratoryjnych do warunków panujących w rzeczywistej sieci kanalizacyjnej, gdzie wentylacja jest bardzo niska, reaktory są od góry przykryte. Dodatkowo uszczelniono połączenia przewodów doprowadzających ścieki do poszczególnych reaktorów. Reaktory zostały ponadto zaciemnione potrójną warstwą folii aluminiowej.

2.2. Badania z zastosowaniem ścieków syntetycznych

W badaniach stosowano dwa rodzaje roztworów syntetycznych: roztwór I odpowiadający składowi makromolekularnemu ścieków miejskich według Metcalfa i Eddy'ego (2004) i roztwór II zawierający związki monomeryczne, służą-

cy do uaktywnienia kultur bakterii *Bacillus*.



Rys.1. Schemat instalacji badawczej.

W skład 1 L roztworu I wchodziły następujące składniki:

- 944 mL wody destylowanej,
- 0,565g wyciągu rosółowego „BSA” (Bovine serum albumin),
- 0,88 g amidonu rozpuszczalnego,
- 50 mL roztworu mieszaniny soli zawierającej 60g/L Na_2HPO_4 , 30g/L KH_2PO_4 , 10g/L NH_4Cl i 5g/L NaCl ,
- 1 mL roztworu MgSO_4 o stężeniu 1M,
- 5 mL roztworu CaCl_2 o stężeniu 10 mM.

Stężenia BSA i amidonu w roztworze I były dobrane tak, aby udział każdego z tych składników w ChZT_{og} wynosił 1000 mg O_2/L . ChZT_{og} roztworu I wynosiło 2000 mg O_2/L . Mieszaninę powyższych składników poddawano sterylizacji w autoklawach w temp. 120°C przez 30 minut.

W skład 1L roztworu II wchodziły następujące składniki:

- 944 mL wody destylowanej,
- 50 mL roztworu mieszaniny soli zawierającej 60g/L Na_2HPO_4 , 30g/L KH_2PO_4 , 10g/L NH_4Cl i 5g/L NaCl ,

- 760 mg glukozy,
- 570 mg hydrolizatu kazeiny (casaminoacid).

Procesy zachodzące w ściekach syntetycznych podczas ich przepływu przez instalację doświadczalną kontrolowano przez:

- pomiary ChZT rozpuszczonego (ChZT_R) na wypływie z instalacji doświadczalnej,
- pomiary gęstości optycznej przy $\lambda = 600$ nm, w próbkach pobieranych na wypływie z każdego reaktora.

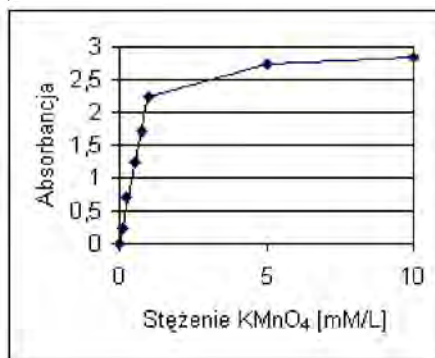
Stężenie zawiesiny bakterii w ściekach syntetycznych oznaczane jest przez pomiar mętności wykonywany na spektrofotometrze, który w zasadzie określa absorbancję. Jednakże w prowadzonych pomiarach termin „absorbancja” nie wydaje się być adekwatny ponieważ dotyczy zawiesiny biomasy bakteryjnej, w której redukcja intensywności światła podczas jego przejścia przez komórki nie zachodzi w absorpcji – jak w przypadku substancji chromogennych – ale na skutek zjawiska dyspersji światła. Dlatego też w pracy dla oznaczeń zawiesiny bakteryjnej zastosowano termin „gęstość optyczna”, a nie „absorbancja”. Zalecana długość fali $\lambda = 600$ nm stosowana jest po to aby uniknąć interferencji pomiędzy składnikami odpowiedzialnymi za absorpcję i tymi, które powodują mętność. Przy tej długości fali udział czynników mających wpływ na absorbancję w stosunku do mierzonej wartości gęstości optycznej jest bardzo mały (Pelczer 1957). Podczas tych badań określano również wpływ gradientu prędkości na biodegradację w reaktorach przepływowych. Wartość gradientu określano na podstawie zależności według Cornwell'a i Bishop'a (1983).

3. Wyniki badań i interpretacja

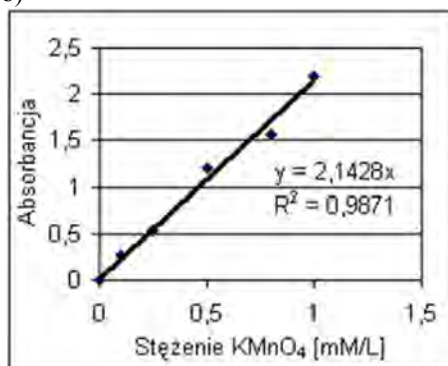
3.1. Rozkład czasów przepływu cieczy przez układ doświadczalny

W cyklu doświadczeń w kaskadzie reaktorów przepływowych przeprowadzono pomiary rozkładu czasu przebywania płynu w reaktorach oraz pomiary szybkości specyficznego wzrostu bakterii i ich migrację w reaktorach w czasie.

a)



b)



Rys. 2. Wpływ stężenia roztworu KMnO₄ na jego absorbancję ($\lambda=526$ nm).

a - dla zakresu stężeń 0-10 mM/L

b - dla zakresu stężeń 0-1,5 mM/L.

Dla zastosowanej w badaniach liczby stopni kaskady równej 5, końcowa przemiana zbliża się do wartości osiągniętej

w reaktorze rurowym w tym także w kolektorze kanalizacyjnym.

Pomiary rozkładu rzeczywistego czasu przebywania cieczy w reaktorach prowadzono według tzw. metody dwóch punktów. W metodzie tej wprowadzano impulsowo do strumienia cieczy - wody na wlocie do i reaktora substancję znacznikową (traser), rejestrując równocześnie zmiany stężenia znacznika w zależności od czasu w strumieniach opuszczających reaktory II, III, IV i V. Dobranym znacznikiem był roztwór KMnO_4 , natomiast w pomiarach nie oznaczano bezpośrednio stężenia znacznika, a jedynie selektywną absorpcję promieniowania związaną z wystąpieniem barwy wywołanej przez ten znacznik, korzystając z wcześniej wyznaczonej zależności między gęstością optyczną (lub inaczej absorbancją) a stężeniem tego znacznika.

Przed rozpoczęciem pomiarów zidentyfikowano długość fali λ , znacznika wprowadzonego do i reaktora kaskady. Maksimum absorpcji osiągnięto przy $\lambda=526\text{nm}$. Przy tej długości fali prowadzono pomiary gęstości optycznej dystrybucji znacznika przez kaskadę. w następnej kolejności określono zakres stężeń KMnO_4 , przy których relacja między

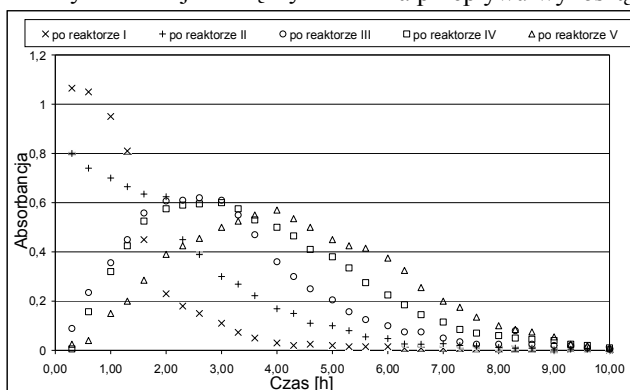
gęstością optyczną (G.O.), a stężeniem znacznika jest liniowa (rys.2a. i 2b).

Przedstawione na rys. 3. rozkłady czasu przepływu wskazują, iż zwiększanie ilości reaktorów prowadzi do bardziej jednolitego czasu przebywania cieczy w układzie.

Zachowanie takie odpowiada modelowi szeregowo połączonych reaktorów przepływowych z całkowitym wymieszaniem. Podczas eksperymentu szybkość obrotów mieszadeł magnetycznych wynosiła 150obr/min , a gradient prędkości był równy 210s^{-1} . Bardzo podobne rozkłady czasów osiągnięto przy obrotach mieszadeł – 50 obr/min i gradientie prędkości równym 48s^{-1} .

Wyniki pomiarów rozkładu czasu przepływu w warunkach realizacji badań pozwoliły określić wartości czasu:

- wartością modalną jako miarą tendencji centralnej czasu, definiowaną w kategoriach danych powtarzających się najczęściej - równą $t_M=4,0\text{h}$,
- wartością median jako miarą tendencji centralnej czasu definiowaną przez punkt poniżej i powyżej którego znajduje się 50% pomiarów - $t_{50}=4,5\text{h}$,
- teoretycznego, definiowanego ilorazem objętości 5 reaktorów do natężenia przepływu wynoszącego - $t_t=10\text{h}$.



Rys. 3. Zmiany absorbancji określającej stężenie znacznika KMnO_4 w czasie przy przejściu przez kaskadowy układ reaktorów przepływowych.

Wyniki pomiarów wskazują, iż:

$t_t > t_{50} > t_M$, co można interpretować, że właściwości hydrauliczne badanego układu modelowego znajdują się między właściwościami reaktora z przepływem tłokowym i reaktora z pełnym wymieszaniem.

3.2. Przyrost masy bakteryjnej w modelu doświadczalnym

Eksperyment doświadczalny w układzie pięciu szeregowo połączonych reaktorów, symulujących spływ ścieków w kanalizacji był pod względem hydraulicznym określony:

- rozkładem czasu przepływu ($t_M=4,0h$, $t_{50}=4,5h$) oraz czasem teoretycznym $t_t=10h$,
- przepływem dostosowanym do kinetyki wzrostu bakterii ($t_p^{-1} > \mu = 0,17h^{-1}$),
- mieszaniem mechanicznym w każdym reaktorze (wartość gradientów prędkości $210s^{-1}$).

W wyniku dozowania biopreparatu na dopływie do układu reaktorów, o tak zaplanowanej hydrauliczności wystąpią w nim następujące zjawiska:

- ustalona zależność między szybkością wzrostu bakterii, a czasem retencji (warunki stacjonarne),

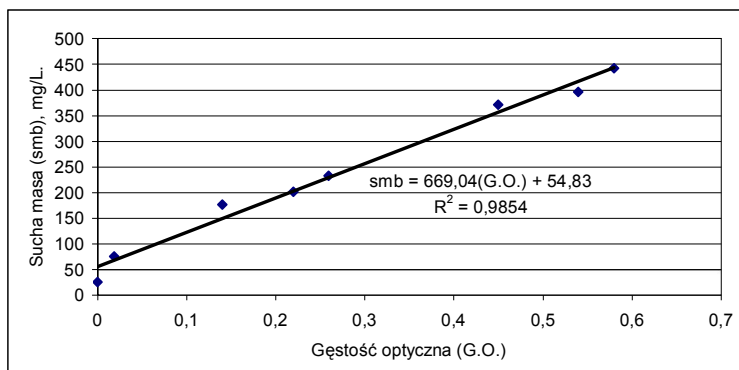
- biomasa ulegać będzie migracji z jednego reaktora do drugiego w stopniu nie zakłócającym biodegradacji materii organicznej.

Warunkiem dystrybucji biomasy między reaktorami jest przewaga szybkości rozcieńczania zawiesiny bakteryjnej spowodowanej migracją w stosunku do ich wzrostu w reaktorze I. Jeżeli następuje wymywanie z i reaktora, to w konsekwencji proces ten będzie zachodził w całym układzie doświadczalnym. Przeprowadzony cykl doświadczeń w założonych warunkach hydraulicznych.

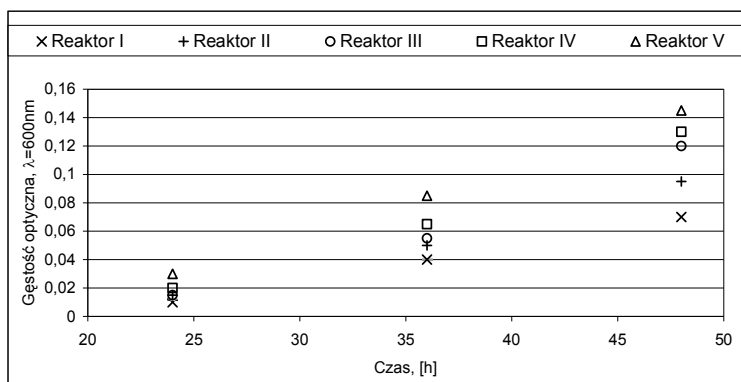
Uzyskane w nich wyniki pozwolą określić efektywność biodegradacji ścieków w kanalizacji, a także w jakim stopniu ten proces zachodzi na skutek jednorazowego bądź periodycznego dodatku bakterii i enzymów.

Wskaźnikami opisującymi zachodzące procesy są:

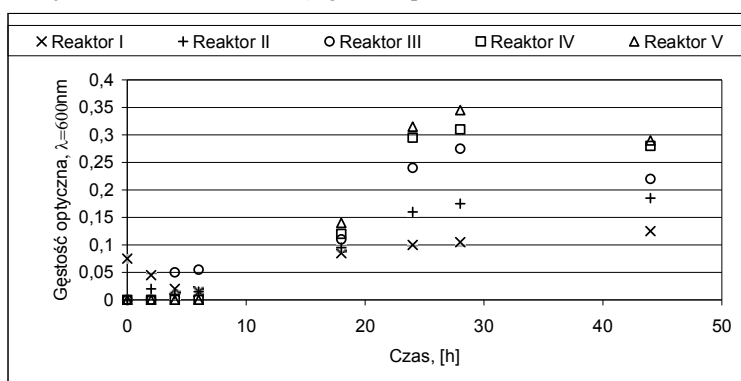
- gęstość optyczna (G.O.), przy $\lambda=600nm$, mierzona w każdym z reaktorów w czasie eksperymentu,
- $ChZT_R$ mierzone na wyjściu z układu doświadczalnego – określające efekty biodegradacji substancji organicznej prowadzonej przez bakterie *Bacillus* bądź przez bakterie wraz z enzymami



Rys. 4. Zależność między suchą masą bakterii *Bacillus* a gęstością optyczną (G.O.) (dla $\lambda=600nm$).



Rys. 5. Przyrost masy bakterii *Bacillus* bez dodatku enzymów w reaktorach układu doświadczalnego (dawka objętościowa bakterii – 3mL), gradient prędkości $48s^{-1}$.



Rys. 6. Przyrost masy bakterii *Bacillus* bez dodatku enzymów w reaktorach układu doświadczalnego (dawka objętościowa bakterii 9mL), gradient prędkości 48s.

Dla jednoznacznego określenia wyników opartych na odczycie optycznym konieczne jest określenie korelacji między gęstością optyczną a suchą masą bakterii *Bacillus* (smb).

Przeprowadzone pomiary określają tę korelację jako liniową - rys.4. Zatem zmiany gęstości bakterii w poszczególnych reaktorach mogły być pośrednio mierzone za pomocą gęstości optycznej.

Pierwsze doświadczenia pozwoliły określić szybkość wzrostu masy komórek bakterii bez dodatku enzymów w każdym z reaktorów układu, którego wyniki przedstawiono na rysunkach 5 i 6. Czas

retencji podczas pierwszego doświadczenia wynosił 10h, a gęstość optyczna w początkowej fazie eksperymentu była zbyt niska aby mogła być zmierzona. Wzrost masy komórek bakterii i związany z tym wzrost gęstości optycznej był zauważalny dopiero po 24 godzinach.

Ponieważ czas adaptacji bakterii był stosunkowo długi (24h), dlatego w drugim eksperymencie dodano trzykrotnie większą dawkę komórek bakteryjnych, co pozwoliło na odczyty większych wartości gęstości optycznych (rys. 6).

Wyniki przedstawione na rys. 6 wskazują, że gęstość optyczna w reaktorze V

po 24 godzinach eksperymentu osiągała wartość $G.O.=0,35$, której odpowiadała sucha masa kultur bakteryjnych równa około $smb=250mg/L$. w doświadczeniach tych bakterie przed aplikacją były zaszczipiane w roztworze II, bogatym w pożywkę monomolekularne. Gdy w roztworze II bakterie osiągały logarytmiczną fazę rozwoju dodawano je do reaktora I, w objętości 9 mL.

Należy podkreślić, że podczas tej serii eksperymentów stwierdzona migracja bakterii z reaktora do reaktora zachodziła w niewielkim stopniu. Tak nisko przemieszczanie się bakterii do kolejnych reaktorów można wytłumaczyć obserwowanym ich osiadaniem na ściankach reaktorów w postaci błony biologicznej, która nie ulegała wymywaniu. Było to zjawisko niekorzystne, bowiem bakterie tworzące błonę biologiczną, przylegającą do ścianek reaktorów, powinny być wymywane i przechodzić ponownie do roztworu. Wymyta błona stanowiłaby wówczas pokarm dla biomasy wytwarzanej w dalszych reaktorach.

W związku z tym uznano za celowe zwiększenie gradientu prędkości przez zwiększenie prędkości obrotowych mieszadeł w reaktorach. w dalszej fazie badań, stanowiących rozszerzenie wyników przedstawionych na rysunkach 5 i 6 określono: szybkość przyrostu masy bakterii *Bacillus* w preparacie handlowym, w roztworze II i bakterii na wypływie z reaktora V.

3.3. Badania kinetyki wzrostu bakterii *Bacillus*

Dla wyznaczenia szybkości przyrostu masy bakterii *Bacillus* przeprowadzono 3 serie badań:

- 1) *Bacillus* pochodzących z biopreparatu komercyjnego, którego 12,5mg dodawano do 125mL ścieków syntetycznych (roztwór I)

- 2) *Bacillus* pochodzących z inokulacji tymi bakteriami ścieków bogatych w pożywkę (roztwór II); w momencie kiedy bakterie w tym roztworze osiągnęły logarytmiczną fazę rozwoju – 1mL tego roztworu dodawano do 125mL ścieków syntetycznych

- 3) *Bacillus* pochodzących z reaktora V przepływowego układu doświadczalnego – 1ml płynu wychodzącego z tego reaktora dodano do 125mL ścieków syntetycznych.

Stężenie biomasy mierzono za pośrednictwem gęstości optycznej G.O. Szybkość wzrostu biomasy określono równaniem (2):

$$\frac{d(G.O.)}{dt} = \mu \cdot (G.O.) \quad (2)$$

w którym μ określa specyficzną szybkość wzrostu opisaną równaniem (3):

$$\mu = \frac{d(G.O.)}{dt} \cdot \frac{1}{(G.O.)} \quad (3)$$

czyli odniesioną w pomiarach do jednostki gęstości optycznej. Równanie (2) po scałkowaniu ma postać (4):

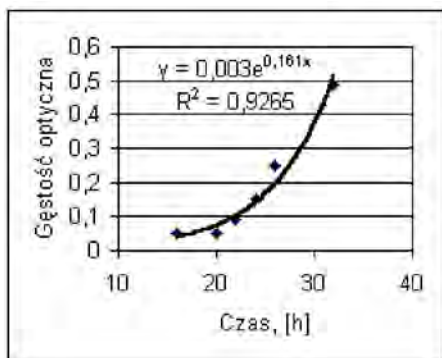
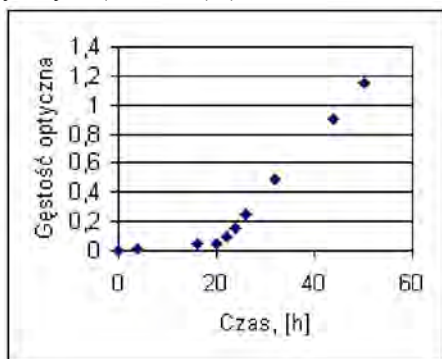
$$G.O.(t) = G.O._0 \cdot e^{\mu t} \quad (4)$$

Wyniki badań wartości μ dla w/w trzech serii doświadczeń przedstawiono na rysunku 7. Otrzymane wartości μ były następujące:

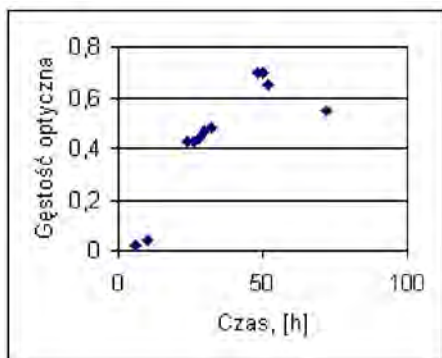
- 1) *Bacillus* pochodzących z preparatu komercyjnego (roztwór I) $\mu=0,161h^{-1}$
- 2) *Bacillus* pochodzących z roztworu bogatego w pożywkę (roztwór II) $\mu=0,187h^{-1}$
- 3) *Bacillus* pochodzących z wypływu z reaktora V $\mu=0,161h^{-1}$

Wartości te wskazują, iż szybkość wzrostu μ była dla trzech badanych rodzajów bakterii bardzo podobna.

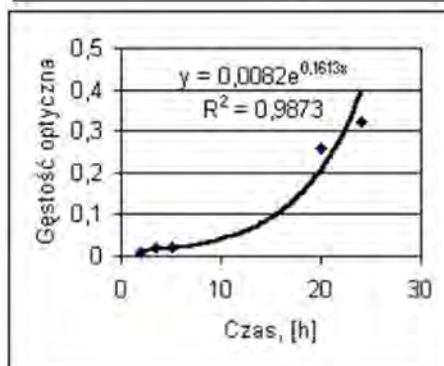
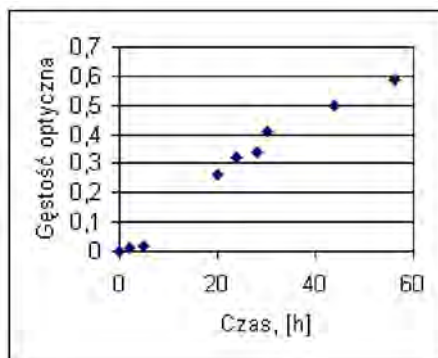
a) *Bacillus* pochodzącej z preparatu komercyjnego w środowisku ścieków syntetycznych (roztwór I); $\mu=0,161h^{-1}$



b) *Bacillus* pochodzącej z roztworu bogatego w pożywkę (roztwór II); $\mu=0,17h^{-1}$



c) *Bacillus* pochodzącej z wypływu z reaktora V; $\mu=0,161h^{-1}$



Rys. 7. Wyniki badań specyficznej szybkości wzrostu biomasy bakterii:

Wyniki tych eksperymentów wskazują, że nie następowała selekcja szczepów bakterii o większej prędkości wzrostu. Prędkość wzrostu bakterii podczas ich przechodzenia przez układ doświadczalny 5 reaktorów przepływowych winna być taka sama jak bakterii pochodzących z preparatu komercyjnego. w dalszych rozważaniach przyjęto, iż $\mu=0,17h^{-1}$.

Dwa następne doświadczenia, których wyniki przedstawiono na rys. 8 i 9 przeprowadzono przy zwiększonych obrotach mieszadeł magnetycznych do 100 obr/min, którym odpowiadały wartości gradientu prędkości $107s^{-1}$. Wyniki tych doświadczeń również wykazały, iż mimo zwiększenia obrotów mieszadeł i dodania enzymów nadal nie zachodziło w spodziewanym stopniu migracja mikroorga-

nizmów w doświadczalnym układzie reaktorów przepływowych (rys. 8). Ta sytuacja była spowodowana powstawaniem błony biologicznej na ściankach reaktorów. Powyższe spostrzeżenia potwierdzają odczyty gęstości optycznej, która na odpływie z V reaktora osiągała po 46 godzinach przepływu wartość zaledwie 0,15 mimo dodatku enzymów (rys. 9). Tworząca się na ściankach reaktorów błona biologiczna mimo zwiększenia obrotów mieszadeł nie ulegała zrywaniu. Wyniki te wskazują na celowość dalszego zwiększania obrotów mieszadeł celem intensyfikacji zrywania błony biologicznej ze ścianek reaktorów.

Mechanizm oddziaływania błony biologicznej na transformację substancji organicznych nie jest do końca rozpoznany. Wiadomo jednak, że błona biologiczna w znacznym stopniu uczestniczy w biodegradacji materii organicznej, której ubytek w dalszych eksperymentach był mierzony jako chemiczne zapotrzebowanie tlenu substancji rozpuszczonych (ChZT_R).

W świetle powyższego dalszy cykl eksperymentów prowadzono przy tym samym hydraulicznym czasie przepływu, zwiększając obroty mieszadeł do 150 obr/min oraz dodając obok bakterii także enzymy. Sekwencyjnie realizowane cykle charakteryzowały się:

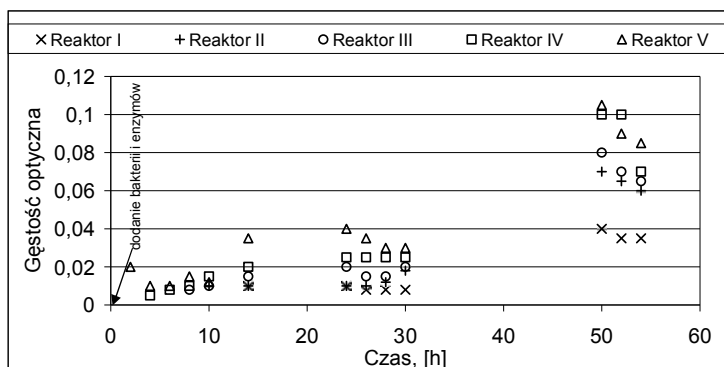
- doświadczenie A - dodaniem bakterii i enzymów na początku procesu,
- doświadczenie B - dodaniem bakterii na początku procesu i enzymów w 72h,
- doświadczenie C - dodaniem bakterii i enzymów na początku procesu oraz powtórny dodaniem enzymów w 84h trwania procesu,
- doświadczenie D - dwukrotnym dodaniem bakterii i enzymów raz na początku procesu oraz powtórnie po 152h trwania procesu

- Objętość roztworu dawkowanych bakterii była równa i wynosiła 9 mL we wszystkich doświadczeniach. Dawka dodawanych enzymów była stała i wynosiła 2,5g. Spostrzeżenia i rezultaty uzyskane w tych doświadczeniach przedstawiono na rys. 10 i 11.

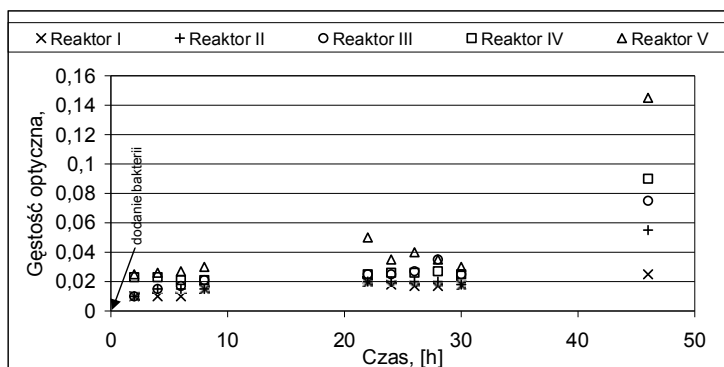
Na tych rysunkach podano także wartości mierzonych ChZT_R , wskazujących na ubytek substancji organicznych. We wszystkich doświadczeniach można zaobserwować wzrost gęstości optycznej spowodowany przez rozwój komórek kosztem substancji organicznych. Pomiar gęstości optycznej wskazują, że po okresie zastoju następuje przechodzenie komórek bakterii z jednego reaktora do drugiego, czego skutkiem jest ich maksymalna wartość w reaktorze V. Aby jaśniej zobrazować wyniki uzyskane w kolejnych doświadczeniach na rys. 12 przedstawiono szybkość wzrostu komórek bakteryjnych w reaktorze V. Piąty reaktor w doświadczalnym modelu przepływowym symuluje ostatnią część kanalizacji przed oczyszczalnią ścieków bądź odbiornikiem, zatem w konsekwencji w tym miejscu określany był końcowy wynik wzrostu bakterii kosztem ubytku materii organicznej. Wzrost ten wynika z dodania bakterii, enzymów, bądź kompleksu bakteryjno-enzymatycznego na wejściu do reaktora I.

Przedstawione rezultaty uzyskane w powyższych czterech eksperymentach (rys. 10-12) ukazują:

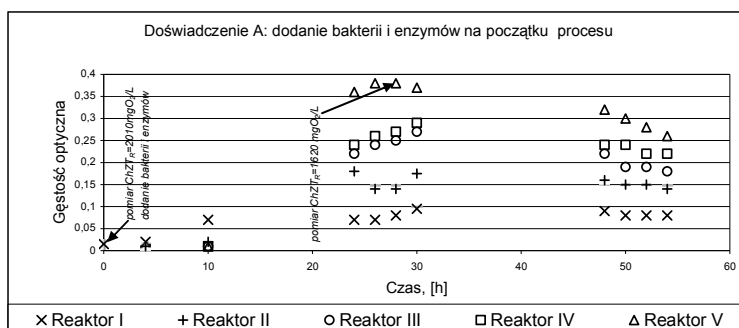
- wpływ enzymów i bakterii na zmianę gęstości optycznej, wynikającą z zaszczepienia i rozwoju biomasy w ściekach syntetycznych,
- ubytek materii organicznej mierzony jako ChZT_R będący wynikiem działania biomasy.



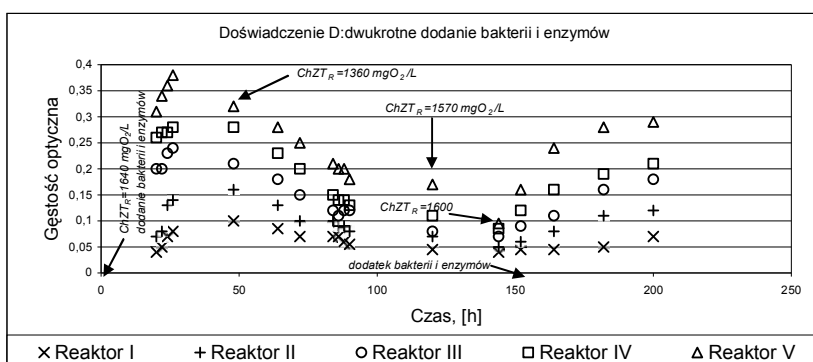
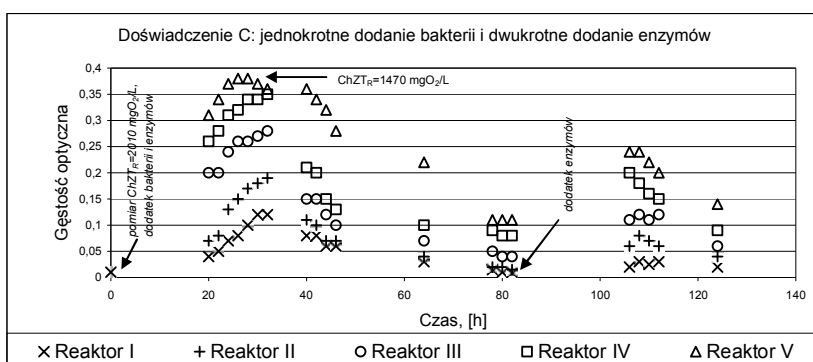
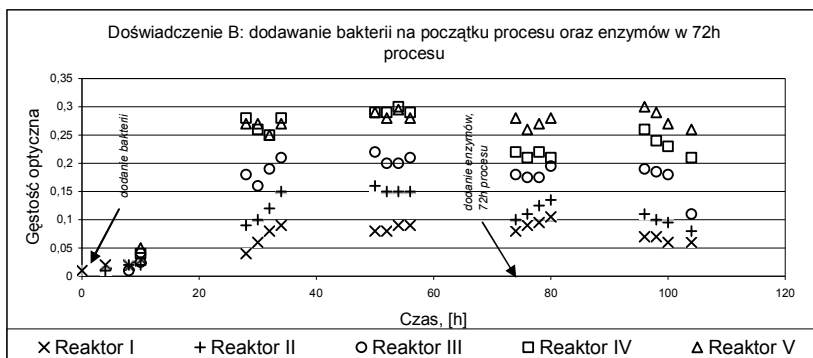
Rys. 8. Przyrost masy bakterii *Bacillus* w reaktorach układu doświadczalnego w wyniku dodatku bakterii (prędkość obrotu mieszadeł – 100 obr/min, gradient prędkości $107s^{-1}$).



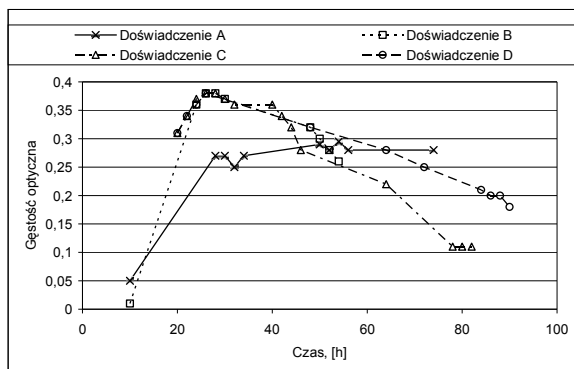
Rys. 9. Przyrost masy bakterii *Bacillus* z dodatkiem enzymów w reaktorach układu doświadczalnego w wyniku dodatku bakterii i enzymów (prędkość obrotu mieszadeł – 100 obr/min, gradient prędkości $107s^{-1}$).



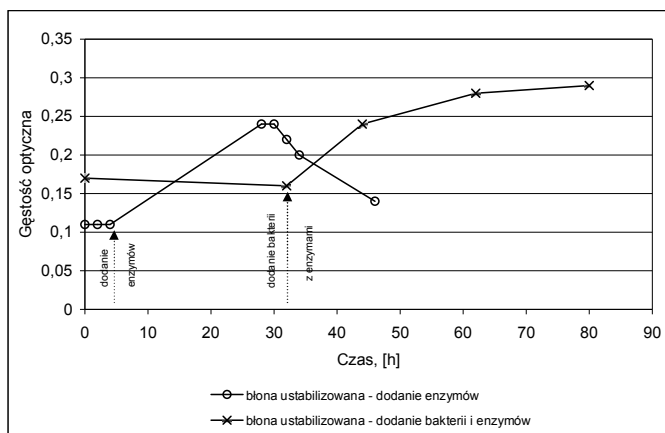
Rys. 10. Przyrost masy bakterii *Bacillus* w reaktorach układu doświadczalnego w wyniku jednorazowego dodatku bakterii i enzymów (gradient prędkości $210s^{-1}$).



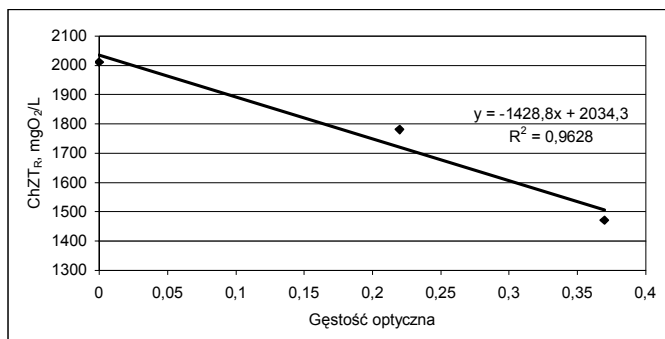
Rys. 11. Przyrost masy bakterii *Bacillus* w reaktorach układu doświadczalnego w wyniku kilkukrotnego dodawania bakterii i enzymów (gradient prędkości 210s^{-1}).



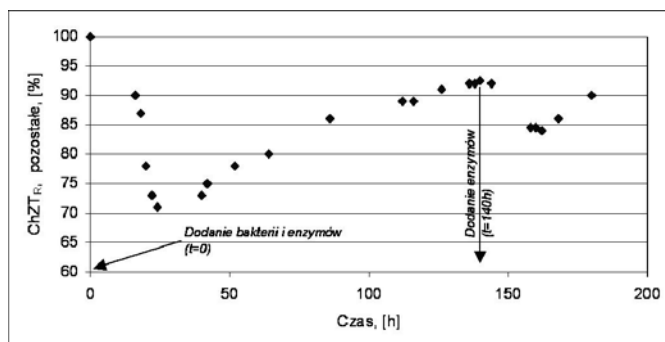
Rys. 12. Porównanie wzrostu bakterii *Bacillus* na odpływie z układu w doświadczeniach A, B, C, D.



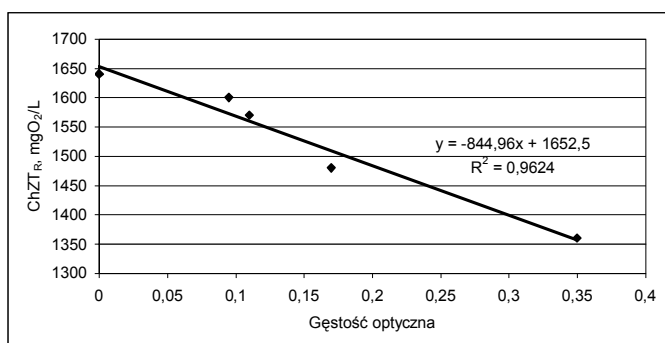
Rys. 13. Porównanie zmian wzrostu bakterii na wylocie z reaktora V na skutek dodatku enzymów bądź bakterii z enzymami (doświadczenie C i D).



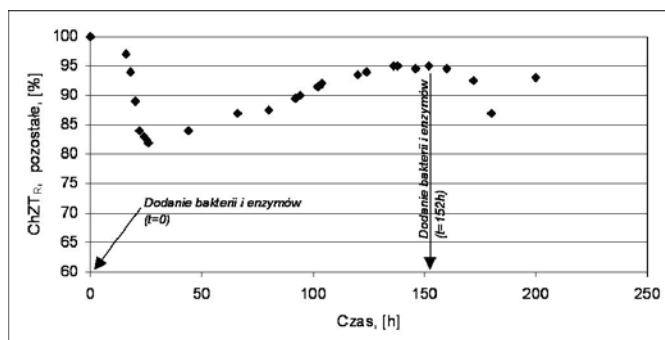
Rys. 14. Stężenie ChZT_R w funkcji gęstości optycznej (koresponduje z doświadczeniem C).



Rys. 15. Procent ChZTR pozostalego w funkcji czasu (koresponduje z doświadczeniem C).



Rys. 16. Stężenie ChZTR w funkcji gęstości optycznej (koresponduje z doświadczeniem D).



Rys. 17. Procent ChZTR pozostalego w funkcji czasu (koresponduje z doświadczeniem D).

Porównanie wpływu dawkowania samych enzymów oraz bakterii z enzymami na rozwój biomasy przedstawiono na rys. 13.

Dodatek samych enzymów powoduje, że gęstość optyczna wzrasta z wartości ok. 0,10 do wartości ok. 0,25 po czasie około 24h. Wskazuje to na pozytywny wpływ enzymów na wzrost komórek bakteryjnych, a tym samym na większy ubytek substancji organicznej (spadek ChZT_R). Osiągnięta wartość maks. $\text{G.O.} \approx 0,25$ utrzymuje się bardzo krótko i po upływie paru godzin wykazuje wyraźną tendencję spadkową. Z kolei dodanie bakterii z enzymami prowadzi również do wzrostu gęstości optycznej, jednak wzrost ten trwa dłużej tj. powyżej 50h i osiąga wartość wyższą równą $\text{G.O.} \approx 0,3$

Różnica między działaniem bakterii z enzymami i samych enzymów dotyczy zatem w większym stopniu wpływu na czas utrzymywania się zwiększonej biomasy niż wzrostu stężenia biomasy określonego wartością G.O.

Na podstawie wyników uzyskanych w doświadczeniach C i D krzywe wzrostu bakterii można przekształcić w krzywą zmian ChZT_R w upływie czasu (rys. 15 i 17). Zatem zależność między pomiarem gęstości optycznej a ChZT_R pozwala śledzić zmiany stężeń ChZT_R w czasie (rys. 14 i 16). Wyniki przedstawione na rys. 11. potwierdzają wzrost bakterii w ściekach syntetycznych. Dzięki temu wzrostowi w 25 godzinie procesu następuje spadek ChZT_R w około 30% (rys. 15). Jeżeli zaszczepianie odbywa się przy ukształtowanej już błonie biologicznej obserwuje się ubytek substancji organicznej rzędu 20% i to zarówno na skutek dodania samych enzymów (rys. 15) jak i bakterii łącznie z enzymami (rys. 17).

4. Podsumowanie

Z przeprowadzonych eksperymentów widać, że dodanie enzymów albo kom-

pleksu enzymatyczno-bakteryjnego powoduje przyspieszenie degradacji substancji organicznej. Potwierdza to pozytywne oddziaływanie bakterii i enzymów w obecności błony biologicznej.

Wyniki uzyskane w cyklu doświadczeń na ściekach syntetycznych wskazują na celowość dozowania do sieci preparatu bakteryjno-enzymatycznego z częstotliwością raz na dobę.

Przeprowadzony cykl eksperymentów wykazał również znaczenie tworzącej się błony biologicznej i jej oddziaływania na biomasę bakteryjną determinującą efekty biodegradacji substancji organicznej. Eksperymenty wykazały, że graniczna wartość gradientu, przy której rozpoczyna się zrywanie błony biologicznej mieści się w przedziale wartości $107 < G < 210$.

Powyższe spostrzeżenia i wnioski są pozytywnie weryfikowane w trakcie badań w pełnej skali technicznej w kanalizacji grawitacyjnej, w których uzyskiwane efekty analizowane są w funkcji czasu spływu i gradientu mieszania.

Przyszłościowym wydaje się być rozkład w sieci kanalizacyjnej związków refrakcyjnych przez dodatek wyselekcjonowanych enzymów i mikro-organizmów. Rozkład tych związków w reaktorach osadu czynnego oczyszczalni ścieków jest z reguły niepełny ze względu na zbyt krótkie czasy napowietrzania stosowane w praktyce.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Literatura

- BOON A.G. et al. 1977. The use of oxygen to treat sewage in a rising main. Wat. Pollut. Control, pp 98-112.
- CONFER D.R., LOGAN B.E. 1997. Molecular weight distribution of hydrolysis products during biodegradation of model macromolecules in suspended

- and biofilm cultures. *Wat.Res.*, 31 (9), pp. 2127-2136
- CORNWELL D.A., BISHOP M.M. 1983. Determining velocity gradients in laboratory and full-scale systems. *Journal AWWA* 75 (9), pp. 470-475
- COULIBALY L., NAVEAU H., AGATHOS S.N. 2002. A tanks-in-series bioreactor to simulate macromolecule-laden wastewater pretreatment under sewer conditions by *Aspergillus niger*. *Wat.Res.* 36 (16), pp. 3941-3948
- GREEN M. et al. 1985. Using the sewerage system main conduits for biological treatment – Greater Tel-Aviv as a conceptual model. *Wat.Res.* 19 (8), pp.1023-1028
- HVITVED-JACOBSEN T. et al. 1998. A process and model concept for microbial wastewaters transformation in gravity sewers. *Wat.Sci.Tech.* 37 (1), pp. 233-241
- JORDAN S.N., MULLEN G.J. 2007. Enzymatic hydrolysis of organic material in a solid-liquid system. *Waste Management* 27 (12), pp. 1820-1828
- METCALF AND EDDY. 2004. *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal, Reuse*. McGraw Hill, New York
- OZER A., KASIRGA E. 1995. Substrate removal in long sewer lines. *Wat.Sci.Tech.* 31 (7), pp. 213-218
- PELCZER M.J. 1957. *Manual of microbiological methods*. McGraw Hill Book Company, New York
- STEPHENSON D., STEPHENSON T. 1996. Bioaugmentation for enhancing biological treatment. *Biotechnol.Adv.* 10, pp.549-559
- ZANDI I., HAYDEN J.A. 1971. Flow properties of solid waste slurries. *Compost Sci.* 12 (2)

WPLYW DODATKU ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH DO OCZYSZCZANYCH ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH NA WIELKOŚĆ FRAKCJI CHZT

THE INFLUENCE OF LANDFILL LEACHATE ADDITION TO WASTEWATER ON COD FRACTION.

Sylvia Fudala-Książek*, Aneta Łuczkiewicz*, Joanna Kalka, Bernard Quant*, Krystyna Olańczuk-Neyman***

*Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk;

** Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice

mail: sksiazek@pg.gda.pl; ansob@pg.gda.pl; ekul@pg.gda.pl; Joanna.kalka@polsl.pl; bquant@pg.gda.pl; kola@pg.gda.pl

ABSTRACT

Managing landfill leachate is one of the most important problems with maintaining landfills. The aim of this study was to determine the influence on COD fraction of landfill leachate addition from 0,5% to 5% to raw wastewater. The results of this study show that soluble inert COD in wastewater and mixture wastewater with landfill leachate constituted the smallest percentage of total COD. Nonetheless this fraction (soluble inert COD) increased from 3% to 10% together with increasing addition of leachate. Particulate biodegradable COD (slowly biodegradable) constituted the largest percentage of total COD, average 59%, 52%, 64%, 52% and 49% for 0%, 0.5%, 1%, 3% and 5% landfill leachate addition respectively. Soluble biodegradable COD (readily biodegradable) remained at a similar level regardless of landfill leachate addition, and ranged between 23% - 38%. These studies are the key issue for determination of maximum leachate addition to wastewater.

Keywords: fractions COD, landfill leachate, wastewater, co-treatment

1. Wprowadzenie

Współcześnie ilość odpadów rośnie szybciej, niż ludność świata (Renou i in. 2008). W związku z relatywnie niskimi kosztami, składowanie odpadów należy do szeroko stosowanych i akceptowanych na całym świecie rozwiązań. Składowiska, pomimo, iż umożliwiają kontrolowane

gromadzenie odpadów i ich rozkład do materiału ustabilizowanego, stanowią również zagrożenie dla otaczającego środowiska, np. poprzez uwalnianie odorów, zanieczyszczeń mikrobiologicznych oraz generowanie odcieków i to nie tylko w czasie eksploatacji, ale także wiele lat

po ich zamknięciu i zrekultywowaniu (Kjeldesen i in. 2002).

Zarówno jakość, jak i ilość powstających odcieków są związane między innymi z położeniem geograficznym, morfologią składowanych odpadów, technologią ich składowania, wiekiem składowiska in. (Lema i in. 1988).

Ocieki składowiskowe, ze względu na wysokie stężenia różnorodnych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, które występują w postaci rozpuszczonej lub zawiesinowej (Bilgili i in. 2008), stanowią szczególne potencjalne zagrożenie dla wód powierzchniowych, podziemnych. Należy mieć na uwadze, iż wraz z wiekiem składowanych odpadów maleje w odciekach ilość substancji łatwo rozkładalnych, a zwiększa substancji trudno rozkładalnych oraz nierozkładalnych (Cossu i in. 2012; Klimiuk i Kulikowska 2008).

Zatem tzw. młode ocieki (z składowisk młodych wiekiem) mogą być stosunkowo łatwo poddawane oczyszczaniu biologicznemu, natomiast do oczyszczania odcieków z dojrzałych składowisk bardziej odpowiednie są metody fizykochemiczne lub układy hybrydowe wykorzystujące obie metody (Surmacz-Górska, 2001). Jednakże w zakładach utylizujących odpady komunalne koncepcja zmiany technologii oczyszczania generowanych odcieków w zależności od wieku składowiska skutkowałaby znaczącym wzrostem kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

W Polsce powstające ocieki (bez względu na wiek składowiska) są najczęściej odprowadzane do miejskiej oczyszczalni ścieków - zwykle bez wcześniejszego ich podczyszczenia (Barbusiński i in. 2010), co niesie za sobą konieczność kontroli ich wpływu na przebieg procesów biologicznych. Ponadto poddaje się pod wątpliwość celowość takiego postępowania,

gdyż występujące w odciekach związki reakcyjne zostają jedynie rozcieńczone w strumieniu ścieków i wraz z oczyszczonymi ściekami są wprowadzane do odbiornika (Surmacz-Górska 2001).

Celem pracy jest analiza wpływu wzrastającego dodatku odcieków do oczyszczanych ścieków na wielkość poszczególnych frakcji ChZT w mieszaninie, w aspekcie ich oddziaływania na pracę oczyszczalni biologicznej.

2. Materiały i metody

Prace badawcze prowadzono w latach 2009-2010 z wykorzystaniem laboratoryjnego modelu biologicznej oczyszczalni ścieków typu A2/O do którego wprowadzano rzeczywiste ocieki i ścieki komunalne.

2.1 Pochodzenie odcieków

Ocieki pochodziły ze składowiska odpadów komunalnych „Eko Dolina”, zlokalizowanego w Łężycach koło Gdyni. Składowisko, funkcjonuje od 2003 roku i obsługuje mieszkańców miast: Gdynia, Sopot, Rumia, Wejherowo, Kossakowo oraz gminy Wejherowo. Zakład zajmuje teren o powierzchni 53,9 ha. Pryzma B1, na której składowane były odpady w czasie prowadzonych badań, zajmowała teren o powierzchni 8,06 ha. Eko Dolina każdego roku odbiera odpady wyprodukowane przez 400 000 mieszkańców. w roku 2009 ilość przyjętych odpadów wyniosła 193 986,00 Mg, a w 2010 roku 175 456,60 Mg, w tym odpady zebrane w sposób selektywny odpowiednio: 3 786, 95 Mg oraz 4076,60 Mg. Szacunkowa ilość powstających odcieków na eksploatowanej kwaterze w 2009 r. wynosiła: 31 730 m³, w 2010 r.: 26 075 m³. Powstające ocieki są podczyszczane metodą odwróconej osmozy i kierowane do Grupowej Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze”.

2.2 Pochodzenie ścieków

Ścieki surowe pochodziły z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Wschód” w Gdańsku, która przyjmuje ścieki z Gdańska, Sopotu, oraz gmin: Pruszcz Gdański, Kolbudy, Żukowo. Wielkość oczyszczalni odpowiada 675 424 mieszkańców równoważnych. Średni przepływ ścieków wynosi 95 000 m³/d. Ścieki przemysłowe stanowią około 5% wszystkich ścieków dopływających do oczyszczalni. Oczyszczalnia pracuje w technologii MUCT (Modified University of Cape Town System) z biologicznym usuwaniem fosforu.

2.3 Metodyka badań

Wykonano analizy wielkości poszczególnych frakcji ChZT w ściekach surowych oraz w mieszaninach ścieków surowych z 0,5%, 1%, 3% i 5% dodatkiem odcieków składowiskowych przed ich oczyszczaniem w modelu przepływowym typu A2O (Fudala-Książek 2011). Frakcje ChZT_R (ChZT rozpuszczone) i ChZT_{RNB} (ChZT rozpuszczone nierozkładalne biologicznie) oznaczono metodą strącenio-filtracyjną (Mamais i in. 1993). W ściekach surowych i mieszaninach surowych ścieków i odcieków oznaczano: ChZT całkowite (ChZT_{OG}), BZT₂₀, a po przeprowadzonym procesie koagulacji i filtracji - ChZT rozpuszczone (ChZT_R).

Natomiast w ściekach biologicznie oczyszczonych w układzie A2/O oznaczano: ChZT rozpuszczone nierozkładalne biologicznie (ChZT_{RNB}).

Pozostałe frakcje: ChZT rozpuszczone rozkładalne biologicznie (ChZT_{RRB}), ChZT zawiesinowe rozkładalne biologicznie (wolno rozkładalne) (ChZT_{CRB}), ChZT zawiesinowe nierozkładalne biologicznie (ChZT_{CNB}) - wyznaczano przy wykorzystaniu przedstawionych poniżej wzorów przeliczeniowych zgodnie z zaleceniami ATV-A131 (Kayser, 2000).

$$\text{ChZT}_{\text{RRB}} = \text{ChZT}_{\text{R}} - \text{ChZT}_{\text{RNB}} \quad (1)$$

$$\text{ChZT}_{\text{CRB}} = \text{BZT}_{20} - \text{ChZT}_{\text{RRB}} \quad (2)$$

$$\text{ChZT}_{\text{CNB}} = \text{ChZT}_{\text{OG}} - (\text{ChZT}_{\text{RRB}} + \text{ChZT}_{\text{CRB}} + \text{ChZT}_{\text{RNB}}) \quad (3)$$

Wartości ChZT oznaczano zgodnie Polską Normą, a BZT₂₀ metodą respirometryczną, z zastosowaniem OxiTop Control 110 (WTW).

3. Wyniki

Średnia wartość ChZT_{OG} ścieków surowych wynosiła 735 mg O₂/dm³, w tym frakcja rozpuszczona (ChZT_R) średnio stanowiła 26%, a zawiesinowa 74%. Frakcja zawiesinowa rozkładalna biologicznie - ChZT_{CRB} była frakcją dominującą i stanowiła średnio 59% całkowitego ChZT_{OG} (średnio 431,28 mg O₂/dm³) (Rysunek 2, Tabela 1). Frakcja rozpuszczona, nierozkładalna biologicznie (ChZT_{RNB}) stanowiła najmniejszy udział procentowy, średnio 3% (Rysunek 1) (od 19,32 do 26,90 mg O₂/dm³ (Tabela 1)). w ściekach surowych generalnie przeważała frakcja rozkładalna biologicznie, występująca w zakresie od 66% do 92% (w tym ChZT_{RRB} od 14% do 32%, a ChZT_{CRB} od 42% do 80%). Natomiast frakcja nierozkładalna zawierała się w zakresie od 6% do 33% (w tym ChZT_{T_{RNB}} od 3% do 4%, a ChZT_{CNB} od 3% do 31%).

W mieszaninie ścieków surowych z 0,5% dodatkiem odcieków, podobnie jak w ściekach surowych, dominowała frakcja ChZT_{CRB}, a frakcja ChZT_{RNB} stanowiła najmniejszy udział ChZT_{OG} (wahała się w zakresie od 27,10 do 43,70 mg O₂/dm³) (Tabela 1). Również zanotowano wysoki udział frakcji rozkładalnej biologicznie średnio 90% (Rysunek 2), w tym frakcja ChZT_{RRB} od 32% do 54%, a frakcja ChZT_{CRB} od 34% do 59%.

Tabela 1 Zestawienie poszczególnych frakcji ChZT rozpuszczonych i zawieszonych w ściekach pochodzących z OŚ Gdańsk „Wschód” oraz w mieszaninie ścieków i odcieków z „Eko Doliny” w Łężycach.

dodatek odcieków	0%	0,5%	1%	3%	5%
	<u>min÷max [mg O₂/dm³ ÷ mg O₂/dm³]</u>				
	śred./σ [mg O ₂ /dm ³ / -]				
ChZT _{RRB}	<u>86,06-239,10</u>	<u>237,30-</u> <u>455,60</u>	<u>168,67-</u> <u>314,50</u>	<u>167,64-</u> <u>356,40</u>	<u>172,15-</u> <u>364,49</u>
	166,72/ 65,72	298,68/ 92,93	232,12/ 51,27	245,80/ 76,40	250,43/ 66,68
	<u>19,32-26,90</u>	<u>27,10-43,70</u>	<u>19,07-50,30</u>	<u>60,81-74,20</u>	<u>67,34-99,90</u>
ChZT _{RNB}	23,27/2,78	34,12/6,76	37,10/11,30	67,60/5,86	83,22/13,01
ChZT _{CRB}	<u>308,50-</u> <u>628,86</u>	<u>282,40-</u> <u>476,70</u>	<u>358,30-</u> <u>750,20</u>	<u>280,20-</u> <u>829,60</u>	<u>309,90-</u> <u>559,85</u>
	431,28/ 130,94	400,92/ 71,62	558,05/ 149,58	444,87/ 201,59	424,17/ 89,63
	<u>19,63-252,79</u>	<u>20,30-71,90</u>	<u>16,70-76,80</u>	<u>17,40-148,19</u>	<u>13,66-196,49</u>
ChZT _{RNB}	114,65/ 97,65	48,68/ 21,80	35,74/ 25,50	74,04/ 57,02	108,55/ 69,46

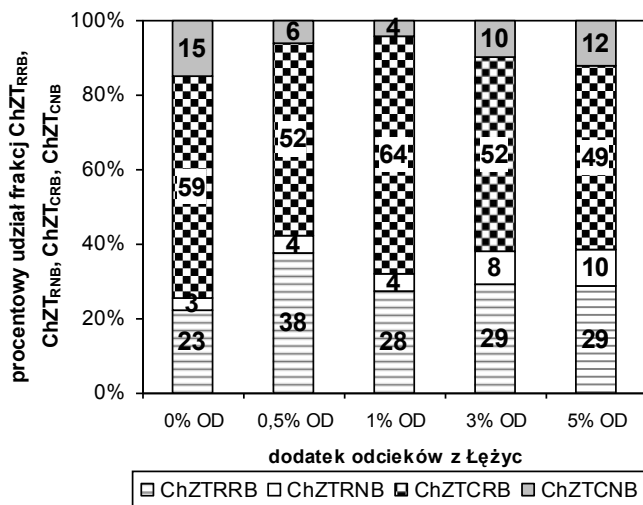
Natomiast frakcja nierozkładalna biologicznie stanowiła średnio 10%, w tym frakcja najmniej pożądana - rozpuszczona nierozkładalna biologicznie (ChZT_{RNB}) od 3% do 6%.

Z kolei przy 1% dodatku odcieków do ścieków średnia wartość frakcji ChZT_{RRB} wzrosła do 92% a frakcji nierozkładalnej biologicznie - ChZT_{NB} zmalała do 8% (wartość średnia) (Rysunek 2). Zanotowano również wzrost udziału procentowego frakcji ChZT_{CRB}, do średnio 64% całkowitego ChZT_{OG}. Frakcja najbardziej pożądana w biologicznych metodach oczyszczania - rozpuszczona rozkładalna biologicznie - stanowiła średnio 28%, natomiast frakcja rozpuszczona nierozkładalna biologicznie - ChZT_{RNB} była na zbliżonym poziomie jak w mieszaninie z 0,5% dodatkiem odcieków i stanowiła średnio 4% i wahała się w zakresie od 19,07 do 50,30 mg O₂/dm³ (Tabela 1).

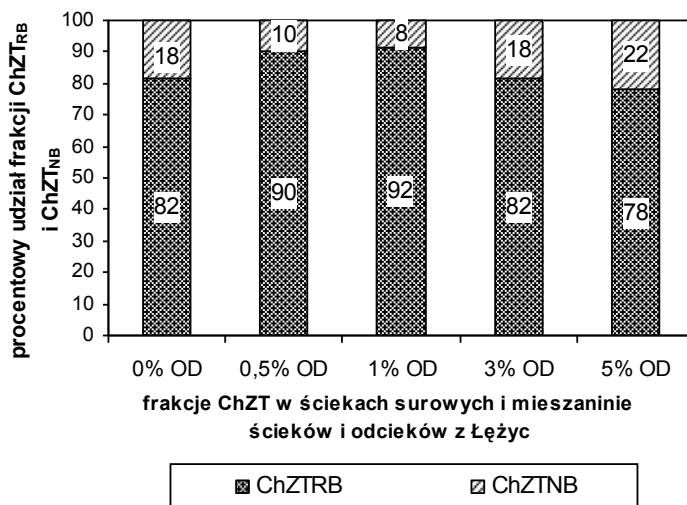
Mieszanina z 3% dodatkiem odcieków ze ściekami zawierała średnio 82% ChZT_{RRB} oraz średnio 18% ChZT_{NB} (Rys. 2).

Nadal dominującą frakcją ChZT_{RRB} była ChZT_{CRB}, która obejmowała zakres od 36% do 65% ChZT_{OG} (średnio 52% - Rysunek 1). Frakcja rozpuszczona rozkładalna biologicznie stanowiła średnio 29% (Rysunek 1), a jej stężenie wahało się w granicach od 167,64 mg O₂/dm³ do 356,40 mg O₂/dm³. Natomiast frakcja rozpuszczona nierozkładalna biologicznie stanowiła od 6% do 10% całkowitego ChZT_{OG}, przy średnim stężeniu 67,60 mg O₂/dm³ (Tabela 1).

Dopiero przy 5% dodatku odcieków do surowych ścieków nastąpił nieznaczny wzrost udziału procentowego frakcji nierozkładalnej biologicznie (Rys. 2), w szczególności frakcji ChZT_{RNB}. Frakcja ChZT rozpuszczona nierozkładalna biologicznie obejmowała zakres od 67,43 mg O₂/dm³ do 99,90 mg O₂/dm³, średnio stanowiła 10% ChZT_{OG} (Rys.1). Nadal ChZT_{CRB} była frakcją dominującą, pomimo, iż jej udział procentowy nieznacznie obniżył się, w stosunku do mieszaniny 0%, 0,5%, 1% i 3% dodatkiem odcieków.



Rys. 1. Średni udział procentowy frakcji ChZT_{RRB}, ChZT_{RNB}, ChZT_{CRB} i ChZT_{CNB} w ściekach surowych i mieszaninie ścieków z 0,5%, 1%, 3% i 5% dodatkiem odcieków.



Rys. 2. Średni udział procentowy frakcji ChZT_{RRB}, ChZT_{RNB}, w ściekach surowych i mieszaninie ścieków z 0,5%, 1%, 3% i 5% dodatkiem odcieków.

Stężenie frakcji ChZT_{RRB} w mieszaninie ścieków z 5% dodatkiem odcieków wynosiło od 172,15 mg O₂/dm³ do 364,49 mg O₂/dm³, ze średnią procentową zawartością w ChZT_{OG} na poziomie 29% (Tabela 1, Rysunek 1).

4. Dyskusja

W pracy podjęto próbę określenia wpływu dodatku odcieków składowiskowych do ścieków surowych na udział procentowy poszczególnych frakcji ChZT

w uzyskanej mieszaninie.

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, wraz z wydłużaniem czasu eksploatacji składowiska odpadów w powstających odciekach składowiskowych maleje stężenie frakcji rozkładalnych biologicznie (Cossu i in. 2012; Kulikowska Klimiuk 2008). Bilgili i in. (2008) określił, iż w odciekach ze składowiska odpadów ustabilizowanego w warunkach tlenowych ChZT nierozkładalne stanowiło 60% ChZT_{OG}, natomiast po stabilizacji beztlenowej tylko 50 %.

W prezentowanej pracy wrastający udział procentowy odcieków spowodował nieznaczny wzrost frakcji ChZT nierozkładalnej biologicznie – ze średniej wartości 18% dla ścieków surowych do 22% dla mieszaniny ścieków z 5% dodatkiem odcieków (Rysunek 2). Należy jednak zwrócić uwagę, iż na wzrost frakcji ChZT_{NB} w mieszaninie ścieków wraz ze zwiększającym się dodatkiem odcieków wpłynęła głównie frakcja ChZT_{RNB}, która jest najmniej pożądaną frakcją w biologicznych procesach oczyszczania. Jej udział procentowy stanowił 3% dla ścieków surowych, a dla mieszaniny z 5% dodatkiem odcieków wynosił 10% (Rysunek 1).

Istotne jest natomiast, iż niezależnie od udziału procentowego odcieków udział frakcji rozpuszczonej, rozkładalnej biologicznie – ChZT_{RRB} - najbardziej pożądanej w biologicznych procesach oczyszczania - utrzymywał się na zbliżonym poziomie (Rysunek 1). Jest to ważne, gdyż stężenie tej frakcji jest decydującym czynnikiem przy modelowaniu objętości bioreaktorów: beztlenowego i anoksydacyjnego (Pasztor i in. 2009).

Średnie stężenie frakcji zawiesinowej nierozkładalnej biologicznie (ChZT_{CNB}), pomimo wrastającego udziału odcieków w mieszaninie: 0,5%, 1%, 3% i 5%, utrzymywało się na zbliżonym poziomie,

odpowiednio 6%, 4%, 10% i 12% i było niższe niż w ściekach surowych (średnio 15%). Zapewne było to spowodowane usuwaniem części frakcji ChZT_{CNB} w postaci zaadsorbowanej na kłaczkach osadu czynnego. Ponadto odcieki z „Eko Doliny” charakteryzowały się niskim stężeniem zawiesiny ogólnej (średnio 56,13 mg/dm³), dlatego miały niewielki wpływ na wielkość frakcji ChZT zawiesinowej (ChZT_C). w związku z tym, iż wielkość frakcji ChZT_{CNB} znacząco wpływa na ilość powstającego osadu wtórnego, powinna być uwzględniana przez projektantów przy obliczeniach dotyczących odwodnienia, przeróbki i unieszkodliwiania osadu nadmiernego (Pasztor i in. 2009).

Frakcja zawiesinowa rozkładalna biologicznie – ChZT_{CRB} (frakcja wolno rozkładalna), stanowiła największy udział procentowy zarówno w ściekach jak i mieszaninach ścieków i odcieków (Rysunek 1). Frakcja ta zawiera wielko-cząsteczkowe substancje organiczne, które podlegają hydrolizie w tzw. procesie trawienia pozakomórkowego przy udziale zewnątrzkomórkowych enzymów hydrolitycznych (Tchobanoglous i in. 2003). Zazwyczaj frakcja ta charakteryzuje się najwyższym zapotrzebowaniem na tlen, a zatem znacząco wpływa na ilość dostarczanego tlenu do komór napowietrzania (Pasztor i in. 2009). Uzyskane średnie wartości udziału poszczególnych frakcji ChZT w ściekach surowych z OŚ Gdańsk „Wschód” i w mieszaninie ścieków wraz z 0,5%, 1%, 3% i 5% dodatkiem odcieków były zbliżone do prezentowanych danych dla ścieków pochodzących z oczyszczalni w Sulechowie (gdzie uzyskano średnie wartości na poziomie: 21,2% - ChZT_{RRB}, 2,4% - ChZT_{RNB}, 51,3% ChZT_{CRB} i 17,1% ChZT_{CNB} (Myszograj i Sadecka 2004)). Również Płuciennik - Kropczuk (2009) w swoich badaniach uzyskała zbliżone wyniki. Nato-

miast odmienne są wartości przedstawione w pracy Kappeler i Gujer (1992), ChZT_{RRB} stanowiło średnio 14% całkowitego ChZT_{OG} , a ChZT_{RNB} – 9,0%, ChZT_{CRB} – 56%, a ChZT_{CNB} – 9%. Rozbieżności te mogą wynikać z różnej klasyfikacji frakcji koloidalnej, która zaliczana jest do zawieszin lub do substancji rozpuszczonych. Zaklasyfikowanie koloidów do frakcji rozpuszczonej powoduje zmniejszenie udziału procentowego frakcji zawieszinowej, a zwiększenie frakcji rozpuszczonej (Sadecka 2010).

5. Wnioski

W badanych ściekach surowych i w ich mieszaninach z odciekami dominowała frakcja zawieszinowa rozkładalna biologicznie ChZT_{CRB} w stosunku do ChZT_{OG} . Frakcja rozpuszczona nierozkładalna bio-logicznie w analizowanych próbkach zarówno ścieków jak i mieszaninach ścieków wraz ze wzrastającym dodatkiem odcieków w zakresie od 0,5% do 5% stanowiła najmniejszy udział procentowy, jednak jej stężenie wzrosło z 3% do 10%. Jednocześnie ogólna zawartość frakcji nierozkładalnej biologicznie zmieniła się w znacznie niższym zakresie od 18% do 22%.

Uzyskane wyniki wskazują, iż do 5% dodatek odcieków do ścieków surowych nie zmienia znacząco frakcji rozkładalnej biologicznie (ChZT_{CRB} i ChZT_{RRB}), a tym samym nie wpłynie negatywnie na przebieg biologicznych procesów oczyszczania.

Podziękowania

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt badawczy nr N N523 557538) oraz dofinansowane przez Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku, w ramach umowy nr WFOŚ/D/201/187/2010.

Literatura

- BARBUSIŃSKI K., PIECZYKOLAN B., KOŚCIELNIAK H., AMALIOKOSEL M. 2010. Wpływ odcieków składowiskowych na skuteczność oczyszczania ścieków miejskich i właściwości osadu czynnego. *Ochrona Środowiska*, vol. 32, nr 3, pp. 33-38.
- BILGILI M.S., DEMIR A., AKKAYA E., OZKAYA B., 2008. COD fractions of leachate from aerobic and anaerobic pilot scale landfill reactors. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 158, pp. 157-163.
- COSSU R., LAI T., SANDOM A., 2012. Standardization of BOD5/COD ratio as a biological stability index for MSM. *Waste Management* – in press.
- FUDALA-KSIĄŻEK S., 2011. Wpływ zrzutu odcieków składowiskowych na efektywność pracy miejskiej oczyszczalni ścieków. Rozprawa doktorska. Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Gdańsk (maszynopis).
- KAPPELER J., GUJER W, 1992. Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic and characterization of wastewater for activated sludge model. *Water Science and Technology*, vol. 25(6), pp. 125-139.
- KAYSER R., 2000. Komentarz ATV-DVWK do A131P i do A210P. Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym oraz sekwencyjnych reaktorów porcjowych SBR. Wydawnictwo Seidel Przywecki Sp. z o. o.
- KJELDSSEN P., BARLAZ M.A., ROOKER A. P., BAUN A., LEDIN A., CHRISTENSEN T.H., 2002. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: a Review. Critical

- Reviews in *Environmental Science and Technology*, vol. 32(4), pp. 297-336.
- KLIMIUK E., KULIKOWSKA D., 2008. Biological removal of organic and nitrogen from landfill leachates – a review. *Management of Pollutant Emission from Landfills and Sludge*. Editors: Pawłowska & Pawłowski. Taylor and Francis Group, London.
- LEMA J.M., MENDEZ R., BLAZQUEZ R., 1988. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 40, pp. 223-250.
- MAMAIŠ D., JENKINS D., PIUU P., 1993. a rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Research*, vol. 27(1), pp. 195-197.
- MYSZOGRAJ S., SADECKA Z., 2004. Frakcje ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Sulechowie. *Rocznik Ochrony Środowiska*, Wydawnictwo Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa Naukowego Ochrony Środowiska, Tom 6, s. 233-244.
- PASZTOR I., THURY P., PULAI J., 2009. Chemical oxygen demand fractions of municipal wastewater for modeling of wastewater treatment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 6 (1), pp. 51-56.
- PŁUCIENNIK-KOROPCZUK E., 2009. Frakcje ChZT miarą skuteczności oczyszczania ścieków. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 7-8, str. 11-13.
- RENOU S., GIVAUDAN J.G., POULAIN S., DIRASSOUYAN F., MOULIN P., 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, vol.150, pp. 468-493.
- SADECKA Z., 2010. *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Wydanie pierwsze. Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o. o.
- SURMACZ-GÓRSKA J., 2001. Degradacja związków organicznych zawartych w odciekach z wysypisk. *Monografie nr 5. Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska*. Lublin 2001.
- TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F.L., STENSEL H.D. - edytorzy, 2003. *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse. Fourth Edition*. Metcalf & Eddy, Inc., McGraw –Hill, New York, 2003.

WPLYW PREPARATU EM BIOTM NA ZMIANY ZAWARTOŚCI MIKROSKŁADNIKÓW PODCZAS KOMPOSTOWANIA KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH W POŁĄCZENIU Z RÓŻNYMI KOMPONENTAMI

EFFECTS OF EM BIOTM MICRONUTRIENT CONTENT CHANGES DURING COMPOSTING OF MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE IN COMBINATION WITH VARIOUS COMPONENTS

Marzena Gibczyńska, Marcin Romanowski, Anna Zwierko

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Zakład Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin,
e-mail. marzena.gibczynska@zut.edu.pl

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the impact of the preparation of EM BIOTM to change the content of metals: iron, manganese, copper, zinc, nickel, cadmium and cobalt, the composting of sewage sludge in combination with other components. Experience with composting of sewage sludge was founded January 17, 2011 year in the greenhouse. The main component of the material were composted sewage sludge from municipal sewage and sawdust from coniferous trees and wastepaper and preparation EM. BIOTM. The composted sludge content was determined: iron, manganese, copper, zinc, nickel, cadmium and cobalt.. By analyzing the successive terms of the richness of composted sewage sludge has been gradual, over time, increase in their content of the following micronutrients: copper, zinc, nickel, cadmium and cobalt, which is explained by increase in the share of inorganic compounds in the total amount of test compounds in the compost.

Keywords: sewage sludge, sawdust, paper cuttings, micronutrient, preparation of EM BIOTM

1. Wprowadzenie

W wielu oczyszczalniach występuje problem zagospodarowania osadów ściekowych, które stanowią kłopotliwy odpad w procesie oczyszczania ścieków. Oprócz deponowania osadów ściekowych na składowiskach i wysypiskach można poddać je spalaniu po wcześniejszym wysuszeniu. Jednak za najbardziej perspektywiczne uważa się ich zagospodarowa-

nie przyrodnicze i rolnicze, w roku 2010 w ten sposób unieszkodliwione zostało 318,9 tys. Mg suchej masy osadów komunalnych (Rocznik Statystyczny 2011). Według założeń Krajowego Programu Gospodarki Odpadami do 2018 roku, głównymi kierunkami utylizacji osadów ściekowych będą ich termiczne przekształcenia i kompostowanie (Monitor

Polski 2006, nr 90, poz. 946, Czekala i in. 2010).

Metoda ta posiada pewne ograniczenia, ponieważ w rolnictwie nie mogą być stosowane osady zawierające substancje toksyczne, szkodliwe dla ludzi, zwierząt, gleby. (Baran i in. 1993, Siuta 1998). Osad ściekowy bogaty jest w organiczne i nieorganiczne składniki roślin, może on pełnić rolę nawozu, ale całkowite stężenie metali ciężkich ogranicza jego użycie (Singh i Agrawal 2008, Zorpas i in. 2008). Metale ciężkie wprowadzone do gleby wraz z osadami ściekowymi mogą powodować skażenie środowiska glebowego, wodnego oraz podlegają bioakumulacji głównie w warstwie próchnicznej, w której to mogą zostać przekształcone w formy dostępne dla roślin (Spiak 1993, Kabata-Pendias i in. 1995).

Kempa (1995) analizując cechy właściwości osadów ściekowych zauważa, że zawsze należy mieć na uwadze ostateczne ich zagospodarowanie, ponieważ osady z większości polskich oczyszczalni ścieków można wykorzystać w rolnictwie, leśnictwie i ogrodnictwie. Decydujące jednak są dwa czynniki, zawartość metali ciężkich w osadach oraz ich stan higieniczno-sanitarny.

Aby poprawić jakość ścieków z Punktu widzenia mikrobiologicznego, należy zastosować metody przyczyniające się do wyginiecia organizmów patogennych takich jak bakterie, wirusy, drożdże, grzyby, cysty pierwotniaków czy jaja robaków.

Walia i Goyal (2010) zaobserwowali, że po upływie dziewięćdziesięciu dni inkubacji, obecność metali ciężkich chromu, niklu i ołowiu w osadach ściekowych hamowała rozwój masy drobnoustrojów od 5,6 do 19,0%,

Wykorzystanie składników nawozowych z osadów ściekowych ma ogromne znaczenie w przypadku ochrony środowi-

ska, która stała się jednym z najpoważniejszych problemów XXI wieku. Przeróbka biochemiczna w procesie kompostowania należy do metod znajdujących coraz szersze zastosowanie w technice organicznego recyklingu odpadów. Jednakże w metodzie tej ważne są kryteria dotyczące jakości odpadów oraz wymagania w zakresie zagospodarowania wytworzonego kompostu. Należy oczekiwać, że kompostowanie osadów ściekowych w najbliższych latach będzie stanowić główną technologią ich przetwarzania mającą na celu: zniszczenie patogenów, wyprodukowanie dobrej jakości nawozu organicznego oraz nadanie nawozowi postaci praktycznej i wygodnej w stosowaniu. Osady ściekowe można kompostować z dodatkiem różnych komponentów strukturotwórczych np. trocin czy makulatury, dodatkowo proces ten można wspomóc preparatami mikrobiologicznymi zawierającymi Efektywne Mikroorganizmy.

Efektywne Mikroorganizmy to technologia mikrobiologiczna, która wykorzystuje naturalne procesy biologiczne występujące w środowisku bez używania GMO - Genetycznie Zmodyfikowanych Organizmów (Rybicki 2004). Technologia Efektywnych Mikro-organizmów została wynaleziona w 1982 roku przez japońskiego naukowca Teruo Higa z Rolniczego Uniwersytetu Ryukyus na Okinawie (Mau 2003). Wykorzystane mikroorganizmy wspomagają, odtwarzają oraz są zdolne do ochrony różnych ekosystemów. Wspierają podstawowe procesy życiowe, takie jak: wytwarzanie humusu, kiełkowanie nasion, pobieranie pokarmu przez rośliny i zwierzęta, rozkład materii organicznej. W skład preparatów EM wchodzi ponad 80 gatunków występujących w środowisku naturalnym są to bakterie fotosyntetyzujące, bakterie kwasu mlekowego, drożdże, grzyby i promieniowce. (www.emgreen.pl). Podstawowymi grupami mikro-

organizmów wchodzących w skład preparatów z efektywnymi mikroorganizmami są: bakterie kwasu mlekowego, bakterie fotosyntetyzujące, drożdże, promieniowce- Actinomycetes oraz grzyby fermentyzujące (Baranowski 2004), wszystkie te drobnoustroje występują w naturalnym środowisku na całym świecie. Efektywne mikroorganizmy przy wyborze podlegają selekcji i w żadnym wypadku nie są szkodliwe dla ludzi, zwierząt i roślin.

Zawartość żelaza w polskich glebach waha się na poziomie od 8,0 do 18,0 g Fe w jednym kilogramie gleby (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Kompleksowe połączenia związków żelaza z substancją organiczną mają duże znaczenie w procesach glebotwórczych oraz wpływają na zachowanie się innych pierwiastków, w szczególności śladowych. Organiczne połączenia zwiększają mobilność żelaza, co ułatwia jego dostępność dla roślin, zawartość żelaza w osadach ściekowych jest zróżnicowana.

Mangan jest niezbędnym dla życia roślin mikroskładnikiem pokarmowym będącym regulatorem i stymulatorem wzrostu i ma też duże znaczenie dla wszelkich procesów utleniająco-redukcyjnych. Zawartość manganu w glebie ulega dużym wahaniom i wynosi od 0,1 do 13,0 g Mn w jednym kilogramie gleby (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Średnia zawartość manganu w osadach ściekowych z oczyszczalni komunalnych w Polsce na podstawie przeprowadzonych w latach 1993-1999 badań IUNG, jak podaje Maćkowiak (1999) była w granicach od 277 do 435 mg Mn · kg⁻¹ s.m. Interesujące jest to, że mangan i żelazo mogą działać jako antagoniści biochemiczni i mogą konkurować ze sobą w zakresie absorpcji z gleby i enzymów wiążących (Gudmundsdóttir i in 2006).

Rolnicze użycie osadów ściekowych jest dopuszczalne, jeśli zawartość miedzi,

cynku, niklu i kadmu nie przekroczy odpowiednio 1000, 2500, 300 i 20 mg·kg⁻¹ s.m. osadu. Do rekultywacji na cele nierolne wartości te są wyższe i wynoszą 1200, 3500, 400 i 25 mg·kg⁻¹ s.m. osadu (Dz.U. z 2010 nr 137 poz. 924).

Zhu i in. (2011) podkreślają, że mobilność metali ciężkich (Zn, Ni, Pb i Cu) w osadach ściekowych zależy nie tylko od całkowitej ich ilości, ale również od formy, w jakiej występują. Autorzy zaznaczają, że mobilność cynku i niklu w warunkach niższego pH (pH 4) była wyższa niż w warunkach odczynu zasadowego (pH 8).

Miedź pełni ważne role w rozwoju roślin między innymi wchodzi w skład wielu enzymów i białek oraz jako regulator procesów metabolicznych, a rośliny pobierają ten pierwiastek w formie jonów Cu²⁺. Zawartość miedzi w osadach ściekowych wg Siuty (2002) wynosi 0,3-1340 mg·kg⁻¹ s. m, a wielkość średnia wynosi około 200 mg. Bień i Wystalska (2011) podają, że według Environmental Protection Agency zawartość miedzi w osadach ściekowych z miejskich oczyszczalni jest w granicach od 85 do 10000mgCukg⁻¹s.m.

Ogólnie osady ściekowe charakteryzują się większą zawartością cynku aniżeli miedzi (Shrivastava i Banerjee 2004). Cynk to pierwiastek potrzebny do życia wzrostu roślin, ale jego nadmierna koncentracja stanowi poważne zagrożenie dla ich wzrostu. Cynk jest pierwiastkiem łatwo pobieranym przez rośliny zazwyczaj w formie Zn²⁺. Jest on składnikiem wielu enzymów, w których odpowiada za tworzenie wiązań chelatowych pomiędzy enzymem a substratem oraz bierze udział w przemianach węglowodanów, białek oraz fosforanów. (Kozłowska-Strawska 2009). w osadach ściekowych zawartości cynku jest w przedziale 83-5124 Zn mg·kg⁻¹ s. m. jednak w zdecydowanej wię-

kości osadów cynk przyjmuje wartości 1000 - 2000 mg·kg⁻¹ s. m. (Siuta 2002).

Dopuszczalne rodzaje zanieczyszczeń występujących w nawozach organicznych i organiczno-mineralnych oraz środkach wspomagających uprawę roślin określa rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. (Dz. U. z 2008 Nr 119, poz.765). w rozporządzeniu tym dopuszczalne zawartości dla kadmu i niklu wynoszą odpowiednio: 5 i 60 mg·kg⁻¹ s.m.

Ilość niklu w osadach ściekowych zawiera się w granicach 2,2 - 358 mg·kg⁻¹ s.m., (Siuta 2002). Osad o podwyższonej zawartości niklu dotyczy jedynie miast o rozbudowanej infrastrukturze przemysłowej. Nikiel jest pierwiastkiem bardzo ruchliwym, dlatego uznany jest za bardzo toksyczny dla gleby jak i dla roślin, w których następuje zjawisko bioakumulacji szczególnie w nasionach i ziarnach (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Rozmieszczenie kadmu w glebach Polski związane jest z zawartością tego pierwiastka w skale macierzystej. Ilość kadmu w osadach ściekowych waha się w szerokich granicach. Problemem są oczyszczalnie ścieków w dużych miejscowościach, na których zawartość tego pierwiastka w produkowanym osadzie jest wysoka. i Wystalska (2011) podają, że według Environmental Protection Agency zawartość kadmu w osadach ściekowych z miejskich oczyszczalni jest w zakresie od 3 do 3410 mg·Cd kg⁻¹ s. m.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu preparatu EM BIOTM na zmiany zawartości metali: żelaza, manganu, miedzi, cynku, niklu, kadmu i kobaltu, pod-

czas kompostowania osadów ściekowych w połączeniu z innymi komponentami to jest trocinami z drzew iglastych lub makulaturą.

2. Materiały i metody

a) Warunki realizacji doświadczenia

Doświadczenie z kompostowaniem osadów ściekowych założono 17 stycznia 2011 roku w hali wegetacyjnej Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Głównym składnikiem kompostowanego materiału były osady ściekowe z oczyszczalni komunalnej.

Doświadczenie dwuczynnikowe obejmowało następujące czynniki doświadczalne:

I czynnik – rodzaj kompostowanego materiału:

- 1) osad ściekowy
- 2) osad ściekowy + trociny z drzew iglastych
- 3) osad ściekowy + ścinki makulatury białej

II czynnik – dawka preparatu mikrobiologicznego – EM BIOTM

- 1) 0 dm³ · m⁻³ masy kompostowej
- 2) 1 dm³ · m⁻³ masy kompostowej
- 3) 2 dm³ · m⁻³ masy kompostowej.

Badania obejmowały dziewięć obiektów (tab. 1). Objętość wazonów zastosowanych w doświadczeniu wynosiła 10dm³. Materiał strukturotwórczy, czyli trociny z drzew iglastych i ścinki makulatury białej stanowiły 30% objętości masy kompostowej.

Tabela 1. Numer obiektu i zastosowane komponenty

Obiekt	Komponenty
1	Osad ściekowy, kontrola
2	Osad ściekowy+ EM BIO 1 dm ³
3	Osad ściekowy + EM BIO 2 dm ³
4	Osad ściekowy + trociny
5	Osad ściekowy + trociny + EM-BIO 1 dm ³
6	Osad ściekowy + trociny + EM-BIO 2 dm ³
7	Osad ściekowy + makulatura
8	Osad ściekowy + makulatura + EM-BIO 1 dm ³
9	Osad ściekowy + makulatura + EM-BIO 2 dm ³

Mieszaninę kompostową wymieszano mieszadłem mechanicznym firmy Dedra. Dawki preparatu EM BIOTM po przeliczeniu na objętość wazonu zapalikoowano opryskiwaczem ręcznym marki Kwazar (www.kwazar.com.pl). Podczas kompostowania, zawartość wazonów była Mieszana, co dwa tygodnie. w pomieszczeniu hali wegetacyjnej gdzie stały pojemniki z kompostowanymi materiałami średnia dobową temperaturą wynosiła 15 °C.

Preparat EM BIOTM jest rozprowadzany w Polsce od 2009 roku przez jednego dystrybutora, czyli firmę Greenland spółka z o.o. z siedzibą w Trzciance k/Puław. Preparat EM BIOTM jest w pełni naturalnym produktem biotechnologicznym przeznaczonym do zastosowań komunalnych. EM BIOTM w osadach ściekowych przyspiesza proces mikrobiologicznego rozkładu substancji organicznych blokując jednocześnie powstawanie odorów towarzyszących procesowi kompostowania.

W polskich warunkach klimatycznych proces ten trwa od trzech do pięciu miesięcy. Po procesie przetwarzania osad jest już ustabilizowany, a materia z zaaplikowanym EM BIOTM nie podlega procesom gnicia oraz nie emituje odorów. Przy prawidłowym zastosowaniu EM BIOTM

istnieje możliwość rezygnacji z higienizacji osadów wapnem. Dzięki zastosowaniu EM BIOTM uzyskujemy również: zmniejszenie objętości i masy osadów (www.em-green.pl).

Próbki masy kompostowej przeznaczone do analiz chemicznych zostały pobrane w następujących terminach: 17 luty, 17 marzec, 18 kwiecień 2011 roku. Z każdego wazonu w podanych powyżej terminach łaską Egnera pobrano po pięć próbek o łącznej wadze około 250g. W pobranych próbkach oznaczano: ogólną zawartość następujących metali: żelazo, mangan, miedź, cynk, nikiel, kadm i kobalt.

b) Metodyka analiz chemicznych

W celu oznaczenia ogólnej zawartości metali w kompoście próbki zostały zmineralizowane w mieszaninie kwasów azotowego(V) i chlorowego(VII), następnie wykonano pomiary przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej SOLA-AR AA SERIES. Zawartość w kompostowanym osadzie: manganu, miedzi, cynku, niklu kadmu i kobaltu oznaczono według normy PN-ISO 11047:2001. Ilość żelaza oznaczono stosując się do normy PN-R-04021:1994.

Do opracowania uzyskanych wyników wykorzystano analizę wariancji i wartości

półprzedziałów ufności wyliczonych przy zastosowaniu testu Tukey'a, przy poziomie istotności $\alpha=0,05$ stosując program FR-ANALWAR opracowany przez Prof. Franciszka Rudnickiego.

3. Wyniki i Dyskusja

a) Zmiany zawartości żelaza ogólnego w kompostowanym osadzie ściekowym

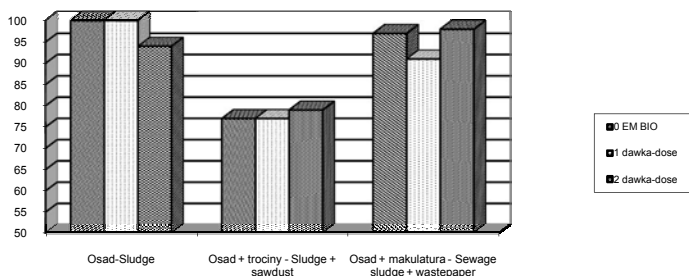
Zawartość żelaza w osadach ściekowych jest zróżnicowana. Krzywy in. (2002) oceniając wartość nawozową głównych składników pokarmowych w komunalnych osadach ściekowych prowadził badania na kompostach zawierających średnio 1,1% żelaza. Osad ściekowy wykorzystany w doświadczeniu charakteryzował się zawartością żelaza ogólnego na poziomie 0,5% to jest poniżej dolnej granicy zasobności gleby (tab. 2). w drewnie sosnowym ilość żelaza jest w granicach od 20 do 85 mg w jednym kilogramie, czyli jest go znacznie mniej niż w osadzie (Krutul 1998). Połączenie kompostowanego osadu ściekowego z trocinami spowodowało dalsze zmniejszanie się ilości żelaza ogólnego w badanym materiale. Natomiast dodanie do osadu ściekowego makulatury nie miało jednoznacznego wpływu na zmiany ilości pota-

su ogólnego w kompostowanym materiale (tab. 2). Dodanie, w obydwu dawkach, preparatu mikrobiologicznego EM BIOTM do kompostowanego osadu, nie spowodowało, potwierdzonych obliczeniami statystycznymi, zmian zawartości żelaza ogólnego w badanym materiale (tab. 2). Na rysunku 1 wyraźnie uwidacznia się fakt, że najwyższą zasobnością odnośnie żelaza ogólnego charakteryzował się osad ściekowy kompostowany bez dodatkowych komponentów.

b) Zmiany zawartości manganu ogólnego w kompostowanym osadzie ściekowym

Kaniuczak i in. (2009) charakteryzując osady ściekowe pod względem przydatności do przyrodniczego wykorzystania podają, że średnia ilość manganu w osadzie wynosiła 212 mg Mn·kg⁻¹ s.m.

Symanowicz (2006) badając zmiany zawartości wybranych mikroskładników w czasie inkubacji mieszanin węgla brunatnych osadów ściekowych dysponowała osadami ściekowymi o zawartości manganu w zakresie od 150,5 do 280,0 mg Mn·kg⁻¹ s.m.



Rys. 1. Porównanie zmian zawartości żelaza ogólnego w wyniku dodania do osadu ściekowego trocin, makulatury i preparatu EM BIO, ilość żelaza w samym osadzie równa się 100%.

Tabela 2. Zmiany, w kolejnych terminach, zawartości żelaza ogólnego w kompostowanym osadzie ściekowym

Czynnik I – rodzaj materiału	Factor II	I termin	II termin	III termin	Średnia
		g Fe · kg ⁻¹ s. m - g Fe · kg ⁻¹ d. m.			
Osad	0	5,30	5,77	6,15	5,74
Osad	1	5,72	5,70	5,94	5,78
Osad	2	5,43	5,54	5,29	5,42
Osad + trociny	0	4,42	4,90	3,91	4,41
Osad + trociny	1	4,30	4,76	4,20	4,42
Osad + trociny	2	4,54	4,98	4,10	4,54
Osad + makulatura	0	5,41	5,35	5,96	5,58
Osad + makulatura	1	5,36	5,06	5,20	5,21
Osad + makulatura	2	5,51	5,60	5,79	5,63
Czynnik I		0,209	0,254	0,590	n.l.**
NIR _{0,05} – LSD _{0,05}	Czynnik II	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IxII	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IIxI	r.n.	r.n.	r.n.	n.l.

r.n.* – różnica nieistotna ,n.l.** - nie liczono

Osad ściekowy zastosowany w doświadczeniu charakteryzował się o połowę niższą zawartością manganu w porównaniu z powyższymi danymi i ilość ta nie przekraczała 100,0 mg Mn · kg⁻¹ s.m. (tab. 3).

W wyniku kompostowania samego osadu ściekowego jak i z dodanymi komponentami: trocinami, makulaturą, preparatem mikrobiologicznym EM BIOTM w obydwu dawkach nie uzyskano zmian zawartości manganu ogólnego w badanym materiale, co zostało potwierdzone obliczeniami statystycznymi (tab. 3). Pewnym wyjaśnieniem powyższych wyników jest informacja, że Cybulko (1967) przeprowadzając badania nad zawartością pierwiastków śladowych w drewnie sosny pospolitej zalicza do nich między innymi mangan. Krutul (1998) podaje, że

w drewnie sosnowym ilość manganu jest w granicach od 13,5 mg do 99,0 mg w jednym kilogramie, czyli jest go znacznie mniej niż w osadzie ściekowym.

c) Zawartość miedzi w kompostowanym osadzie ściekowym

Za wiązanie metali ciężkich, do których zalicza się miedź, w osadach ściekowych jest odpowiedzialna materia nieorganiczna oraz materia organiczna (Merrington i in. 2003, Bernacka i Pawłowska 2000). Materię nieorganiczną osadów stanowią: węglany, fosforany, siarczki, także w dużym stopniu niekryształiczne tlenki i wodorotlenki Fe i Al oraz Mn (Merrington i in. 2003). Według Rozporządzenia Ministra Środowiska, w sprawie komunalnych osadów ściekowych osad z doświadczenia kwalifikuje się do użytkowania rolniczego (Dz.U. z 2010 nr 137

poz. 924). Osad ściekowy badany w doświadczeniu charakteryzował się niską zawartością miedzi w granicach od 111 do 183 mg Cu·kg⁻¹ s.m. (tab. 4). Czyżyk i in. (2001) w badaniach dotyczących wspólnego kompostowania osadów ściekowych i odpadów roślinnych” podaje, że ilość Miedzi w kompoście wynosiła 83 mg Cu·kg⁻¹ s.m. a po dodaniu biopreparatu „Humobak” obniżyła się do 76 mg Cu·kg⁻¹ s.m.

Połączenie kompostowanego osadu ściekowego z trocinami spowodowało zmniejszenie się ilości miedzi w materiale z doświadczenia. Podobną zależność przedstawia Ignatowicz i in. (2011), w wynikach badań dotyczących wpływu kompostowania osadów ściekowych na zawartość wybranych metali i ich frakcji osad ustabilizowany po prasie zawierał 21,1 g·kg⁻¹ s.m., a ustabilizowany z trocinami mniej, czyli 14,8 g·kg⁻¹ s.m.

Pewnym wyjaśnieniem tej zależności jest informacja, Krutul (1998), że w drewnie sosnowym ilość miedzi jest w granicach od 2,4 mg do 10,5 ppm, czyli jest go znacznie mniej niż w osadzie ściekowym.

W wyniku kompostowania samego osadu ściekowego jak i z dodanymi komponentami: makulaturą jak i preparatem mikrobiologicznym EM BIOTM w obydwu dawkach nie spowodowało, istotnych, zmian zawartości miedzi w badanym materiale (tab. 4). Należy podkreślić sukcesywne zwiększanie się zawartości miedzi w kompostowanych osadach ściekowych w kolejnych terminach było wynikiem mineralizacji związków organicznych w kompostowanym materiale, zmniejszeniem w nich zawartości pierwiastków wchodzących w skład związków organicznych.

Tabela 3. Zmiany, zawartości manganu ogólnego w kompostowanym osadzie

Czynnik I – rodzaj materiału	Czynnik II	I termin	II termin	III termin	Średnia
		g Mn · kg ⁻¹ s. m. - g Mn · kg ⁻¹ d. m.			
Osad	0	94,5	95,0	96,5	95,3
Osad	1	94,9	94,7	96,1	95,2
Osad	2	94,4	94,2	96,7	95,1
Osad + trociny	0	90,0	90,6	97,4	92,7
Osad + trociny	1	91,0	94,5	93,9	93,1
Osad + trociny	2	93,2	92,4	94,2	93,3
Osad + makulatura	0	98,9	94,6	97,4	97,0
Osad + makulatura	1	99,0	97,6	98,6	98,4
Osad + makulatura	2	99,2	92,3	97,9	96,5
NIR _{0,05} – LSD _{0,05}	Czynnik I	6,15	r.n.	r.n.	n.l.** -
	Czynnik II	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IxII	r.n.*	r.n. -	r.n.	n.l.
	Interakcja IIxI	r.n.	r.n.	r.n.	n.l.

Tabela. 4. Zmiany, w kolejnych terminach, zawartości miedzi w kompostowanym osadzie ściekowym

Czynnik I – rodzaj materiału	Czynnik II	I termin	II termin	III termin	Średnia
		mg Cu · kg ⁻¹ s. m. - mg Cu · kg ⁻¹ d. m.			
Osad	0	136	165	167	156
Osad	1	137	164	165	155
Osad	2	129	155	162	149
Osad + trociny	0	112	117	118	116
Osad + trociny	1	111	120	122	118
Osad + trociny	2	116	127	131	125
Osad + makulatura	0	140	147	161	149
Osad + makulatura	1	134	135	146	138
Osad + makulatura	2	140	142	183	155
NIR _{0,05} – LSD _{0,05}	Czynnik I	20,52	29,64	15,69	n.l.**
	Czynnik II	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IxII	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IIxI	r.n.	r.n.	r.n.	n.l.

d) Zawartość cynku w kompostowanym osadzie ściekowym

Osad ściekowy kompostowany w doświadczeniu charakteryzował się bardzo niską zawartością cynku w granicach od 528 do 691 mg Zn · kg⁻¹ s.m. (tab. 5). Według Rozporządzenia Ministra Środowiska, w sprawie komunalnych osadów ściekowych osad ten bez zastrzeżeń kwalifikuje się do użytkowania rolniczego (Dz.U. z 2010 nr 137 poz. 924). W wyniku kompostowania samego osadu ściekowego jak i z dodanymi komponentami: trocinami, makulaturą jak i preparatem mikrobiologicznym EM BIOTM w obydwu dawkach nie spowodowało, potwierdzonych obliczeniami statystycznymi, zmian zawartości cynku w badanym materiale (tab. 5). w drzewnie sosnowym zawartość cynku kształtuje się na poziomie od 17,0

do 60,5 mg cynku w jednym kilogramie (Krutul 1998). Należy podkreślić sukcesywne zwiększanie się zawartości cynku w kompostowanych osadach ściekowych w kolejnych terminach pobierania próbek.

e) Zawartość niklu w kompostowanym osadzie ściekowym

Bień i Wystalska (2011) podają, że według Environmental Protection Agency zawartość niklu w osadach ściekowych z miejskich oczyszczalni jest w bardzo szerokich granicach od 2 do 3520 mg · Ni kg⁻¹ s. m.

Osad ściekowy kompostowany w doświadczeniu charakteryzował się zawartością niklu w granicach od 6,97 do 19,17 mg Ni · kg⁻¹ s.m. (tab. 6).

Siuta i in. (2007) podając kompostowaniu osad z oczyszczania ścieków w Sie-

rpcu w połączeniu ze słomą zbożową otrzymali zawartość niklu w granicach od 15,5 do 21,5 mg Ni · kg⁻¹ s. m. Krzywy in. (2002) oceniając wartość nawozową składników pokarmowych w komunalnych osadach ściekowych prowadził badania na kompostach zawierających średnio 21,1 mg Ni · kg⁻¹ s. m.. Osad ściekowy zastosowany w doświadczeniu charakteryzował się zbliżoną zawartością niklu, jaka jest podawana w powyżej cytowanych publikacjach. Ilość ta nie przekracza granicy 60 mg · kg⁻¹ s.m, jaka jest dopuszczalna w nawozach organicznych i organiczno-mineralnych oraz środkach wspomagających uprawę roślin określona

w rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 roku (Dz. U. z 2008 Nr 119, poz.765). Również według Rozporządzenia Ministra Środowiska, w sprawie komunalnych osadów ściekowych osad ten kwalifikuje się bez zastrzeżeń do użytkowania rolniczego (Dz.U. z 2010 nr 137 poz. 924). Połączenie kompostowanego osadu ściekowego z trocinami spowodowało zmniejszenie się ilości niklu w badanym materiale.

Tabela. 5. Zmiany, w kolejnych terminach, zawartości cynku w kompostowanym osadzie ściekowym

Czynnik I – rodzaj materiału	Czynnik II	I termin	II termin	III termin	Średnia
		mg Zn · kg ⁻¹ s. m. - mg Zn · kg ⁻¹ d. m.			
Osad	0	572	691	622	628
Osad	1	542	683	641	622
Osad -	2	609	602	601	604
Osad + trociny	0	564	606	640	603
Osad + trociny	1	528	628	622	593
Osad + trociny	2	559	685	672	639
Osad + makulatura	0	563	673	634	623
Osad + makulatura	1	534	683	656	624
Osad + makulatura	2	559	657	647	621
NIR _{0,05} – LSD _{0,05}	Czynnik I	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.**
	Czynnik II	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IxII	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IIxI	r.n.	r.n.	r.n.	n.l.

Tabela. 6. Zmiany, w kolejnych terminach, zawartości niklu w kompostowanym osadzie ściekowym

Czynnik I – rodzaj materiału	Czynnik II	I termin	II termin	III termin	Średnia
		mg Ni · kg ⁻¹ s. m. - mg Ni · kg ⁻¹ d. m.			
Osad	0	9,48	15,49	16,92	13,96
Osad	1	9,80	14,35	14,91	13,02
Osad	2	9,97	13,81	16,77	13,52
Osad + trociny	0	7,84	12,53	16,92	12,43
Osad + trociny	1	7,25	11,26	14,29	10,93
Osad + trociny	2	6,97	12,49	14,87	11,44
Osad + makulatura	0	16,34	12,39	15,96	14,90
Osad + makulatura	1	16,75	14,38	13,66	14,93
Osad + makulatura	2	19,17	11,86	15,83	15,62
NIR _{0,05} – LSD _{0,05}	Czynnik I	0,956	1,428	r.n. - i.d.	n.l.** -
	Czynnik II	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IxII	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IIxI	r.n.	r.n.	r.n.	n.l.

Natomiast dodanie do osadu ściekowego makulatury spowodowało istotne zwiększenie się ilości niklu w kompostowanym materiale, a wzrost ten był rzędu 50% (tab. 6). Otrzymane wyniki są efektem składu chemicznego dodawanych składników, ponieważ siarczan(VI) niklu(II) jest jednym ze składników farb drukarskich, które występowały w kompostowanej makulaturze.

Dodanie do kompostowanego osadu obydwu dawek preparatu mikrobiologicznego EM BIOTM nie spowodowało zmian zawartości niklu w badanym materiale, (tab. 6).

Analizując wpływ dodanych komponentów do kompostowanych osadów ściekowych na zmiany zawartości niklu jako 100% przyjęto wartość średnią z trzech terminów w samym osadzie. Na rysunku uwidacznia się fakt, że najwyższą

zasobnością odnośnie niklu charakteryzował się osad ściekowy kompostowany w połączeniu z makulaturą i wyższą dawką preparatu mikrobiologicznego. w tym przypadku procesy mineralizacji związków organicznych zachodziły z największą intensywnością.

Analogicznie jak w przypadku innych mikroskładników w kolejnych terminach odnotowano sukcesywne zwiększanie się zawartości niklu w kompostowanych osadach ściekowych (tab. 6).

f) Zawartość kadmu w kompostowanym osadzie ściekowym

Średnia zawartość kadmu w osadach ściekowych z oczyszczalni komunalnych w Polsce na podstawie badań IUNG przeprowadzonych w latach 1993-1999 jak podaje Maćkowiak (1999) była w granicach od 2,8 do 4,5 mg Cd · kg⁻¹ s. m. Czy-

żyk i in. (2001) w badaniach dotyczących wspólnego kompostowania osadów ściekowych i odpadów roślinnych podaje, że ilość kadmu w kompoście wynosiła 19 mg Cd·kg⁻¹ s.m. a po dodaniu biopreparatu „Humobak” obniżyła się do poziomu 15 mg Cd·kg⁻¹ s.m.

W pierwszym terminie kompost składający się tylko z osadu ściekowego oraz z osadu i trocin charakteryzował zawartością kadmu w zakresie 4,38 - 4,88 mg Cd·kg⁻¹ s.m. Niestety ilość kadmu w kompoście po zakończeniu badań przekroczyła wartość 5 mg Cd·kg⁻¹ s. m., co

dyskwalifikuje go do użytkowania rolniczego, (Dz. U. z 2008 Nr 119, poz.765).

W wyniku kompostowania samego osadu ściekowego jak i z dodanymi komponentami: trocinami, makulaturą i preparatem mikrobiologicznym EM BIOTM w obydwu dawkach nie spowodowało potwierdzonych obliczeniami statystycznymi, zmian zawartości kadmu w badanym materiale (tab. 7). Należy podkreślić sukcesywne zwiększanie się zawartości kadmu w kompostowanych osadach ściekowych w kolejnych terminach.

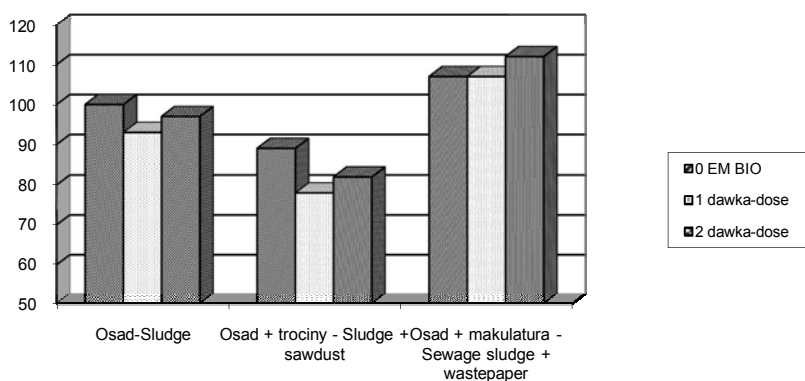
Tabela. 7. Zmiany, w kolejnych terminach, zawartości kadmu w kompostowanym osadzie ściekowym

Czynnik I – rodzaj materiału	Czynnik II	I termin	II termin	III termin	Średnia
		mg Cd · kg ⁻¹ s. m. - mg Cd · kg ⁻¹ d. m.			
Osad	0	4,68	5,28	5,61	5,19
Osad	1	4,77	5,25	5,66	5,23
Osad	2	4,88	5,01	5,64	5,18
Osad + trociny	0	4,38	4,93	5,68	5,00
Osad + trociny	1	4,48	5,12	5,91	5,17
Osad + trociny	2	4,69	5,10	5,76	5,18
Osad + makulatura	0	4,91	5,13	5,82	5,29
Osad + makulatura	1	5,10	5,45	5,86	5,47
Osad + makulatura	2	5,15	5,11	6,17	5,48
NIR _{0,05} – LSD _{0,05}	Czynnik I	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.** -
	Czynnik II	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IxII	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IIxI	r.n.	r.n. -	r.n.	n.l.

Tabela. 8. Zmiany, w kolejnych terminach, zawartości kobaltu w kompostowanym osadzie ściekowym

Czynnik I – rodzaj materiału	Czynnik II	I termin	II termin	III termin	Średnia
		g K · kg ⁻¹ s. m. - g K · kg ⁻¹ d. m.			
Osad	0	2,31	2,44	3,03	2,59
Osad	1	2,45	2,00	3,30	2,58
Osad	2	2,30	2,82	3,23	2,78
Osad + trociny	0	2,66	2,06	3,26	2,66
Osad + trociny	1	2,15	2,57	3,20	2,64
Osad + trociny	2	2,02	2,61	3,05	2,56
Osad + makulatura	0	2,39	2,55	3,05	2,66
Osad + makulatura	1	2,11	2,42	3,21	2,58
Osad + makulatura	2	2,31	2,24	3,41	2,65
NIR _{0,05} – LSD _{0,05}	Czynnik i	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.** -
	Czynnik II	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IxII	r.n.*	r.n.	r.n.	n.l.
	Interakcja IIxI	r.n.	r.n.	r.n.	n.l.

r.n.* – różnica nieistotna, n.l.** - nie liczono



Rys. 2. Porównanie zmian zawartości niklu w wyniku dodania do osadu ściekowego trocin, makulatury i preparatu EM BIO, ilość potasu w samym osadzie równa się 100%

g) Zawartość kobaltu w kompostowanym osadzie ściekowym

Osady ściekowe zastosowane w badaniach Symanowicza i Kalembsa (2010) charakteryzowały się zawartością kobaltu od 3,77 do 5,07 mg Co·kg⁻¹ s. m. Kompost z osadu ściekowego otrzymany w doświadczeniu charakteryzował zawartością kobaltu na poziomie 2,5 mg Co·kg⁻¹ s. m. (tab. 7). w wyniku kompostowania samego osadu ściekowego jak i z dodanymi komponentami: trocinami, makulaturą preparatem mikrobiologicznym EM BIOTM w obydwu dawkach nie uzyskano istotnych zmian zawartości kobaltu w badanym materiale (tab. 7). Należy podkreślić sukcesywne zwiększanie się zawartości kadmu w kompostowanych osadach ściekowych w kolejnych terminach badań.

Wnioski

1. Połączenie osadu ściekowego z trocinami spowodowało zmniejszenie się zawartości żelaza, miedzi i niklu w kompostowanym materiale oraz nie miało wpływu na zmiany zawartości pozostałych mikroskładników, czyli: manganu, cynku, kadmu i kobaltu w materiale z doświadczenia.
2. Stosując się do danych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, tylko zawartość kadmu w badanym kompoście, dyskwalifikuje go do użytkowania rolniczego.
3. Dodanie do osadu ściekowego makulatury spowodowało istotne zwiększenie się ilości niklu w kompostowanym materiale, jednak nie miało wpływu na zmiany zawartości pozostałych mikroskładników, czyli żelaza, manganu, miedzi, cynku, kadmu i kobaltu w badanym kompoście.
4. Wprowadzenie różnych dawek preparatu EM BIOTM do samego osadu ście-

kowego jak i mieszanin kompostowych nie spowodowało statystycznie istotnych zmian w zawartości mikroskładników w badanym materiale.

5. Analizując w kolejnych terminach zasobność kompostowanych osadów ściekowych odnotowano sukcesywne, w miarę upływu czasu, zwiększanie się w nich zawartości następujących mikroskładników: miedzi, cynku, niklu, kadmu i kobaltu, co należy tłumaczyć wzrostem udziału związków nieorganicznych w ogólnej ilości związków w badanym kompoście.

Literatura

- BARAN, S., FLIS BUJAK, M., TURSKI, R., ŻUKOWSKA, G. 1993. Przemiany substancji organicznej w glebie lekkiej użyźnionej osadem ściekowym. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 409: 59-64.
- BARANOWSKI, A. 2004. Preparat „Efektywne mikroorganizmy (EM)”- próby zastosowania w rolnictwie, *Przegląd Hodowlany*, 72, 4: 26-27.
- BERNACKA, J., PAWŁOWSKA L. 2000. Substancje potencjalnie toksyczne w osadach z komunalnych oczyszczalni ścieków. *Instytut Ochrony Środowiska. Monografia. Warszawa*: 123.
- BIEŃ, J.B., WYSTALSKA K. 2011. Osady ściekowe teoria i praktyka. *Wyd. PCz, Częstochowa* 1-353.
- CYBULKO, T. 1967. z badań nad zawartością niektórych pierwiastków śladowych u sosny pospolitej (*Pinus sylvestris*). *Folia Forestalia Polonica* seria a 13, 85-110.
- CZEKAŁA, J., FERDYKOWSKI, W., ZBYTEK, Z. 2010. Changes in the content of some constituents found

- in the sewage sludge composted together with hemp wastes and wood chips. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 55(3): 44-48.
- CZYŻYK, F., KUCZEWSKA, M., SIERADZKI, T. 2001. Wstępne wyniki badań kompostowania płynnych osadów ściekowych ze słomą. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 475: 263-269.
- GUDMUNDSDÓTTIR, K.B., SIGURDARSON, S., KRISTINSSON, J., EIRÍKSSON, T., JÓHANNESSON, T. 2006. Iron and iron/manganese ratio in forage from Icelandic sheep farms: relation to scrapie. *Scandinavica Veterinaria Acta*. 48. 16-21.
- IGNATOWICZ, K., GARLICKA, K., BREŃKO, T. 2011. Wpływ kompostowania osadów ściekowych na zawartość wybranych metali i ich frakcji. *Inżynieria Ekologiczna* 25: 231-241.
- KABATA-PENDIAS, A., MOTOWICKA-TERELAK, T., PIOTROWSKA M., TERELAK H., WITEK T.: 1995. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb roślin metalami ciężkimi i siarką. *Ramowe wytyczne dla środowiska, Pula-ry*, 14.
- KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. *PWN, Warszawa*: 1-398.
- KANIUCZAK, J., HAJDUK, E., ZAMORSKA, J., ILEK, M. 2009. Charakterystyka osadów ściekowych pod względem przydatności do przyrodniczego wykorzystania. Południowo-Wschodni Oddział Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej z siedzibą w Rzeszowie Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Oddział w Rzeszowie, *Zeszyty Naukowe*, 11: 89-94.
- KEMPA, E. 1995. Modelowy osad ściekowy – teoretyczne uwarunkowania a techniczna realność. i Międzynarodowa Konferencja N-T „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalni ścieków”. Częstochowa
- KOZŁOWSKA-STRAWSKA, J. 2009. Zmiany zawartości cynku w roślinach nawożonych różnymi formami siarki. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 40: 254-261.
- KRUTUL, D. 1998. Zawartość substancji ekstrakcyjnych i mineralnych na przekroju poprzecznym oraz podłużnym pni sosonowych (*Pinus sylvestris* L.). *Folia Forestalia Polonica*, 29: 5-17.
- KRZYWY, E., BARAN, S., KRZYWY, J. 2002. Wartość nawozowa głównych składników pokarmowych w komunalnych osadach ściekowych. *Inżynieria Ekologiczna*, 7: 66-68.
- MAU, P. 2003. Fantastische Erfahrungen mit EM. Ed. Emiko
- MAĆKOWIAK, Cz. 1999 Właściwości nawozowe osadów ściekowych. Konf. nt. Nieprzemysłowe (przyrodnicze) wykorzystanie osadów ściekowych. Poznań.
- MERRINGTON, G., OLIVER, I., SMERNIK, R.J., MCLAUGHLIN, M.J. 2003. The influence of sewage sludge properties on sludge – borne metal availability. *Advances in Environmental Research*. 8: 21 – 36.
- PN-R- 04021:1994 - Analiza chemiczno-rolnicza gleby - Oznaczanie zawartości przyswajalnego żelaza
- PN-ISO 11047:2001 - Jakość gleby -- Oznaczanie kadmu, chromu, kobaltu, miedzi, ołowiu, manganu, niklu i cynku w ekstraktach gleby wodą królewską -- Metody płomieniowej i elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej
- ROCZNIK STATYSTYCZNY GUS
Warszawa 2011
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ROLNICTWA i ROZWOJU WSI z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy

- o nawozach i nawożeniu. Dziennik Ustaw 2008, nr 119 poz. 765.
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. DZIENNIK USTAW 2010 nr 137 poz. 924.
- RYBICKI, R. 2004. Technologia efektywnych mikroorganizmów (EM) rolnictwem III tysiąclecia. *Wiadomości Rolnicze WPODR* Szepietów nr 03, str. 10-11.
- SHRIVASTAVA, S.K., BANERJEE, D.K. 2004. Speciation of metals in sewage sludge and sludge – amended soils. *Water, Air and Soil Pollution*. 152, 219 – 232.
- SINGH, R P, AGRAWAL, M, 2008. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*, 28: 347–358.
- SIUTA, J. 1998. Rekultywacja gruntów. *Monografia. Instytut Ochrony Środowiska* Warszawa.
- SIUTA, J. 2002. Przyrodnicze użytkowanie odpadów. *Monografia. Instytut Ochrony Środowiska*, Warszawa: 6–77.
- SIUTA, J., DUSIK, L., LIS, W. 2007. Kompostowanie osadu ściekowego w Sierpcu. *Inżynieria Ekologiczna*, 19: 97-105.
- SPIAK, Z. 1993. Badania nad określeniem szkodliwej dla roślin uprawy zawartości cynku w glebach. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Rozpr. Hab.*. 121: 1-88.
- SYMANOWICZ, B., KALEMBASA, S. 2010. Wpływ odpadowych węgli brunatnych i osadów ściekowych oraz ich mieszanin na zawartość kobaltu, litu glinu w glebie i roślinie. *Acta Agrophysica*, 15(1): 167-175.
- WALIA, M., GOYAL, S. 2010. Effect of heavy metal contaminated sewage sludge on soil microbiological properties and growth of Indian mustard. *Archives of Agronomy and Soil Science* 56(5): 563-574.
- ZHU R, WU.M., YANG, J. 2011. Mobilities and leachabilities of heavy metals in sludge with humus soil. *Journal of Environmental Sciences*, 23(2) 247–254.
- ZORPAS A. A., INGLEZAKIS V. J., LOIZIDOU M., 2008, Heavy metals fractionation before, during and after composting of sewage sludge with natural zeolite. *Waste Management*, 28: 2054-2060.
- Źródła internetowe:
www.emgreen.pl (4.03.2011r.)
www.kwazar.pl (9.01.2012r)

POPIÓŁ LOTNY WAPIENNY W SKŁADNIK BETONÓW SAMOZAGĘSZCZALNYCH

HIGH CALCIUM FLY ASH AS COMPONENT OF SELF COMPACTING CONCRETES

Jacek Gołaszewski, Tomasz Ponikiewski

Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, e-mail: jacek.golaszewski@polsl.pl, tomasz.ponikiewski@polsl.pl

ABSTRACT

The research shows the possibility of using the high-calcium fly ash (HCFA) in normal and high-performance self-compacting concrete, both as an addition to concrete and as a cement constituent. The presence of fly ash can reduce the self-compacting properties of the mixture, especially if superplasticizer is used. This effect is lesser, if the ash is grinded or used as a cement constituent. At the same time, the presence of ash improves the stability (resistance to segregation) of self-compacting mixture. The compressive strength of concrete made of cements modified with HCFA and with an ash addition does not differ significantly from compressive strength reached by analogical concrete made of CEM I, if concrete strength class is similar. In the initial stage of curing, presence of high HCFA inhibits the development of compressive strength. The research confirms the possibility of using high-ash multi-component cements X (which contain HCFA) for new generation concrete.

1. Wprowadzenie

Dodatki mineralne odgrywają bardzo ważną rolę we współczesnej technologii betonu. Umożliwiają one bowiem poprawę właściwości betonu, zwłaszcza w aspekcie jego odporności na agresywne oddziaływanie środowiska oraz uzyskanie znaczących korzyści ekonomicznych. Ich stosowanie stanowi jednocześnie ważny element w realizacji strategii zrównoważonego rozwoju pozwalając m.in. na efektywnego zagospodarowania odpadów, zmniejszenie zużycia energii do produkcji cementu oraz zmniejszenia emisji CO₂. Do betonu najczęściej stosuje się popioły lotne ze spalania węgla kamiennego, zmielony granulowany żużel wielkopiecowy oraz gdy wymagane są bardzo du-

że wytrzymałości, pył krzemionkowy; do betonów samozagęszczalnych stosuje się mączki kamienne (np. zmielony wapień, dolomit), które jednak uważane są za dodatki obojętne. Dodatki mineralne są dobierane ze względu na wymagania wytrzymałościowe i trwałościowe betonu, ich obecność wpływa znacząco na właściwości reologiczne mieszanki. Podstawowe efekty stosowania dodatków mineralnych przedstawiono szeroko w licznych opracowaniach np. (Neville 2000, Giergiczny 2006).

Jako dodatek mineralny, bezpośrednio do betonu lub jako składnik główny cementu może być stosowany również popiół lotny wapienny (Giergiczny 2006,

Garbacik et al. 2010a). Popioły lotne wapienne powstają w wyniku spalania węgla brunatnego w kotłach konwencjonalnych. Można je traktować jako charakteryzujące się aktywnością pucolanowo – hydrauliczną (Giergiczny 2006). Zawierają od 10 do 40 % masy CaO_{reak} , od 3 do 7% masy CaO_w , do 7% masy niespalonego węgla oraz mają powierzchnię właściwą wg Blaine’a poniżej $2800 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Garbacik et al. 2010b). Pomimo dużej dostępności – w Polsce powstaje około 4 mln Mg popiołów lotnych wapiennych - nie są one stosowane w technologii betonu. Głównymi przyczynami takiej sytuacji są: duża zmienność składu i właściwości popiołu w czasie, duża wodożądność popiołu, duża zawartość CaO_w i związków siarki oraz niewielkie doświadczenie i mała ilość prac naukowo-badawczych związanych z jego wykorzystaniem (Garbacik et al. 2010a).

Szereg badań wykazuje, że dodatek popiołu lotnego wapiennego powoduje wyraźne pogorszenie urabialności mieszanek, a ponadto obecność w nim większej ilości niespalonego węgla może obniżać efektywność działania domieszek uplastyczniających i upłynniających (Yamei et al. 1997), (Grzeszczyk i Lipowski, 2002), (Wei et al., 2003), (Tsimas i Moutsatsou-Tsima, 2005), (Yazici, 2008), (Namagga i Atadero, 2009). Dodatkowe utrudnienie przy kształtowaniu urabialności mieszanek stanowi sygnalizowana wcześniej duża zmienność składu i właściwości po-popiołu lotnego wapiennego. Kwestia kształtowania urabialności mieszanek stanowi jeden z głównych problemów ograniczających możliwość szerszego wykorzystania popiołu lotnego wapiennego w technologii betonu. Jego rozwiązaniu poświęcono szereg badań wykonanych w Projekcie Strukturalnym POIG „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wa-

piennego” (Garbacik et al. 2010a). Badania te wykazują, że znaczące zmniejszenie negatywny wpływu popiołu lotnego wapiennego na urabialność można uzyskać poprzez jego uzdatnienie przez przemiał lub poprzez jego stosowanie jako składnika cementu (Gołaszewski i Giergiczny, 2010, Gołaszewski et al., 2010, Gołaszewski et al., 2011a, Gołaszewski et al., 2011b). Szczególnie dobre rezultaty uzyskuje się stosując popiół lotny wapienny jako składnik cementów wieloskładnikowych (Gołaszewski i Giergiczny, 2010, Gołaszewski et al., 2011b).

Beton samozagęszczalny (ang. Self Compacting Concrete) jest to beton, którego mieszanka posiada takie właściwości reologiczne, dzięki którym jest ona zdolna do całkowitego i szczelnego wypełnienia grawitacyjnego formy lub deskowania o dowolnym kształcie, nawet w obecności gęstego zbrojenia, bez potrzeby stosowania mechanicznego zagęszczania i bez segregacji (De Schutter, 2008), (Szwabowski, Gołaszewski, 2010a). Impulsem do opracowania betonów samozagęszczalnych było dążenie do poprawy jakości betonu poprzez zminimalizowanie wpływu czynnika ludzkiego na proces zagęszczania, poprawy warunków pracy poprzez wyeliminowanie zagrożenia wibracją i hałasem oraz zmniejszenia pracochłonności i energochłonności robót betonowych. Zalety i możliwe do uzyskania korzyści ze stosowania betonu samozagęszczalnego potwierdza znacząca liczba jego zastosowań (De Schutter, 2008).

Skład betonu samozagęszczalnego projektuje się przede wszystkim ze względu na uzyskanie takiej urabialności mieszanki, która umożliwi jej swobodne płynięcie pod ciężarem własnym oraz szybkie odpowietrzenie (De Schutter, 2008), (Szwabowski, Gołaszewski, 2010a). Mieszanka musi się przy tym także charakteryzować odpornością na sedymentację

ziaren kruszywa w mieszance, jak i wydzielanie się z niej zaczynu. Oczywiście równocześnie muszą być spełnione wymagania wytrzymałościowe i trwałościowe betonu. Traktowane są one jednak jako podrzędne w stosunku do warunku urabialności, zwłaszcza w przypadku projektowania betonów niższych wytrzymałości.

Konieczność spełnienia wymagań urabialności determinuje skład mieszanki samozagęszczalnej (De Schutter, 2008), (Szwabowski, Gołaszewski, 2010a). Charakteryzuje się on małym stosunkiem w/c oraz dużą ilością dodatków mineralnych, co zapewnia odporność mieszanki na segregację i sedymentację. Wysoką płynność mieszanki uzyskuje się stosując w dużej ilości superplastyfikatory nowej generacji. Dodatki mineralne zwiększają ilość zaczynu bez potrzeby zwiększania ilości cementu ponad konieczne minimum. Odpowiednio dobierając rodzaj, ilość dodatków mineralnych można również kształtować właściwości techniczne betonu. Zwykle do mieszanek samozagęszczalnych stosuje się mączki kamienne (np. zmielony wapień, dolomit), a więc dodatki o słabych właściwości wiążących. Gdy chce się uzyskać betony o wyższych klasach i lepszej odporności na oddziaływanie środowiska, stosuje się zmielony granulowany żużel wielkopiecowy, różne popioły lotne oraz rzadziej, pył krzemionkowy.

Celem badań przedstawionych w niniejszym referacie było zweryfikowanie możliwości uzyskania betonów samozagęszczalnych w przypadku stosowania popiołu lotnego wapiennego jako dodatku do betonu lub jako dodatku do cementów, w tym uwłacza do cementów wieloskładnikowych. W badaniach zastosowano również obecnie nie ujęty w normach wysokopopiołowy wieloskładnikowy cement tzw. cement X, składający się ze zmielonego żużla oraz popiołu lotnego wapien-

nego. Cementy X, doskonale wpisujące się w strategię zrównoważonego rozwoju stanowią obecnie przedmiot intensywnych badań; w najbliższym czasie należy oczekiwać ich wdrożenia do przemysłowego stosowania (Hardtl i Koc, 2012).

2. Metodyka badań

2.1. Plan badań

W badaniach uwzględniono wpływ następujących czynników:

- ilość popiołu lotnego wapiennego (10, 20, 30% jako zamiennik części cementu masowo);
- uzdatnienie popiołu lotnego wapiennego (popiół nieuzdatniony, popiół uzdatniony przez przemiał);
- rodzaj cementu (CEM I, CEM II/B-W, CEM IV/B-W, CEM II/B-M (LL-W) w przypadku mieszek SCC; CEM I, CEM II/A-W, CEM II/B-M (V-W), CEM V/A (S-W) (cement X,) w przypadku mieszanek BWW SCC),
- ilość superplastyfikatora/klasa konsystencji mieszanki samozagęszczalnej.

Określano wpływu ww. czynników na właściwości reologiczne mieszanki samozagęszczalnej oraz wytrzymałość betonu.

Badania wykonano w 2 blokach:

- badania wpływu popiołu lotnego wapiennego i rodzaju cementu na właściwości mieszanki samozagęszczalnej SCC;
- badania wpływu popiołu lotnego wapiennego i rodzaju cementu na właściwości mieszanki samozagęszczalnej beton wysokowartościowego BWW SCC.

2.2. Właściwości reologiczne mieszanki samozagęszczalnej i ich pomiar

Podana wcześniej definicja betonu samozagęszczalnego określa trzy zasadnicze wymagania względem właściwości reologicznych mieszanki: dużą płynność mieszanki, jej zdolność do przepływu przez

Tabela 1. Testy do badania właściwości reologicznych mieszanki samozagęszczalnej wg EN 206-9 i ich korelacje z parametrami reologicznymi wg (De Schutter, 2008), (Szwabowski, Gołaszewski, 2010).

Test	Mierzona cecha, jednostka	Klasy konsystencji	Granica płynięcia	Lepkość plastyczna
Rozpływ mieszanki	Rozpływ, mm	SF1 - 500 ÷ 650 mm	↘	-
		SF2 - 660 ÷ 750 mm		
		SF3 - 760 ÷ 850 mm		
V-funnel	Czas rozplywu do średnicy 500 mm, s	VS1 - < 2 s	-	↗
		VS2 - > 2 s		
		VF1 - < 8 s		
L-box	Czas wypływu, s	VF2 - > 9 ÷ 25 s	-	↗
		Czas wypływu potrzebny mieszance na osiągnięcie odległości 20 i 40 cm od otworu wypływowego, s		
		3 - 6 s-		
L-box	Stosunek tamowania - stosunek wysokości przy przeszkodzie z prętów i na końcu skrzynki, -	PA1 - ≥ 0,80 dla 2 prętów	-	↗
		PA2 - ≥ 0,80 dla 3 prętów		

Tabela 2. Wymagane parametry reologiczne mieszanek samozagęszczalnych wg (De Schutter, 2008), (Szwabowski, Gołaszewski, 2010).

Średnica rozplywu (granica płynięcia)			
550 - 650 mm	660 - 750 mm	760 - 850 mm	ponad 850 mm
Elementy nie zbrojone lub słabo zbrojone, elementy pionowe (słupy, ściany) o dużej wysokości betonowane od góry, elementy poziome (płyty) o niewielkich rozmiarach. Utrudnione wykończenie powierzchni elementu.	Formowanie elementów poziomych i pionowych o normalnym zbrojeniu i dowolnych wymiarach	Formowanie elementów poziomych, gęsto zbrojonych, o złożonych kształtach, pompowanie mieszanki od dołu. Nie zalecane do elementów pionowych o dużej wysokości (duże parcie na deskowania). Stosowane kruszywo nie większe od 16 mm	Jak w przypadku rozplywu 760 - 850 mm w specjalnych przypadkach. Stosowane kruszywo nie powinno być większe od 12 mm. Duże niebezpieczeństwo segregacji mieszanki.
Czas rozplywu T500 (do średnicy 500 mm) do 2 s		Im większy czas rozplywu tym mniejsze parcie mieszanki na deskowania oraz większa jej odporność na segregację. Utrudnione dobre wykończenie powierzchni. Możliwe problemy z uzyskaniem ciągłej konstrukcji przy przerwach w betonowaniu. Zalecane przy betonowaniu wysokich elementów pionowych.	
Czas wypływu mieszanki (V-funnel) (lepkość plastyczna) do 8 s		ponad 2 s	
		ponad 9 s	
Elementy z gęstym i normalnym zbrojeniem, konieczność wypoziomowania powierzchni i dobre jej wykończenie. Niebezpieczeństwo segregacji oraz zwiększonego parcia na deskowania. Zalecane przy betonowaniu elementów poziomych i pionowych o umiarkowanej wysokości.			

Tablica 3. Wskaźnik wizualnej stabilności VSI oceny mieszanek samozagęszczalnych wg (ACI 237 R-07; 2007).

VSI	Ocena mieszanki	Kryteria
0	Bardzo stabilna	Brak oznak segregacji i wycieku zaczynu
1	Stabilna	Brak oznak segregacji, słaby wyciek zaczynu
2	Niestabilna	Niewielka segregacja, silny wyciek zaczynu, słaby wyciek zaprawy (otoczka do 10 mm)
3	Bardzo niestabilna	Wyraźna segregacja, stos kruszywa w centrum rozplywu, duży wyciek zaprawy (ponad 10 mm), silny wyciek zaczynu

zbrojenie oraz odporność na segregację składników podczas transportu oraz układania.

Duża płynność mieszanki warunkuje możliwość samoczynnego usunięcia z mieszanki powietrza przypadkowo schwytanego i uwięzionego w trakcie procesów jej wytwarzania i transportu. Właściwości reologiczne mieszanek samozagęszczalnych charakteryzuje się za pomocą parametrów modelu ciała Bingham - granicy płynięcia i lepkości plastycznej. Ich wartość zależy głównie od właściwości składników i składu mieszanki, czasu, jaki upłynął od chwili zmieszania składników oraz temperatury.

Z chwilą gdy naprężenia przekroczą granicę płynięcia nastąpi płynięcie mieszanki z prędkością proporcjonalną do lepkości plastycznej. Im mniejsza są granica płynięcia i lepkość plastyczna, tym łatwiej mieszanka się rozplywa, szybciej się odpowietrza, jednocześnie jednak jest bardziej podatna na segregację. Projektując mieszankę samozagęszczalną zwykle dąży się do uzyskania możliwie małej jej granicy płynięcia, jednocześnie tak optymalizując lepkość plastyczną mieszanki, aby była ona jednocześnie na tyle duża by zapobiec segregacji i na tyle mała by umożliwić jej samoodpowietrzenie. Zagadnienia reologii mieszanek samozagęszczalnych omówiono szczegółowo w (De Schutter, 2008), (Szwabowski, Gołaszewski, 2010)

Pomiar parametrów reologicznych mieszanek samozagęszczalnych najlepiej wykonywać za pomocą reometrów (De Schutter, 2008), (Szwabowski, Gołaszewski, 2010a). Są one jednak stosunkowo drogie, wymagają wysoko wykwalifikowanej obsługi a ponadto zwykle mogą być stosowane tylko w warunkach laboratoryjnych. W praktyce technologicznej stosuje się więc specjalne testy, symulujące szczególne warunki występujące przy układaniu mieszanki samozagęszczalnej. Wg normy EN 206-9 zaleca stosowanie następujących testów: rozplywu mieszanki (EN 12350-8), J-ring (EN 12350-12), V-funnel (EN 12350-9) oraz L-box (EN 12350-10). Szczegółowo testy te omówiono w m. in. w (De Schutter, 2008), (Szwabowski, Gołaszewski, 2010a). Pozwalają one na określenie zdolności do płynięcia mieszanki, lepkości mieszanki oraz zdolności mieszanki do przepływu pomiędzy zbrojeniem. Korelacje zastosowanych w badaniach testów z parametrami reologicznymi oraz klasy konsystencji dla mieszanek samozagęszczalnych podano w tabl. 1. Zalecane parametry reologiczne mieszanek przy wykonywaniu różnych elementów konstrukcyjnych przedstawiono w tabeli 2.

Wg normy EN 206-9 podstawą określenia odporności mieszanki na segregację jest test przesiewu (EN 12350-11). Natomiast wg (ACI 237 R-07; 2007) do oceny stopnia segregacji mieszanki zaleca się

stosowanie wskaźnika VSI (Visual Stability Index). Wyróżnia się cztery klasy stabilności określające odporność mieszanki na segregację i wyciek zaczynu z mieszanki (tabl. 3), oceniane na podstawie wzrokowej oceny wyglądu mieszanki po badaniu jej konsystencji testem rozplwy. Stabilność mieszanek samozagęszczalnych w badaniach oceniano za pomocą wskaźnika VSI.

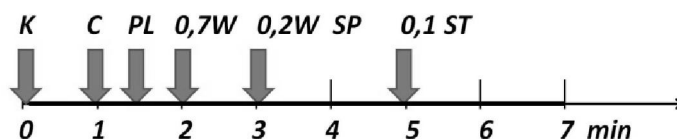
2.3. Materiały i składniki mieszanek

Mieszanki samozagęszczalne zaprojektowano metodą KPB szczegółowo opisaną w (Szwabowski, Gołaszewski, 2010b). Różne klasy samozagęszczalności uzyskiwano zmieniając ilość superplastyfikatora, nie zmieniając przy tym proporcji pozostałych składników. Składy badanych mieszanek samozagęszczalnych przedstawiono w tabl. 4., nie odbiegają one od typowych składów mieszanek samozagęszczalnych (Szwabowski, Gołaszewski, 2010a) Właściwości popiołu lotnego wa-

piennego oraz cementów zastawiono odpowiednio w tabl. 5 i 6. Właściwości pyłu krzemionkowego przedstawiono w tabl. 7, a superplastyfikatora i stabilizatora w tabl. 8. Do mieszanek samozagęszczalnych zwykłych (SCC) stosowano kruszywo otoczkowe 2 – 8 mm, a do mieszanek samozagęszczalnych betonów wysokowartościowych (SCC BWW) kruszywo łamane bazaltowe 2 – 8 mm.

2.4. Procedura przygotowania mieszanin i wykonania badania

Procedurę przygotowania mieszanek samozagęszczalnych przedstawiono na rys. 1. Badania właściwości reologicznych mieszanek wykonywano za pomocą testu rozplwy mieszanki (EN 12350-8), testu V-funnel (EN 12350-9) oraz testu L-box (EN 12350-10) po 5 i 60 min od zakończenia mieszania. Zawartość powietrza w mieszance określano metodą ciśnieniową wg PN-EN 12350-7. Stabilność mieszanki oceniano za pomocą testu VSI.



Rys. 1. Procedura mieszania składników mieszanek betonowych K – kruszywo, C – cement, W – H₂O, PL popiół lotny wapienny i/lub pył krzemionkowy, SP – Superplastyfikator, ST – stabilizator.

Tabela 4. Składy mieszanek samozagęszczalnych zastosowanych w poszczególnych blokach badań.

Składnik	Mieszanka betonowa			
	SCC		BWW SCC	
	kg/m ³			
Cement	490,0		490,0	
Piasek 0-2 mm	800,0		756,0	
Kruszywo otoczkowe 2-8 mm	800,0		-	
Kruszywo bazaltowe 2-8 mm	-	-	944,4	
Pył krzemionkowy	-	-	49,0	
Popiół lotny wapienny (10-20-30% m.c.)	49-98-147	-	49-98-147	-
Superplastyfikator PC (% m.c.)	3,3%	1,5 2,5 3,5	3,5%	1,5 2,5 3,5
Stabilizator (% m.c.)	0,4		0,4	
Punkt piaskowy (%)	50,0		45,8	
W/(C+PLW+CSF)	0.41		0.38	

Tabela 5. Skład i właściwości fizyczne popiołu lotnego wapiennego.

Składnik	PLW nieuzdatniony	PLW uzdatniony przez przemiał
SiO ₂		40,17
Al ₂ O ₃		24,02
Fe ₂ O ₃		5,93
CaO		22,37
MgO		1,27
SO ₃		3,07
Na ₂ O		0,15
K ₂ O		0,2
CaO _w		1,46
Gęstość, g/cm ³	2,64	2,71
Miałość - pozostałość na sicie 45μm, %	55,6	20
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a, cm ² /g	1900	4060
Masa objętościowa, kg/m ³	1060	-

Tablica 7. Właściwości pyłu krzemionkowego.

Skład chemiczny,%									Pow. właściwa, m ² /kg
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	
92,8	0,60	0,30	0,70	1,32	0,76	0,30	0,50	1,90	18 000

Tablica 8. Właściwości domieszek.

Domieszka	Składnik bazowy	Gęstość	Koncentracja
Superplastyfikator	eter polikarboksylowy	1,07	20%
Stabilizator	kopolimer syntetyczny	1,01	-

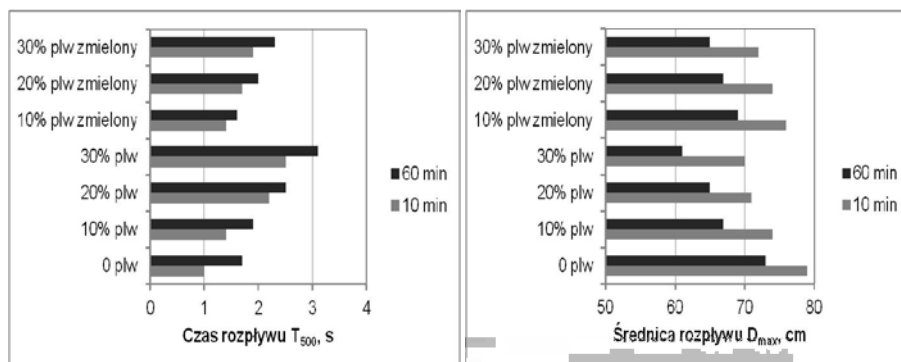
Rys. 2. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego i jego stopnia przemiału na średnicę rozplywu D_{max} i czas rozplywu T₅₀₀ mieszanek SCC (ilość superplastyfikatora 3,5%).

Tabela 6. Właściwości cementów.

		Cement						
Cecha		CEM I	CEM II/A-W	CEM II/B-W	CEM IV/B-W	CEM II/A-M (V-W)	CEM II/B-M (LL-W)	„CEM V/A-(S-W)”
Składnik, % masy	Klinkier	94,5	81,1	67,7	49,2	80,5	64,7	-
	Cement							50
	Popiół W	-	14,3	29	49,2	7,1	15,3	25
	Popiół V	-	-	-	-	7,1	-	-
	Wapień	-						
	LL	-	-	-	-	-	15,3	-
	Żużel S							25
	Gips	5,5						
	LOI	1,92	2,28	2,4	2,76	1,88	8,58	2,97
			24,3					
	SiO ₂	20,35	7	28,01	32,12	23,97	21,12	30,34
	Al ₂ O ₃	4,48	6,9	9,36	12,35	7,23	6,15	9,4
	Fe ₂ O ₃	2,06	2,46	2,86	3,31	2,76	2,17	2,73
			58,2					
	CaO	66,56	7	51,35	42,93	58,6	56,2	47,96
	MgO	0,93	0,98	1,07	1,17	1,15	0,92	2,26
	K ₂ O	0,54	0,53	0,47	0,38	0,4	0,44	0,59
	Na ₂ O	0,24	0,26	0,26	0,23	0,29	0,22	0,21
	SO ₃	2,82	3,10	2,90	3,28	3,16	3,12	3,76
Powierzchnia, cm ² /g		3830	4180	4120	4140	4240	4450	4200
Gęstość, g/cm ³		3,10	3,04	2,98	2,88	3,02	2,97	2,91
Czas wiązania, min	początek	152	136	186	276	143	174	241
	koniec	252	211	296	406	238	254	386
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	2 d	27,5	25,7	18,7	11,6	28,8	22,1	11,0
	7 d	48,7	43,9	33,4	22,3	45,8	36,0	26,4
Wytrzymałość na zginanie, MPa	28 d	56,3	58,7	51,1	37,7	59,2	49,2	45,3
	2 d	5,5	4,5	3,7	2,6	5,1	4,1	2,6
	7 d	7,2	7,5	6,3	4,1	7,0	6,0	5,2
	28 d	7,6	8,0	7,2	6,6	7,9	7,3	7,9
Wodoządnosc, %		26,5	27,8	31,2	34,8	28,0	28,2	30,5
Rozpływ zaczynu, cm		18,0	16,4	14,9	12,9	17,0	16,0	15,6
Stalosc objętości, mm		0	1	1	0	0	0	0

Pomiędzy pomiarami mieszankę przechowywano w mieszalniku pod przykryciem. Badania wykonano w temperaturze 20°C. Próbkę do badania wytrzymałości na ściskanie formowano po 60 min. Badanie wytrzymałości na ściskanie wykonywano wg PN-EN 12350-1.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Wyniki badań wpływu ilości i uzdatnienia popiołu lotnego wapiennego na właściwości mieszanki samozagęszczalnej betonu zwykłego i wysokowartościowego przedstawiono odpowiednio w tabl. 9 i 10 oraz na rys. 2 i 3.

Na ich podstawie można stwierdzić, że popiół lotny wapienny zmniejsza rozptyw mieszanki (test rozptywu), wydłuża czas jej rozptywu (test rozptywu), wypływu (test V-funnel) i przepływu (test L-box) oraz zmniejsza zdolność mieszanki do przepływu (test L-box). W efekcie urabialność (samozagęszczalność) mieszanki ulega pogorszeniu, tym bardziej, im więcej popiołu zostało dodane. Popiół lotny wapienny przyczynia się również do przyspieszenia utraty urabialności mieszanki w czasie. Należy jednocześnie podkreślić, że pomimo pogorszenia urabialności, wszystkie badane mieszanki z dodatkiem popiołu pozostają samozagęszczalne nawet po 60 min od zakończenia mieszania. Wyniki badań potwierdzają, że negatywny wpływ popiołu lotnego wapiennego na urabialność jest mniejszy, jeśli został on uzdatniony przez przemiał. W obecności dużej ilości superplastyfikatora wpływ uzdatnienia nie jest jednak tak silny, jak w przypadku mieszanek bez lub z małym jego dodatkiem (Gołaszewski et. al., 2010), (Gołaszewski et. al., 2011a)). Jednocześnie zwiększona w wyniku dodania popiołu lepkość mieszanki (dłuższy czas rozptywu, wypływu i przepływu) sprzyja uzyskaniu mieszanki stabilnej, bez oznak segregacji.

W badaniach uzyskano wytrzymałości od 57 do 67 MPa dla betonów projektowanych jako zwykle i od 70 do 80 MPa dla betonów projektowanych jako wysokowartościowe. W obecności popiołu lotnego wapiennego można więc bez istotnych problemów uzyskać beton samozagęszczalny o wytrzymałości przekraczającej 60 MPa (wartość graniczną dla betonów BWV).

Obecność popiołu lotnego wapiennego nie wpływa bezpośrednio na ilość powietrza w mieszance samozagęszczalnej. Jednak zmniejszeniu płynności mieszanki (zmniejszenie średnicy rozptywu i/lub wydłużenie czasu rozptywu) powoduje mniejszą zdolność mieszanki do samoczynnego odpowietrzenia. Tak więc popiół lotny wapienny przyczyniając się do pogorszenia samozagęszczalności mieszanki (zwłaszcza w aspekcie jej zmian w czasie) pośrednio przyczynia się do zwiększenia ilości powietrza w mieszance.

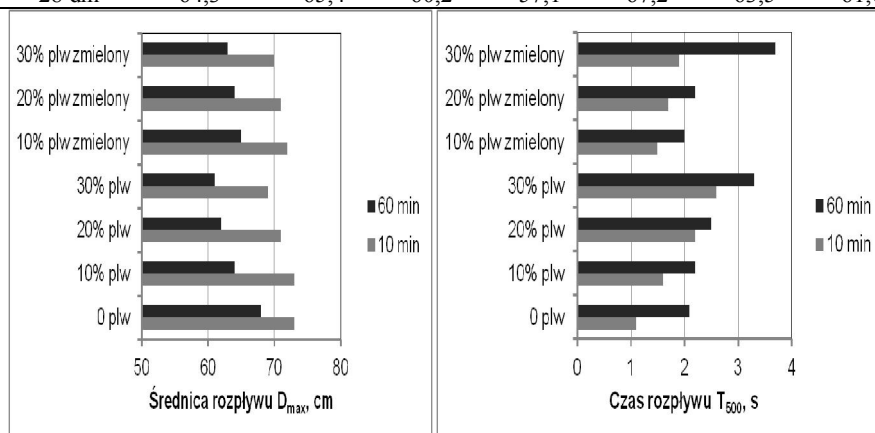
Dodatek popiołu lotnego zmniejsza wytrzymałość betonu na ściskanie po 2 i 7 dniach dojrzewania, tym bardziej im więcej popiołu wprowadzono. Wpływ ten zanika po 28 dniach dojrzewania. Wytrzymałość betonów z popiołem nieuzdatnionym jest zbliżona do betonów bez jego dodatku, a z popiołem uzdatnionym przez przemiał nawet większa. Wraz ze wzrostem ilości popiołu w betonie samozagęszczalnym zmniejsza się wytrzymałość betonu. Efekt ten nie jest obserwowany w betonach zagęszczanych w sposób tradycyjny. Jest on najprawdopodobniej wynikiem gorszej samozagęszczalności mieszanek (zwiększeniem się ilości powietrza w mieszance) z większym dodatkiem popiołu, co skutkuje większą porowatością, wytrzymałością stwardniałego betonu.

Wyniki badań wpływu cementów z popiołem lotnym wapiennym – CEM II/B-W, CEM IV/B-W oraz CEM II/B-M (LL,W) - na właściwości samozagęszczal-

nych mieszanek betonu zwykłego (SCC) rysunku 4.
przedstawiono w tabl. 11 i 12 oraz na

Tabela 9. Właściwości mieszanki samozagęszczalnej i betonu (SCC) z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego.

Cecha	CEM I	PLW nieuzdatniony			PLW uzdatniony		
		10%	20%	30%	10%	20%	30%
Właściwości mieszanki betonowej po 10 min							
Rozptyw D _{max} , cm	79	74	71	70	76	74	72
Rozptyw T ₅₀₀ , s	1,0	1,4	2,2	2,5	1,4	1,7	1,9
L-box, -	1	0,97	0,95	0,91	0,99	0,96	0,97
L-box, s	0,1	0,5	1,2	1,3	0,5	0,8	1,0
V-funnel, s	2,9	4,2	6,2	6,6	3,9	4,9	5,5
Ilość powie- trza, %	1,1	1,4	1,6	1,7	1,5	1,2	1,2
Właściwości mieszanki betonowej po 10 min							
Rozptyw D _{max} , cm	73	67	65	61	69	67	65
Rozptyw T ₅₀₀ , s	1,7	1,9	2,5	3,1	1,6	2	2,3
L-box, -	0,98	0,92	0,90	0,89	0,91	0,90	0,89
L-box, s	0,8	0,9	1,4	1,8	0,6	1,0	1,1
V-funnel, s	4,9	5,4	7,0	8,1	4,3	5,5	6,0
Ilość powie- trza, %	1,9	2,4	2,2	2,3	1,9	2,0	1,8
Wytrzymałość na ściskanie, MPa							
2 dni	35,4	28,1	27,3	22,8	33,8	30,2	24,8
7 dni	56,7	53,2	48,9	46,6	54,7	52,4	44,4
28 dni	64,3	65,4	60,2	57,1	67,2	63,5	61,6



Rys. 3. Wpływ ilości popiołu lotnego wapiennego i jego stopnia przemiału na średnicę rozptywu D_{max} i czas rozptywu T_{500} mieszanek BWW SCC (ilość superplastyfikatora 3,5%).

Tabela 10. Właściwości mieszanki samozagęszczalnej i betonu wysokowartościowego (BWW SCC) z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego.

Cecha	CEM I	PLW nieuzdatniony			PLW uzdatniony		
		10%	20%	30%	10%	20%	30%
Właściwości mieszanki betonowej po 10 min							
Rozpływ D _{max} , cm	73	73	71	69	72	71	70
Rozpływ T ₅₀₀ , s	1,1	1,6	2,2	2,6	1,5	1,7	1,9
L-box, -	0,95	0,95	0,92	0,89	0,94	0,91	0,91
L-box, s	0,4	0,6	1,0	1,2	0,6	0,7	0,8
V-funnel, s	3,3	4,2	5,8	7	4,4	4,9	5,5
Stabilność	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0
Ilość powie- trza, %	2,1	1,8	2,1	2,5	1,5	1,7	1,9
Właściwości mieszanki betonowej po 60 min							
Rozpływ D _{max} , cm	68	64	62	61	65	64	63
Rozpływ T ₅₀₀ , s	2,1	2,2	2,5	3,3	2,0	2,2	3,7
L-box, -	0,90	0,87	0,86	0,83	0,85	0,85	0,82
L-box, s	0,8	1,0	1,1	1,6	0,8	1,0	1,7
V-funnel, s	5,4	6,3	6,8	9,3	5,5	6,3	10
Stabilność	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0
Ilość powie- trza, %	1,8	2,3	2,6	2,8	2,1	2,2	3,0
Wytrzymałość na ściskanie, MPa							
2 dni	38,4	31,3	30,7	28,1	32,3	30,4	29,56
7 dni	60,2	58,1	56,0	53,4	60,6	57,1	55,4
28 dni	75,6	77,4	74,6	71,2	80,8	76,1	73,9

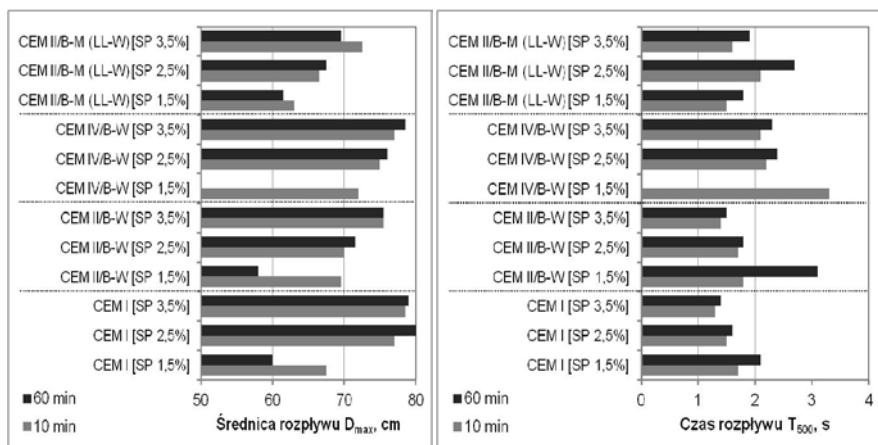
Rys. 4. Wpływ rodzaju cementu i dodatku superplastyfikatora na średnicę rozptywu D_{max} i czas rozptywu T_{500} mieszanek SCC.

Tabela 11. Właściwości mieszanki samozagęszczalnej i betonu (SCC) z cementu CEM I i z cementu wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W).

Cecha	CEM I	CEM I	CEM I	CEM II/ B-M (LL-W)	CEM II/ B-M (LL-W)	CEM II/ B-M (LL-W)
	SP 1,5%	SP 2,5%	SP 3,5%	SP 1,5%	SP 2,5%	SP 3,5%
Właściwości mieszanki betonowej po 10 min						
Rozptyw $D_{\max}$, cm	67,5	77	78,5	63	66,5	72,5
Rozptyw T_{500} , s	1,7	1,5	1,3	1,5	2,1	1,6
L-box, -	0,84	0,94	1,00	0,85	0,86	0,90
L-box, s	0,9	0,6	0,6	0,7	1,0	1,1
V-funnel, s	4,3	4,2	3,9	4,3	6,8	4,6
Stabilność	VSI 0	VSI 1	VSI 1	VSI 0	VSI 0	VSI 0
Ilość powie- trza, %	1,7	1,1	1,2	1,9	1,6	1,3
Właściwości mieszanki betonowej po 60 min						
Rozptyw $D_{\max}$, cm	60	80	79	61,5	67,5	69,5
Rozptyw T_{500} , s	2,1	1,6	1,4	2,7	1,8	1,9
L-box, -	0,28	0,99	1,00	0,82	0,75	0,85
L-box, s	1,6	0,7	0,7	1,5	1,4	0,8
V-funnel, s	6,7	5,2	4,3	7,5	5,1	6,2
Stabilność	VSI 0	VSI 0	VSI 1	VSI 0	VSI 0	VSI 0
Ilość powie- trza, %	2,3	1,1	1,1	2,0	1,6	1,5
Wytrzymałość na ściskanie, MPa						
2 dni	41,2	42,2	38,4	37,4	32,4	32,4
7 dni	56,8	60,6	60,2	50,5	50,4	50,4
28 dni	68,6	71,2	68,2	61,1	62,5	62,5

Wykazują one, że obecność popiołu lotnego wapiennego w cemencie negatywnie wpływa na urabialność mieszanki samozagęszczalnej (SCC), jednak wyrażenie w mniejszym stopniu niż w przypadku, gdy popiół stosowany był jako doda-

tek do mieszanki. Wpływ ten dotyczy przede wszystkim utraty samozagęszczalności w czasie, która jest szybsza w mieszankach z cementów z popiołem niż w analogicznych mieszankach z cementu CEM I. Mieszanki z cementów z popio-

łem charakteryzują się również wydłużonym czasem rozplywu (oraz wypływu (V-funnel) i przepływu (L-box)), który zmniejszając ich płynność jednocześnie jednak korzystnie wpływa na ich stabilność.

Wpływ ilości popiołu w cemencie na płynność mieszanki jest niewielki i ujawnia się przede wszystkim wtedy, gdy do mieszanki dodana jest mała ilość superplastyfikatora. Stosując zwiększony dodatek superplastyfikatora można uzyskać mieszanki z cementów CEM II/B-W, CEM IV/B-W nie różniące się rozplywem od siebie i od mieszanki z cementu CEM I.

Mieszanki z cementu wieloskładnikowego CEM II/B-M (LL-W) charakteryzują się nieznacznie mniejszą płynnością od mieszanek z cementów zawierających tylko popiół. Należy jednak podkreślić, że mieszanki z tego cementu nie zmieniają istotnie zdolności do samozagęszczania w czasie nawet jeśli superplastyfikator stosowany jest w stosunkowo małej ilości.

Podobnie jak w przypadku dodawania popiołu do betonu, obecność popiołu w cemencie nie wpływa bezpośrednio na ilość powietrza w mieszance, jednak poprzez pogorzenie płynności mieszanki może przyczyniać się pośrednio do gorszego jej odpowietrzenia.

Wytrzymałość na ściskanie samozagęszczalnych zwykłych (SCC) i jej rozwój w czasie zależy od rodzaju zastosowanego cementu, a charakter wpływu rodzaju cementu na wytrzymałości zapraw normowych i betonów przedstawione odpowiednio w tabl. 4 oraz 11 i 12 jest analogiczny. Przy małej ilości superplastyfikatora wytrzymałość betonów z cementów z popiołem może być zmniejszona ze względu na słabszą zdolność ich mieszanek do samooodpowietrzenia. Należy podkreślić, że jedynie w przypadku betonów z cementu CEM IV/B-W nie uzyskano

wytrzymałości na ściskanie większej niż 60 MPa.

Wyniki badań wpływu cementów z popiołem lotnym wapiennym – CEM II/A-W, CEM II/B-M (V-W) oraz CEM V/A (S-W) - na właściwości samozagęszczalnych mieszanek betonu wysokowartościowego (BWW SCC) przedstawiono w tabeli 13 i 14 oraz na rys. 5. Wykazują one, że cementy w których popiół lotny wapienny jest stosowany w małej ilości (CEM II/A-W) i/lub razem z popiołem lotnym krzemionkowym (CEM II/B-M (V-W)) lub ze zmielonym żużlem (cement X - CEM V/A (S-W)) nie wywierają niekorzystnego wpływu na samozagęszczalność mieszanki i jej zmiany w czasie. Wręcz przeciwnie, mieszanki z tych cementów wykazują lepszą zdolność do płynięcia i odpowietrzenia od mieszanek z cementem CEM I.

Wytrzymałość uzyskanych w badaniach betonów mieści się w przedziale 75 – 85 MPa i spełnia wymagania wytrzymałości stawiane betonom wysokowartościowym. Wytrzymałość betonów z cementów popiołowych nie odbiega od wytrzymałości betonu z CEM I, a wytrzymałość betonu z cementu CEM V/A (S-W) jest o ok. 10% mniejsza. Podobnie jak w przypadku betonów SCC zwykłych, charakter wpływu rodzaju cementu na wytrzymałość zapraw normowych i betonów jest analogiczny.

Uzyskane w badaniach liczne dane pozwalają na porównanie wyników uzyskiwanych w poszczególnych testach rekomendowanych do badania właściwości reologicznych mieszanki samozagęszczalnej. Ich analiza wykazuje silne korelacje pomiędzy czasem rozplywu (test rozplywu), czasem wypływu (test V-funnel) oraz czasem przepływu (test L-box) mieszanki (tabl. 15). Wystąpienia tych korelacji należało oczekiwać, ponieważ we wszystkich tych testach oznaczana jest lepkość

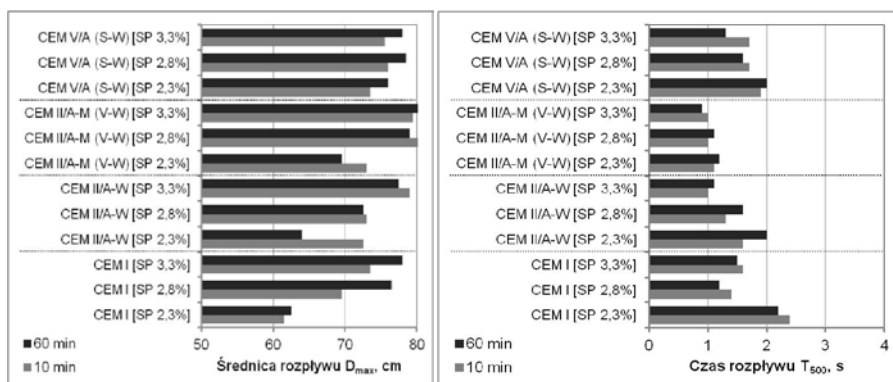
mieszanki. Prezentowane badania potwierdzają ten fakt, i stanowią przesłankę do ograniczenia zakresu badań lepkości mieszanki do najprostszego testu, jakim jest test rozptywu.

Przedstawione na rys. 6 zależności wykazują związek parametrów reologicznych badanych mieszanek z ilością powietrza w niej uwiecznionego. Wynika z nich, że jeśli średnica rozptywu mieszanki maleje, to ilość powietrza w mieszance wzra-

sta, a konsekwencją tego jest wzrost porowatości betonu i zmniejszenie jego wytrzymałości. Wskazuje to na konieczność projektowania mieszanek betonów samozagęszczalnych, zwłaszcza wysokowartościowych o rozptywie większym niż 65 cm. Wyniki te potwierdzają zależności przedstawione i omówione w pracy (Gołaszewski i Kostrzanowska, 2010).

Tabela 12. Właściwości mieszanki samozagęszczalnej i betonu (SCC) z cementów CEM II/B-W, CEM IV/B-W.

Cecha	CEM II/B-W	CEM II/B-W	CEM II/B-W	CEM IV/B-W	CEM IV/B-W	CEM IV/B-W
	SP 1,5%	SP 2,5%	SP 3,5%	SP 1,5%	SP 2,5%	SP 3,5%
Właściwości mieszanki betonowej po 10 min						
Rozptyw D_{max} , cm	69,5	70	75,5	72	75	77
Rozptyw T_{500} , s	1,8	1,7	1,4	3,3	2,2	2,1
L-box, -	0,94	0,93	0,95	0,57	0,95	0,97
L-box, s	0,8	0,6	0,5	1,9	1,0	0,8
V-funnel, s	5,1	4,0	3,6	8,5	6,8	5,5
Stabilność	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0
Ilość powietrza, %	2,3	1,8	1,0	1,6	1,5	1,0
Właściwości mieszanki betonowej po 60 min						
Rozptyw D_{max} , cm	58	71,5	75,5	-	76	78,5
Rozptyw T_{500} , s	3,1	1,8	1,5	-	2,4	2,3
L-box, -	0,54	0,92	0,93	-	0,92	0,94
L-box, s	1,7	0,8	0,5	-	1,1	1,0
V-funnel, s	8,0	4,9	4,2	-	6,4	6,1
Stabilność	VSI 0	VSI 0	VSI 0	-	VSI 0	VSI 0
Ilość powietrza, %	3,0	1,4	1,0	-	1,4	1,0
Wytrzymałość na ściskanie, MPa						
2 dni	27,6	29,5	26,3	20,1	18,9	19,1
7 dni	47,9	48,9	47,7	33,5	32,4	32,0
28 dni	58,8	67,7	68,1	55,89	53,94	53,39



Rys. 5. Wpływ rodzaju cementu i dodatku superplastyfikatora na średnicę rozptywu D_{max} i czas rozptywu T_{500} mieszanek SCC.

Tabela 13. Właściwości mieszanki samozagęszczalnej i betonu wysokowartościowego (BWW SCC) z cementu CEM I i z cementu wieloskładnikowego CEM II/A-M (V-W).

Cecha	CEM I	CEM I	CEM I	CEM II/A-M (V-W)	CEM II/A-M (V-W)	CEM II/A-M (V-W)
	SP 2,3%	SP 2,8%	SP 3,3%	SP 2,3%	SP 2,8%	SP 3,3%
Właściwości mieszanki betonowej po 10 min						
Rozptyw D_{max} , cm	61,5	69,5	73,5	73	80,5	79,5
Rozptyw T_{500} , s	2,4	1,4	1,6	1,1	1,0	1,0
L-box, -	0,81	0,93	0,92	0,90	0,94	0,98
L-box, s	0,6	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3
V-funnel, s	5,0	3,3	4,0	2,6	2,4	2,6
Stabilność	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0
Ilość powietrza, %	2,7	2,1	1,8	1,1	1,1	0,9
Właściwości mieszanki betonowej po 60 min						
Rozptyw D_{max} , cm	62,5	76,5	78	69,5	79	80,5
Rozptyw T_{500} , s	2,2	1,2	1,5	1,2	1,1	0,9
L-box, -	0,68	0,88	0,93	0,74	0,85	0,95
L-box, s	0,8	0,5	0,6	0,7	0,5	0,5
V-funnel, s	5,7	3,6	4,5	3,9	3,3	2,9
Stabilność	VSI 0	VSI 1	VSI 1	VSI 0	VSI 0	VSI 0
Ilość powietrza, %	2,9	1,7	1,2	1,4	1,0	0,8
Wytrzymałość na ściskanie, MPa						
2 dni	47,9	45,6	40,5	44,9	44,9	42,1
7 dni	65,3	64,1	64,6	67,3	67,0	65,1
28 dni	83,5	80,1	80,7	84,2	83,7	81,3

Tabela 14. Właściwości mieszanki samozagęszczalnej i betonu wysokowartościowego (BWW SCC) z cementów CEM II/A-W i cementu CEM V/A (S-W).

Cecha	CEM II/A-W	CEM II/A-W	CEM II/A-W	CEM V/A (S-W)	CEM V/A (S-W)	CEM V/A (S-W)
	SP 2,3%	SP 2,8%	SP 3,3%	SP 2,3%	SP 2,8%	SP 3,3%
Właściwości mieszanki betonowej po 10 min						
Rozptyw D_{max} , cm	72,5	73	79	73,5	76	75,5
Rozptyw T_{500} , s	1,6	1,3	1,0	1,9	1,7	1,7
L-box, -	0,82	0,93	0,97	0,93	0,97	0,99
L-box, s	0,5	0,4	0,3	0,6	0,4	0,5
V-funnel, s	3,2	3,1	2,6	4,1	3,6	3,9
Stabilność	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0
Ilość powie- trza, %	1,6	1,5	1,0	1,5	1,3	1,2
Właściwości mieszanki betonowej po 60 min						
Rozptyw D_{max} , cm	64	72,5	77,5	76	78,5	78
Rozptyw T_{500} , s	2,0	1,6	1,1	2,0	1,6	1,3
L-box, -	0,69	0,86	0,99	0,88	0,97	0,98
L-box, s	0,7	0,7	0,4	0,7	0,7	0,7
V-funnel, s	4,9	4,2	3,7	5	5	4,7
Stabilność	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0	VSI 0
Ilość powie- trza, %	2,3	1,4	1,0	1,3	1,43	1,0
Wytrzymałość na ściskanie, MPa						
2 dni	43,8	39,9	38,6	20,0	19,4	18,1
7 dni	63,9	62,0	63,6	35,0	33,0	31,2
28 dni	84,1	82,0	82,6	73,4	74,3	75,4

4. Podsumowanie

Zaprezentowane badania wykazują możliwość stosowania popiołu lotnego wapiennego do betonu samozagęszczalnego zwykłego i wysokowartościowego, zarówno jako dodatku do betonu jak i jako składnika cementu.

Obecność popiołu lotnego może pogarszać samozagęszczalność mieszanki, zwłaszcza gdy do jej uzyskania stosowano mały dodatek superplastyfikatora. Efekt ten jest mniejszy, gdy popiół jest uzdatniony przez przemiał lub gdy jest stosowany jako składnik cementu. Obecność

popiołu jednocześnie poprawia stabilność (odporność na segregację) mieszanki samozagęszczalnej.

Przy dodatku popiołu do betonu większym niż 20% problemem może być zwiększona utrata urabialności mieszanki w czasie. Dzięki odpowiednio dobranej, dużej ilości superplastyfikatora w badaniach uzyskano mieszanki z 30% dodatkiem popiołu spełniające warunki samozagęszczalności po 60 min. W przypadku stosowania cementów z popiołem lotnym wapiennym problemy z samozagęszczalnością są mniejsze i mogą wystąpić, gdy

ilość popiołu w cemencie jest większa od 30%

Badania potwierdzają, że uzdatnienie popiołu lotnego wapiennego przez prze-miał lub stosowanie jako składnika ce-mentu, zwłaszcza wieloskładnikowego pozwala zmniejszyć jego negatywny wpływ na zdolność do rozplywu mieszan-ki samozagęszczalnej.

Wytrzymałość na ściskanie betonów z cementów modyfikowanych popiołem lotnym wapiennym i z dodatkiem popiołu nie odbiega istotnie od wytrzymałości analogicznych betonów z CEM I, jeśli klasa tych cementów jest zbliżona.

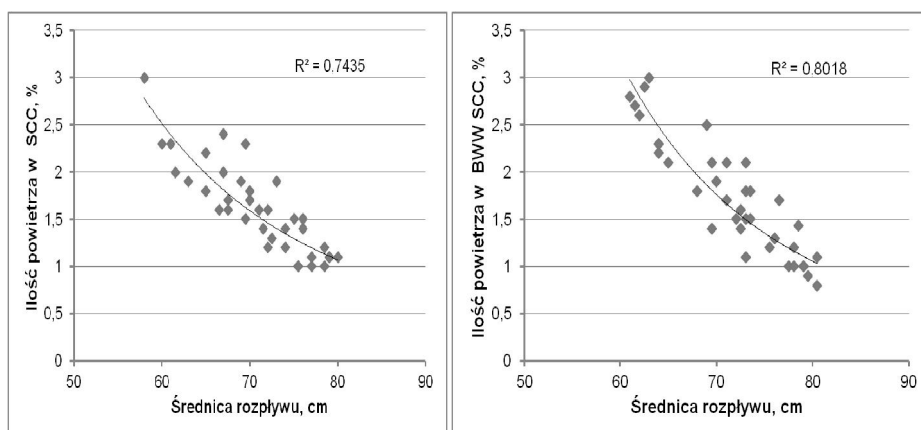
W początkowym okresie dojrzewania obecność popiołu lotnego wapiennego spowalnia rozwój wytrzymałości na ści-skanie.

Badania potwierdzają możliwość sto-sowania wieloskładnikowych cementów X zawierających popiół lotny wapienny do betonów nowej generacji.

Badania są współfinansowane ze środ-ków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Opera-cyjnego Innowacyjna Gospodarka, projekt POIG01.01.02.24-005/09 "Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzy-staniem popiołu lotnego wapiennego"

Tabela. 15. Współczynniki determinacji R^2 korelacji pomiędzy testami samozagęszczalności uzyskane w badaniach.

Test	Cecha	Rozplyw	V-funnel	L-Box
Mieszanka SCC				
Rozplyw	Czas rozplywu, s		0,985	0,984
V-funnel	Czas wyplywu, s	0,985		0,987
L-Box	Czas przeplywu, s	0,984	0,987	
Mieszanka BWW SCC				
Rozplyw	Czas rozplywu, s		0,982	0,978
V-funnel	Czas wyplywu, s	0,982		0,994
L-Box	Czas przeplywu, s	0,978	0,994	



Rys. 6. Średnica rozplywu mieszanki samozagęszczalnej a ilość zawartego w niej powietrza.

Literatura

- DE SCHUTTER G., BARTOS P.J.M., DOMONE P., GIBBS J.; 2008, Self compacting concrete. Dunbeath: Whit-tles Publishing, str. 296.
- GARBACIK A., BARAN T., PICH-NIARCZYK P.; 2010b, Charaktery-styka krajowych popiołów wapiennych ze spalania węgla brunatnego. Eds. Duda J., Szamałek K.: Energia i Śro-dowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych, Warszawa – Opole, str. 201-215.
- GARBACIK A., GIERGICZNY Z., GLI-NICKI M., GOŁASZEWSKI J.; 2010a, Założenia Projektu Strukturalnego PO-IG „Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzysta-niem popiołu lotnego wapiennego”. Eds. Duda J., Szamałek K.: Energia i Środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych, Warszawa – Opole, str.173 – 185.
- GIERGICZNY Z.; 2006.; Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionko-wych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych tworzyw cementowych, Monografia, Politechnika Krakowska, Kraków, str. 197.
- GRZESZCZYK S., LIPOWSKI G.; 2002, Popioły lotne i ich wpływ na reologię hydratację cementów. Oficyna Wy-dawnicza, Opole, str. 61.
- GOŁASZEWSKI J., GIERGICZNY Z.; 2010, Rozdział 16. Kształtowanie wła-sciwości reologicznych mieszanek na spoiwach cementowych z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego. Eds. Du-da J., Szamałek K.: Energia i Środowi-sko w technologiach materiałów bu-dowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych, Warszawa – Opole, str. 215 – 228.
- GOŁASZEWSKI J., GIERGICZNY Z., CYGAN G., DZIUK D.; 2011b, The effect of High Calcium Fly Ash on the formation of cement properties with its participation. 13th International Con-gress on the Chemistry of Cement, Madrid, str. 5.
- GOŁASZEWSKI J., KOSTRZANO-WSKA A.; 2010, Rheological proper-ties and air content of self-compacting high performance concrete. Ed. Khayat K.H. 6th International RILEM Sympo-sium of Self-Compacting Concrete Design, Production and Placement of SCC, Montreal, Canada.
- GOŁASZEWSKI J., PONIKIEWSKI T., KOSTRZANOWSKA A.; 2010, Wpływ popiołu lotnego wapiennego na właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach cementowych. XVII Międzynarodowa Konferencja Popioły z energetyki. Uzdatnianie popiołów z energetyki, Warszawa, str. 177 – 200.
- GOŁASZEWSKI J., PONIKIEWSKI T., KOSTRZANOWSKA A.; 2011a, The influence of High Calcium Fly Ash on rheological properties of cement mix-tures. Non-Traditional Cement & Con-crete IV, ed. by Vlastimir Bilek and Zbynek Kersner, Proceedings of the International Conference, Brno Uni-versity of Technology str. 410-419.
- HARDTL R., KOC I.; 2012, Evaluation of the performance of multi-component cements. *Zement Kalk Gips (Cement Lime Gypsum) International*, Issue 4, str. 66-79
- NEVILLE A.M.; 2000, Właściwości betonu, Polski Cement, Kraków, str. 874
- TSIMAS S., MOUTSATSOU-TSIMA A.; 2005, High-calcium fly ash as the

- fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 27, Issue 2, str. 231 – 237.
- WEI S., HANDONG Y., BINGGEN Z.; 2003, Analysis of mechanism on water-reducing effect of fine ground slag, high-calcium fly ash, and low-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, Issue 8, str. 1119-1125.
- YAMEI Z., WEI S., LI S.; 1997, Mechanical properties of high performance concrete made with high calcium high sulphate fly ash. *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, Issue 7, str. 1093-1098.
- YAZICI H.; 2008, The effect of silica fume and high-volume Class C fly ash on mechanical properties, chloride penetration and freeze–thaw resistance of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 22, Issue 4, str. 456 – 462.
- NAMAGGA C., ATADERO R.A.; 2009, Optimization of fly ash in concrete: High lime fly ash as a replacement for cement and filler material. World of Coal Ash Conference (WOCA), Lexington, KY, USA
- SZWABOWSKI J., GOŁASZEWSKI J.; 2010a, Technologia betonu samoza-gęszczalnego, Polski Cement, Kraków, str. 160.
- ACI 237 R-07; 2007, Self-Consolidating Concrete. ACI Committee 237, Technical Committee Document 237R-07, str. 30.
- SZWABOWSKI J., GOŁASZEWSKI J.; 2010b, Właściwości zaczynu i stopień wypełnienia jam kruszywa jako czynniki kształtujące samozagęszczalność i wytrzymałość betonu. Cement paste properties and paste – aggregate void saturation ratio as the factors governing the self compactness and compressive strength of concrete. *Cement Wapno Beton*, nr 2, str. 97 – 107.
-

MODEL PRĘDKOŚCI RADIALNEJ W SEPARATORZE WIROWYM

RADIAL VELOCITY MODEL IN ROTATIONAL SEPARATOR

Marlena A. Gronowska, Jerzy M. Sawicki

Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, jsaw@pg.gda.pl

ABSTRACT

Efficiency of rotational separator's operation is determined by two characteristic components of flow velocity – tangential and radial. Tangential velocity generates centrifugal force which elongates particle residence time within the object enhancing the process of sedimentation. Radial velocity generates drag force that pushes suspended particles towards the outlet. In design practice, radial component of velocity is expressed as its value averaged over depth and separator circumference, making it only a function of radius $u_r(r)$. In reality, certain parts of the object are filled with dead zones, resulting in underrated radial velocity value. The paper presents corrected version of radial velocity model in which real distribution of radial component is averaged over effective layer of liquid flow, thinner than total depth. The effective layer was estimated basing on measurements of liquid flow-through time performed on a laboratory model of suspension separator. Results indicate that the thickness of active layer can be calculated as a mean of liquid inflow and outflow.

SPIS OZNACZEŃ I SYMBOLI

a	–	przyspieszenie odśrodkowe
C_D	–	współczynnik siły oporu
d_{in}	–	średnica wlotu
$\mathbf{F}$	–	siła
H	–	głębokość
$\mathbf{i}$	–	wersor osi Or
m_p	–	masa cząstki
p	–	ciśnienie
Q	–	wydatek
r, φ, z	–	współrzędne cylindryczne
R	–	promień komory separatora
r_w	–	promień przewodu wylotowego
S_c	–	przekrój czynny cząstki
$\mathbf{u}$	–	prędkość płynu
V	–	objętość cząstki
ρ	–	gęstość płynu
ω	–	prędkość kątowna

1. Cyrkulacja jako czynnik techniczny w inżynierii środowiska

Indukcja ruchu wirowego w obiekcie przepływowym w znacznym stopniu wspomaga efektywność urządzeń technicznych, głównie urządzeń służących do oczyszczania wody i ścieków. Dwa generalne efekty, które uzyskuje się dzięki cyrkulacji to:

- regulacja efektywnego pola prędkości;
- wywołanie siły odśrodkowej.

Pierwszy z nich można wyrazić prostą relacją:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_m + \mathbf{u}_c \quad (1)$$

gdzie: $\mathbf{u}$ – rzeczywiste pole prędkości; $\mathbf{u}_m$ – składowa prędkości wynikająca z sił wymuszających przepływ przez obiekt (tranzyt); $\mathbf{u}_c$ – składowa prędkości wynikająca z istnienia ruchu obrotowego (cyrkulacja).

Szczególnie obrazowym przykładem wykorzystania tego efektu są piaskowniki napowietrzane (np. Albrecht 1967). Zasada ich działania jest następująca. Przy spadku prędkości tranzytowej, gdy wydatek ścieków jest mały, pojawia się groźba niepożądanego sedymentacji cząstek zawieszonych. Wprowadzenie cyrkulacji poprzecznej (indukowanej z reguły przez system napowietrzający) poprawia wtedy transportowe zdolności strumienia. Gdy z kolei, wraz ze wzrostem wydatku, zwiększa się prędkość tranzytowa, możliwe jest osłabienie cyrkulacji poprzecznej. W obiektach tego typu oś wiru jest najczęściej usytuowana poziomo.

W drugiej grupie przypadków, ciecz z reguły wiruje wokół osi pionowej, generując przyspieszenie odśrodkowe „ a ”:

$$a = \omega^2 r \quad (2)$$

gdzie: ω – prędkość kątowna; r – odległość od osi obrotu.

Czynnik ten kieruje zawieszone w cieczy cząstki zawieszony na zewnątrz, co może w istotnym stopniu wspomagać proces ich separacji. Istnieją dwie kategorie obiektów technicznych, w których wykorzystuje się ten efekt:

- gdy cyrkulacja cieczy wywołana jest ruchem obrotowym zbiornika (wirówki);
- gdy cyrkulacja cieczy wywoływana jest odpowiednio usytuowanym wlotem lub przewodnicami w nieruchomym zbiorniku (cyklony lub separatory wirowe).

Obiekty należące do pierwszej z tych kategorii (piaskowniki napowietrzane) można uznać za dobrze rozpoznane (np. Sawicki 2004), podobnie jak wirówki i cyklony (przy czym te ostatnie raczej w ujęciu aplikacyjnym, np. Stairmand 1951). Jednak nie można tego powiedzieć o separatorach wirowych. Im właśnie poświęcona jest niniejsza praca.

2. Separatory wirowe

2.1 Zasada działania separatorów wirowych

Separatory wirowe stanowią odrębną kategorię urządzeń służących do mechanicznego usuwania z cieczy (ścieków bytowo-gospodarczych, deszczowych lub przemysłowych) zawieszony (np. osadniki, piaskowniki, klarowniki), których praca wspomagana jest siłą odśrodkową. Umieszczane z reguły na początku ciągu technologicznego, obiekty te wykorzystują głównie czynnik grawitacyjny.

Stycznie umieszczony przewód wlotowy do separatora wymusza spiralny przepływ cieczy (zorientowany wokół osi pionowej). Wirująca ciecz generuje siłę odśrodkową, która zatrzymuje cząstki zawieszony kierując je ku ściance zewnętrznej urządzenia. W ten sposób czas przebywania cząstki w komorze wydłuża się,

co wpływa korzystnie na proces separacji (sedymentacji lub flotacji) zwiększając prawdopodobieństwo usunięcia cząstki ze strumienia płynu (Rys. 1a).

Separatory wirowe stają się ostatnio coraz bardziej popularne, szczególnie w wersji niedużych obiektów lokalnych wykorzystywanych do oczyszczania ścieków opadowych. Stąd też pojawiła się wyraźna potrzeba analizy istniejących metod projektowania, ich ewentualnej korekty lub też opracowania nowych. W istocie rzeczy separatory wirowe działają na tej samej zasadzie co cyklony (Rys. 1b), przy czym pozbawione są części stożkowej. Odgrywa ona istotną rolę przy odpylaniu powietrza (choć jednocześnie komplikuje opis pracy urządzenia), lecz nie jest stosowana w obiektach kanalizacyjnych, głównie ze względu na problemy z nadmiernym zagłębianiem tego typu urządzeń. Kolejne cechy różniące separatory, cyklony to oczyszczane media – separatory pracują z wodą, cyklony z powietrzem oraz typ pracy – separatory mają swobodną powierzchnię cieczy, cyklony działają pod ciśnieniem. Problem różnic został już ogólnie omówiony w pracach (Gronowska, Sawicki 2011).

Jako że omawiane w literaturze metody projektowania obiektów cyrku-

lacyjnych dotyczą praktycznie wyłącznie cyklonów (Mitosek 1997, Warych 1998), a biorąc pod uwagę powyżej wymienione różnice, metody te nie nadają się one do wymiarowania separatorów wirowych, prowadzone badania mają na celu stworzenie metody wymiarowania separatorów wirowych, metody uzasadnionej fizycznie i prostej matematycznie.

2.2 Wymiarowanie separatorów wirowych

Podstawą każdej metody wymiarowania separatorów jest analiza rozkładu sił działających na charakterystyczną cząstkę zawieszoną w płynie (Soo 1996, Stairmand 1951).

Najważniejsze trzy siły to:

– siła odśrodkowa:

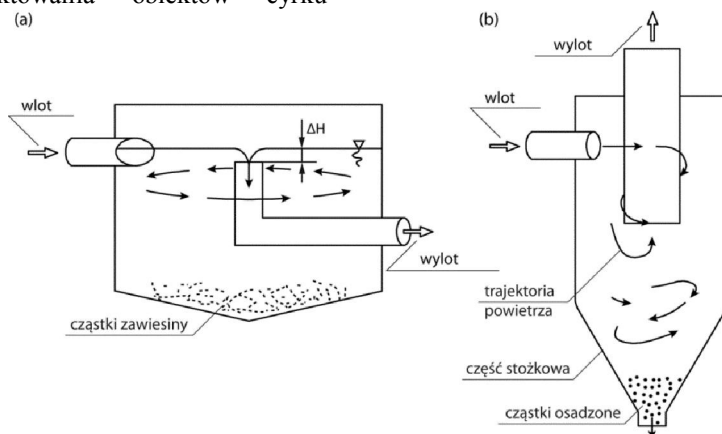
$$\mathbf{F}_{or} = m_p \frac{u_t^2}{r} \mathbf{i} \quad (3)$$

– „efekt ciśnieniowy” („dryf poprzeczny”):

$$\mathbf{F}_{pr} = -V \frac{\partial p}{\partial r} \mathbf{i} \quad (4)$$

– siła naporu:

$$\mathbf{F}_N = C_D S_c \frac{\rho |\mathbf{u} - \mathbf{v}| (\mathbf{u} - \mathbf{v})}{2} \quad (5)$$

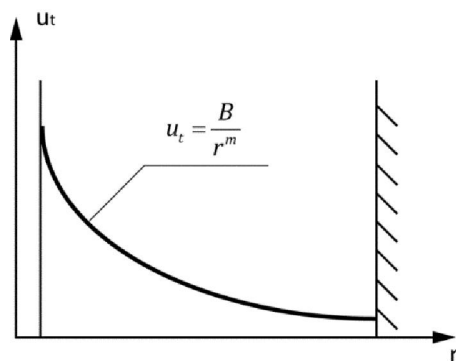


Rys. 1. Schemat urządzeń wykorzystujących czynnik odśrodkowy: a) separator wirowy; b) cyklon.

Niezbędnie jest więc wyznaczenie pola prędkości płynu (wektor $\mathbf{u}$ o składowych: obwodowej u_t oraz radialnej u_r) oraz rozkład ciśnienia p w komorze separatora.

Styczna składowa prędkości płynu może być wyznaczona na podstawie badań Stairmunda (Stairmand 1951), który stwierdził, że największa wartość prędkości obwodowej występuje w rejonie rury odpływowej, a maleje ku ścianie zewnętrznej, w przybliżeniu wykładniczo (Rys. 2):

$$u_t r^m = \text{constant} \quad (6)$$



Rys. 2. Profil prędkości obwodowej według Stairmunda (Warych 1998).

Radialna składowa prędkości płynu jest najczęściej uśredniana względem głębokości:

$$u_r(r) = -\frac{Q}{2\pi r H_c} \quad (7)$$

gdzie: H_c – czynna miąższość strumienia płynu; na ogół przyjmuje się maksymalną głębokość zbiornika H .

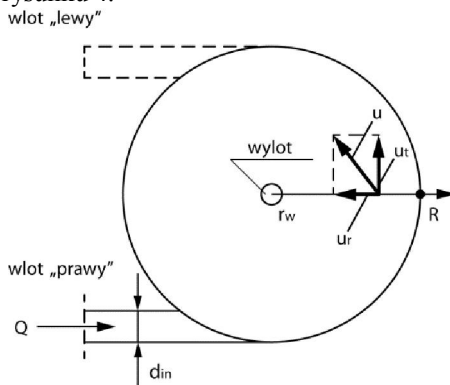
W rzeczywistości, ze względu na istniejącą dysproporcję pomiędzy głębokością separatora H a średnicą strumienia wlotowego i wylotowego, aktywna grubość strumienia cieczy w komorze jest mniejsza. Ze względu na wygodę stosowa-

wania w praktyce, zdecydowano się zachować postać relacji opisującej składową radialną, lecz skorygować obliczeniową głębokość czynną.

2.3 Wyznaczenie czasu przebywania płynu w zbiorniku

W celu wyznaczenia miarodajnej głębokości czynnej zbiornika, posłużono się metodą wskaźnikową pozwalającą wyznaczyć modalny czas przepływu cieczy przez separator. Pomiar przeprowadzono na laboratoryjnym modelu separatora wirowego, którym był cylindryczny zbiornik wyposażony w przewody zasilające, odprowadzające ciecz z komory (Rys. 3).

Pomiary znacznikowe wykonane były z wykorzystaniem roztworu Rodaminy WT i czujników kolorymetrycznych Cyclops-7 firmy Turner Designs. Znacznik, w postaci impulsu typu delta Diraca, wprowadzany był do komory ze specjalnie przygotowanego dozownika. Czujnik, umieszczony w rejonie przewodu odpływowego, rejestrował stężenie znacznika od momentu jego wprowadzenia do komory aż do momentu całkowitego wypłukania znacznika ze zbiornika. Przykładowe wyniki pomiarów przedstawione są na rysunku 4.



Rys. 3. Schemat hydrauliczny separatora wirowego.

2.4. Porównanie wyników pomiarów i obliczeń

Z analizy otrzymanych danych uzyskanych z pomiarów koloru metrycznych wynika, że pierwsza porcja barwnika dociera do przewodu wylotowego już po około pół minuty (czas modalny $t_s = 40$ s) od momentu wstrzyknięcia dawki barwnika do zbiornika.

Czas zatrzymania cząstki zawiesiny w zbiorniku może być wyznaczony obliczeniowo z następującej relacji:

$$dt_c = \frac{dr}{u_r} = -\frac{2\pi H_c}{Q} r dr \quad (8)$$

$$t_c = -\int_R^{r_c} \frac{2\pi H_c}{Q} r dr \quad (9)$$

$$t_c = \frac{\pi H_c}{Q} (R^2 - r_w^2) \quad (10)$$

Obliczenia czasu zatrzymania płynu w zbiorniku według zostały wykonane z uwzględnieniem warunków panujących w separatorze podczas pomiarów wskaźnikowych dla dwóch wariantów warstwy aktywnej cieczy. Zakładając, że czynny przepływ odbywa się na pełnej głębokości zbiornika H , czas przebywania płynu w separatorze wyniósłby niemal sześć minut (354 s). z kolei, biorąc pod uwagę nasuwającą się możliwość zdefiniowania

relacji opisującej głębokość aktywną jako wygodna w praktyce zależność:

$$H_c = (d_{in} + h) / 2 \quad (11)$$

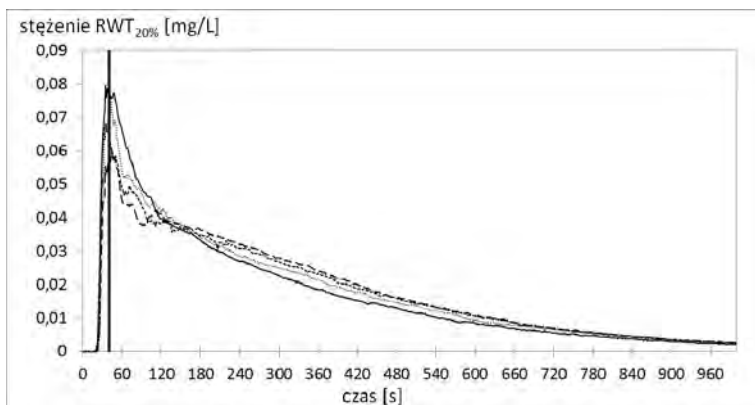
gdzie: h – głębokość warstwy cieczy na odpływie (Rys. 5), która obliczana jest za pomocą znanych wzorów, opisujących pracę przelewów (Sawicki 2009):

$$Q = \frac{2}{3} \mu (2\pi r_w) \sqrt{2g} h^{3/2} \quad (12)$$

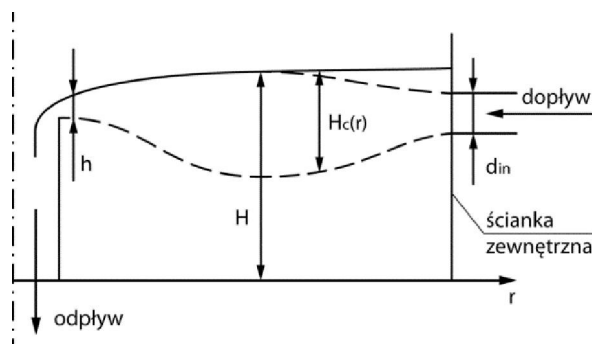
płyn przebywałby w separatorze nieco powyżej jednej minuty (65 s).

Porównując obie wartości z czasem modalnym wyznaczonym podczas pomiarów kolorymetrycznych, w pierwszej kolejności należy odrzucić założenie warstwy aktywnej cieczy na całej głębokości zbiornika. Mimo iż czas wyliczony z uwzględnieniem relacji jest prawie o połowę większy niż czas modalny z pomiarów, relacja ta wydaje się sensowna.

Biorąc pod uwagę fakt, że czujnik kolorymetryczny zanurzony w komorze separatora wywołuje zaburzenia, które mogą skracać czas modalny; oraz dążenie do prostych formalnie relacji projektowych, na obecnym etapie badań przyjęto za grubość aktywnej warstwy cieczy średnią wartość z miąższości strumienia wlotowego oraz wylotowego.



Rys. 4. Przykładowe czasy przebywania płynu w zbiorniku.



Rys. 5. Schemat czynnej strefy przepływu radialnego.

Ujęcie takie jest proste pod względem formalnym, a jednocześnie pozwala powiązać ze sobą technicznie istotne wymiary geometryczne obiektu. Ostatecznie, składowa radialna prędkości przepływu w separatorze przyjmuje postać:

$$u_r(r) = \frac{Q}{\pi r(d_m + h)} \quad (13)$$

3. Podsumowanie

W związku z coraz większym zainteresowaniem producentów urządzeń do lokalnego oczyszczania ścieków, narodziła się koncepcja separatora wirowego, w którym czynnikiem wspomagającym separację zawiesziny z cieczy jest siła odśrodkowa. Jako że w literaturze brak jest konkretnej metody wymiarowania tego typu obiektów, celem prowadzonych badań jest zaproponowanie metody prostej matematycznie i uzasadnionej fizycznie. Opis rozkładu prędkości radialnej w separatorze jest istotnym elementem takiej metody. w praktyce projektowej radialna składowa prędkości z reguły wyrażona jest przez jej wartość średnią względem głębokości oraz obwodu separatora, czyli przyjmuje się, że jest ona funkcją jedynie promienia $u_r(r)$. Taka wartość jest zaniżona, gdyż w rzeczywistości część pojemności obiektu zajmują martwe strefy przepływu. Jest to szczególnie istotne w sepa-

ratorach zawiesziny, które stanowią specyficzną kategorię osadników, cechującą się niewielkimi rozmiarami (rzędu kilku metrów). w pracy przedstawiono skorygowany model prędkości radialnej, w którym jako grubość aktywnej warstwy cieczy przyjęto średnią wartość z miąższości strumienia wlotowego oraz wylotowego. Ujęcie takie jest proste pod względem formalnym, a jednocześnie pozwala powiązać ze sobą technicznie istotne wymiary geometryczne obiektu.

Podziękowania

Badania naukowe zostały wykonane w ramach realizacji Projektu „Innowacyjne środki i efektywne metody poprawy bezpieczeństwa i trwałości obiektów budowlanych i infrastruktury transportowej w strategii zrównoważonego rozwoju” współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

Literatura

- ALBRECHT A.E. 1967. Aerated grit operation, design and chamber. *Water Sewage Works* 114(9): 331-335.
- GRONOWSKA M.A., SAWICKI J.M. 2011. *Analysis of methods of designing rotational separators. Technical progress in sanitary engineering.* Wy-

- dawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 40-48.
- MITOSEK M. 1997. Mechanika płynów w inżynierii środowiska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- SAWICKI J.M. 2004. Aerated grit chambers hydraulic design equation. *Journal of Env. Eng. ASCE* 9 (130): 1050-1058.
- SAWICKI J.M. 2009. *Mechanika przepływów*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk.
- STAIRMAND C.J. 1951. The design and performance of cyclone separators. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 29: 356-373.
- WARYCH J. 1998. *Oczyszczanie gazów*. WNT, Warszawa

PROCES AKTYWACJI ZŁOŻ FILTRACYJNYCH DO USUWANIA MANGANU Z WÓD PODZIEMNYCH

ACTIVATION OF FILTRATION MATERIALS FOR MANGANESE REMOVAL FROM GROUNDWATER

Joanna Jeż-Walkowiak

Politechnika Poznańska, Poznań, ul. Piotrowo 3A,
email: joanna.jez-walkowiak@put.poznan.pl

ABSTRACT

This paper presents results of the research on groundwater rapid filtration through chalcadonite sand, silica sand and dual anthracite-silica sand media. The tested media were characterized with granulometric parameters as well as porosity parameters. An experiment was conducted at a pilot plant consisting of three filtration columns. The installation was supplied with aerated natural groundwater. During the experiment the process of filtration was conducted through tested media with the rate of 6 and 9 m/h. Author evaluated the effectiveness of manganese removal, mass capacity and time needed to start up the tested media for removal of manganese from groundwater.

Keywords: filtration, manganese, groundwater

1. Wprowadzenie

W Polsce 56% produkowanej wody do picia pochodzi z zasobów wód podziemnych. Około 87% Zakładów Uzdatniania Wody jest zaopatrywanych w wodę podziemną. w wodach niezanieczyszczonych antropogenicznie żelazo i mangan są domieszkami determinującymi technologię ich uzdatniania do celów spożywczych przemysłowych. Woda, w której rozpuszczone są związki żelaza i manganu, posiada metaliczny smak i zapach, plami urządzenia sanitarne i prane rzeczy (Sly et al., 1990; MWH, 2005). Kohl i Medlar (2006) podają wartość rekomendowaną stężenia manganu w uzdatnionej wodzie równą 0,02 mg/L jako gwarantującą jej wysoką jakość organoleptyczną. Palenie papieru i tkanin jest powodem usuwania żelaza i manganu z wód wyko-

rzystywanych w przemyśle papierniczym włókienniczym. Osady z tlenków żelaza manganu odkładając się w przewodach wodociągowych powodują ich zapychanie i stwarzają dobre środowisko do rozwoju mikroorganizmów (Knocke et al, 2010).

Według ostatnich informacji mangan posiada negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Na wpływ manganu narażony jest szczególnie układ nerwowy (EPA, 2004). Neurotoksyczność manganu wchłanianego z powietrzem została udokumentowana wcześniej przez Ljunga Vahter'a (2007). Badania toksykologiczne wykazały istnienie korelacji pomiędzy rozwojem funkcji mózgu i zdolności do nauki u dzieci spożywających wodę z podwyższonym stężeniem manganu (Wasserman, 2006). Szczególnie narażony na wpływ

manganu jest system nerwowy małych dzieci, które karmione są mlekiem w proszku, którego składnikiem odżywczym jest mangan. Niebezpieczeństwo przekroczenia dziennych dawek manganu pojawia się w momencie użycia do przygotowania mleka wody z ponadnormatywnym stężeniem manganu (Hozyasz i Ruszczynska, 2004). Ljung i Vahter (2007) przekonują, że dopuszczalne dzienne spożycie manganu (WHO), będące podstawą do określania dopuszczalnego stężenia manganu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi powinno być zmniejszone.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi określa dopuszczalne stężenie żelaza i manganu na poziomie $0,2\text{mgFe/L}$ i $0,05\text{mgMn/L}$.

System technologii uzdatniania wód podziemnych w Polsce składa się zazwyczaj z procesów napowietrzania, filtracji pospiesznej i dezynfekcji.

Usunięcie z wody podziemnej żelaza, manganu jest możliwe dzięki transformacji związków Fe(II) i Mn(II) , rozpuszczonych w wodzie, do form związków Fe(III) i Mn(IV) , które wytrącone z wody mogą być z niej usunięte w procesie filtracji. Utleniaczem najczęściej stosowanym w uzdatnianiu wód podziemnych jest tlen z powietrza. Tlen jest efektywnym utleniaczem żelaza i manganu będących w formie związków mineralnych. Kompleksy żelaza i manganu ze związkami organicznymi wymagają stosowania chemicznych utleniaczy.

Proces utleniania manganu przebiega wolniej od utleniania żelaza. Czyste złoża kwarcowe i chalcedonitowe w początkowym okresie pracy filtrów usuwają z uzdatnianej wody wytrącone po napowietrzaniu tlenki Fe(III) . Efektywność usuwania manganu z wody wzrasta w miarę pokrywania się ziaren złoża trwałymi powłokami tlenków Mn(IV) . War-

stwa dwutlenku manganu na powierzchni ziaren złoża umożliwia zaadsorbowanie manganu na powierzchni ziaren złoża i jego utlenienie w procesie katalizy heterogenicznej (Islam et al., 2010), (Knocke et al., 2010). Katalizatorem jest MnO_2 będący również utleniaczem. Złoża chemicznie nietaktywne takie jak kwarc, chalcedonit osiągają właściwości katalizujące proces utleniania manganu po okresie aktywacji.

W pracy przedstawiono badania procesu aktywacji złóż kwarcowych, antracytowo-kwarcowych i chalcedonitowych do usuwania manganu.

2. Przedmiot badań

Najczęściej stosowanymi złożami filtracyjnymi w uzdatnianiu wód podziemnych jest piasek kwarcowy i dwuwarstwowe złożo antracytowo-kwarcowe. Nowym złożem wykorzystywanym w filtrach pospiesznych jest złożo chalcedonitowe. Skalę chalcedonitową buduje w większości krzemionka bezpostaciowa o reaktywnym charakterze (około 95%). Ponadto w skład chalcedonitu wchodzi związki wapnia, magnezu, glinu, żelaza, manganu. Chalcedonit wydobywany jest w kopalni Inowłódz, eksploatującej złożo „Teofilów”. Unikalne złożo chalcedonitów „Teofilów” w Inowłodzu jest jedynym udokumentowanym nagromadzeniem tej kopaliny w Polsce. Stwierdzono, że w Teofilowie zalegają dwie odmiany tego minerału: niebieskawa – zwężła oraz szara. Chalcedonit to skała krzemionkowa powstała syngenetycznie, wieku kelowejskiego (jura środkowa – Dogger). Makroskopowo chalcedonit jest skalą mleczno-niebieską, zwężłą, o bardzo ostrym nierównym, przełomie, lub skalą szaroniebieską o szorstkiej powierzchni, mniej zwężłą. Miejscami występuje też chalcedonit czerwono – brunatno – żółty z nalcami tlenków manganu. Gęstość właściwa

chalcedonitu jest równa $2,60 \text{ g/cm}^3$, gęstość nasypowa $1,0 - 1,1 \text{ g/cm}^3$.

Chalcedonit charakteryzuje porowatość wewnętrzna powierzchni rzędu $3,9-6,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Na zdjęciu 1 przedstawiono obraz powierzchni ziarna chalcedonitu w powiększeniu, na którym wyraźnie widać porowatość powierzchni. Kwarc nie wykazuje porowatości wewnętrznej.

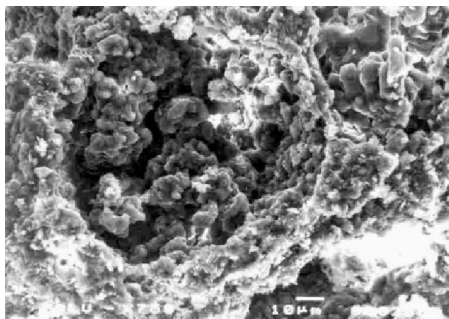
W tabeli 1 przedstawiono parametry granulometryczne badanych złóż filtracyjnych.

Charakterystykę fizyczno-chemiczną uzdatnianej wody zamieszczono w tabeli 2.

3. Metodyka badań

Badania prowadzono wg zasad i metodyki badań pilotowych. Instalacja składała się z trzech kolumn filtracyjnych o średnicy wewnętrznej - $8,2 \text{ cm}$ i całkowitej wysokości równej $3,0 \text{ m}$. Kolumny filtracyjne wyposażono w:

- kurki probiercze, rozmieszczone równomiernie co $20,0 \text{ cm}$ umożliwiające pobór próbek wody z głębokości złoża,
- piezometry do pomiaru ciśnienia hydrostatycznego podłączone do kolumny na wysokości kurków probierczych,
- stabilizator przepływu,
- rotametry do pomiaru natężenia przepływu wody filtrowanej oraz płuczającej,



Zdjęcie 1. Struktura powierzchni chalcedonitu, zdjęcie z mikroskopu skaningowego.

Tabela 1. Parametry granulometryczne badanych złóż.

Parametr	Jednostka	Kwarc	Antracyt	Chalcedonit
$d_{\min}$	[mm]	0,5	0,3	0,5
d_{10}	[mm]	0,6	0,6	1,0
d_{60}	[mm]	0,9	0,9	1,4
d_{90}	[mm]	1,0	1,2	1,8
$d_{\max}$	[mm]	1,6	2,5	2,0
d_e	[mm]	0,9	1,1	1,3
WR	[-]	1,4	1,5	1,4

Wysokość czynna złóż filtracyjnych była równa 160 cm .

Plan badań zakładał przeprowadzenie następujących cykli filtracyjnych:

- złożo kwarcowe: 10 cykli z prędkością filtracji 6 m/h ;
- złożo antracytowo-kwarcowe: 10 cykli z prędkością filtracji 6 m/h ;
- złożo chalcedonitowe: 11 cykli z prędkością filtracji 6 m/h ;
- złożo chalcedonitowe: 12 cykli z prędkością filtracji 9 m/h ;

Instalacja doświadczalna była zasilana wodą podziemną napowietrzoną na urządzeniach technicznych.

W czasie cyklu filtracyjnego badano stężenie manganu na dopływie i odpływie z kolumn filtracyjnych.

4. Wyniki badań i interpretacja

Wyniki analiz stężeń manganu w dopływie i na odpływie z kolumn filtracyjnych pozwoliły na przedstawienie aktywności badanych złóż do usuwania manganu w odniesieniu do całkowitego czasu pracy złóż. Na rysunkach 1, 2, 3 i 4 przedstawiono zależności stężenia manganu w dopływie i w filtracie od czasu pracy złóż: kwarcowego, antracytowo-kwarcowego i chalcedonitowego. Cykle filtracji przez złożo kwarcowe i antracytowo-kwarcowe prowadzono z prędkością 6 m/h . Złożo chalcedonitowe filtrowało wodę z prędkościami 6 i 9 m/h .

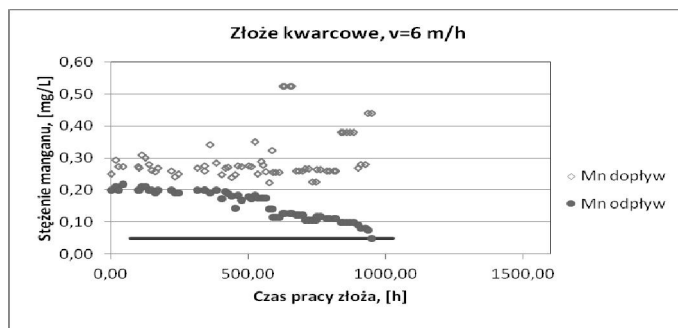
Przedstawione wykresy pozwoliły ustalić czas potrzebny do aktywacji złóż do usuwania manganu z wody podziemnej. Przy prędkości filtracji równej 6m/h złożo kwarcowe wpracowało się po czasie 950 godzin, złożo antracytowo-kwarcowe po 1500 godzinach a złożo chalcedonitowe po 870 godzinach. Aktywacja złoża chalcedonitowego, filtrującego wodę z prędkością 9 m/h nastąpiła po 1050 godzinach. Krótszy czas aktywacji złoża chalcedonitowego pozostaje w związku z porowatą strukturą ziaren tego złoża, wpływającą na efekty adsorpcji i aktywację biologiczną złoża. w pierwszej fazie aktywacji złoża usuwanie manganu zachodzi z przewagą procesów biologicznych.

Wpływ procesów biologicznych w pierwszej fazie aktywacji złóż wykazano w badaniach efektywności usuwania manganu w złożach wpracowanych i w tych samych złożach po dezaktywacji biologicznej. Złoża poddane działaniu wysokiej temperatury traciły swoje właściwości katalityczne i wymagały ponownej aktywacji (Olańczuk-Neyman i Bray, 2000), (Bray, 2005).

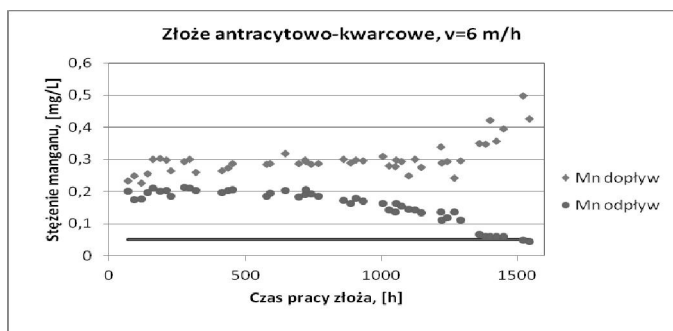
Na rysunkach 5, 6 i 7 przedstawiono proces wpracowania badanych złóż w formie zależności efektywności usuwania manganu (E(Mn)) od całkowitej pojemności masowej złoża (M(Mn)).

Tabela 2. Jakość wody dopływającej na filtry.

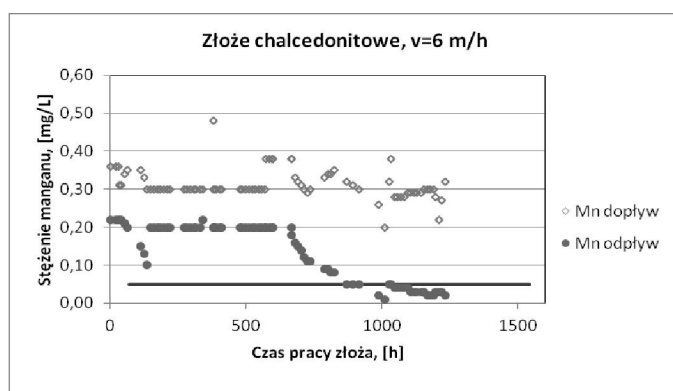
Parametr	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna
Barwa	[mgPt/L]	20,4	56,0
Mętność	[NTU]	0,4	3,2
pH	[-]	7,0	7,3
Utlenialność	[mgO ₂ /L]	3,5	5,1
Chlorki	[mgCl/L]	11,0	14,0
Twardość og.	[mval/L]	4,8	7,4
Amoniak	[mgNH ₄ ⁺ /L]	0,1	0,65
Azotyny	[mgNO ₂ ⁻ /L]	0,01	0,03
Azotany	[mgNO ₃ ⁻ /L]	0,31	0,5
Żelazo ogólne	[mgFe/L]	0,6	1,6
Mangan	[mgMn/L]	0,21	0,30
ChZT	[mgO ₂ /L]	20,9	31,5



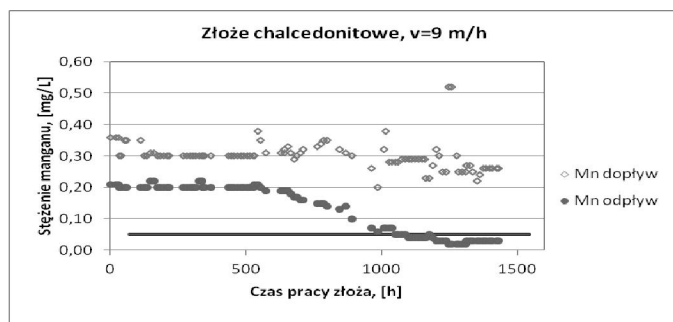
Rys. 1. Proces aktywacji złoża kwarcowego do usuwania manganu z wody podziemnej.



Rys. 2. Proces aktywacji złoże antracytowo-kwarcowe do usuwania manganu z wody podziemnej.



Rys. 3. Proces aktywacji złoże chalcedonitowe do usuwania manganu z wody podziemnej, v=6m/h.



Rys. 4. Proces aktywacji złoże chalcedonitowe do usuwania manganu z wody podziemnej, v=9m/h.

Efektywność usuwania manganu wyliczono ze wzoru:

$$E(\text{Mn}) = \frac{\text{Mn}_d - \text{Mn}_o}{\text{Mn}_d} 100$$

w którym: Mn_d – stężenie manganu w dopływie do kolumny filtracyjnej,
 Mn_o – stężenie manganu w odpływie z kolumny filtracyjnej

Pojemność masową złoża obliczono ze wzoru:

$$PM = (Mn_d - Mn_o) \cdot t_f \cdot v_f$$

w którym:

t_f – czas filtracji,

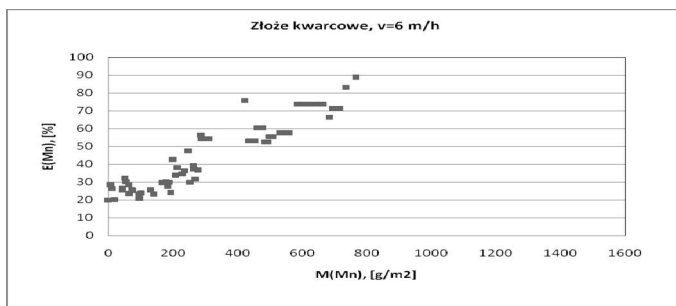
v_f – prędkość filtracji.

Całkowita pojemność masowa złoża względem manganu była liczona poprzez sumowanie pojemności masowych uzyskiwanych przez złożo w kolejnych cyklach filtracyjnych.

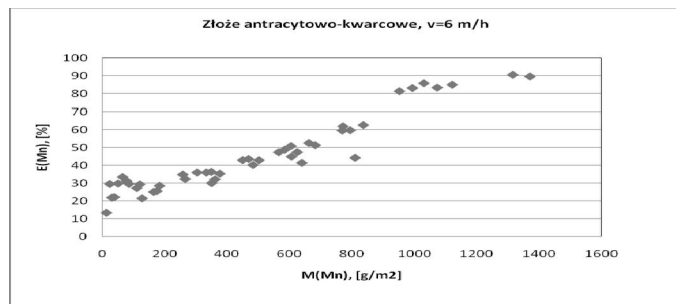
Zależności efektywności usuwania manganu od całkowitej pojemności masowej złoża wykazują istnienie wstępnego okresu wpracowania, o stałej i niskiej efektywności usuwania manganu. Okres ten trwa około 250 godzin czasu pracy dla złoża kwarcowego i antracytowo-kwarcowego. W tym okresie średnia efektywność usuwania manganu wynosiła dla złoża kwarcowego 25,1%, dla antracytowo-

kwarcowego 26,5%. Złożo chalcedonitowe, pracujące z prędkością 6 m/h osiągało w okresie pierwszych 250 godzin pracy efektywność usuwania manganu równą 34,8% co przedstawiono na wykresie 8. Jak przedstawiono na wykresie 8 najwyższą wstępną efektywność usuwania manganu uzyskano w czasie filtracji przez złożo chalcedonitowe. Jak przedstawiono na wykresie 8 najwyższą wstępną efektywność usuwania manganu uzyskano w czasie filtracji przez złożo chalcedonitowe.

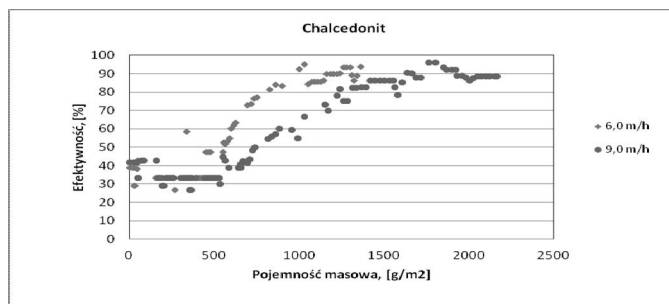
W początkowym okresie pracy badanych złożo rozpoczyna się wpracowanie złożo do usuwania manganu w wyniku procesów biologicznych. Zachodzą w tym czasie również procesy fizyczne i chemiczne związane z usuwaniem manganu z wód podziemnych (adsorpcja, filtracja).



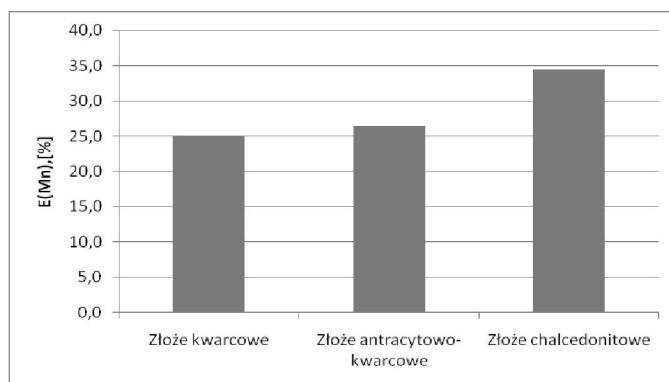
Rys. 5. Zależności efektywności usuwania manganu od całkowitej pojemności masowej złoża kwarcowego.



Rys. 6. Zależności efektywności usuwania manganu od całkowitej pojemności masowej złoża antracytowo-kwarcowego.



Rys. 7. Zależności efektywności usuwania manganu od całkowitej pojemności masowej złoża chalcedonitowego.



Rys. 8. Efektywność usuwania manganu z wody podziemnej w początkowej fazie pracy badanych złóż.

Wstępny okres aktywacji złoża chalcedonitowego, w którym utrzymywała się stała i niska efektywność usuwania manganu, trwał około 600 godzin dla serii badań prowadzonych z prędkościami 6 i 9 m/h. Po tym okresie następuje dynamiczny wzrost efektywności usuwania manganu z uzdatnianej wody co jest związane z uzyskaniem przez złożo zdolności do usuwania manganu na drodze procesów biologicznych. Porowata struktura ziaren chalcedonitu pozwala na zasiedlenie ziaren odpowiednią ilością bakterii manganowych, które dynamizują i skracają czas aktywacji złoża chalcedonitowego do usuwania manganu (Olańczuk-Neyman Bray, 2000).

3. Wnioski

Badania procesu filtracji wód podziemnych z ponadnormatywnym stężeniem manganu wykazało, że spośród badanych złóż aktywacja do usuwania manganu przebiegała najszybciej w złożu chalcedonitowym. Na czas aktywacji złoża chalcedonitowego nie miała wyraźnego wpływu prędkość filtracji co może mieć związek z usuwaniem manganu z uzdatnianej wody na drodze adsorpcji i procesów biologicznych.

Na proces aktywacji złoża chalcedonitowego ma wpływ porowate ukształtowanie powierzchni ziaren chalcedonitu, które umożliwia zasiedlenie złoża bakteriami

manganowymi odgrywającymi w początkowym okresie pracy czystego złoża decydującą rolę w procesie aktywacji do usuwania manganu. Porowata struktura ziaren złoża chalcedonitowego ułatwia osadzanie na ziarnach utlenionych tlenków żelaza i manganu, przyspieszając proces tworzenia trwałych powłok katalizujących heterogeniczne utlenianie żelaza i manganu.

Literatura

- BRAY, R. (2005) Role of microorganisms in start up process of silica sand for manganese removal (Polish), II Congress of Environmental Engineering, Lublin, Poland, *Monografie PAN*, 2005, vol.32, 155-162.
- HOZYASZ, K.K., RUSZCZYNSKA, A. (2004) High manganese levels In milk-based infant formula, *Neurotoxicology*, 25:733-733.
- ISLAM, A.A., GOODWILL, J.E., BOUCHARD, R., TOBIASON, J.E. AND KNOCKE W.R. (2010) Characterisation of filter media $MnO_{x(s)}$ surfaces and Mn removal capability, *AWWA Journal*, September 2010, vol.102, No 9.
- KNOCKE, W.R., ZURAVNSKY, L., LITTLE, J.C. AND TOBIASON J.E. (2010) Adsorptive contactors for removal of soluble manganese during drinking water treatment, *AWWA Journal*, August 2010, vol.102, No8.
- KOHL, P., MEDLAR, S. (2006) Occurrence of Manganese in Drinking Water and Manganese Control. *AWWARF and AWWA*, Denver.
- Ljung, K., Vahter, M. (2007) Time to re-evaluate the guideline value for manganese in drinking water, *Environmental Health Perspective*, vol.115, No11.
- MWH, 2005. *Water Treatment Principles and Design* (Second Edition, Revised by J.C. Crittenden, R.R. Trussell, D.W. Hand, K.J. Howe and G. Tchobanoglous), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- OLĄNCZUK-NEYMAN, K. AND BRAY, R. (2000) The Role of Physico-Chemical and Biological Processes in Manganese and Ammonia Nitrogen Removal from Groundwater, *Polish Journal of Environmental Studies*, vol.9, No2, 91-96.
- SLY, L.I., HODGKINSON, M.C. AND ARUNPAIROJANA, V., (1990), Deposition of Manganese in a Drinking Water Distribution Systems, *Appl. Environ. Microbiol.*, 56(3), 628-639.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL Protection Agency (2004) Drinking Water Health Advisory for Manganese
- WASSERMAN G.A. et al. (2006) Water manganese exposure and children's intellectual function in Arai-hazar, Bangladesh, *Environ. Health Perspect.* 114 (1), 124-129

O PROGNOZOWANIU WYSOKOŚCI OPADÓW KRÓTKOTRWAŁYCH DO WYMIAROWANIA KANALIZACJI WE WROCŁAWIU

FORECASTING OF SHORT-TERM PRECIPITATION AMOUNTS FOR DESIGNING SEWAGE SYSTEMS IN WROCLAW

Bartosz Kaźmierczak, Monika Nowakowska, Andrzej Kotowski

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Zakład Naukowy
Usuwania Ścieków, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, tel. +48 71 320 2585, e-mail:
bartosz.kaźmierczak@pwr.wroc.pl

ABSTRACT

This paper attempts to develop a new probabilistic model for the maximum precipitation amounts of short-term rainfall, with the occurrence frequency of $C \in [1; 50]$ years and duration of $t \in [5; 180]$ minutes. Pluviographic measurement results from the meteorological station IMGW Wrocław-Strachowice from years 1960-2009 were the basis for this paper. Own criterion of precipitation amounts was assumed to isolate intensive rainfall from pluviograms, which made it possible to select a number of the most intensive rainfalls in each year.

Keywords: precipitation amount, probabilistic models, sewage system

1. Wprowadzenie

Projektowanie bądź modernizowanie systemów kanalizacji deszczowej i ogólnospławnej w Polsce napotyka na trudność wynikającą z braku wiarygodnego wzoru na miarodajne natężenie deszczu do wymiarowania czy też sprawdzania przepustowości kanalizacji. Wzór na natężenie opadów Błaszczyka, który jest dotychczas stosowany do wymiarowania kanałów, obiektów sieciowych, zaniża wyniki obliczanych strumieni deszczu, co wykazano w licznych analizach porównawczych (Kaźmierczak & Kotowski 2012, Kotowski 2011, Kotowski & Kaźmierczak 2009, Suligowski 2004). Wzór ten (z 1954 r.), oparty na analizie statystycznej zbioru 79 intensywnych deszczu zarejestrowanych

w Warszawie w latach 1837÷1891 1914÷1925, ma postać (Kotowski 2011):

$$q = \frac{6,63 \sqrt[3]{H^2 C}}{t^{2/3}} \quad (1)$$

gdzie: q - jednostkowe natężenie deszczu, $\text{dm}^3/\text{s} \cdot \text{ha}$; H - wysokość opadu normalnego, mm; C - częstość występowania deszczu, lata; t - czas trwania deszczu, min.

Używanie wzoru na średnie natężenie deszczu, zwłaszcza w kontekście obserwowanych ostatnio anomalii klimatycznych (De Toffol i in. 2009, Leonard i in. 2008, Willems i in. 2012), ma negatywne konsekwencje przy wymiarowaniu odwodnień terenów w Polsce wg zaleceń europejskiej normy PN-EN 752:2001/2008. Zaniżone natężenie opadu przy wymiaro-

waniu sieci wpływa bowiem w konsekwencji na większą częstość wylewów z kanalizacji (Kaźmierczak & Kotowski 2012, Kotowski 2011). Norma PN-EN 752 ogranicza częstość występowania takich niekorzystnych zjawisk do rzadkich „akceptowanych społecznie” powtarzalności, od raz na 10 lat dla terenów pozamiejskich, poprzez raz na 20 lat dla terenów mieszkaniowych i raz na 30 lat dla centrum miast, do raz na 50 lat dla podziemnych obiektów komunikacyjnych, przejść i przejazdów pod ulicami, itp. Natomiast zalecane częstości deszczu obliczeniowego wynoszą od raz na 1 rok do raz na 10 lat, w zależności od rodzaju zagospodarowania przestrzennego terenu. Ważne stają się więc systematyczne badania opadów w celu określania statystycznej częstości występowania ich maksymalnych wysokości, zwłaszcza dla rzadkich powtarzalności deszczy. Niezbędny jest do tego odpowiednio długi materiał archiwalny, z okresu minimum 30 lat obserwacji (Ben-Zvi 2009, Kossowska-Cezak 1999, Kotowski 2011, Overeem i in. 2008).

W pracy (Kotowski i in. 2010) zaproponowano oparty na rozkładzie Fischera-

Fishera-Tippetta typ III_{min} wzór probabilistyczny na wysokość opadów maksymalnych (wyrażonych w mm) dla Wrocławia, o zakresie stosowalności $C \in [1; 100]$ lat oraz $t \in [5; 4320]$ minut, postaci:

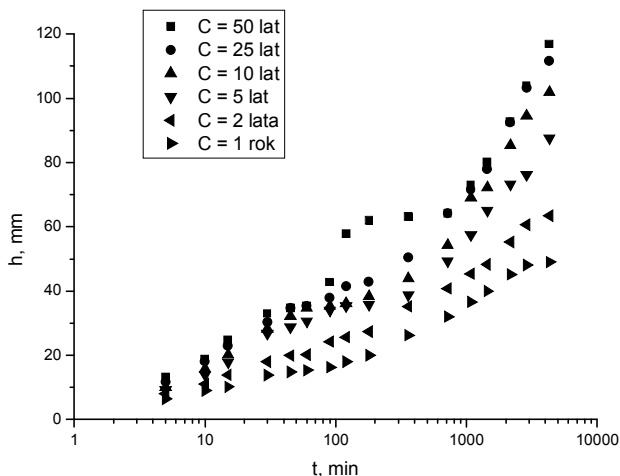
$$h_{\max}(t, C) = -4,583 + 7,412 t^{0,242} + (97,105 t^{0,0222} - 98,675) \left(-\ln \frac{1}{C} \right)^{0,809} \quad (2)$$

Materiałem badawczym wykorzystanym do opracowania wzoru (2) były archiwalne pluwiogramy ze stacji IMGW Wrocław-Strachowice z lat 1960-2009. Do wyodrębnienia intensywnych deszczy do analiz statystycznych przyjęto własne kryterium wysokości opadów:

$h \geq 0,75t0,5$. Z pluwiogramów odczytano metodą przeglądu zupełnego wysokości opadów dla następujących 16 przedziałów czasu ich trwania t : 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 360, 720, 1080, 1440, 2160, 2880 i 4320 minut. w tabeli 1 przedstawiono zestawienie szeregów czasowych wysokości deszczy syntetycznych dla wybranych częstości występowania C (w latach).

Tabela 1. Zmierzone wysokości opadów dla wybranych częstości występowania (Kotowski i in. 2010)

Nr	C	5	10	15	30	45	60	90	120
1	50	13,1	18,7	24,7	32,9	34,7	35,3	42,7	57,7
2	25	11,6	18,0	22,8	30,3	34,7	35,3	37,7	41,5
5	10	9,9	15,7	20,1	28,2	32,1	34,7	35,4	36,2
10	5	9,3	13,8	17,7	26,7	28,8	30,5	33,9	35,4
25	2	8,0	11,0	13,9	17,9	19,9	20,2	24,2	25,6
50	1	6,4	8,9	10,1	13,7	14,8	15,3	16,3	17,9
Nr	C	180	360	720	1080	1440	2160	2880	4320
1	50	61,9	63,1	64,2	72,9	80,1	92,6	103,9	116,9
2	25	42,8	50,4	64,2	71,5	77,9	92,5	103,2	111,6
5	10	38,4	43,9	54,2	69,1	72,2	85,4	94,5	101,9
10	5	35,7	38,7	49,2	57,4	65,0	73,1	76,2	87,5
25	2	27,3	35,2	40,8	45,3	48,3	55,2	60,6	63,4
50	1	20,0	26,2	32,0	36,5	39,9	45,2	48,1	49,0



Rys. 1. Zmierzone wysokości opadów maksymalnych we Wrocławiu (1960-2009).

Opisanie opadów deszczowych jednym wzorem dla czasów trwania od 5 minut do 3 dni może budzić pewne zastrzeżenia co do dokładności opisu zwłaszcza opadów krótkotrwałych. Opady krótkotrwałe – o czasie trwania do 2 godzin wg (Bogdanowicz & Stachy 1998, Soczyńska 1997), czy też do 3 godzin wg niemieckich wytycznych ATV A-121, należy zasadniczo opisywać innymi krzywymi niż opady o dłuższych czasach trwania, z uwagi na odmienny mechanizm tworzenia i trwania zjawiska opadowego. Graficzne zestawienie danych pomiarowych (z tab. 1) podano na rysunku 1, z którego wynika zmiana charakteru zależności h od t w rejonie 2-3 godziny czasu trwania opadów.

Podjęto więc próbę opracowania nowego wzoru probabilistycznego na wysokość opadów maksymalnych o krótkotrwałym czasie trwania – od 5 do 180 minut dla $C \in [1; 50]$ lat, tj. zakresie praktycznym do projektowania i modelowania działania kanalizacji.

2. Rezultaty badań

Nowy wzór probabilistyczny na maksymalną wysokość opadów krótkotrwałych we Wrocławiu oparto na rozkładzie prawdopodobieństwa Fishera-Tippetta typu III_{min} (Ciepielowski & Dąbkowski 2006, Kotowski i in. 2010, Ozga-Zielińska & Brzeziński 1997). Funkcja gęstości f i kwantyl zmiennej losowej x_p dla tego rozkładu wyrażane są wzorami:

$$f(x, \alpha, \lambda, \varepsilon) = \alpha \lambda^\alpha (x - \varepsilon)^{\alpha-1} e^{-\lambda^\alpha (x - \varepsilon)^\alpha} \quad (3)$$

$$x_p(\alpha, \lambda, \varepsilon) = \varepsilon + \frac{1}{\lambda} (-\ln p)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (4)$$

gdzie: α - parametr kształtu; λ - parametr skali; ε - dolne ograniczenie, mm; p - prawdopodobieństwo ($p = 1/C$).

Estymatory parametrów funkcji gęstości wyznaczono metodą największej wiarygodności. w obliczeniach wykorzystano 450 deszczy syntetycznych – 50 szeregów o czasach trwania: 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 i 180 minut. w obliczeniach założono, że rodzina krzywych wysokości opadów charakteryzować się

będzie stałym parametrem kształtu λ w całym zakresie stosowalności wzoru, tj. dla $C \in [1; 50]$ lat. Ponadto przyjęto dolne ograniczenie jako najmniejszą z analizowanych wysokości opadu (tab. 1, wiersz nr 50) pomniejszoną o 0,1 mm. Wyniki obliczeń estymatorów parametrów rozkładu Fishera-Tippetta typu III_{min} dla analizowanych danych pomiarowych przedstawiono w tabeli 2.

Na rysunku 2 przedstawiono interpretację dystrybuant empirycznych prawdopodobieństwa - wynikających z pomiarów, oraz teoretycznych - wynikających z rozkładu Fishera-Tippetta typu III_{min}.

Zależność dolnego ograniczenia ε od czasu trwania opadu t opisano (przy współczynniku korelacji $R = 0,995$ - rys. 2) równaniem postaci:

$$\varepsilon(t) = 3,76 \ln(t + 0,38) \quad (5)$$

Podobnie opisano zależność wysokości parametru skali λ w funkcji czasu t (rys. 4):

$$\lambda(t) = 0,104(1 - e^{-0,0313t})^{0,835} \quad (6)$$

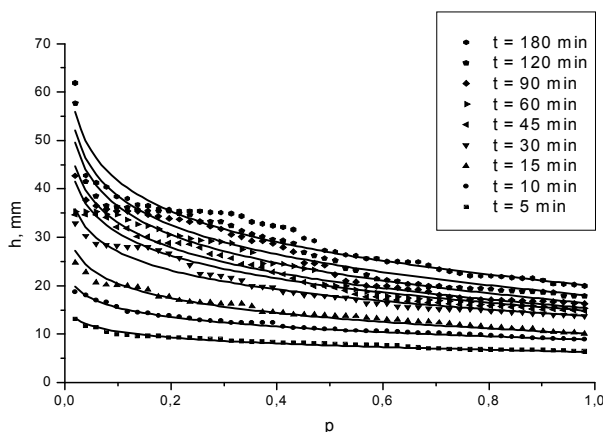
Podstawiając zależności (5) i (6) do równania (4) otrzymano model na maksymalną wysokość opadów krótkotrwałych we Wrocławiu, postaci:

$$h_{\max}(t, C) = 3,76 \ln(t + 0,38) + 9,61(1 - e^{-0,0313t})^{0,835} \left(-\ln \frac{1}{C}\right)^{0,942} \quad (7)$$

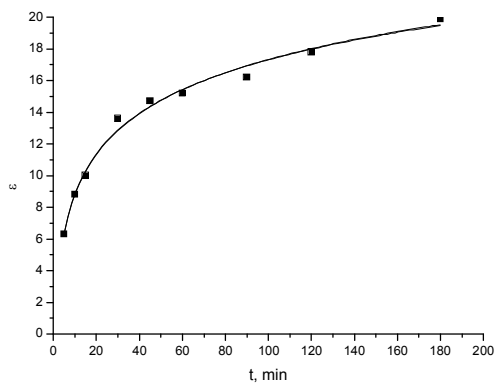
Na rysunku 5 przedstawiono krzywe jednostkowych natężeń deszczu (q w $\text{dm}^3/\text{s} \cdot \text{ha}$) dla wybranych częstości występowania opadów: $C = 1, 2, 5$ i 10 lat i $t \in [5; 180]$ minut, obliczone z wzoru probabilistycznego (7).

Tabela 2. Wyniki obliczeń parametrów α , λ i ε

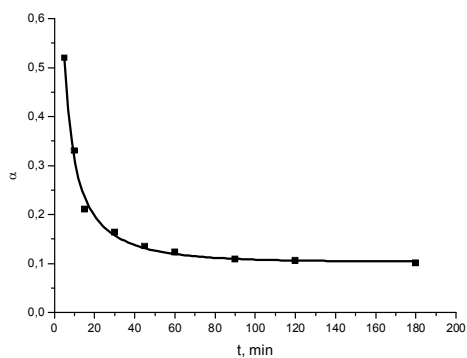
t , min	λ	α	ε
5	0,5200	1,0615	6,3
10	0,3303		8,8
15	0,2104		10,0
30	0,1635		13,6
45	0,1357		14,7
60	0,1232		15,2
90	0,1088		16,2
120	0,1061		17,8
180	0,1009		19,9



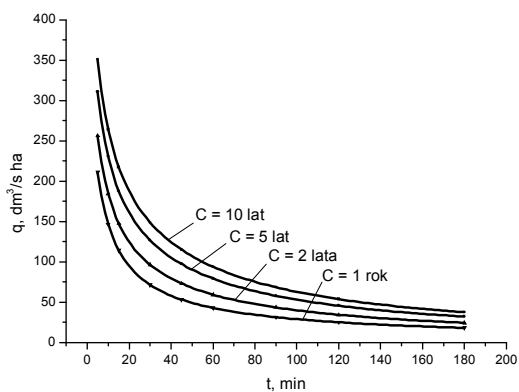
Rys. 2. Dystrybuanty teoretyczne rozkładu Fishera-Tippetta typ III_{min}.



Rys. 3. Zależność współczynnika ε od czasu trwania opadu t ($R = 0,995$).



Rys. 4. Zależność współczynnika λ od czasu trwania opadu t ($R = 0,996$)



Rys. 5. Krzywe natężenia deszczu wg modelu (7)

3. Dyskusja dokładności modeli opadów

W celu oceny dopasowania modeli (2) i (7) do danych empirycznych z Wrocławia obliczono względny średnio-kwadratowy błąd resztkowy ($rRMSE$):

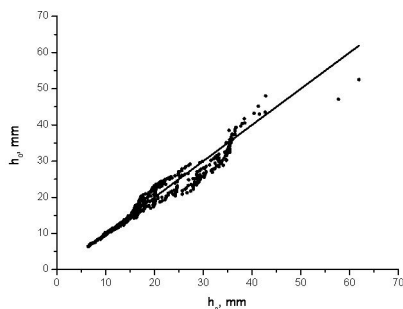
$$rRMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{h_{o,i} - h_{p,i}}{h_{p,i}} \right)^2} \cdot 100\% \quad (8)$$

gdzie: h_o – wysokość opadu z obliczeń, mm; h_p – wysokość opadu z pomiaru, mm; N – liczba danych pomiarowych, $N = 450$.

Dla analizowanych zakresów: $t \in [5; 180]$ minut i $C \in [1; 50]$ lat, w przypadku modelu (2) wartość $rRMSE$ wynosi 8,3%, a w przypadku modelu (7) już tylko 6,5%. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono wykre-

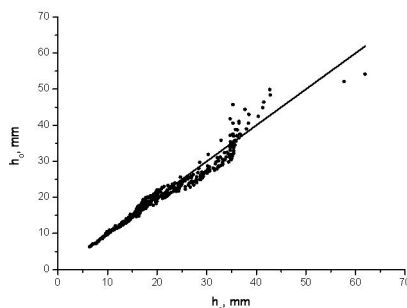
sy dopasowania tych wzorów - modeli opadów (2) i (7) do danych pomiarowych z Wrocławia.

Dla porównania, na rysunku 8 przedstawiono wykres dopasowania wzoru (1) Błaszczyka do danych pomiarowych z Wrocławia. Obliczona wartość $rRMSE$ dla wzoru (1) wynosi aż 30,9%. Szczegółowe zestawienie wyników obliczeń wysokości opadów maksymalnych na tle danych pomiarowych dla częstości występowania deszczy do projektowania systemów kanalizacyjnych przedstawiono w tabeli 3. Generalnie, w zakresie $t \in [5; 180]$ minut $C \in [1; 10]$ lat, model (7) wykazuje większą dokładność opisu danych pomiarowych – odchyłki do kilku procent, natomiast model (2) ma w tym zakresie niższą dokładność - odchyłki do kilkunastu procent.

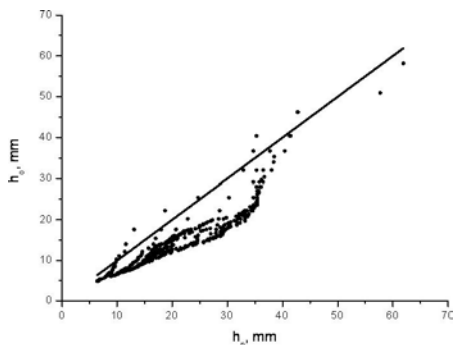


Rys. 6. Wykres dopasowa-

nia wzoru (2) do danych pomiarowych z Wrocławia ($rRMSE = 8,3\%$)



Rys. 7. Wykres dopasowania wzoru (7) do danych opadowych z Wrocławia ($rRMSE = 6,5\%$)



Rys. 8. Wykres dopasowania wzoru (1) Błaszczyka do danych opadowych z Wrocławia ($rRMSE = 30,9\%$)

Tabela 3. Zestawienie wyników obliczeń wysokości opadów z modeli (2) i (7) względem danych pomiarowych

C	t, min	h_p , mm	model (2)		model (7)	
			h_o , mm	Δh , %	h_o , mm	
1	5	6,4	6,4	0,00	6,3	-1,56%
	10	8,9	8,4	-5,62	8,8	-1,12%
	15	10,1	9,7	-3,96	10,3	1,98%
	30	13,7	12,3	-10,22	12,8	-6,57%
	45	14,8	14,0	-5,41	14,3	-3,38
	60	15,3	15,4	0,65	15,4	0,65
	90	16,3	17,4	6,75	16,9	3,68
	120	17,9	19,0	6,15	18,0	0,56
	180	20,0	21,5	7,50	19,5	-2,50
2	5	8,0	7,8	-2,50	7,7	-3,75
	10	11,0	11,0	0,00	11,1	0,91
	15	13,9	13,0	-6,47	13,3	-4,32
	30	17,9	16,8	-6,15	17,3	-3,35
	45	19,9	19,2	-3,52	19,7	-1,01
	60	20,2	21,1	4,46	21,3	5,45
	90	24,2	23,9	-1,24	23,4	-3,31
	120	25,6	26,0	1,56	24,7	-3,52
	180	27,3	29,1	6,59	26,3	-3,66
5	5	9,3	9,2	-1,08	9,3	0,00
	10	13,8	13,5	-2,17	13,8	0,00

	15	17,7	16,2	-8,47	16,9	-4,52
	30	26,7	21,2	-20,60	22,8	-14,61
	45	28,8	24,3	-15,63	26,2	-9,03
	60	30,5	26,7	-12,46	28,5	-6,56
	90	33,9	30,1	-11,21	31,2	-7,96
	120	35,4	32,7	-7,63	32,8	-7,34
	180	35,7	36,6	2,52	34,5	-3,36
10	5	9,9	10,2	3,03	10,5	6,06
	10	15,7	15,3	-2,55	15,8	0,64
	15	20,1	18,4	-8,46	19,6	-2,49
	30	28,2	24,2	-14,18	26,8	-4,96
	45	32,1	27,8	-13,40	31,0	-3,43
	60	34,7	30,4	-12,39	33,8	-2,59
	90	35,4	34,4	-2,82	37,0	4,52
	120	36,2	37,3	3,04	38,7	6,91
	180	38,4	41,7	8,59	40,6	5,73

4. Wnioski końcowe

Rozwiązaniem problemu wiarygodnych danych opadowych do projektowania i modelowania działania odwodnień terenów w warunkach wrocławskich jest model opadów maksymalnych (2), o szerokim zakresie stosowalności $t \in [5; 4320]$ minut i $C \in [1; 100]$ lat.

Opracowany nowy model opadów krótkotrwałych (7) w warunkach wrocławskich zwiększa dokładność korelacji wyników obliczeń z danymi empirycznymi w zakresie $t \in [5; 180]$ minut i $C \in [1; 50]$ lat, w porównaniu z modelem (2), co ma praktyczne znaczenie. Dla modelu (7) względny średniokwadratowy błąd reszkowy $rRMSE$ wynosi bowiem 6,5%, a dla modelu (2) $rRMSE$ wynosi 8,3%. Nowy model probabilistyczny (7) zaleca się do stosowania w projektowaniu odwodnień terenów w praktycznym zakresie $t \in [5; 180]$ minut i $C \in [1; 10]$ lat.

Wzór opadów (1) Błaszczyka nie powinien być stosowany do projektowania kanalizacji, zwłaszcza we Wrocławiu, ze

względem na znaczne zaniżanie wyników obliczanych natężeń opadów. Dla modelu (1) względny średniokwadratowy błąd reszkowy $rRMSE$ wynosi bowiem 30,9%.

Literatura

- BEN-ZVI A. 2009. *Rainfall intensity-duration-frequency relationships derived from large partial duration series*. Journal of Hydrology, Vol. 367, Issues 1-2, pp. 104-114.
- BOGDANOWICZ E., STACHY J. 1998. *Maksymalne opady deszczu w Polsce. Charakterystyki projektowe*. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej. Seria: Hydrologia i Oceanologia nr 23. Warszawa.
- CIEPIEŁOWSKI A., DĄBKOWSKI S. L. 2006. *Metody obliczeń przepływów maksymalnych w małych zlewniach rzecznych (z przykładami)*. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz.
- DE TOFFOLS., LAGHARI A.N., RA-

- UCH W. 2009. *Are extreme rainfall intensities more frequent? Analysis of trends in rainfall patterns relevant to urban drainage systems*. Water Science and Technology, Vol. 59, Issues 9, pp. 1769-1776.
- KAŹMIERCZAK B., KOTOWSKI A. 2012. *Weryfikacja przepustowości kanalizacji deszczowej w modelowaniu hydrodynamicznym*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- KOSSOWSKA-CEZAK U. 1999. *Climatological normals (CLINO) for the period 1961-1990*. WMO No. 847, Geneva 1996. Przegląd Geofizyczny, t. 44, nr 1-2.
- KOTOWSKI A. 2011. *Podstawy bezpiecznego wymiarowania odwodnień terenów*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa.
- KOTOWSKI A., KAŹMIERCZAK B. 2009. *Ocena przydatności dotychczasowych wzorów na natężenie opadów deszczowych do projektowania odwodnień terenów w Polsce*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 11, s. 11-17.
- KOTOWSKI A., KAŹMIERCZAK B., DANCEWICZ A. 2010. *Modelowanie opadów do wymiarowania kanalizacji*. Wydawnictwo Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Łąkowej i Wodnej. Instytut Podstawowych Problemów Techniki. Studia z zakresu inżynierii nr 68, Warszawa.
- LEONARD M., METCALFE A., LAMBERT M. 2008. *Frequency analysis of rainfall and streamflow extremes accounting for seasonal and climatic partitions*. Journal of Hydrology, Vol. 348, Issues 1-2, pp. 135-147.
- OVEREEM A., BUISHAND A., HOLLEMAN I. 2008. *Rainfall depth-duration-frequency curves and their uncertainties*. Journal of Hydrology, Vol. 348, pp. 124-134.
- OZGA-ZIELIŃSKA M., BRZEZIŃSKI J. 1997. *Hydrologistowska*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- SOCZYŃSKA U. (Red.) 1997. *Prognoza opadów i wzebrań o zadanym czasie powtarzalności*. Warszawa.
- SULIGOWSKI Z. 2004. *Zagospodarowanie wód opadowych. Szczególne problemy*. Forum Eksploatatora, nr 3-4, s. 24-27.
- WILLEMS P., ARNBJERG-NIELSEN K., OLSSON J., NGUYEN V. 2012. *Climate change impact assessment on urban rainfall extremes and urban drainage: Methods and shortcomings*. Atmospheric Research, Vol. 103, pp. 106-118.

ZABUDOWY JEDNORODZINNEJ NA PŁYTKIE WODY GRUNTOWE

THE PRESSURE OF THE NON-SEWERED SINGLE-FAMILY HOUSING ON SHALLOW GROUNDWATER AT URBAN AREAS

Piotr Kondratiuk¹, Ewa Krzywosz

¹) Politechnika Białostocka, Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok, e-mail: p.kondratiuk@pb.edu.pl

ABSTRACT

In order to assess the pressure of non-sewered single-family housing on the groundwater, and to assess the quality of the groundwater in the dug wells at such areas, we have conducted a research at a part of a housing estate in Bielsk Podlaski (NE Poland). Among others, by use of a photometer we were measuring the content of ammonium, nitrate, phosphate and chloride, i.e. ions indicating anthropopression. Also, we determined the total hardness and the electrical conductivity of the water.

Our studies show that the influence of the individual households on the groundwater is evident albeit very local, often limited to the area of a single parcel. The groundwater chemical composition at the research area is clearly mosaic and even between neighboring wells significant differences were often observed. The highest measured nitrate concentration was as high as 250 mg/L, while the lowest – only 14 mg/L. As regards the electrical conductivity, the observed extreme values were 1454 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 421 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Keywords: antropopresja, wody gruntowe, jakość wody, gospodarka wodno-ściekowa

1. Wprowadzenie

Wody gruntowe, odkąd przestały pełnić rolę głównego źródła wody pitnej, coraz rzadziej stają się obiektem zainteresowania naukowego. Tego typu podejście dotyczy szczególnie obszarów, na terenie których nie występują obiekty uważane za potencjalnie zagrażające środowisku. Tak więc np., praktycznie nie do znalezienia są we współczesnej polskiej literaturze naukowej prace, w których oceniana byłaby presja na wody gruntowe terenów miejskiej zabudowy jednorodzinnej.

Po pierwsze, zwykle zakłada się z góry, że o ile nawet występują tam lokalne ogniska zanieczyszczeń to i tak generują na tyle małe ilości substancji zanieczyszczających, że nie ma to większego wpływu na jakość wód podziemnych na przykład w porównaniu z terenami o funkcjach przemysłowych, czy też terenami wiejskimi, szczególnie tam, gdzie mamy do czynienia z hodowlą na dużą skalę.

Po drugie, szczególnie na terenach miejskich, właściciele posesji bardzo

rzadko udzielają zgody na wejście na swój teren i w dodatku na wykonywanie tam badań, czy też instalację aparatury pomiarowej uznając to za zbytnią ingerencję w ich prywatność.

Pomimo teoretycznie małej presji miejskich terenów zabudowy jednorodzinnej na wody podziemne pierwszego poziomu wodonośnego problem taki istnieje, na co wskazuje np. analiza publikacji międzynarodowych, również tych z ostatnich lat (Carden i in. 2007, Hassan i in. 2010, Nyenje i in. 2010, Re i in. 2011, Rodda i in. 2011, Singh i in. 2011). Opiswane tam przypadki oczywiście dotyczą rejonów świata o zdecydowanie niższym poziomie rozwoju infrastruktury wodno-kanalizacyjnej, innych warunkach klimatycznych i geologicznych, lecz zapewne warto zwrócić uwagę na podkreślany fakt istnienia wyraźnych związków pomiędzy stanem wód podziemnych a brakiem sieci kanalizacyjnej na ww. terenach zabudowy.

Pomimo tego, że nie można oczywiście bezkrytycznie przenosić ww. schematów na polski grunt, to niewątpliwie można założyć, że problem presji terenów miejskiej zabudowy jednorodzinnej na wody gruntowe warty jest również i w naszym kraju rozpoznania, szczególnie jeżeli dotyczy terenów, które nie są skanalizowane.

Warto zwrócić uwagę, że często nie bierzemy pod uwagę faktu, że nadal wiele osiedli domków jednorodzinnych, szczególnie w małych miastach i miasteczkach, nie ma uporządkowanej do końca gospodarki wodno-ściekowej. Osiedla takie są od wielu lat zwodociągowane, ale nadal duża część z nich nie jest skanalizowana i to pomimo ogromnego postępu, jaki się w tej dziedzinie w ostatnich latach dokonał. Nadal na takich terenach ścieki odprowadzane są do szamb, najczęściej z chłonnym dnem, lub nawet w części

wylewane bezpośrednio na grunt posesji. Co gorsza, mieszkańcy takich posesji (szczególnie w Polsce północno-wschodniej) nie zrezygnowali z użytkowania występujących tam studni kopanych. Nadal wykorzystują takie studnie jako drugie źródło wody do picia i na potrzeby gospodarcze.

Głównym celem prowadzonych badań było więc zweryfikowanie na konkretnym przykładzie postawionej hipotezy badawczej o istotnym oddziaływaniu nieskanalizowanych terenów miejskiej zabudowy jednorodzinnej na obszarze małych miejscowości na wody podziemne.

2. Materiały i metody

2.1 Miejsce badań

Badania prowadzono na jednym z osiedli domków jednorodzinnych na terenie miasta Bielsk Podlaski, położonego w południowej części województwa podlaskiego, około 50 km na południe od Białegostoku (rys. 1).

Bielsk Podlaski jest siedzibą powiatu bielskiego i leży na skrzyżowaniu szlaków komunikacyjnych z Lublina do Białegostoku oraz z Warszawy do Białowieży. Obecnie liczy ok. 27,5 tys. mieszkańców oprócz lokalnego centrum usługowo-administracyjnego pełni również rolę istotnego w województwie ośrodka przemysłu budowlanego i rolno-spożywczego.

Miasto leży w południowo-wschodniej części makroregionu – Niziny Północno-podlaskiej, w obrębie jednostki fizycznej – geograficznej stanowiącej mezoregion zwany Równiną Bielską (Kondracki 2002).

Wody podziemne, które są eksploatowane na terenie Bielska Podlaskiego występują w przepuszczalnych utworach czwartorzędowych. Łączna miąższość wszystkich utworów czwartorzędowych, waha się najczęściej od 100 do 130 m, zasadnicze rysy rzeźby terenu należy

wiązać z działalnością lądolodu zlodowacenia Warty. Zanik lądolodu miał charakter arealny (Musiał 1992, Banaszk 1996, Terpiłowski 2008), o czym świadczą liczne kemy oraz zagłębienia wytopiskowe występujące w okolicy.



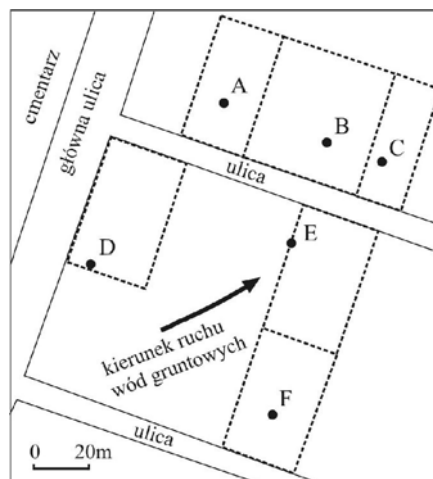
Rys. 1. Miejsce badań na tle województwa podlaskiego.

Wysokość terenu nie przekracza 200 m n.p.m. Rzeźba terenu samego miasta Bielsk Podlaski jest mało urozmaicona z nielicznymi zagłębieniami i wyniesieniami. Wzbogacają ją dolina rzeki Białej, która przecina obszar w kierunku południkowym.

Średnia roczna suma opadów na Równinie Bielskiej w okresie 1961 – 1995 wynosiła 593 mm, a średnia roczna temperatura 6,8°C (Górnjak 2000).

Szczegółowe badania presji na wody gruntowe nieskanalizowanych terenów zabudowy jednorodzinnej przeprowadzone były na terenie 6 prywatnych posesji zlokalizowanych w dzielnicy domków

jednorodzinnych w południowo – zachodniej części miasta na obszarze sąsiadującym z cmentarzem (rys. 2).



Rys. 2. Posesje, na terenie których prowadzono badania (kropkami oznaczono lokalizację studni kopanych, linią przerywaną granice badanych posesji).

Rolę odbiorników ścieków na ww. posesjach pełnił szamba.

Pomimo tego, że badane posesje znajdują się na terenach miejskich, to badane działki pełniły nie tylko funkcje mieszkalne, ale również szereg innych funkcji, co jest typowe dla małych miast. Poza działką D wszędzie spotkano małe ogródki warzywne, zaś na działce D (rys. 2) prowadzona była działalność kamieniarska. Dostępne grunty pod uprawę warzyw nawożono nawozami organicznymi (intensywnie zwłaszcza na posesji B). Na terenie posiadłości C hodowanych było kilka sztuk drobiu.

Na wszystkich działkach oprócz domów mieszkalnych znajdowały się także niewielkie budynki gospodarskie, służące jako garaże, czy też składziki do przechowywania opału, narzędzi lub pełniące rolę małych warsztatów.

2.2 Metodyka badań

Próby wody do analiz chemicznych pobierano z występujących na terenie posesji studni kopanych raz w miesiącu w okresie od września 2007 r. do kwietnia 2008 r. Podczas poboru, określano również głębokość zalegania zwierciadła wody. Wodę do analizy laboratoryjnej pobierano do 0,5 l butelek z polietylenu, przetrzymywano w temperaturze +3 °C. Analizy wykonywano w ciągu 24h od czasu pobrania próby. Wykonano również niwelację terenu

W próbach wody oznaczano stężenia charakterystycznych dla antropopresji jonów: tj. amonowych, azotanowych, fosforanowych oraz chlorkowych. Oznaczenia te wykonywano w warunkach laboratoryjnych przy użyciu fotometru Slandi LF205 oraz odczynników Riedel – de Haën. Twardość ogólną oznaczono również laboratoryjnie z wykorzystaniem odczynników Polintest. Oznaczenie przewodności elektrolitycznej wody wykonywano natomiast bezpośrednio w terenie przy użyciu konduktometru firmy Hanna Instruments HI9033 z automatyczną kompensacją temperatury do wys. 25°C.

Stężenie jonów amonowych ustalano w wyniku ich reakcji z ograniczonym kompleksem chlorującym w środowisku rozcieńczonego wodorotlenku sodowego, w wyniku czego wytwarza się monochloramina, która w reakcji z tymolem (2 – izopropyl – 5 – metynofenol) w obecności katalizatora (pentocyjanonitrozyl – żelazian) (III) sodu lub nitroprusydek sodu w roztworze buforowym daje niebieski barwnik (błękit indofenolowy), którego natężenie barwy badano za pomocą fotometru (długość fali: 635 nm).

Azotany oznaczano redukując je do azotynów w środowisku alkalicznym w obecności katalizatora cynkowego. Azotyny tworzą z aminami pierwszo-

rzędowymi (kwas p-aminobenzosulfonowy) w środowisku kwaśnym sól diazoniową, która przez stężenie z aminą aromatyczną (np. naftyloetylenodiamina) w wyniku substytucji elektrofilowej przekształca się w fioletowoczerwony barwnik azowy, którego natężenia barwy badano za pomocą fotometru (długość fali: 480 nm).

Stężenie jonów chlorkowych ustalano powodując reakcję wymiany ligandu, co powodowało wypieranie z rodanku rtęci (II) jonów rodankowych SCN^- i tworzenie praktycznie niezdysocjowanego chlorku rtęci (II). Uwolnione jony rodankowe reagują z dodawanymi jonami żelazowymi Fe (III) w środowisku kwaśnym wytwarzając czerwony rodankowy kompleks żelaza, którego natężenie barwy badano za pomocą fotometru (długość fali: 480 nm).

Oznaczenie fosforanów to efekt połączenia ortofosforanów z siedmiomolibdenianem amonowym $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$, co tworzy kwas fosforomolibdenianowy, który stopniowo jest redukowany do błękitu fosforowo-molibdenianowego. Natężenie barwy badano za pomocą fotometru (długość fali: 635 nm).

Zawartość jonów magnezu i wapnia, które powodują twardość, oznaczano się poprzez użycie czynnika EDTA. Oznaczenie przeprowadzone zostało poprzez miareczkowanie.

Zebrane dane przeanalizowano statystycznie, z użyciem programu StatSoft Statistica. Ze względu na niezbyt liczne próby danych pomiarowych w celu ustalenia zależności pomiędzy parametrami stosowano testy nieparametryczne, a poziom istotności weryfikujący hipotezę zerowe przyjęto jako 0,05.

3. Rezultaty

3.1. Stany wód gruntowych

Już pierwsze wykonane pomiary głębokości zalegania zwierciadła wód gruntowych wskazywały, że na analizowanym terenie należy liczyć się z wysoką podatnością wód gruntowych na zanieczyszczenie.

Zwierciadło wody zalegało generalnie dość płytko i od powierzchni terenu oddzielała je jedynie niewielkiej miąższości przepuszczalna strefa aeracji. Wodonośne utwory, z których czerpano wodę były to głównie drobnoziarniste piaski.

Najbliżej powierzchni terenu poziom wody obserwowano bezpośrednio po roztopach wiosennych w miesiącach marcu i kwietniu. Wtedy to zwierciadło wody w studni znajdującej się na terenie najniższej położonej posesji F występowało zaledwie 50 do 60 cm pod powierzchnią terenu. Najgłębiej, wiosną 2008 roku, woda występowała na terenie posesji C – na głębokości 2,2 m p.p.t..

Najniższe odnotowane stany wód gruntowych w badanym rejonie wystąpiły w końcowym okresie niżówki letnio-jesiennej podczas pomiarów, które wykonywano w październiku i listopadzie.

Zwierciadło wody zalegało wtedy przeciętnie na głębokościach 2,1-2,8 m p.p.t., oprócz posesji F, gdzie było to 1,7 m p.p.t.

Wykonane pomiary geodezyjne wskazywały, że generalnie spływ wód gruntowych w całym okresie badawczym był w kierunku północno – wschodnim, to jest w kierunku doliny rzeki Białej.

3.2. Właściwości fizyczno-chemiczne wody

Rezultaty badań chemizmu wody, które przeprowadzono w sezonie jesień 2007 – wiosna 2008, wykazały istnienie bardzo dużych różnic w składzie chemicznym wód gruntowych czerpanych ze studni kopanych na tym przecież niewielkim obszarowo fragmencie miasta.

Jony amonowe

Pod względem stężeń jonów amonowych w wodzie wyraźnie wyróżniała się na tle innych studnia zlokalizowana na posesji E (rys. 3). Tam stwierdzono podczas październikowych badań zarówno maksymalną dla całego okresu pomiarowego zawartość amoniaku w wodzie, która wyniosła 3,8 mg/L (tab. 1), jak też w pozostałych miesiącach ilość jonów NH_4^+ była wyraźnie większa niż w pozostałych studniach.

Najniższe stężenia jonów amonowych odnotowywano w wodach z posesji B i C, gdzie wielokrotnie było to poniżej 0,1 mg/L. Generalnie, poza studnią na posesji E, w pozostałych studniach niższe stężenia jonów amonowych były odnotowywane w okresie jesiennym.

Tabela 1. Stężenia jonów w wodzie ze studni kopanych na terenie badanych posesji.

Posesja	NH_4^+ mg/l	NO_3^- mg/l	PO_4^{3-} mg/l	Cl^- mg/l
A	0,15/0,05-0,30	66,7 /37,0-90,5	1,00/0,60-1,50	30,6/14,4-42,0
B	0,14 / 0,05-0,30	133,0/90,5-165,0	0,16/0,10-0,20	32,3 /26,0-38,0
C	0,14 / 0,05-0,30	37,8 / 31,0-48,0	0,87/0,50-1,40	5,8 / 4,4-7,8
D	0,15 / 0,10-0,20	25,7 / 14,0-30,0	0,38/0,20-0,50	17,8/ 4,6-24,0
E	1,58 / 0,40-3,80	189,2 / 105,0-250,0	0,20/0,10-0,40	38,7 /34,0-44,0
F	0,20 / 0,10-0,40	111,5 / 93,0-129,0	2,51/0,44-4,00	26,3 / 23,0-31,0

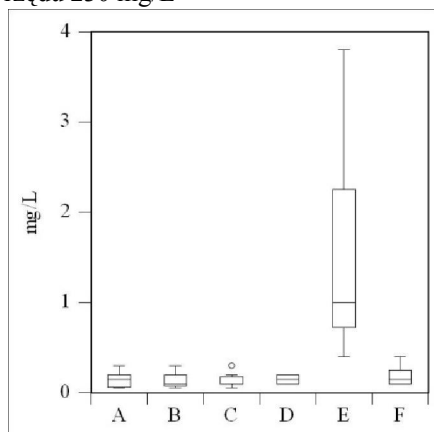
Srednia / minimum-maksimum

Oczywiście średnia zawartość jonów amonowych rzędu 1,58 mg/L wyraźnie wyróżniała posesję E od pozostałych badanych punktów, gdzie były to głównie wartości rzędu kilkunastu setnych miligrama na liter.

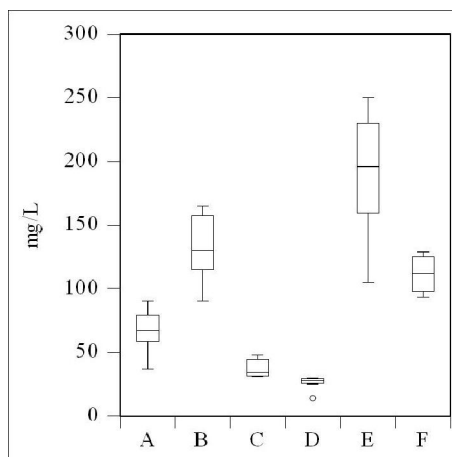
Najwyższy współczynnik zmienności odnotowanych stężeń dotyczył również posesji E i wynosił 84,2%, natomiast najmniejszy równy 36,5% wystąpił w wodach na działce D.

Jony azotanowe

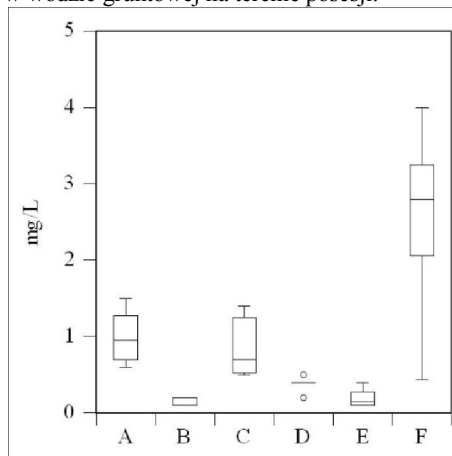
Najwyższą zawartością jonów azotanowych podobnie jak w przypadku jonów amonowych, charakteryzowały się wody pochodzące z posiadłości E. Nie było jednak w przypadku tego jonu już tak wyraźnej dominacji jak poprzednio. Wysokimi stężeniami odznaczały się również wody pochodzące z posesji B, sporo azotanów było także w studni na posesji F i A (rys. 4). w przypadku posesji E najwyższe stężenie tych jonów zanotowano, podobnie jak i w przypadku jonów amonowych, w październiku i wynosiło one 250 mg/L (tab. 1) oraz w listopadzie i grudniu, gdy odnotowywano wartości rzędu 230 mg/L



Rys. 3. Zmienność stężeń jonów amonowych w wodzie gruntowej na terenie badanych posesji.



Rys. 4. Zmienność stężeń jonów azotanowych w wodzie gruntowej na terenie posesji.



Rys. 5. Zmienność stężeń jonów fosforanowych w wodzie gruntowej na terenie badanych posesji.

Najniższymi stężeniami jonów azotanowych charakteryzowały się wody gruntowe badane na działce D. w lutym odnotowano tam najniższe ich stężenie, które wyniosło 14 mg/L.

Jak można było się spodziewać, średnia wartość stężeń jonów azotanowych osiągnęła najwyższą wartość również w wodzie w posiadłości E. Wyniosła ona 189,2 mg/L. Natomiast najniższe średnie

wartości wystąpiły w wodzie pobieranej na posesji D i C, gdzie wyniosły odpowiednio 25,7 mg/L oraz 37,8 mg/L. Najwyższe procentowe współczynniki zmienności stężeń tego jonu wynoszące 29,7% oraz 28,5% charakteryzowały wody pochodzące z posesji E i A, zaś najmniejszą zmiennością pod względem stężeń jonów azotanowych charakteryzowały się wody z posesji F.

Jony fosforanowe

W przypadku jonów fosforanowych najwyższe ich stężenia występowały w wodach z posiadłości F (rys. 5). Najwyższą wartość odnotowano w listopadzie i wynosiła ona 4 mg/L (tab. 1).

Najniższe stężenie jonów fosforanowych stwierdzono w wodzie z posiadłości E, gdzie wartość wynosząca 0,1 mg/L była odnotowywana od października do grudnia. Takim samym stężeniem odznaczały się wody z posiadłości B. Tam z kolei najniższe stężenia fosforanów odnotowano w końcu zimy i w miesiącach wiosennych, tj. w marcu oraz kwietniu.

Odnotowywane ekstremalne wartości stężeń jonów fosforanowych wyraźnie zaważyły na średnich stężeniach w całym okresie badawczym. i tak, również najwyższa średnia wartość stężenia jonów fosforanowych wystąpiła na działce F wyniosła 2,51 mg/L.

Najniższe średnie wartości cechowały zaś wody z posiadłości przy B i E, wyniosły odpowiednio 0,16 mg/L oraz 0,2 mg/L. (tab. 1). Najwyższy współczynnik zmienności stężeń fosforanów wynosił 63,2% i charakteryzował on wody z działki E, natomiast najmniejszy wynosił 25,6% i dotyczył on wody z działki D.

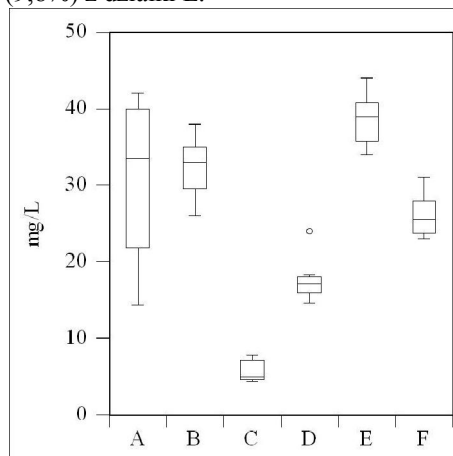
Jony chlorkowe

Najwyższe stężenie jonów chlorkowych odnotowano w wodzie gruntowej na działce E.

Wyniosło ono 44 mg/L i zanotowano je w grudniu. Natomiast najniższe stężenie jonów chlorkowych wystąpiło w wodach pobieranych na działce C i wyniosło 4,4 oraz 4,6 mg/L. Stężenia takie notowano w okresie luty – kwiecień 2008 r.

Najwyższym średnim stężeniem jonów chlorkowych charakteryzowała się woda czerpana na działce E – 38,7 mg/L zaś najniższe wartości, odpowiednio 5,8 mg/L oraz 17,8 mg/L dotyczyły posesji C i D.

Najwyższym współczynnikiem zmienności tego parametru chemicznego (38,0%) charakteryzowały się wody z działki A, natomiast najmniejszym (9,8%) z działki E.

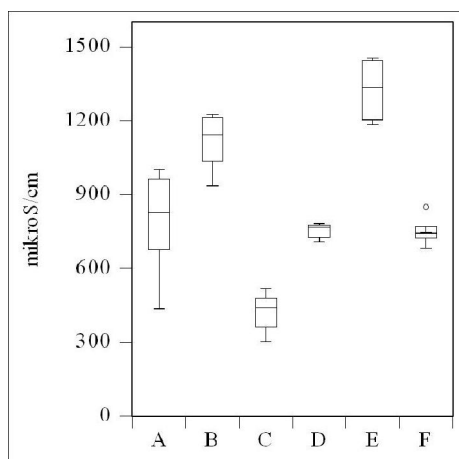


Rys. 6. Zmienność stężeń jonów chlorkowych w wodzie gruntowej na terenie badanych posesji.

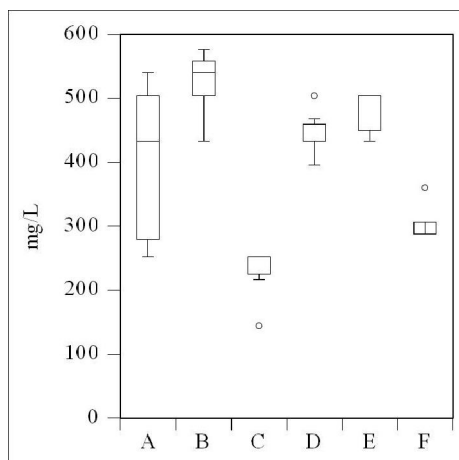
Przewodność elektrolityczna

Najwyższą przewodnością elektrolityczną, która jest parametrem odzwierciedlającym łączną ilość substancji rozpuszczonych w wodzie, odnotowano, jak to się można było spodziewać, na działce E. Wartość ta wyniosła 1454 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (tab. 2), zanotowano ją w listopadzie, w końcu okresu niżówki letnio-jesiennej, przy najniższych notowanych w trakcie badań stanach wody.

Najniższą przewodność elektrolityczną wód gruntowych na badanym obszarze zaobserwowano na działce C, u schyłku zimy, w początkowym okresie odwilży, topnienia śniegu. Wartość ta wynosiła 303 $\mu\text{S}/\text{cm}$



Rys. 7. Zmienność przewodności elektrolitycznej wody gruntowej na terenie badanych posesji.



Rys. 8. Zmienność twardości ogólnej wody gruntowej na terenie badanych posesji.

Najwyższą średnią wartość przewodności elektrolitycznej odnotowano na

działce E i wyniosła ona 1324,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, zaś najniższa średnia wartość wyniosła 421,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i podobnie jak najniższa stwierdzona w całym okresie badawczym przewodność dotyczyła posiadłości C. Najwyższy współczynnik zmienności przewodności wynosił 27,9% i charakteryzował wody na działce A, natomiast najmniejszy wynosił 4,5% i dotyczył przewodności elektrolitycznej wody na działce D.

Jak widać na rys. 7 największą zmiennością przewodności elektrolitycznej, tj. największą zmiennością mineralizacji, cechowała się woda w studni znajdującej się na działce A. Z kolei na działkach D i F mineralizacja wody przez cały okres badawczy nie ulegała znaczącym zmianom.

Twardość ogólna

Najwyższą twardością ogólną cechowała się woda pochodząca z działki B. Największa odnotowana podczas badań wartość wyniosła 576 $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$, którą stwierdzono we wrześniu oraz w listopadzie (tab. 2).

Najniższą twardością ogólną odznaczały się wody czerpane ze studni zlokalizowanej na działce C. Twardość ogólna wody zmierzona tam w lutym 2008 r. wynosiła 144 $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ (rys. 8).

Najwyższą średnią twardość (524,6 $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$) w całym okresie badawczym również dotyczyła wody z działki B, a najniższa średnia wartość (228,0 $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$) działki C. Najwyższym współczynnikiem zmienności tego parametru – 32,7% charakteryzowały się wody z działki A, natomiast najniższym (7,7 %) wody z działki E.

Korelacje

Najsilniejsze związki pomiędzy badanymi parametrami wody zaobserwowano w przypadku relacji przewodność elektrolityczna – jony chlorkowe oraz przewod-

ność – twardość ogólna (tab. 3). Charakteryzujące te relacje współczynniki korelacji Spearmana wynosiły odpowiednio 0,90 oraz 0,80. Silną zależność stwierdzono pomiędzy stężeniem w wodzie chlorków a twardością ogólną (0,75), a także pomiędzy przewodnością a jonami fosforanowymi (-0,72) oraz azotanowymi (0,69).

4. Dyskusja

Wyniki badań chemizmu wody, które przeprowadzono w sezonie jesień 2007 – wiosna 2008, bezspornie wykazały, że na terenach miejskiej zabudowy jednorodzinnej, brak uporządkowania gospodarki wodno-ściekowej, może skutkować silnym negatywnym oddziaływaniem na płytko zalegające wody pierwszego poziomu wodonośnego.

O tym, że na badanym obszarze mamy do czynienia z presją lokalnych drobnych, aczkolwiek silnych ognisk Zanieczyszczeń, a nie z obszarowymi zmianami

chemizmu, świadczą przede wszystkim dwa fakty. Po pierwsze, wskazywały na to bardzo duże różnice pomiędzy wartościami badanych parametrów wody na poszczególnych posesjach, a po drugie to, że woda gruntowa była silnie zanieczyszczona azotanami, które są ważnym wskaźnikiem zanieczyszczeń bytowych, a ich obecność jest typowa dla wód mających kontakt ze ściekami.

Jednocześnie można było zauważyć, że lokalne ogniska zanieczyszczeń występujące na danym terenie miały charakter dość trwały, ponieważ notowane wartości wskaźników zanieczyszczeń mierzonych w danej studni były zbliżone do siebie podczas całego okresu badawczego.

Związki azotu, które dość łatwo infiltrują do wód gruntowych (Raczuk i in. 2008), najdobitniej świadczyły o antropopresji na tym terenie. o tym, czy występują w wodzie gruntowej jony amonowe,

Tabela 2. Przewodność elektrolityczna i twardość ogólna wody ze studni kopanych na terenie badanych posesji.

Posesja	Przewodność elektrol. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Twardość ogólna ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)
A	788,2 / 437-1002	402,0 / 252-540
B	1114,0 / 935-1227	524,6 / 432-576
C	421,0 / 303-516	228,0 / 144-252
D	753,2 / 708-783	228,0 / 144-252
E	1324,7/1183-1454	488,0 / 432-504
F	753,8 / 681 – 850	306,0 / 288-360
Średnia / minimum-maksimum		

Tabela 3. Współczynniki korelacji istotnych statystycznie relacji pomiędzy poszczególnymi wskaźnikami badanej wody.

	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}	Cl^-	Przewodność	Twardość
NH_4^+			-0,38	0,41	0,44	
NO_3^-			-0,47	0,67	0,69	0,35
PO_4^{3-}	-0,38	-0,47		-0,46	-0,72	-0,62
Cl^-	0,41	0,67	-0,46		0,90	0,75
Przewodność	0,44	0,69	-0,72	0,90		0,80
Twardość		0,35	-0,62	0,75	0,80	

czy też azotanowe, często decyduje dostępność tlenu. W warunkach ograniczonej dostępności tlenu dominuje postać amonowa, natomiast w warunkach dostatecznej ilości tlenu – postać azotanowa (Sapek, Sapek 2007).

W studniach kopanych, szczególnie przy ograniczonej eksploatacji wody jak na badanym obszarze, najczęściej dochodzi do utleniania azotu amonowego i tworzenia w jego miejsce azotanów (Kondratiuk, Wróblewska 2008). To zapewne było powodem stosunkowo małych stężeń tego jonu w wodzie.

Szczególnie wysokie stężenia azotanów wskazujące na silną antropopresję odnotowano na posesjach B (165 mg/L), E (250 mg/L) oraz F (129 mg/L). Były tam one znacznie wyższe od tych odnotowanych w pozostałych punktach. Mimo tego, że brak jest na to bezpośrednich dowodów, to (z dużym prawdopodobieństwem po analizie zagospodarowania terenu) można wnioskować, że głównym źródłem tych jonów były nieszczelne szamba z chłonnym dnem. Jak wynika z przeprowadzonych wywiadów, szamba takie na nieskanalizowanych posesjach w obrębie starszej zabudowy są najczęściej stosowanymi zbiornikami do magazynowania ścieków. Lokalizacja szamb na ww. działkach była wybitnie niekorzystna, gdyż znajdowały się one akurat na kierunku spływu wód gruntowych, dzięki czemu przedostające się do wód gruntowych zanieczyszczenia były przenoszone bezpośrednio w okolice studni.

Warto zwrócić również uwagę na stosunkowo wysokie, utrzymujące się przez cały okres badań, stężenie jonów amonowych w wodzie czerpanej ze studni znajdującej się na posesji E. Stwierdzone tam równoczesne występowanie podwyższonych stężeń azotu amonowego i azotanowego najczęściej w literaturze jest interpretowane jako dowód na pochodzące

z nieodległego źródła i nieodległe w czasie zanieczyszczenie wód podziemnych związkami pochodzącymi z rozkładu substancji organicznej (Macioszczyk, Dobrzyński 2002).

W przypadku posesji D i C gdzie lokalizacja szamb była zdecydowanie korzystniejsza odnotowywano wyraźnie mniejsze stężenia jonów azotanowych (odpowiednio 14 mg/l i 31 mg/l). Niewątpliwie na podwyższone stężenia azotanów mogły również wpływać odcieki z przyzmy z obornikiem, którego używano do nawożenia gruntów przeznaczonych pod uprawę warzyw. Na jednej z działek zaobserwowano tego typu ognisko zanieczyszczeń.

Problem zanieczyszczenia azotanami płytkich wód czerpanych ze studni kopanych jest dość popularny również w literaturze światowej, jednak najczęściej skupiony na tego typu problemach występujących w krajach słabiej rozwiniętych, gdzie wody pierwszego poziomu wodonośnego stanowią nadal bardzo istotne źródło wody pitnej (Andersen, Kristiansen 1984, Goss i in. 1998, Harris i in. 1996, Kumar 2008, Kurosawa i in. 2008, Mondal i in. 2008). Wnioski płynące z analizy tych publikacji są w jednym fakcie takie same. Badania owe wskazują bowiem na bardzo dużą zmienność chemizmu pierwszego poziomu wodonośnego i rzadko kiedy można mówić o jednolitym składzie wód tego poziomu wodonośnego, tak jak to się często zdarza w przypadku charakteryzowania chemizmu wód głębiej występujących, w izolowanych wodonoścach. z nowszych publikacji w tym zakresie warto odnotować pracę Ifabiyi (2008), gdzie np. wskazano na wyraźne zależności pomiędzy głębokością studni kopanej a parametrami fizyczno-chemicznymi wody, tj. na zwiększanie się ilości Ca, Mg i Cl wraz z głębokością studni, przy jednoczesnym zmniejszaniu się stężeń NO_3 .

Źródłem występujących w wodach gruntowych jonów fosforanowych mogą być również różnego rodzaju ścieki bytowe. Ze względu na małą mobilność tego jonu w większej ilości przedostaje się on głównie do tych najpłycej położonych wód. Fakt ten odnotowano na terenie badań, gdyż najwięcej fosforanów stwierdzono w studni na posesji F, gdzie zwierciadło wód gruntowych znajdowało się najbliżej powierzchni ziemi. Spodziewano się, że wpływ na podwyższone stężenia jonów fosforanowych może mieć wpływ także bliska lokalizacja cmentarza. Fosfor, który występuje w organizmie człowieka np. w układzie kostnym, w naczyniach krwionośnych i mięśniach, podczas rozkładu ciał dostaje się bowiem do środowiska w formie jonowej i tak może trafiać do wód gruntowych (Żychowski i in. 2000). Badania nie wskazały jednak cmentarza jako ogniska zanieczyszczeń. Woda z działek położonych najbliżej nekropolii (A i D) nie wykazywała bowiem podwyższonych stężeń jonów fosforanowych. Należy to zapewne wiązać z niską, podkreślaną już, mobilnością tego jonu w wodach gruntowych.

Także analiza wyników oznaczeń pozostałych parametrów i ich wzajemnych relacji ze sobą skłania do przyjęcia tezy, że występowanie anomalnych stężeń poszczególnych parametrów wody należy łączyć z oddziaływaniem ścieków na wody gruntowe. Dowodzą tego m.in. podwyższone stężenia chlorków, które aczkolwiek nie były ekstremalnie duże, jednak były wyraźnie wyższe niż się można było spodziewać po „czystej”, mało przekształconej przez antropopresję wodzie.

Największymi stężeniami jonów chlorkowych cechowały się wody pochodzące z posesji A, B i E, gdzie wartości wahały się od 26 do 44 mg/L. Chlorki, które są typowymi wskaźnikowymi dla

antropopresji jonami, można wiązać z dodatkami dodawanymi do żywności, jak też ze środkami czystości (Sapek, Sapek 2007). w przypadku posesji a znaczenie może mieć również lokalizacja w sąsiedztwie uczęszczanej głównej ulicy. Tam do gleb, a następnie do wód podziemnych mogą przedostać się środki używane do likwidacji śliskości zimowej.

Wyraźnie podwyższona w stosunku do niezanieczyszczonych wód była również przewodność elektrolityczna i twardość wody. Największą przewodność elektrolityczną (1227, i 1454 $\mu\text{S}/\text{cm}$) oraz twardość ogólną (576 i 504 CaCO_3 mg/L) odnotowano na terenie najbardziej zanieczyszczonych azotanami posesjach B i E.

Relacje świadczące o istotnej roli ognisk zanieczyszczeń w procesie formowania składu chemicznego wód gruntowych czytelnie odzwierciedlają się w wyliczonych współczynnikach korelacji. Widać z nich np., że zwiększaniu stężeń azotanów w wodzie towarzyszy również wyraźny wzrost stężeń drugiego sztańdrowego parametru wskazującego na zanieczyszczenia bytowe, tj. chlorków (wsp. korelacji = 0,67). Ponadto oba te parametry silnie kształtują przewodność elektrolityczną (odpowiednio 0,69 i 0,90). w wodach naturalnych, niezanieczyszczonych, przewodność zależy przede wszystkim od stężenia wapnia i magnezu (twardości), inne wskazane relacje zazwyczaj nie są statystycznie istotne.

Analizując uzyskane z badań wyniki konfrontując to z danymi uzyskanymi podczas wizji terenowej można więc jednoznacznie powiązać stan wód gruntowych w rejonach zabudowy jednorodzinnej z nieprawidłowo prowadzoną gospodarką ściekową. Jak duża jest presja ścieków na płytkie wody podziemne widać szczególnie, gdy porównamy uzyskane wyniki badań z wartościami tła hydrochemicznego ustalonymi przez Małecką

(1987), które mniej więcej pokazuje stężenia jonów, których należy się spodziewać w wodzie w naszym regionie, gdy jej chemizm formuje się bez wpływu antropopresji. i tak np., spośród 35 badanych prób żadna nie mieściła się w granicach tła hydrochemicznego dla azotanów, którego górna granica wynosi 2 mg/L (Małecka 1987). w przypadku chlorków, dla których tło to zakres od 5 do 25 mg/L, jedynie 13 spośród 35 pomiarów mieściło się w tym zakresie.

Wysokie stężenia poszczególnych jonów rzutują również na możliwości wykorzystania wody gruntowej. i tak np., na 35 pobranych próbach wody, badanych w celu określenia stężenia jonów azotanowych, aż w 22 przypadkach ilość tych jonów w wodzie nie spełniała kryteriów stawianych wodom przeznaczonym do spożycia, tj. stężenie azotanów było wyższe niż 50 mg/L (Rozporządzenie ... 2007). Przekroczenia wyznaczonych przez Ministra Zdrowia limitów, które powinna spełniać woda do picia, dotyczyły również i innych parametrów. Niestety, jak zorientowano się podczas wywiadu terenowego, pomimo dostępu od wielu lat do wody z sieci wodociągowej, mieszkańcy takich osiedli nadal korzystają z wody ze studni kopanych traktując je jako rezerwowe źródło wody do picia.

Rezultaty badań na nieskanalizowanych terenach zabudowy jednorodzinnej, szczególnie w takich przypadkach jak rozpoznawany, tj. dot. terenów małych miast, są w dużej mierze podobne rezultatów badań antropopresji i jakości wód w studniach kopanych na terenach wiejskich (Kucharzewski, Nowak 2004, Pietrzak, Sapek 2004). Jak pokazują Kondratiuk (2004), Banaszuk i in. (2005), Kondratiuk i Wróblewska (2008) w wodach pierwszego poziomu wodonośnego w Polsce północno-wschodniej na terenach wiejskich mamy do czynienia z mozaiko-

wym rozkładem i skokową, niekiedy bardzo dużą zmiennością parametrów chemicznych i jest to efekt punktowych zanieczyszczeń w strefie wokół ujęć wody. Różnica wydaje się tylko taka, że na terenach wiejskich drobnych ognisk zanieczyszczeń jest zdecydowanie więcej, zaś w miasteczkach,

W strefach zabudowy jednorodzinnej, stanowią je głównie nieszczelne szamba.

5. Wnioski i podsumowanie

Przeprowadzone badania bezspornie wykazały, że na obszarze badanego osiedla domków jednorodzinnych, woda pierwszego poziomu wodonośnego ujmowana studniami kopanymi, cechuje się występowaniem licznych anomalii składu chemicznego. Obserwowane odchylenia od naturalnego chemizmu wód mają charakter lokalny i w zasadzie ograniczony do konkretnej posesji. Rozmieszczenie infrastruktury związanej z gromadzeniem ścieków w relacji do miejsc lokalizacji studni oraz pomiar kierunku spływu wód gruntowych wskazuje, że główną przyczyną tego stanu rzeczy jest przesączenie się do warstwy wodonośnej ścieków z szamb o chłonnym dnie.

Nie można oczywiście założyć, że parametry wody czerpanej ze studni kopanych dokładnie odzwierciedlają jakość wody występującej w warstwie wodonośnej. Skład chemiczny wody w studniach może być bowiem modyfikowany przez bezpośrednie Zanieczyszczanie lub procesy chemiczne zachodzące w samej studni, szczególnie przy niskiej eksploatacji wody. z całokształtu uzyskanych wyników można jednak wysunąć wniosek, że oddziaływanie na wody gruntowe, w warunkach presji stwarzanej przez źle prowadzoną gospodarkę ściekami, jest stosunkowo silne.

Ponieważ badany przypadek odzwierciedla dość dobrze sytuację obserwowaną

w innych rejonach Polski północno-wschodniej na obszarze małych miast na terenach nieskanalizowanych, to należy przypuszczać, że i wszędzie tam możemy mieć do czynienia z podobnymi problemami. Rozwiązaniem tego wydaje się albo wykonanie kanalizacji ściekowej lub stworzenie systemu zachęt do modernizacji istniejącego systemu gromadzenia ścieków.

Podsumowanie

Sfinansowano ze środków na realizację pracy statutowej nr S/WBiŚ/1/11 Katedry Ochrony i Kształtowania Środowiska Politechniki Białostockiej

Literatura

- ANDERSEN L.J., KRISTIANSEN H., 1984. Nitrate in Groundwater and Surface Water Related to Land Use in the Karup Basin, Denmark. *Environ. Geol.*, 5 (4): 207-212.
- BANASZUK H., 1996. *Paleogeografia naturalna i antropogeniczne przekształcenia Doliny Górnej Narwi*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok.
- BANASZUK P., WYSOCKA-CZUBASZEK A., KONDRATIUK P., 2005. Spatial patterns of groundwater chemistry in the river riparian zone. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 107: 167-179.
- CARDEN K., ARMITAGE N., SICHONE O., WINTER K. 2007. The use and disposal of greywater in the non-sewered areas of South Africa: Part 2 – Greywater management options. *Water SA*, 33 (4): 433-441.
- GOSS M.J., BARRY D.A.J., RUDOLPH D.L., 1998. Contamination in Ontario farmstead domestic wells and its association with agriculture: 1. Results from drinking water wells. *J. Contam. Hyd.*, 32: 267-293.
- GÓRNIAK A., 2000. *Klimat województwa podlaskiego*. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Białystok.
- HARRIS G. R., HENRY B. D., DEYETTE J. S., 1996. Nitrate levels in shallow groundwater of upstate New York, USA. *The Environ.*, 16 (4): 307-316.
- HASSAN M.A., SHAHIN K., KLINGENBERG B., MCINTYRE G., DIABAT M., TAMIMI A.A., NATIV R. 2010. Palestinian Water II: Climate Change and Land Use. *Geography Compass*, 4 (2): 139-157.
- IFABIYI I. P., 2008. Depth of Hand Dug Wells and Water Chemistry: Example from Ibadan Northeast Local Government Area (L.G.A.). *J. Soc. Sci.*, 17 (3): 261-266.
- KONDRACKI J., 2002. *Geografia regionalna Polski*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- KONDRATIUK P. 2004., Wody podziemne. (W:) Banaszuk H. (red.) 2004. *Przyroda Podlasia. Narwiański Park Narodowy*. Wyd. Ekon. i Środ. Białystok: 129-137.
- KONDRATIUK P., WRÓBLEWSKA I., 2008. Przewodność elektrolityczna wody w przyzagrodowych studniach kopanych w kontekście działań dot. ochrony zasobów wodnych. *Gaz, Woda i Tech. Sanit.*, 9: 53-55.
- KUCHARZEWSKI A., NOWAK L., 2004. Jakość wód studziennych w gospodarstwach rolnych w województwie dolnośląskim. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 499: 197-202.
- KUMAR S., GUPTA R. K., GORAI A.C., 2008. Nitrate Pollution in Dug Well Water of Putki-balihari. *Asian J. Exp. Sci.*, 22 (1): 161-164.
- KUROSAWA K., EGASHIRA K., TANI M., JAHIRUDDIN M., MOSLEHUDDIN A.Z. M., RAHMAN M.Z., 2008. Variation in Arsenic Concentra-

- tion Relative to Ammonium Nitrogen and Oxidation Reduction Potential in Surface and Groundwater. *Comm. Soil Sc. Plant Anal.*, 39: 1467–1475.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002. *Hydrogeochemia: strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- MAŁECKA D. 1987. Aktualne tło hydrochemiczne wód podziemnych zlewni Supraśli i Horodnianki jako poziom odniesienia ich antropo-genicznych przekształceń. (w:) *Ochrona wód podziemnych na obszarach zurbanizowanych*, materiały VII sympozjum - Częstochowa: 74-95.
- MONDAL N.C., SAXENA V. K., SINGH V. S., 2008. Occurrence of elevated nitrate in groundwaters of Krishna delta, J. *Environ. Sci. Technol.*, 2 (9): 265-271.
- MUSIAŁ A., 1992. *Studium rzeźby glacialnej północnego Podlasia*. Wydział Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa.
- NYENJEA P.M., FOPPENA J.W., UHLENBROOKA S., KULABAKOB R., MUWANGAB A. 2010. Eutrophication and nutrient release in urban areas of sub-Saharan Africa — a review. *Science of The Total Environment*, 408 (3): 447–455.
- PIETRZAK S., SAPEK B., 2004. Jakość wody i gleby w wybranych gospodarstwach z regionu Podlasia prowadzących chów bydła mlecznego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 499: 279-286.
- RACZUK J., BARDZKA E., CHARYTONIUK B., 2008. Związki azotu w wodach studziennych powiatu łosickiego. *Ochrona wód przed zanieczyszczeniem. Gospodarka wodna*, 2: 69 – 72
- RE V., FAYE S.C., FAYE A., FAYE S., GAYE CH.B., SACCHI E., ZUPPI G.M. 2011. Water quality decline in coastal aquifers under anthropic pressure: the case of a suburban area of Dakar (Senegal). *Environmental Monitoring and Assessment*, 172 (1-4): 605-622.
- RODDA N., CARDEN K., ARMITAGE N., DU PLESSIS H.M. 2011. Development of guidance for sustainable irrigation use of greywater in gardens. *Water SA*, 37, (5): 727-737.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 61, poz. 417)
- SAPEK A., SAPEK B., 2007. Zmiany jakości wody i gleby w zagrodzie i jej otoczeniu w zależności od sposobu składowania nawozów naturalnych. [W:] Sapek A., Sapek B., *Rolnictwo polskie i ochrona jakości wody, Zeszyty edukacyjne 11*. Instytut melioracji Użytków Zielonych Wydawnictwo IMUZ, Falenty. str. 1-114
- SINGH P.K., BHAKAT D., SINGH G. 2011. Assessment of Groundwater Resources of Panandhro Lignite Mining Region, Gujarat State, India. *International Journal of Environmental Sciences*, 1 (7): 1549-1558.
- TERPIŁOWSKI S., 2008. *Kemy jako wskaźnik deglacji Niziny Podlaskiej podczas zlodowacenia Warty*. Wydawnictwo Marii Curie Skłodowskiej, Lublin.
- ŻYCHOWSKI J., LACH J. KOLBER M., GÓRSKI P., 2000. Właściwości fizyczno – chemiczne wód podziemnych nekropolii Polski południowo – wschodniej. (W:) Burchard J. (red.), *Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce, T.I*. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź.: 245 – 259.

MODELOWANIE JAKOŚCI WODY Z WYKORZYSTANIEM PROGRAMU AQUIS, W WARUNKACH RZECZYWISTEJ SIECI WODOCIĄGOWEJ

WATER QUALITY MODELLING IN THE REAL WATER NETWORK, USING AQUIS PROGRAM

Dariusz Kowalski¹, Beata Kowalska¹, Mykola Hirol.^{1,2}, Ewa Hołota³

1. Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, e-mail D.Kowalski@wis.pol.lublin.pl
2. Państwowy Uniwersytet Gospodarki Wodnej i Zasobów Przyrody, ul. Soborna 11, 33028 Rivne, Ukraina
3. Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Zamiejscowy Nauk o Społeczeństwie KUL w Stalowej Woli, ul. Ofiar Katynia 6, 37-450 Stalowa Wola

ABSTRACT

Numerical modeling of water quality can be used to identify pollution sources, track their movements and determine the location of the measuring points. In recent years, it is also used to water quality monitoring, also to determination of additional disinfection points. In this study the concentrations of free chlorine at selected points of the water supply network, were determined. These data were used to calibrate the water quality model by means of the program AQUIS. Based on the summary report of calibration for the chemical - chlorine, calculated and observed average concentrations of chlorine in the network was 0.11 mgCl/dm³. The maximum value of the correlation between the average was 0,8454, and should be regarded as high. In the group of nodes that were located closest to the water supply station, which is closest to the introduction of chlorine into the network, computer simulation results are very similar to the results of tests performed in the field.

Keywords: water supply, water quality, numerical modelling

1. Wprowadzenie

Modelowanie jakości wody znajduje swoje miejsce zarówno w badaniach naukowych, jak również w zagadnieniach związanych z projektowaniem i eksploatacją systemów zaopatrzenia w wodę. Dużą rolę odgrywa tu szybki rozwój technologii komputerowych i dostępności różnorodnego oprogramowanie. Eksploatacja rozległych sieci wodociągowych jest

źródłem poważnych problemów nie tylko natury technicznej i hydraulicznej, ale również związanych z jakością transzortowanej wody. Utrzymanie gwarancji bezpieczeństwa funkcjonowania podsystemu dystrybucji wody wymaga wdrożenia przez przedsiębiorstwo wodo-ciągowe profesjonalnego oprogramowania komputerowego wspomagającego nie tylko pro-

ces planowania, projektowania, modernizacji, ale także zarządzania eksploatacją systemów wodociągowych (MPWiK Puławy, 2011). Numeryczne modelowanie hydraulicznej pracy sieci wodociągowej, jak i zmian jakości wody w systemie, stanowi złożone i trudne do rozwiązania zadanie, wymagające interdyscyplinarnego podejścia do rozpatrzenia czynników decydujących o pracy podsystemu dystrybucji wody. Mimo złożoności rozważanych zagadnień, modele prognostyczne sieci wodociągowej w odniesieniu do wielkości hydraulicznych i jakościowych są dobrze rozpoznane i istnieje szereg pakietów symulacyjnych wykorzystujących te Modele (Zimoch, 2008). Zmiany jakości wody powodowane przez wprowadzone do wody zanieczyszczenia mogą powodować pogorszenie jej właściwości organoleptycznych - zmianę koloru, smaku i zapachu, powstawanie produktów ubocznych, szkodliwych dla zdrowia takich jak trichalometany (THM) (Musz inni 2009; Skjevark, 2003; Heim, Dietrich, 2007), także powstawanie biofilmu (Tamminen i inni, 2008).

Numeryczne modelowanie jakości wody może służyć do identyfikacji źródeł zanieczyszczeń, analizowania ścieżek ich przepływu czy wyznaczania lokalizacji miejsc poboru próbek. Dotychczas szczególną uwagę położono na modelowanie rozprzestrzeniania chloru jako często spotykanego dezynfekantu (Hallam i inni, 2002). Głównymi wskaźnikami jakości wody, które wpływają na zużycie chloru wolnego, są m.in.: temperatura, pH, zawartość zredukowanych składników nieorganicznych i organicznych oraz nieorganicznych form fosforu i azotu, w przypadku rurociągów metalowych – również wskaźniki warunkujące korozję metali i jej szybkość. (Świdarska-Bróż, Wolska, 2007).

W ostatnich latach modele jakości wody wykorzystuje się także do działań optymalizacyjnych monitorowania jakości wody, także do rozmieszczenia punktów dodatkowej dezynfekcji (Preis, Ostfeld, 2006; Ostfeld, 2005). Każdy model sieci wodociągowej wymaga poprawnego skalibrowania, czyli wyznaczania takich liczbowych wartości danych wejściowych, aby uzyskać, przy założonym poziomie dokładności, zgodność pomiędzy wynikami pomiarów w sieci wodociągowej wynikami symulacji, otrzymanymi z modelu (Shamir, Howard, 1968; Kulbik, 2004). Modele kalibracyjne można ogólnie podzielić na 3 kategorie – modele iteracyjne (prób i błędów), nazywane niekiedy inżynierskimi, modele bezpośrednie (albo modele symulacji hydraulicznych) i modele pośrednie (modele optymalizacyjne). Modele iteracyjne oparte są na procedurze prób i błędów (Rahal inni, 1980; Walski, 1983; Bhave, 1988). Metoda ta polega na wprowadzaniu do modelu nieznanych parametrów w celu uzyskania zgodności wartości uzyskanych w wyniku kompleksowych pomiarów terenowych z wartościami obliczonymi w procesie symulacji. Nieznane parametry są korygowane w czasie kolejnych prób (iteracji). Metoda iteracyjna jest bardzo popularną metodą kalibracji modeli przepływów, jest także wykorzystywana w modelowaniu jakości wody albo w modelach o uniwersalnym zakresie stosowania.

Kalibracja modelu jakości wody wymaga dobrze skalibrowanego, szczegółowego modelu hydraulicznego, tak aby przepływy rzeczywiste były dokładnie (ściśle) reprezentowane przez ten model. Przy modelowaniu rozprzestrzeniania związków ulegających reakcji takich jak wolny chlor, konieczne jest uwzględnienie modelu rozkładu chloru i dodatkowo określenia jego wymaganych parametrów.

Istnieje kilka modeli opisujących rozkład chloru, wykorzystywanych w modelowaniu. Należą do nich tak zwany model pierwszorzędowy, drugorzędowy, mieszany model pierwszo i drugorzędowy, model kinetyczny n -tego rzędu i inne (Musz inni 2009). W modelu pierwszorzędowym zakłada się, że zmiana stężenia chloru opisana jest za pomocą krzywej wykładniczej (Boccelli, 1999; Hua i inni, 1999). Drugorzędowy model rozkładu opiera się na założeniu reakcji równoległych dla składników A i B. (Clark, 1998). Mieszany model pierwszo i drugorzędowy dobrze opisuje dwie fazy rozkładu chloru: początkową szybką i drugą powolną (Hua, 1999). Model mieszany daje bardziej dokładny opis rozkładu chloru niż model pierwszorzędowy. Model kinetyczny n -tego rzędu zakłada, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do n -tej potęgi stężenia chloru (Haas, Karra, 1984). Rozkład chloru w systemach dystrybucji jest zazwyczaj modelowany za pomocą reakcji pierwszorzędowej. Obecnie zakłada się, że analizowany rozkład następuje w masie wody oraz na ściance przewodu, dlatego stała szybkości reakcji (k) w modelu stanowi sumę stałej rozkładu w masie (k_b) stałej rozkładu przy ściance (k_w). Wiele trudności pojawia się przy wyznaczaniu stałej rozkładu przy ściance k_w , ponieważ zależy ona od wielu czynników, takich jak materiał, wiek rur, jakość wody, obecność i rodzaj osadu (Clark i inni, 1995), dlatego stałe te powinny być określane indywidualnie dla każdego przewodu, co w warunkach rzeczywistych sieci wodociągowych praktycznie jest niemożliwe do wykonania, dlatego najczęściej przed wykonaniem kalibracji przewody grupuje się w poszczególne klasy. Następuje to według różnych kryteriów, które nie są ściśle określone. Przewody mogą być grupowane pod względem średnicy, materiału, chropowatości i innych (Zierolf inni,

1998). Wyznaczanie wartości stałej k_w w procesie kalibracji może być przeprowadzone różnymi metodami ogólnymi, które zostały opisane wcześniej. Najpopularniejszą metodą, podobnie jak w przypadku kalibracji modelu hydraulicznego jest metoda iteracyjna (prób i błędów) oraz metoda bezpośrednia (symulacji hydraulicznych). Do kalibracji modelu można także wykorzystać metodę optymalizacyjną, z wykorzystaniem algorytmu genetycznego, jednakże ta metoda ma w dużej mierze charakter teoretyczny, zatem jej przydatność w kalibracji modeli wymaga weryfikacji (Siwoń, Cieżak, 2008).

W praktyce dokładna kalibracja modelu nie jest możliwa, z powodu dużej liczby niewiadomych, jakie występują w kalibrowanym modelu. Zatem z praktycznego punktu widzenia, wymagany jest kompromis między dążeniem do osiągnięcia jak największej dokładności i wiarygodności szacowanych parametrów, a minimalizacją kosztów badań.

Celem artykułu jest prezentacja wyników prac związanych z kalibracją modelu numerycznego rozkładu chloru w rzeczywistej sieci wodociągowej. Jako podstawę obliczeń symulacyjnych przyjęto komercyjny program AQUIS.

2. Materiały i metody

2.1. Charakterystyka programu AQUIS

Program AQUIS, opracowany przez duńską firmę 7-Technologies (7T), jest narzędziem wspomagającym zarządzanie systemami sieci wodociągowych w zakresie planowania, projektowania oraz ich bieżącej eksploatacji (AQUIS, 2011). Zawiera on pakiet aplikacji do modelowania i zarządzania wszystkimi procesami związanymi z systemami dystrybucji wody. AQUIS jest narzędziem wielomodułowym, dzięki czemu przedsiębior-

stwo może dostosować jego funkcjonalność do własnych potrzeb. Pod względem wymiany danych jest otwarty na inne środowiska informatyczne, które można spotkać w przedsiębiorstwach wodociągowych tj. systemy ERP, GIS oraz systemy monitoringu i sterowania typu SCADA.

Modele jakości wody w programie AQUIS są charakteryzowane przez stężenia określonych substancji o charakterze nieorganicznym lub organicznym (modele jakości fizyczno-chemicznej) albo charakteryzowane przez ilości organizmów żywych (modele jakości bakteriologicznej). Modele jakości fizyczno – chemicznej wody powinny umożliwiać określenie stężenia substancji (zanieczyszczenia) w wodzie na jej drodze od różnych punktów początkowych (np. stacji uzdatniania) do końcowego odbiorcy. W praktyce zasadnicze znaczenie ma znajomość tego stężenia w określonych węzłach sieci. Podstawowe procesy fizyczne i chemiczne, które powinny być uwzględnione w modelu jakości wody to transport, mieszanie i zanikanie lub ponowny wzrost. Modele opierają się na trzech zasadach: zachowania masy substancji w obrębie rozważanego elementu sieci, zasadzie pełnego wymieszania wody docierającej do węzła sieci oraz przyjęciu odpowiedniego równania kinetyki przyrostu lub zaniku substancji podczas jej przepływu przez rurociąg. Modele rozkładu wykorzystane w programie AQUIS opierają się na przyjęciu określonych założeń dotyczących: mechanizmów transportu chloru (transport adwekcyjny, dyspersyjny, jednowymiarowy lub dwuwymiarowy) oraz kinetyki reakcji prowadzących do zmian stężenia (zanikania) chloru.

W pracy wykonano symulacje zmian jakości wody w programie AQUIS dla wybranej rzeczywistej sieci wodociągowej oraz przeprowadzono pomiary stężenia

chloru w wybranych punktach pomiarowych, które zostały wykorzystane do kalibracji modelu jakościowego.

2.2. Opis obiektu

Badania zostały przeprowadzone w sieci wodociągowej zaopatrującej w wodę miasto liczące ponad 50 tys. mieszkańców. Woda pobierana jest z podziemnych ujęć kredowych. Nie wymaga ona uzdatniania i dezynfekcji, zachowując przy tym wszystkie obowiązujące parametry określone przez europejskie i krajowe normy. Zgodnie z wytycznymi uzyskanymi od lokalnej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej podawana do sieci woda jest okresowo dezynfekowana chlorem gazowym, w sytuacjach występującego zagrożenia epidemiologicznego, przy włączaniu do eksploatacji długich przewodów wodociągowych oraz przewodów o dużych średnicach, okresowego płukania zbiorników retencyjnych i sieci wodociągowej, w stanach poawaryjnych. Instalacja dezynfekcji zaprojektowana jest na rozbiory średniogodzinowe o wydajności $Q = 600 \text{ m}^3/\text{h}$ z uwzględnieniem szczytowych rozbiorów godzinowych o wydajności $1200 \text{ m}^3/\text{h}$. Obecnie wydajność stacji dezynfekcji wody kształtuje się do wartości $1000 \text{ m}^3/\text{h}$, przy stężeniu maksymalnym $0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ chloru wolnego. Przedsiębiorstwo wodociągowe dostarcza rocznie do odbiorców około $2,6 \text{ mln m}^3$ wody. 76,5% odbiorców stanowią gospodarstwa domowe, a 23,5% to pozostali odbiorcy. W skład systemu wodociągowego wchodzi również dwa zbiorniki o pojemnościach 1500 m^3 , z których gromadzona woda przepływa dwoma stałymi przewodami o średnicy DN 400 do pompowni II stopnia. W pompowni II stopnia znajduje się zespół pompowy w skład, którego wchodzi 6 pomp Typu ETANORM 20-200, które tłoczą wodę dwoma przewodami stalowymi o średnicy

DN 400 do sieci wodociągowej łącznej długości ok. 140 km

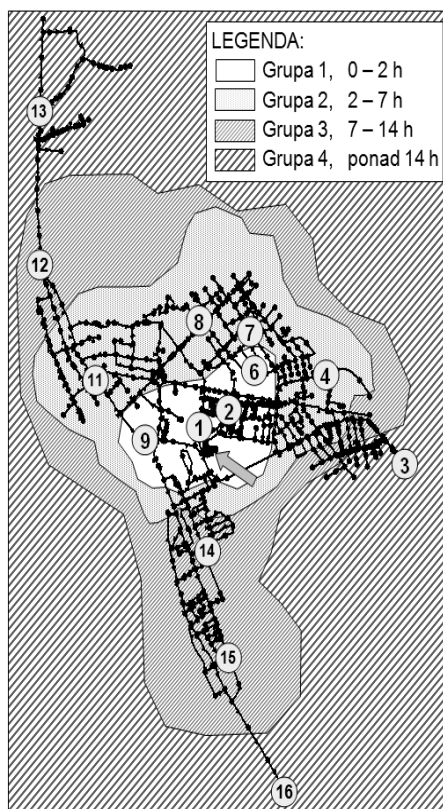
2.3. Zakres danych i założenia do kalibracji modelu jakości wody

Badania, których celem była kalibracja modelu jakościowego wody, polegały na oznaczeniu stężenia chloru wolnego w wybranych punktach sieci wodociągowej i porównaniu uzyskanych wartości z wynikami uzyskanymi z przeprowadzonej symulacji w programie AQUIS. Lokalizację punktów pomiarowych, w których zostały przeprowadzone pomiary stężenia chloru przedstawiono na rysunku 1.

Wybór lokalizacji punktów pomiarowych wynikał z następujących przesłanek:

- odległości pomiędzy pompownią a punktem pomiarowym, która stanowiła jedyne źródło zasilania sieci wodociągowej,
- lokalizacji względem przewodów magistralnych (punkty 1, 8, 9, 11 i 14 leżały na przewodach magistralnych I-go rzędu, pozostałe umieszczono na przewodach drugorzędowych),
- reprezentatywności odbiorców wody,
- dostępności do hydrantów pożarowych umożliwiających pobór wody.

Przed rozpoczęciem badań, punkty pomiarowe, zależnie od ich odległości od pompowni oraz reprezentatywności odbiorców podzielono na 4 grupy (rys. 1).



Rysunek 1. Schemat badanej sieci wodociągowej wraz z lokalizacją punktów pomiarowych oraz wyznaczonego czasu zatrzymania wody w obrębie sieci (Kowalski, 2009). Strzałka wskazuje lokalizację pompowni II-go stopnia. 1,2...16 numery punktów poboru próbek

Przed rozpoczęciem badań, punkty pomiarowe, zależnie od ich odległości od pompowni oraz reprezentatywności odbiorców podzielono na 4 grupy (rys. 1). Każdej z grup przydzielono inną częstotliwość pobierania próbek wody do badań:

- grupa 1 - próbki pobierane co 1 godzinę (punkty nr 1, 2, 6 i 9)
 - czas zatrzymania wody poniżej 2 godzin,

- punkty zlokalizowane najbliżej pompowni zasilającej sieć,
- tereny nowych osiedli, o zabudowie średniej i wysokiej,
- grupa 2 - próbki pobierane co 2 godziny (punkty nr 4, 7, 8 i 11)
 - punkty zlokalizowane nieco dalej od pompowni,
 - czas zatrzymania wody 2 - 7 godzin,
 - tereny mieszkaniowe (zabudowa średnia i niska), składowe, sąsiedztwo dużego odbiorcy wody (szpitala) i targowiska miejskiego,
- grupa 3 - próbki pobierane co 4 godziny (punkty nr 12, 14 i 15).

Przedstawiona w pracy (Kowalski in. ni, 2012) próba kalibracji modelu numerycznego rozkładu chloru, zbudowanego w programie EAPNET wykazała, że wraz ze wzrostem odległości od punktu zasilania sieci oraz czasu zatrzymania wody w sieci zbieżność wyników Symulacji pomiarów znacząco maleje. Jest to wynikiem braku możliwości dokładnego oszacowania wartości wspomnianych wcześniej parametrów przewodów, wpływających na kinetykę procesu rozkładu chloru. W związku z tym w dalszej części pracy skoncentrowano się na punktach pomiarowych zaliczonych do grupy 1, dla których przeprowadzono szczegółowe analizy. Na rysunku 2 przedstawiono wybrany fragment sieci, obejmujący wybrane punkty pomiarowe.

2.4. Metodyka badań

Pobór próbek

Próbki wody do badań pobierano bezpośrednio z sieci wodociągowej za pomocą zainstalowanych na niej hydrantów. Przed rozpoczęciem badań wszystkie hydranty zostały poddane płukaniu. Wodę pobierano do pojemników polietylenowych o pojemności 20 cm³. Każdorazowo

pobierano 2 próbki. Czas przetrzymania próbek w pojemnikach do momentu oznaczania stężenia chloru wahał się od 5 do 15 minut, zależnie od lokalizacji punktu pomiarowego.

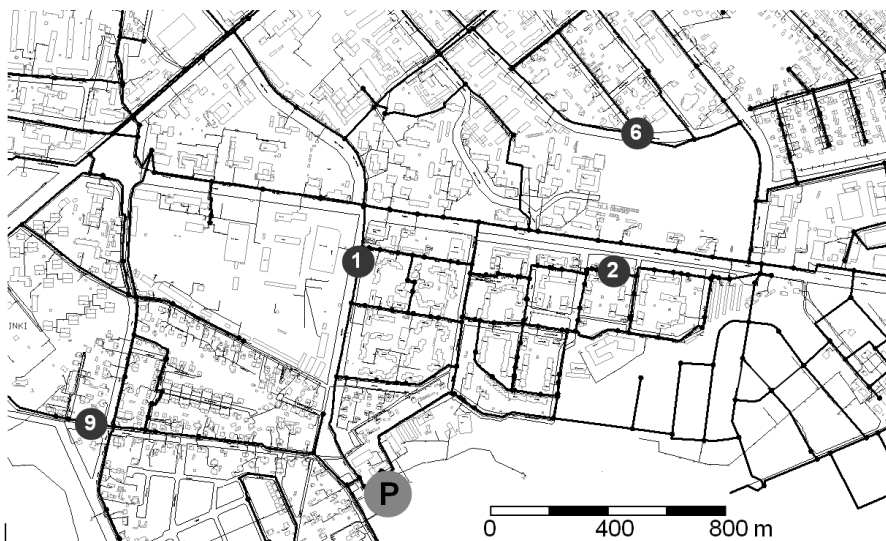
Oznaczanie stężenia chloru

Do oznaczeń stężenia chloru wykorzystywano fotometr PC MultiDirect firmy LOVIBOND pracujący z odczynnikami tabletkowymi DPD No 1. Zakres stężeń chloru wolnego oznaczanych tym miernikiem wynosi od 0,01 do 0,38 mg Cl/dm³. Zastosowany miernik wskazywał wynik po upływie ok. 4 minut od dodania odczynnika. Czas ten był niezbędny do dokładnego rozpuszczenia tabletki. Próbki charakteryzujące się dużą zawartością żelaza lub mętnością przed wykonaniem pomiaru przesączano przez jednorazowe filtry Millex z hydrofobową membraną z PTFE, zatrzymujące zanieczyszczenia o średnicy powyżej 0,45 µm.

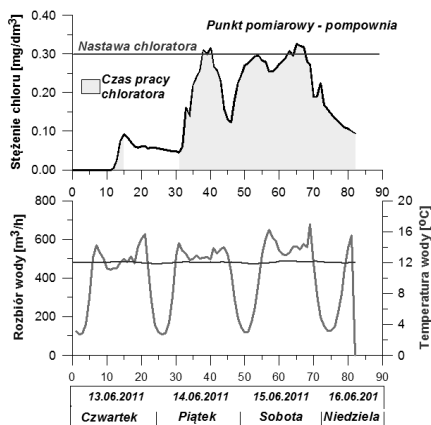
Wykonanie wzorca zmian stężenia chloru

Zawartość chloru wolnego w wodzie podawanej do miejskiej sieci wodociągowej była mierzona za pomocą sondy pomiarowej typ MICRO 2 CHEM Mod T17 M4000, (Severn Trent), o zakresie odczytu od 0,0 do 0,02 mgCl/dm³, zakresie błędu 5%, znajdującej się w pomieszczeniu pompowni.

Na rysunku 3 przedstawiono wykres zmian stężenia chloru oraz rozkład natężenia przepływu i temperatury wody wprowadzanej do sieci w ciągu całego okresu trwania badań. Kolorem żółtym oznaczono czas pracy chloratora. Jak można odczytać z wykresu, chlorator został włączony w 12-stej godzinie prowadzonych badań. Nie pracował również między godziną 15-stą a 31-szą. Nastawa chloratora wynosiła ciągle 0,3 mg/dm³. Pomiary stężeń chloru w sieci wodociągowej rozpoczęto w 34-ej godzinie badań.



Rys. 2. Lokalizacja punktów pomiarowych w wybranym fragmencie sieci, P – pompownia badanej sieci, zrealizowany w programie EPANET (Kowalski i inni 2010), a następnie przeniesiony do programu AQ-UIS.



Rysunek 3. Wyniki odczytów przyrządów pomiarowych zainstalowanych w pompowni

Przedstawioną na rysunku wielkość przepływu wody włączanej do sieci miejskiej uzyskano jako sumę wskazań przepływomierzy zainstalowanych w pompowni II-go stopnia.

Do badań numerycznych wykorzystano skalibrowany model hydrauliczny

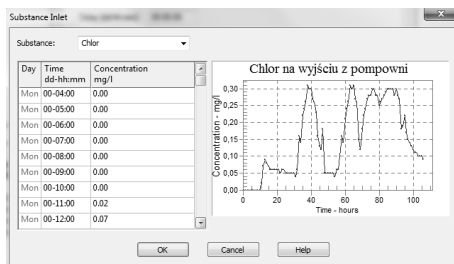
W programie AQUIS konieczne było wprowadzenie wzorca zmian stężenia chloru dla źródła tj. rezerwuaru, który reprezentuje ujęcie wody. Rezerwar REZ1 jest pierwszym elementem systemu dystrybucji wody

Wykonanie wzorca zmian polegało na tym, aby dla kolejnych godzin pomiarów (ang. Time Period), przypisać odpowiedni mnożnik (ang. Multiplier) oraz stężenie dozowanego chloru w ustalonej uprzednio jednostce „mg/l” (Rys.4)

W analizowanym modelu sieci wodociągowej, wzorzec zmian dla źródła, posiada 83 okresy wraz z przypisanymi im mnożnikami, dla których krok czasowy, hydrauliczny oraz wzorca zmian wynoszą odpowiednio 1 godzinę.

Jako sposób zaniku chloru wybrano „Decay Exponential Model” czyli prawo rozkładu naturalnego, które określa szyb-

kość ubywania pierwotnej masy substancji zbudowanej z jednego rodzaju cząstek, która ulega naturalnemu, spontanicznemu rozkładowi.



Rys. 4. Wzorzec zmian dla źródła wykonany na podstawie wyników pomiarów stężenia chloru na wejściu do sieci wodociągowej

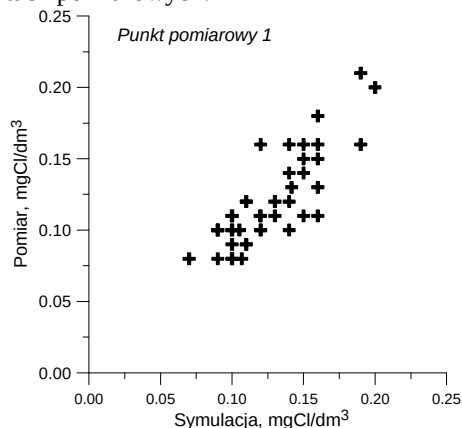
Początkową wartość (ang. Initial default value) wybrano „0” a jednostkę, która została użyta w opisie początkowego stężenia substancji przypisano „mg/l”. Minimalny limit stężenia substancji określono jako „0” zaś maksymalny „0.3”. Okres trwania symulacji wynosił 4 dni i 10 godzin. Krok czasowy symulacji (ang. time step), który określa maksymalny wzrost czasu pomiędzy każdym obliczeniem był równy 1 godzinę. Odpowiednio dla wieku wody, która znajduje się w sieci wodociągowej do 2 godzin wartość współczynnika masowego określono początkowo jako $k = 0,11 \text{ h}^{-1}$ (Kowalski i inni, 2012).

3. Rezultaty badań i dyskusja

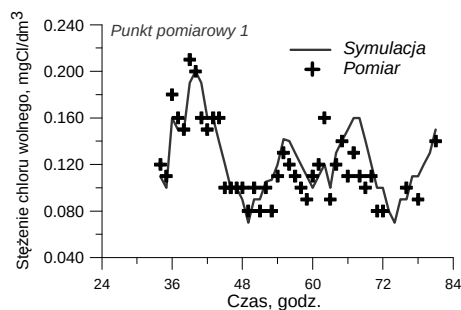
W trakcie prowadzonych metodą iteracyjną prac kalibracyjnych konieczne okazało się obniżenie przyjętej wstępnie wartości współczynnika stałej rozkładu k z 0,11 do $0,09 \text{ h}^{-1}$.

Na rysunkach 6, 8 oraz 10 przedstawiono porównanie wyników stężenia chloru wolnego uzyskane na podstawie symulacji komputerowej z wartościami pomierzonymi w sieci. Podano także współczynniki korelacji (r) pomiędzy

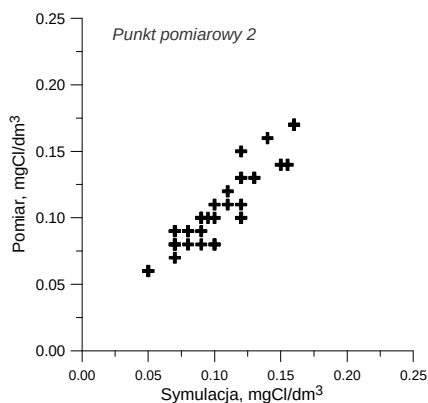
symulacją a pomiarem. Natomiast na rysunkach 7, 9, 11 przedstawiono rozkłady stężenia chloru w czasie trwania symulacji z naniesionymi na nie wartościami stężenia chloru w analizowanych punktach pomiarowych.



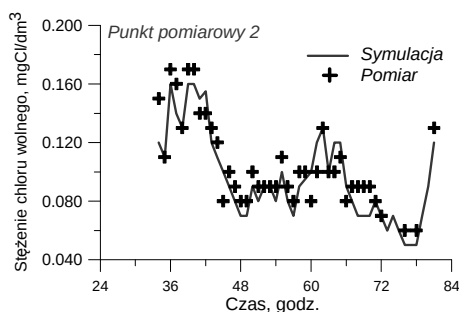
Rys. 6. Wykres zależności pomiędzy wartościami stężeń pomierzonych i obliczonych w modelu dla 1 punktu pomiarowego ($r=0,6866$)



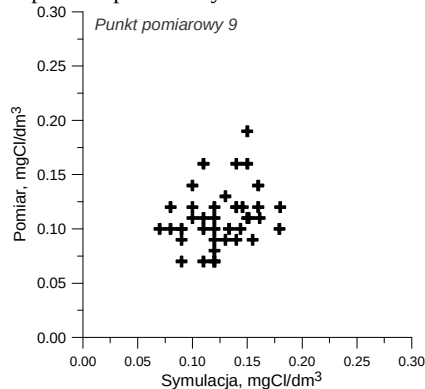
Rys. 7. Przebieg zmian stężenia chloru w punkcie pomiarowym nr 1



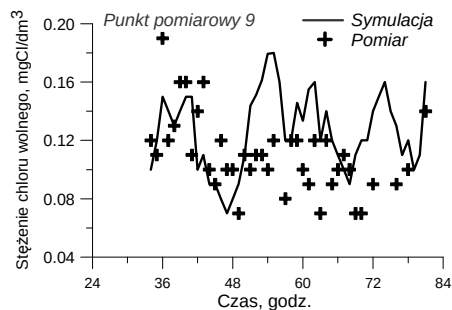
Rys. 8. Wykres zależności między wartościami stężeń pomierzonych i obliczonych w modelu dla 2 punktu pomiarowego ($r=0,8454$)



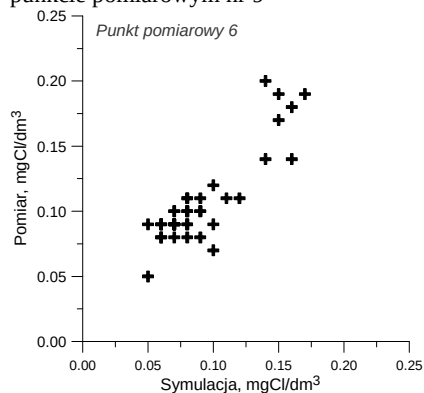
Rys. 9. Przebieg zmian stężenia chloru w punkcie pomiarowym nr 2



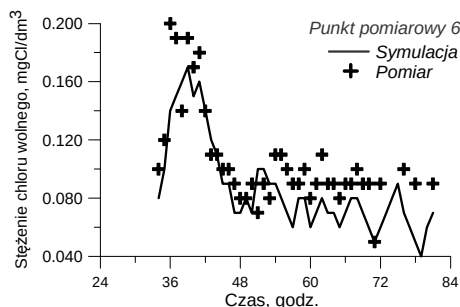
Rys. 10. Wykres zależności między wartościami stężeń pomierzonych i obliczonych w modelu dla 9 punktu pomiarowego ($r=0,4396$)



Rys. 11. Przebieg zmian stężenia chloru w punkcie pomiarowym nr 9



Rys. 12. Wykres zależności między wartościami stężeń pomierzonych i obliczonych w modelu dla 6 punktu pomiarowego ($r=0,7643$)



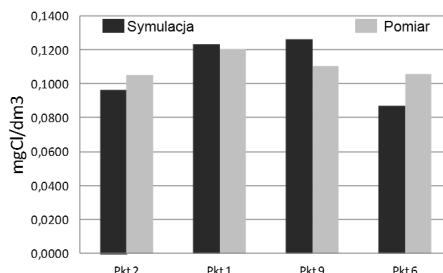
Rysunek 13. Przebieg zmian stężenia chloru w punkcie pomiarowym nr 6

Na rysunku 14 oraz w tabeli 1 przedstawiono szczegółowe wyniki kalibracji z uwzględnieniem punktów pomiarowych oraz zmian wartości stężeń chloru z upływem czasu.

gdzie błąd RMS: pierwiastek z błędu średniokwadratowego, definiowany wzorem:

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n |X_i - Y_i|^2}{n}} \quad (1)$$

w którym; n = liczba par pomiarów w obrębie danego punktu pomiarowego, X_i = wartość symulowana, Y_i = wartość zmierzona stężenia chloru wolnego.



Rys. 14. Porównanie pomierzonych i obliczonych średnich wartości stężenia chloru w punktach pomiarowych fragmentu sieci (po kalibracji, $r=0,7546$)

Tabela 1. Porównanie wartości średnich stężenia chloru oraz błędu RMS, mgCl/dm³

Pkt	Symulacja	Pomiar	Różnica, %	RMS
2	0,0965	0,1052	-9,1	0,0118
1	0,1234	0,1202	2,6	0,0182
9	0,1262	0,1103	12,7	0,0434
6	0,0869	0,1060	-22,0	0,0216

Przedstawione wykresy wskazują na stosunkowo dobre dopasowanie wyników symulacji do wartości uzyskanych w trakcie pomiarów. Zgodnie z oczekiwaniami najlepsze dopasowanie uzyskano w przypadku punktów 1 i 2, położonych najbliżej pompowni II-go stopnia. Zarówno uzyskane wartości średnie, jak i przebiegi zmian stężenia w czasie okazały się tu bardzo zbliżone do siebie. Gorzej przedstawia się sytuacja w przypadku punktów 6 i 9. Co prawda różnice wartości średnich nie wydają się duże, jednak porównanie przebiegu zmian stężenia chloru wolnego w czasie wskazują na konieczność prowadzenia dalszych prac kalibracyjnych.

Na uzyskane różnice pomiędzy wartościami pomiarowymi a uzyskanymi na drodze symulacji, zdaniem autorów artykułu, znaczący wpływ miały brak indywidualnej oceny poszczególnych przewodów

pod względem ich wpływu na wartości stałej rozkładu, jak również niedoskonałości kalibracji modelu hydraulicznego. W pierwszym przypadku, autorzy bazując na dokumentacji przedsiębiorstwa przyjęli, że wszystkie przewody na analizowanym obszarze zbudowano z tego samego materiału i w tym samym czasie. Nie byli jednak w stanie określić indywidualnie dla każdego z nich parametrów rozkładu chloru. W drugim przypadku, przeprowadzona kalibracja modelu numerycznego opierała się na przepływach tzw. „normalnych”, co w warunkach przewymiarowanej sieci wodociągowej, z jaką autorzy mieli do czynienia, spowodować mogło nieprawidłowe określenie np. współczynników chropowatości zastępczej przewodów.

Autorom nie udało się przeprowadzić procesu kalibracji z wykorzystaniem spe-

calizowanych opcji zawartych w programie AQUIS. Pomimo wykorzystania licencjonowanej, pełnej wersji programu, opcje te były nieaktywne. Znacząco podniosło to pracochłonność realizowanych prac. Drugim znaczącym utrudnieniem był brak możliwości kopiowania zbiorczych wyników obliczeń stężeń chloru wolnego w poszczególnych węzłach. Przeprowadzenie obliczeń sprawdzających zależność pomiędzy wynikami obliczeń i pomiarów terenowych wymagała 'ręcznego' spisywania pojedynczych wartości dla każdej godziny.

4. Wnioski

Biorąc pod uwagę przedstawione w artykule rozważania i analizy należy stwierdzić, że:

- proces modelowania jakości wody w wodociągowych sieciach dystrybucyjnych wymaga nie tylko odpowiedniego oprogramowania, ale także przeprowadzenia stosownego procesu kalibracji zbudowanych modeli,
- w modelu numerycznym symulującym zmiany jakościowe przesyłanej wody, szczególną uwagę należy zwrócić na wpływ materiału, wieku i stanu przewodów przesyłowych oraz na prawidłowe określenie parametrów wchodzących w skład zastosowanego modelu zmian stężeń zanieczyszczeń. Powyższe określenie wymaga żmudnych prac badawczych zespołu złożonego zarówno z pracowników danego przedsiębiorstwa wodociągowego, jak również współpracujących z nim naukowców,
- w warunkach badanej, rzeczywistej, sieci wodociągowej udało się uzyskać stosunkowo dobre dopasowanie wyników obliczeń symulacyjnych do wartości pomierzonych. W przypadku wartości średnich błąd wahał się od ± 2 do 22%. Przebiegi zmian wartości stężenia chloru wolnego w punktach 1 oraz 2 okazały

się zbieżne z pomiarami, gorszą zgodność uzyskano w punktach 6 i 9 bardziej oddalonych od punktu zasilania

- na jakość uzyskanych wyników kalibracji, zdaniem autorów artykułu znaczący wpływ miała jakość modelu hydraulicznego. Model ten powinien być zarówno budowany, jak również klibrowany z wykorzystaniem tego samego programu narzędziowego co obliczenia jakościowe.

Literatura

- AQUIS operations. User manual, ver. 4.0. 2011.<http://www.7t.dk-/products/aquis/support/help-and-manuals.aspx>
- BHAVE, P.R. 1988. Calibrating Water Distribution Network Models. *Journal of Environmental Engineering*, 114(1): 120-136.
- BOCCELLI D.L., TRYBY M.E., UBER J.G., SUMMERS R.S. 1999. A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions. *Water Research*, 37: 2654 – 2666.
- CLARK R.M. 1998. Chlorine demand and TTHM formation kinetics: a second – order model, *Environ Eng ASCE*, 124(1): 16 – 24.
- CLARK R.M., ROSSMAN L.A., WYMER L.J. 1995. Modeling distribution system water quality: regulatory implications. *Journal of Water Resources Planning and Management*, ASCE, 124 (1): 16-24.
- HAAS C.N., KARRA S.B. 1984.: Kinetics of wastewater chlorine demand exertion. *J. WPCF*, 56(2): 170 – 173.
- HALLAM N.B., WEST J., FORSTER C.J., SPENCER I. 2002. The decay of chlorine associated with the pipe wall in distribution systems. *Water Research*, 36(14): 3479 – 3488.

- HEIM T.H., DIETRICH A.M. 2007. Sensory aspects and water quality impacts of chlorinated and chloraminated drinking water in contact with HDPE and cPVC pipe. *Water Research*, 41: 757 – 764.
- HUA F., WEST J.R., BARKER R.A., Forster C.F. 1999. Modeling of chlorine decay in municipal, *Water Research*, 33 (12): 2735 – 2746.
- KOWALSKI D. 2009. Water age in real water pipe-networks. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18(3A): 183-187.
- KOWALSKI D., KOWALSKA B., KWIETNIEWSKI M. 2012. Analiza zmian stężenia chloru na potrzeby modelowania jakości wody w sieci wodociągowej. W: Kuś. K., Piechurski F. (red.) *Nowe technologie w sieciach i instalacjach wodociagowych i kanalizacyjnych*: 35-50.
- KOWALSKI D., KWIETNIEWSKI M., KOWALSKA B., MUSZ A. 2010. Modified Ghimre and Barkdoll method of quantitative sensors location in water distribution system. W: Pawłowski L., Dudzińska M. Pawłowski A. red. *Environmental Engineering III*, Taylor & Francis Group, London: 479-483.
- MPWiK Puławy, 2011. Przygotowanie założeń i wdrożenie Zintegrowanego Systemu Zarządzania Infrastruktura Techniczną w puławskim przedsiębiorstwie wodociagowym. Projekt realizowany w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007/13 Działanie 1.4 i 4.1, MPWiK Puławy, Politechnika Warszawska, Politechnika Lubelska, <http://mpwik.pulawy.pl>.
- MUSZ A., KOWALSKA B., WIDOMSKI M.K. 2009. Some issues concerning the problems of water quality modeling in distribution systems. *Ecological Chemistry and Engineering*, 16(S2): 175-184.
- OSTFELD A. 2005. Optimal design and operation of multi - quality networks under unsteady conditions. *Journal of Water Resources Planning and Management Division, ASCE*, 31(2): 116 – 124.
- PREIS A., OSTFELD A. 2006. Contamination source identification in water systems: a hybrid model trees - linear programming scheme. *Journal of Water Resources Planning and Management Division, ASCE*, 132(4): 263 - 273.
- RAHAL, C.M., STERLING, M.J.H., COULBECK, B. 1980. Parameter Tuning for Simulation Models of Water Distribution Networks. *Proceedings of Institution of Civil Engineers*, 2(69): 751-762.
- SIWOŃ Z., CIEŻAK W., 2008. Wybrane problemy kalibracji modeli przepływów w systemach dystrybucji wody, *INSTAL*, 1: 79 – 86.
- SKJEVRAK I., DUE A., GJERSTAD K.O., HERIKSTAD H. 2003. Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Research*. 37:1912–1920.
- TAMMINEN S., RAMOS H., COVAS D. 2008. Water Supply System Performance for Different Pipe Materials Part I: Water Quality Analysis. *Water Resources Planning and Management*. 22: 1579–1607.
- WALSKE, T.M. 1983. Technique for Calibrating Network Models. *Journal of Water Resources and Planning Management, ASCE*, 109(4): 360-372.

WYKORZYSTANIE PROCESÓW MEMBRANOWYCH W ZAGOSPODAROWANIU STRUMIENI ODPADOWYCH Z WIELKOPRZEMYSŁOWEJ HODOWLI ZWIERZĄT

THE APPLICATION OF MEMBRANE PROCESSES IN THE UTILIZATION OF WASTE STREAMS FROM HIGH DENSITY LIVESTOCK FARMING

Anna Kwiecińska, Krystyna Konieczny

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Zakład Chemii Środowiska i Procesów Membranowych, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: anna.kwiecinska@polsl.pl

ABSTRACT

Huge amount of slurry produced during high density livestock farming requires special utilization methods. According to the high water content in the slurry, the use of pressure driven membrane processes was considered to recover useable water from it and produce valuable fertilizing product.

The aim of this study was to investigate the nanofiltration process as the polishing step of pig slurry treatment preceded by centrifugation and ultrafiltration. Composite polyamide membrane of cut off 200 Da was used. The impact of the transmembrane pressure on the process capacity was checked.

The study revealed that the nanofiltration process should be carried out at 2.0 MPa pressure. The decrease of the capacity in time depended mainly on the concentration rate and was caused by concentration polarization phenomenon. Moreover, the change of membrane properties connected probably with deposition of organic and/or inorganic compounds on its surface was observed.

Keywords: membrane processes, nanofiltration, slurry treatment, fouling

1. Wprowadzenie

Wielkoprzemysłowy chów zwierząt wiąże się z powstawaniem ogromnych ilości gnojowicy będącej mieszaniną odchodów zwierzęcych oraz wody służącej do jej splukiwania. W Polsce rocznie powstaje ok. 70 mln m³ ścieku, który obecnie jest wykorzystywany głównie do celów nawozowych oraz produkcji biogazu i kompostu (GUS 2008). Metody te jednak wystarczają na zagospodarowa-

nie okolicy 30% całej objętości produkowanej gnojowicy, zaś pozostała jej część traktowana jest jako wysoce obciążony ściek wymagający nieatrakcyjnych zarówno ekonomicznie jak i technologicznie metod oczyszczania (Kutera 1994).

Pomimo problemów wynikających z doboru odpowiednich metod zagospodarowania gnojowicy należy zaznaczyć, że jest to niezwykle cenny produkt nawo-

zowy bogaty w pierwiastki biogenne (N,P,K). W związku z tym marnotrawstwem jest traktowanie gnojowicy jako ścieku. Głównymi ograniczeniami pełnego rolniczego wykorzystania gnojowicy jest jej wysokie uwodnienie (zawartość wody sięga nawet 99%), co z kolei wiąże się z wysokimi kosztami jej transportu. Dlatego też jest ona wywożona na tereny rolnicze znajdujące się w pobliżu miejsca jej wytworzenia. z drugiej strony limitem jest dopuszczalna roczna dawka azotu wynosząca 170 kgN/ha·rok, co uniemożliwia całkowite zutylizowanie odpadu na małym obszarze. Ponadto gnojowicę można wywozić na pola jedynie w okresie od początku marca do końca października i nie może być ona stosowana do wszystkich rodzajów upraw. Wymaganiem więc jest budowanie na fermach specjalnych zbiorników magazynujących o objętości wystarczającej na przechowanie czteromiesięcznej produkcji. Sama konstrukcja zbiorników jest również niezwykle wymagająca, co z kolei wiąże się z poniesieniem znaczących kosztów budowy. Inne metody wykorzystania gnojowicy, takie jak produkcja biogazu rolniczego bądź kompostu również posiadają znaczne ograniczenia (objętość bioreaktorów do fermentacji, odpowiednia ilość resztek poźniwnych oraz przestrzeni) (Moset i in. 2012, Liu i in. 2011).

Właściwości fizyczno-chemiczne gnojowicy są zależne od wielu czynników. Podstawowym jest oczywiście rodzaj

hodowanych zwierząt, ale ważne są także takie parametry jak wiek zwierząt, sposób prowadzenia hodowli, typ stosowanej paszy, ilość wody zużywana na splukiwanie odchodów, czy warunki atmosferyczne. Zawartość poszczególnych składników może zmieniać się w ciągu roku nawet w zakresie jednego gospodarstwa.

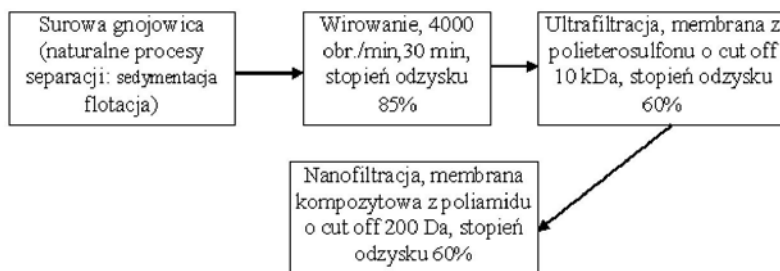
W Tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry fizyczno-chemiczne wybranych typów gnojowic w zależności od rodzaju hodowanych zwierząt.

Wysoki stopień uwodnienia gnojowicy sprawia, że może ona zostać postrzegana jako źródło wody. Założenie to może zostać spełnione w przypadku wykorzystania nisko- i wysokociśnieniowych procesów membranowych, znajdujących coraz szersze zastosowanie zarówno w technologii uzdatniania wody jak i oczyszczania ścieków (Konieczny i in. 2011, Masse i in. 2007).

Najbardziej ogólnie zasadę separacji membranowej można opisać jako umieszczenie przegrody (membrany) między dwoma roztworami, która umożliwia przepuszczanie lub zatrzymywanie wybranych substancji po stronie roztworu zasilającego. W przypadku ciśnieniowych procesów membranowych rolą membrany jest zatrzymanie substancji zawartych w roztworze (mieszanie) po stronie nadawy z jednoczesnym odzyskiem permeatu (rozpuszczalnika) (Wang i in. 2011, Yetilmezsoy i in. 2009).

Tabela 1 Podstawowe wskaźniki gnojowic bydłowej i świńskiej (Hus 1995, Hjort i in. 2010)

Parametr	Gnojowica bydłowa	Gnojowica trzody chlewnej
Odczyn – pH	7,0-7,7	7,0-9,5
Ciężar właściwy, g/cm ³	0,90-1,05	0,90-1,5
ChZT, mgO ₂ /dm ³	13000-30000	10000-26000
Sucha masa ogółem, mg/dm ³	65000-105000	18000-75000
Azot całkowity, mg/dm ³	3100-6000	1200-5800
Fosfor ogólny, mg/dm ³	570-1600	460-2000



Rys. 1. Schemat procesu oczyszczania gnojowicy świńskiej.

Podstawowymi ograniczeniami procesów membranowych są zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz foulingu. Pierwsze z nich powoduje tworzenie się w bezpośrednim sąsiedztwie membrany warstwy granicznej roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie separowanego roztworu. Drugie zaś wiąże się z odkładaniem substancji zawartych w nadawie na powierzchni i/lub w porach membrany, co powoduje spadek wydajności procesu w czasie.

Ze względu na fizyczny charakter separacji membranowej jej zastosowanie w zagospodarowaniu gnojowicy wydaje się całkiem uzasadnione. z jednej strony możliwy jest odzysk wody o jakości odpowiedniej do ponownego wykorzystania na farmie np. do splukiwania odchodów, mycia zwierząt i obiektów hodowlanych czy podlewania roślin. Z drugiej zaś strony powstały koncentrat zachowuje cenne właściwości gnojowicy, a jako, iż zajmuje znacznie mniejszą objętość, możliwości jego zagospodarowania wzrastają.

2. Cel i metodyka badań

Celem przeprowadzonych badań było wykorzystanie procesu nanofiltracji (wysokociśnieniowej techniki membranowej) do doczyszczania permeatu otrzymanego w wyniku wstępnego wirowania oraz

ultrafiltracji gnojowicy. Schemat procesu oczyszczania przedstawiono na rysunku 1.

W tym celu zastosowano membranę kompozytową poliamidową o granicznej masie molowej tzw. cut off 200 Da firmy KOCH Membrane Systems. Umożliwiło to separację cząstek już na poziomie jonowych (retencja jonów dwu- i więcej wartościowych). Proces prowadzono w instalacji laboratoryjnej Cell CF1 firmy KOCH Membrane Systems, wyposażoną w zbiornik nadawy o objętości 0,5 dm³ i dwie cele membranowe pozwalające na zainstalowanie membran płaskich o łącznej powierzchni 56 cm². Układ umożliwia prowadzenie separacji w systemie krzyżowym (ang. cross-flow). Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 2.

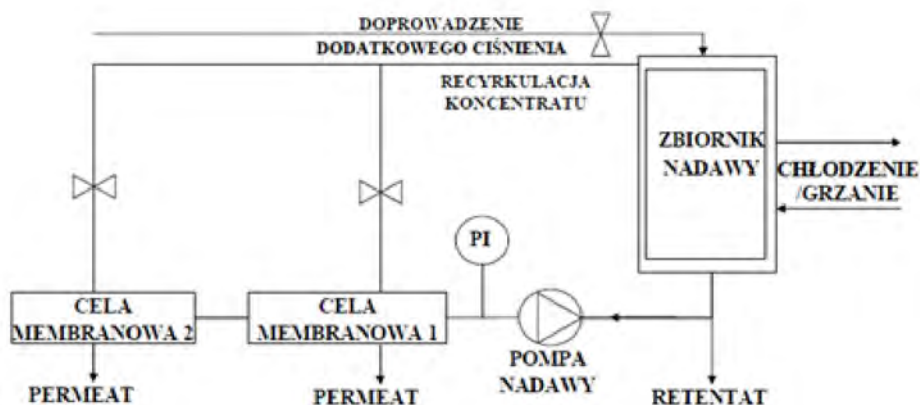
Próbę gnojowicy świńskiej o objętości 1m³ pobrano ze studzienki retencyjnej będącej elementem instalacji przepompowującej gnojowicę do basenu magazynującego. w ten sposób uzyskano możliwie najświeższy produkt.

Proces prowadzono do momentu odzyskania 60% objętości nadawy w postaci filtratu.

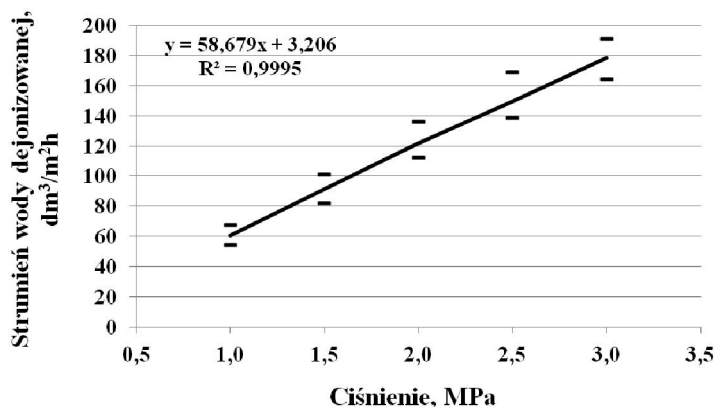
We wszystkich strumieniach procesowych analizowano następujące parametry: pH, przewodność właściwą, stężenie węgla organicznego, jonów amonowych, chlorkowych i fosforanowych (V), ChZT

oraz zawartość suchej masy. Poziom pH oraz przewodność właściwą mierzono przy użyciu miernika laboratoryjnego model CPC-551 wyposażonego w odpowiednie elektrody. Stężenie węgla organicznego oznaczono na analizatorze Multi N/C firmy Jena Analytik. Do określenia stężeń jonów chlorkowych i fosforanowych wykorzystano chromatograf jonowy firmy Dionex, zaś do jonów amonowych oraz ChZT zastosowano metody firmy Hach Lange. Zawartość suchej masy określono klasyczną metodą temperaturową w 105°C.

Przed rozpoczęciem właściwego procesu oczyszczania gnojowicy membrany charakteryzowano wyznaczając zależność pomiędzy wielkością strumienia wody dejonizowanej a ciśnienia transmembranowego ΔP (początkowa wydajność membran). Następnie zbadano wpływ ciśnienia na wielkość objętościowego strumienia permeatu. Zastosowano trzy wartości parametru: 1,0; 2,0 oraz 3,0 MPa. Proces powtarzano dwukrotnie dla danego ciśnienia stosując każdorazowo nowy komplet membran.



Rys. 2. Schemat instalacji laboratoryjnej do filtracji membranowej KMS Cell CF1 firmy KOCH Membrane Systems.



Rys. 3. Zależność pomiędzy wielkością strumienia wody dejonizowanej a ciśnieniem dla membrany NF 200 Da

Określono także zmianę wydajności procesu w czasie. Po zakończeniu procesu sprawdzono wpływ zjawisk polaryzacji stężeniowej oraz foulingu na wydajność procesu poprzez określenie objętościowego strumienia wody dejonizowanej po procesie.

W celu zobrazowania wpływu ciśnienia transmembranowego na wydajność procesu wyznaczono wartość tzw. względnej przepuszczalności membrany α . Jest to stosunek wielkości strumienia permeatu do strumienia wody dejonizowanej wyznaczonego dla czystej membrany.

3. Wyniki i wnioski

Na rysunku 3 przedstawiono zależność pomiędzy objętościowym strumieniem wody dejonizowanej a ciśnieniem transmembranowym. Wyznaczono ją na podstawie pomiarów przeprowadzonych dla sześciu kompletów membran. Zależność ma charakter liniowy, a wyznaczony współczynnik korelacji wynosi 0,9995.

Po wyznaczeniu charakterystyki membrany przeprowadzono filtrację wstępnie podczyszczoną w procesie wirowania oraz ultrafiltracji gnojowicy. Na rysunku 4 przedstawiono średnie wielkości objętościowego strumienia permeatu otrzymane podczas filtracji przy różnych wartościach ciśnienia transmembranowego tj. 1,0; 2,0 oraz 3,0 MPa. Wzrost ciśnienia z 1,0 do 2,0 MPa spowodował ponad trzykrotny wzrost średniego strumienia permeatu, zaś z 2,0 do 3,0 MPa skutkowało półtora-krotnym wzrostem wydajności. Kolejnym etapem było przeanalizowanie zmiany strumienia permeatu w czasie. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 5a-c. Wzrost ciśnienia spowodował skrócenie czasu filtracji ze średnio 4,6 godziny dla $\Delta P=1,0$ MPa do około 1 godziny dla $\Delta P=3,0$ MPa. Stwierdzono, że dla wszystkich wielkości ciśnienia transmembrano-

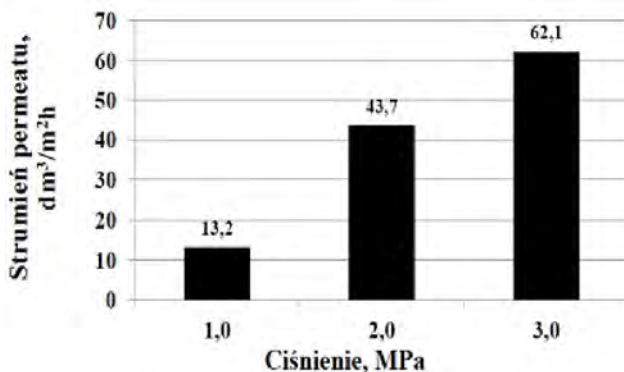
wego spadał strumień permeatu w czasie utrzymywał się na poziomie ok. 60% (stosunek wielkości strumienia na otrzymanym końcu procesu do strumienia na początku procesu). Oznacza to, że ciśnienie miało głównie wpływ na czas trwania procesu, zaś zmiana wielkości strumienia permeatu zależała od stopnia zanieczyszczenia.

Kolejnym analizowanym parametrem procesu była względna przepuszczalność membrany. Porównanie średnich wielkości parametru otrzymanego dla poszczególnych ciśnień przedstawiono na rysunku 6.

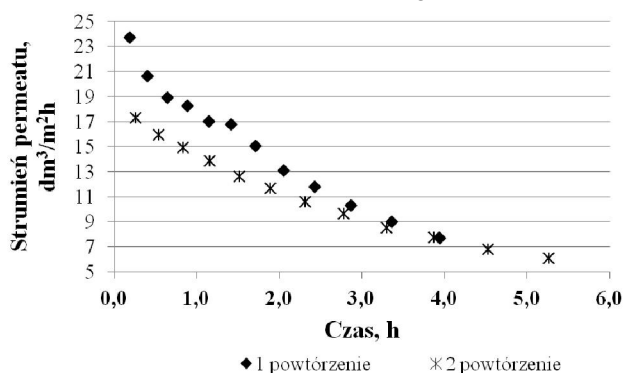
Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ciśnienia rosła wartość współczynnika, jednakże zmiana $\Delta P = 2,0$ MPa na $\Delta P = 3,0$ MPa nie miała zbyt znaczącego wpływu na wielkość α . w związku z tym ustalono, iż wartość ciśnienia transmembranowego nie musi być wyższa niż 2,0 MPa.

Po zakończeniu filtracji gnojowicy badano wpływ oczyszczanego medium na właściwości membran oraz określono intensywność zjawisk polaryzacji stężeniowej oraz foulingu na wydajność procesu. Było to możliwe dzięki pomiarom wielkości objętościowego strumienia wody po procesie oraz ponownego ustalenia wartości względnej przepuszczalności membran. Wyniki przedstawiono na rysunkach 7a i 7b.

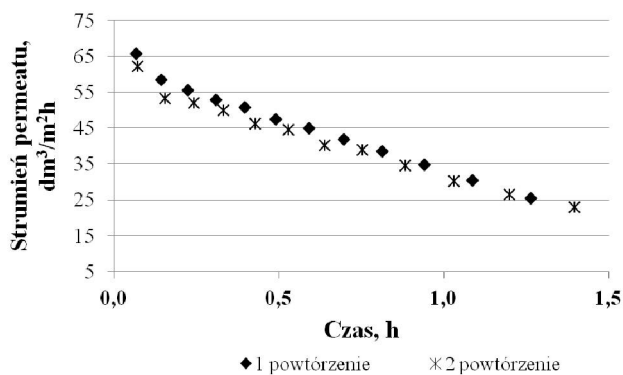
Zaobserwowano, że po procesie nanofiltracji gnojowicy strumień wody dejonizowanej wzrósł w odniesieniu do strumienia zmierzonego przed procesem, a wartość współczynnika względnej przepuszczalności membrany była większa od jedności. Pozwoliło to na stwierdzenie, że spadek strumienia występujący podczas nanofiltracji gnojowicy był spowodowany głównie przez zjawisko polaryzacji stężeniowej.



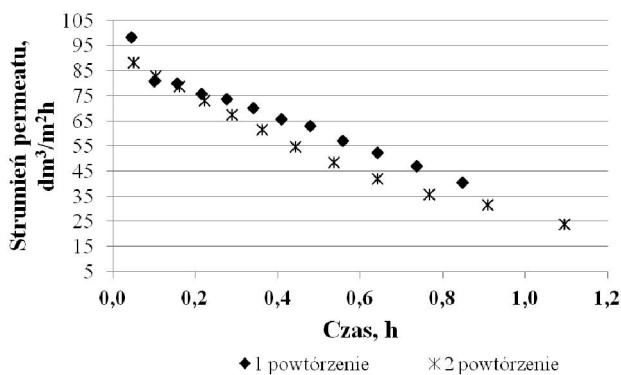
Rys. 4. Średnie strumienie permeatu otrzymane podczas filtracji wstępnie podczyszczonej gnojowicy przy różnych wartościach ciśnienia trans membranowego.



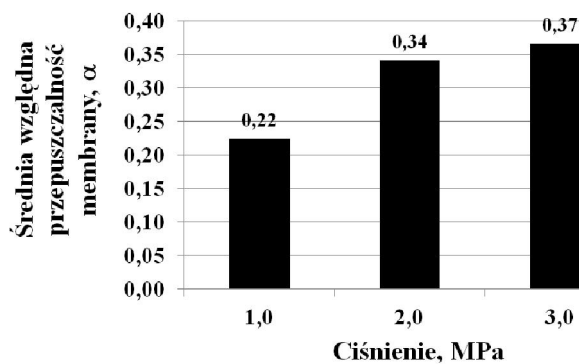
Rys. 5a. Zmiana wielkości strumienia permeatu w czasie podczas nanofiltracji wstępnie podczyszczonej gnojowicy dla $P=1,0$ MPa.



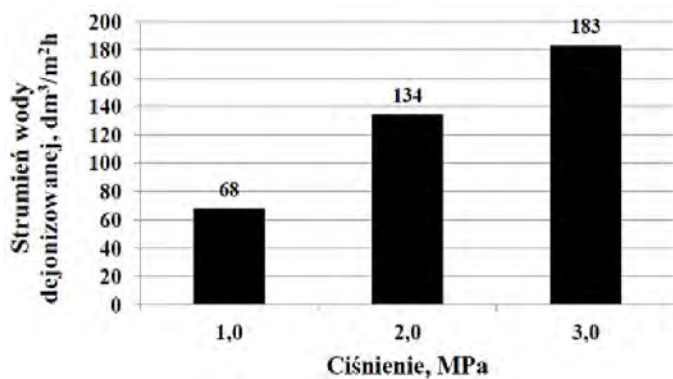
Rys. 5b. Zmiana wielkości strumienia permeatu w czasie podczas nanofiltracji wstępnie podczyszczonej gnojowicy dla $P=2,0$ MPa.



Rys. 5c. Zmiana wielkości strumienia permeatu w czasie podczas nanofiltracji wstępnie podczyszczonej gnojowicy dla $\Delta P=3,0$ MPa



Rys. 6. Średnie wielkości względnej przepuszczalności membrany otrzymane podczas nanofiltracji gnojowicy przy różnych wartościach ciśnienia trans membranowego.

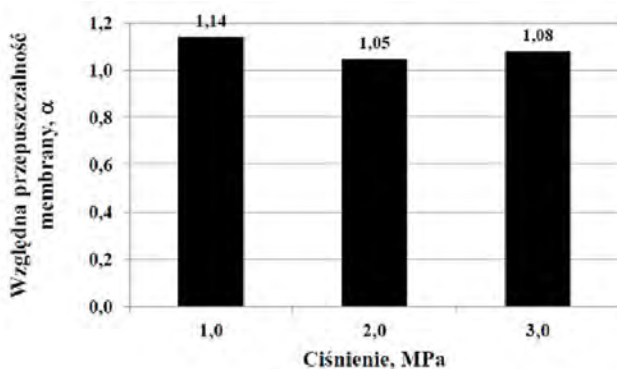


Rys. 7a. Strumień wody dejonizowanej po procesie nanofiltracji wstępnie podczyszczonej gnojowicy dla poszczególnych ciśnień trans membranowych.

Ponadto prawdopodobnie substancje zawarte w gnojowicy (zarówno organiczne jak i nieorganiczne) odłożyły się na powierzchni membrany, co miało wpływ na jej właściwości (zwiększenie hydrofilowości materiału). w tym przypadku można mówić o powierzchniowym zjawisku foulingu.

Kolejnym istotnym parametrem określającym przydatność procesu nanofiltracji do oczyszczania gnojowicy jest jakość otrzymanego permeatu. W tabeli 2 przedstawiono wartości analizowanych wskaźników zanieczyszczeń oznaczone dla poszczególnych strumieni procesowych, zaś na rysunku 8 porównano stopnie retencji poszczególnych parametrów.

Stwierdzono, że proces nanofiltracji wpłynął głównie na usunięcie zanieczyszczeń organicznych oraz jonów fosforanowych (uzyskane stopnie retencji mieściły się w granicach od 83 do 100%). Nie zmieniło się jedynie stężenie jonów chlorowych. Obserwowane w czasie procesu usunięcie jonów amonowych związane jest zarówno z ich częściowym zatrzymaniem jak i emisją amoniaku mającą miejsce w trakcie trwania procesu. Jakość otrzymanego permeatu niestety nie spełniała założenia jego ponownego użycia jako wody do celów technologicznych. Koniecznym jest zastosowanie dodatkowego procesu oczyszczania na drodze drugiego stopnia nanofiltracji lub odwróconej osmozy.

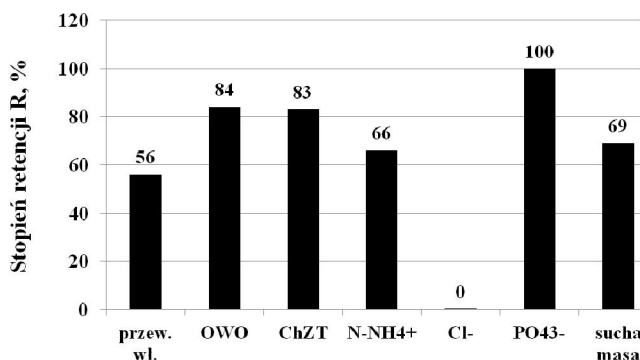


Rys. 7b. Względna przepuszczalność membrany przy nanofiltracji wody dejonizowanej po procesie nanofiltracji wstępnie podczyszczonej gnojowicy dla poszczególnych ciśnień trans membranowych.

Tabela 2. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w poszczególnych strumieniach procesowych

Parametr	GS ¹	CNW ²	PUF ³	PNF ⁴
Odczyn – pH	7,31	7,37	7,79	7,85
Przewod. wł., mS/cm	17,96	17,72	17,38	67
ChZT, mg/dm ³	29483	27815	22367	3790
N-NH ₄ ⁺ , mg/dm ³	2839	2673	2523	857
Cl ⁻ , mg/dm ³	1017	1004	959	956
PO ₄ ³⁻ , mg/dm ³	388	317	77	0
Sucha masa, g/dm ³	10,1	8,7	6,7	2,1

¹gnojowica surowa, ²ciecz nadosadowa z wirowania, ³permeat po ultrafiltracji, ⁴permeat po nanofiltracji



Rys. 8. Stopnie retencji wskaźników zanieczyszczeń uzyskane w procesie nanofiltracji

4. Wnioski

Przeprowadzono badania przydatności procesu nanofiltracji do doczyszczania strumienia gnojowicy wstępnie podczyszczonej na drodze wirowania oraz ultrafiltracji. Badania prowadzono dla trzech różnych wartości ciśnienia transmembranowego tj. 1,0 MPa; 2 MPa i 3,0 MPa.

Stwierdzono, że dla wszystkich wielkości ciśnienia transmembranowego spadek strumienia permeatu w czasie był na poziomie ok. 60% co oznacza, że wielkość parametru wpływała głównie na czas trwania procesu, zaś zmiana wielkości strumienia permeatu zależała od stopnia załadowania.

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ciśnienia rosła wartość względnej przepuszczalności membrany (α), jednakże zmiana $\Delta P = 2,0$ MPa na $\Delta P = 3,0$ MPa nie była znacząca.

Po procesie nanofiltracji gnojowicy strumień wody dejonizowanej wzrósł w odniesieniu do strumienia wody zmierzzonego przed procesem, a wartość współczynnika względnej przepuszczalności membrany była większa od jedności. Pozwoliło to na stwierdzenie, że spadek wielkości strumienia permeatu występujący podczas nanofiltracji gnojowicy

był spowodowany głównie przez zjawisko polaryzacji stężeniowej, a prawdopodobnie substancje zawarte w gnojowicy (zarówno organiczne jak i nieorganiczne) odłożyły się na powierzchni membrany zmieniając jej właściwości (zwiększenie hydrofilowości materiału). W tym przypadku można mówić o powierzchniowym zjawisku foulingu.

Otrzymany w wyniku procesu filtrat ze względu na jakość nie mógł spełnić założenia jego ponownego użycia jako wody do celów technologicznych. Wymagane byłoby zastosowanie dodatkowego procesu oczyszczania np. drugiego stopnia nanofiltracji lub odwróconej osmozy.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy nr N N523 559038 pt. „Ekologiczne zagospodarowanie gnojowicy z wykorzystaniem technik membranowych”.

Literatura

- LIU D., FEILBERG A., ADAMSEN A.P.S., JONASSEN K.E.N. 2011. The effect of slurry treatment including ozonation on odorant reduction

- measured by in-situ PTR-MS. *Atmospheric Environment*. 45: 3786 - 3793
- GUS. 2008. Charakterystyka gospodarstw rolnych w 2007r. Informacje i opracowania Statystyczne. Warszawa.
- HJORTH M., CHRISTENSEN K.V., CHRISTENSEN M.L., SOMMER S.G. 2010. Solid-liquid separation of animal slurry in theory and practice. a review. *Agronomy for sustainable development*. 30: 153-180
- HUS S. 1995. Chemia wody, ścieków i gnojowicy. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu
- KONIECZNY K., KWIECIŃSKA A., GWOREK B. 2011. The recovery of water from slurry produced in high density livestock farming with the use of membrane processes. *Separation and Purification Technology* 80 (3): 490-498
- KUTERA J. 1994. Gospodarka gnojowicą. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu.
- MASSE L., MASSE D.I., PELLERIN Y. 2007. The use of membranes for the treatment of manure: a critical review. *Biosystems Engineering*. 98: 371-380.
- MOSET V., CAMBRA-LOPEZ M., ESTELLES F., TORRES A.G., CERI-SUELO A. 2012. Evolution of chemical composition and gas emissions from aged pig slurry during outdoor storage with and without prior solid separation. *Biosystem Engineering*. 111: 2-10.
- YETILMEZSOY K., SAPCI-ZENGİN Z. 2009. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer, *Journal of Hazardous Materials*. 166: 260-269
- WANG K.L., CHEN J.P., HUNG Y.T. SHAMMAS N.K. 2011. Membrane and desalination technologies. Handbook of Environmental Engineering. Vol. 13. London.

DOŚWIADCZENIA ANALITYCZNE W OZNACZANIU WWA W ZANIECZYSZCZONYCH MATRYCACH

THE ANALYTICAL EXPERIMENTS OF DETERMINATION OF PAHS IN CONTAMINATED MATRICES

Bartłomiej Macherzyński, Maria Włodarczyk-Makula, Marta Janosz-Rajczyk

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska,
Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków, 42 – 200 Częstochowa, ul. Dąbrowskie-
go 69,
email: mwm@is.pcz.czest.pl, bmacherzynski@is.pcz.czest.pl

ABSTRACT

The paper presents the results of qualitative and quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater, sludge and supernatants taken from coke wastewater treatment plant. Stage of sample preparation consisted of extraction with a mixture of organic solvents: polar acetone and nonpolar hexane. Extracts were purified on silica gel under vacuum and concentrated under a stream of nitrogen. Qualitative-quantitative analysis of 16 PAHs was carried out using GC-MS system. The average total concentration of PAHs in wastewater was $186 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Concentration of 16 PAHs in case of centrifuged sewage reached $456 \text{ mg} / \text{kg}_{\text{d.m.}}$. While the total concentration of PAHs in supernatants was in the range from 10,1 to $22,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. In the highest concentrations in wastewater occurred naphthalene and 3-ring PAHs, while in sludge and supernatants dominating were 4- and 5- ring PAHs.

Keywords: industrial wastewater, sewage sludge, supernatants, GC–MS, PAHs

1. Wprowadzenie

Oznaczanie WWA zarówno w ściekach jak i osadach ściekowych prowadzone jest obecnie metodami różniącymi się sposobem ekstrakcji, rodzajem rozpuszczalników oraz z wykorzystaniem kapilarnej chromatografii gazowej lub wysokosprawnej chromatografii cieczowej. W odniesieniu do ścieków jako metodykę referencyjną podaje się, w przepisach prawnych HPLC z detekcją fluorescencyjną. Nie nałożono jednak obowiązku kontroli ani nie wyznaczono dopuszczalnych stężeń WWA w ściekach odprowadzanych do odbiorników czy w osa-

dach przyrodniczo wykorzystywanych (DzU 2006, Nr 137. poz. 984, DzU 2010, Nr 137, poz. 924, Siebielska, 2009).

Procedury stosowane do analizy jakościowo-ilościowej WWA są niejednolite co znajduje potwierdzenie w literaturze światowej jak i polskiej (Miege i in., 2003, Wolska, 2002).

Ważnym elementem wykonywania analiz jest właściwe pobieranie i przygotowanie próbek. Przygotowanie próbek przed oznaczeniem chromatograficznym jest wieloetapowe i każdy z nich jest źródłem błędu. Dlatego właściwe wykonanie

tych czynności może zdecydować o końcowym wyniku analizy.

Wybór odpowiedniej procedury oznaczenia WWA zależy od takich czynników jak: stężenie analitów, wydajność ekstrakcji, czułość metody, precyzja i właściwa interpretacja chromatografów (Namieśnik, 2000, Wolska i in., 2005).

Bezpośrednie oznaczanie mikromanieczyszczeń, w tym WWA, w próbkach środowiskowych jest niemożliwe ze względu na ich heterogenność, dlatego prowadzi się je w matrycy odbierającej, którą otrzymuje się w procesie ekstrakcji. Ten etap prowadzi się zwykle w układzie ciecz – ciecz, w aparacie Soxhleta, pod zwiększonym ciśnieniem ewentualnie ultradźwiękami lub w ekstraktorze mikrofalowym. W ekstrakcji ciecz-ciecz najważniejszy jest dobór rozpuszczalników, przy którym należy uwzględnić zarówno właściwości analitów, matrycy jak interferentów (Grajek, 2003, Shen, 2005, Giergielewicz – Możajska, 2000, Srogi, 2005, Śliwiński, 1993).

Następny etap przygotowania ekstraktów przy oznaczaniu mikromanieczyszczeń polega na zateżnieniu, które jest niezbędne ze względu na określoną i stałą granicę wykrywalności urządzeń analitycznych. Powszechnie stosowane metody odparowania rozpuszczalnika prowadzone są w wyparce próżniowej, aparacie Kuderna – Danisha lub w strumieniu gazu.

Otrzymane ekstrakty mogą być silnie zanieczyszczone, dlatego kolejnym etapem jest ich oczyszczenie. Operacja ta polega na rozdzieleniu i usunięciu substancji interferujących, występujących często w stężeniach dużo wyższych niż analit. Oczyszczanie ekstraktu można prowadzić takimi metodami jak: chromatografia kolumnowa, chromatografia żelowa, wysokosprawną chromatografią kolumnową, ekstrakcja do fazy stałej, przez dodatek

stężonego kwasu siarkowego, SPM (Pena, 2008, Wolska, 2005, Grajek, 2003).

Końcowe oznaczenie jakościowo-ilościowe wykonuje się najczęściej metodą kapilarnej chromatografii gazowej (CGC) z zastosowaniem spektrometru mas oraz wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detektorem fluorescencyjnym lub UV (Silverstein, 2007, Namieśnik, 2000).

Obecność WWA w osadach ściekowych została już wielokrotnie potwierdzona (Bernal – Martinez i in., 2005, Ferrarese i in., 2008). Badania najczęściej dotyczą jednak osadów z oczyszczalni miejskich, z różnym udziałem i rodzajem ścieków przemysłowych i oznaczane są w dużym zakresie: od mikrogramów do gramów w kilogramie. W badaniach prowadzonych przez Bernal-Martinez stężenie 13 WWA wynosiło 14,4 mg/kg.

W przypadku badań prowadzonych przez Ferrarese stężenie WWA przekraczało 2800 mg/kg. Zawartość tych związków w osadach zależy od rodzaju dopływających ścieków i wśród tych matryc wskazuje się na ścieki z przeróbki paliw jako jedne z najbardziej obciążonych (Haftka in., 2010). W większości prac literaturowych stężenie WWA w osadach podaje się w odniesieniu do suchej masy osadów, pomijając obecność WWA w cieczach nadosadowych. Jednak wcześniejsze badania autorów potwierdziły, że ciecze nadosadowe mogą być znacznie obciążone węglowodorami, co przy recyrkulacji wzbogaca ścieki w dodatkowe ilości tych związków.

Celem pracy było oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w matrycach przemysłowych. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych, osadów wydzielonych z tych ścieków oraz cieczach nadosadowych.

2. Metodyka badań

Badania jakościowo-ilościowe WWA prowadzono z wykorzystaniem ścieków, osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków koksowniczych. Próbkę ścieków pobrano ze zbiornika uśredniającego spływ z wydziału węglpochodnych, gdzie odbywa się schładzanie i oczyszczanie gazu koksowniczego. W praktyce ścieki te kierowane są do biologicznego oczyszczania (denitryfikacja, utlenianie związków węgla, nityfikacja). Osady ściekowe natomiast pobrano po w/w procesach ze zbiornika recyrkulatu. Wydzielenie cieczy nadosadowych odbywało się poprzez odwirowanie pobranych osadów w laboratorium. Próbkę pobrano jako chwilowe. Oznaczenie stężeń WWA w próbkach ciekłych (ścieki, ciecze nadosadowe) i stałych (osady odwirowane) prowadzono w dwóch równoległych powtórzeniach.

Wydzielenie matrycy organicznej z próbek polegało na ekstrakcji rozpuszczalnikowej, i tak: odwirowany osad zalewano mieszaniną rozpuszczalników heksanu : acetonu (1:1, v/v) a następnie stosowano sonifikację. Ekstrakt otrzymany po tym procesie zlewano do probówek wirówkowych i odwirowywano przez 10 min przy 9000 obr/min. Do ekstrakcji matrycy organicznej z próbek ciekłych (ciecze nadosadowe, ścieki) również stosowano mieszaninę heksanu z acetonem. W tym przypadku ekstrakcję prowadzono mechanicznie poprzez wytrząsanie. Po procesie wytrząsania ekstrakt oddzielano od próbek w rozdzielaczu laboratoryjnym.

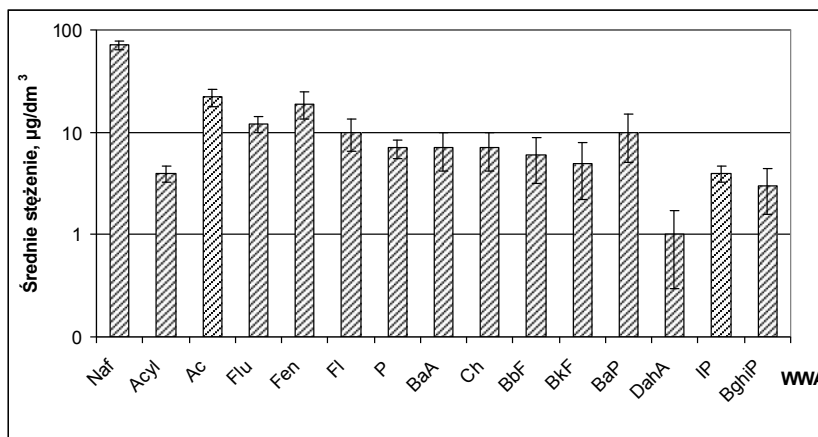
Otrzymane ekstrakty zarówno wydzielone z osadów, cieczy jak i ścieków oczyszczano w warunkach próżniowych na kolumnkach wypełnionych żelalem

krzemionkowym. Uzyskane eluaty zatężano do objętości 2 cm³ w strumieniu azotu. Analizę jakościowo – ilościową prowadzono przy użyciu chromatografu gazowego firmy Fisons (model GC800/-MS800). Oznaczenie polegało na nastrzyknięciu 2 µl ekstraktu na kolumnę DB – 5 (długość 30 m, średnica 0,25 mm, grubość 0,25 µm) z użyciem helu jako gazu nośnego. Szybkość przepływu tego gazu wynosiła 0,5 cm³/min. Oznaczenie ilościowe WWA było prowadzone w temperaturze 280°C. Interpretacja wyników polegała na porównaniu czasów retencji oraz widm masowych substancji obecnych w ekstrakcie z odpowiednimi parametrami charakterystycznymi dla mieszaniny standardowej. Do oznaczania ilościowego wykorzystano wzorzec 16 WWA w mieszaninie benzenu i dichlorometanu (v/v, 1:1) produkcji AccuStandard Inc. USA).

3. Wyniki badań i dyskusja

Sumaryczne stężenie 16 WWA w ściekach pobranych oczyszczalni zakładowej było w zakresie od 164 do 206 µg/dm³. Na rysunku 1 zaprezentowano średnie stężenia tych związków. Analiza ilościowa wskazała, że w ściekach koksowniczych dominował naftalen, którego stężenie stanowiło 38% sumy 16 WWA. Charakterystyczną cechą naftalenu jest największa rozpuszczalność w wodzie (31700µg/dm³ w temperaturze 25°C) oraz największa wartość ciśnienia par (6,54 Pa w temperaturze 20°C).

Związki kancerogenne stanowiły 23% sumarycznej ilości WWA. Wśród tych węglowodorów dominował benzo(a)piren, którego średnie stężenie wynosiło 10±5 µg/dm³.



Rys. 1. Stężenia WWA w ściekach koksowniczych

Tab. 1. Stężenia WWA w ściekach koksowniczych

WWA	I próbka	II próbka	Średnia
Naftalen	66	77	71±7
3-pierścieniowe	65	47	56±13
4-pierścieniowe	38	22	30±11
5-pierścieniowe	29	14	22±11
6-pierścieniowe	8	5	7±2

W tabeli 1 zestawiono stężenia sumaryczne WWA pogrupowanych według ilości pierścieni w cząsteczce. Stężenia węglowodorów malały wraz ze wzrostem liczby pierścieni i zmniejszaniem rozpuszczalności. Węglowodory zbudowane z 3 pierścieni aromatycznych stanowiły 30%. Wśród tych węglowodorów dominował acenaften. Należy podkreślić, że źródłem ścieków jest schładzanie i oczyszczanie gazu koksowniczego. Dlatego najprawdopodobniej węglowodory najbardziej lotne występują w największych stężeniach.

Stosunkowo najmniej było 6-pierścieniowych węglowodorów. Wyniki tych badań były w zakresie wcześniej przeprowadzonych, przez autorów, doświadczeń. Jednak we wcześniejszych badaniach ekstrakcję prowadzono z wykorzystaniem mieszaniny rozpuszczalników

o innym składzie (cykloheksan z dichlometanem). w tych badaniach, średnie sumaryczne stężenie 16 WWA wynosiło 186 µg/dm³ (Włodarczyk-Makula i in., 2011).

Średnie sumaryczne stężenie 16 WWA w osadach wydzielonych ze ścieków koksowniczych wyniosło 443±19 mg/kg_{s.m.} Stężenia poszczególnych węglowodorów przedstawiono na rysunkach 2 i 3. w osadach dominowały benzo(a)piren, fluoranten i benzo(b)fluoranten, stężenia tych węglowodorów przekraczały 57 mg/kg_{s.m.} w najmniejszych stężeniach, nie przekraczających 2 mg/kg_{s.m.}, występowały takie węglowodory jak naftalen, acenaften, fluoren i antracen. W odróżnieniu do ścieków, udział kancerogennych węglowodorów w sumarycznym stężeniu sięgał 73%. Wśród nich dominował benzo(a)piren podobnie jak w ściekach.

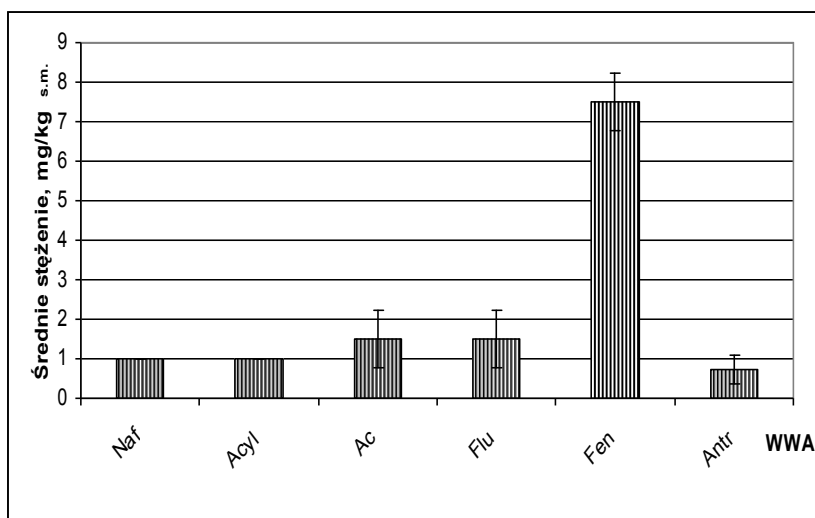
Stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych były w zakresie od 1 do 63 mg/kg_{s.m.}

W odróżnieniu od ścieków, w osadach dominowały węglowodory 4- i 5-pierścieniowe, a najmniejsze było stężenie naftalenu. Ta dominacja najprawdopodobniej wynika z największej zdolności do sorbowania się na cząstkach stałych i gromadzenie w osadach (największe wartości współczynnika podziału oktanol/-woda) węglowodorów wielkocząsteczkowych.

Obecność WWA w osadach potwierdzają doniesienia literaturowe i badania własne. Jednak wartości stężeń węglowodorów w osadach wykazują znaczne rozbieżności. z jednej strony wynika to

z heterogenności badanych matryc środowiskowych, a z drugiej - stosowanej procedury analitycznej

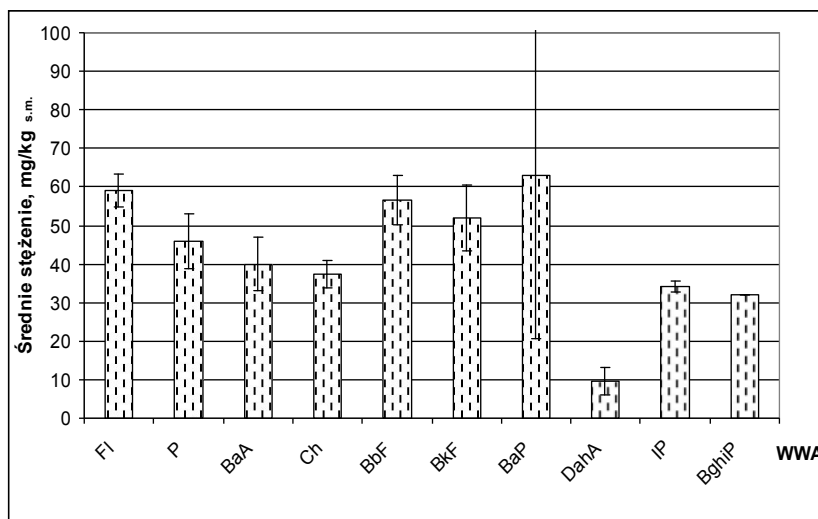
Przykładowo: Hua i in. prowadzili badania w dwunastu oczyszczalni, gdzie doprowadzane są obok bytowych także ścieki przemysłowe. Do ekstrakcji używano aceton i dichlorometan. Gdy udział ścieków przemysłowych w oczyszczalniach był w granicach od 10 do 40%, stężenie sumaryczne 16 WWA było w zakresie od 33,7 do 72,7 mg/kg_{s.m.} w przypadku oczyszczalni z większym udziałem ścieków przemysłowych (70-85%) stężenie 16 WWA było w granicach od 82,5 do 87,5 mg/kg_{s.m.}



Rys. 2. Stężenia naftalenu i 3- pierścieniowych WWA w osadach koksowniczych.

Tab. 2. Stężenia WWA w osadach koksowniczych

WWA	I próbka	II próbka	Średnia
Naftalen	1	1	1±0
3-pierścieniowe	14	10	12±3
4-pierścieniowe	167	198	183±22
5-pierścieniowe	207	155	181±37
6-pierścieniowe	67	65	66±1



Rys. 3. Stężenia 4-, 5-, 6- pierścieniowych WWA w osadach koksowniczych

W literaturze nie znaleziono publikacji dotyczących oznaczania WWA w ściekach koksowniczych. w odniesieniu do wcześniejszych badań autorów tej publikacji, uzyskane stężenia WWA w osadach były w zakresie, jakie oznaczono przy innych warunkach ekstrakcji i oczyszczania próbek (żel krzemionkowy, żel krzemionkowy modyfikowany grupami cyjanowymi). Przy ekstrakcji cykloheksanem i dichlorometanem suma stężeń 16 WWA wynosiła 229 mg/kg s.m., a acetonem i heksanem: 740 mg/kg s.m. (Macherzyński i in., 2011).

Sumaryczne stężenie 16 WWA w cieczach odwirowanych z osadów koksowniczych wynosiło średnio 16,5 µg/dm³. Oznaczone stężenie było o rząd wielkości mniejsze niż w ściekach, co potwierdza silną sorpcję tych związków na cząstkach stałych. Na rysunku 4 zaprezentowano wartości stężenia poszczególnych węglowodorów. w cieczach dominował fluoranten (17%) oraz benzo(a)piren (12%). Węglowodory rakotwórcze stanowiły 53%, a wśród nich

największe było stężenie benzo(a)pirenu. w tabeli 3 przedstawiono wyniki oznaczeń jakościowo-ilościowych węglowodorów z uwzględnieniem liczby pierścieni w cząsteczce.

W cieczach nadosadowych w najwyższych stężeniach występowały węglowodory 4-pierścieniowe. Węglowodory te stanowiły 40%. Otrzymane wyniki dla cieczy wydzielonych z osadów koksowniczych były na poziomie wyników otrzymanych we wcześniejszych badaniach autorów z zastosowaniem innych rozpuszczalników i metod ekstrakcji. Dla ekstrakcji mechanicznej mieszaniną cykloheksanu i di chloro-metanu stężenie 10 WWA wyniosło 13,6 µg/dm³, natomiast mieszaniną acetonu i heksanu - 10,0 µg/dm³. Dla mieszaniny cykloheksanu z dichlorometanem oraz acetonu z heksanem i ekstrakcji ultra-dźwiękowej sumaryczne stężenie WWA wynosiło odpowiednio 10,0 µg/dm³, 6,4 µg/dm³. (Macherzyński i in., 2012).

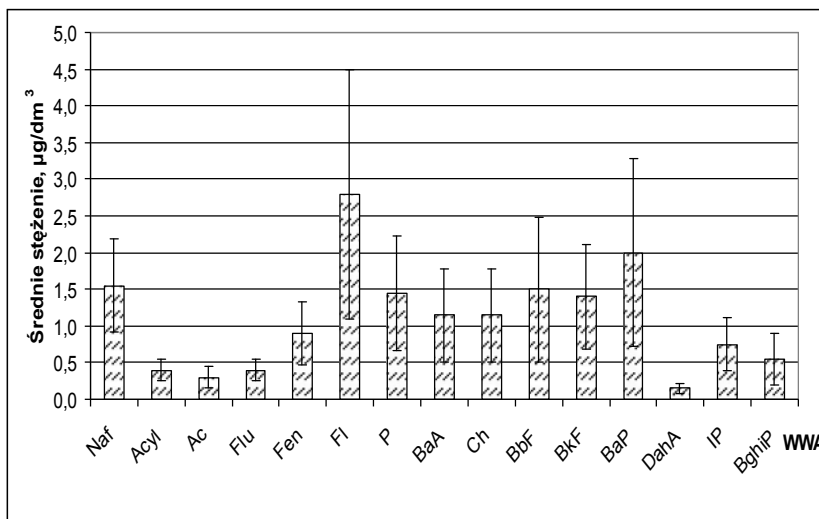
Analizując otrzymane wyniki zawartości WWA w ściekach, osadach ścieko-

wych oraz cieczach nadosadowych można stwierdzić, że ilość tych związków w ściekach nie bilansuje się z ich ilością w pozostałych materiałach. Przyczyną tego są przemiany, jakim podlegają badane węglowodory podczas poszczególnych procesów technologicznych stosowanych w zakładowej oczyszczalni. Ścieki poddawane są zmiennym warunkom tlenowym, w celu zapewnienia odpowiednich warunków przebiegu denitryfikacji, nityfikacji i utlenianiu związków węgla. Podczas przepływu ścieków przez reaktory, WWA mogą ulegać przemianom fizycznym (ulatnianie, sorpcja, rozpad złożonych związków i uwalnianie oznaczanych w badaniach), chemicznym (reakcjom

z innymi składnikami, utlenianiu) oraz biochemicznym z udziałem mikroorganizmów biorących udział w poszczególnych procesach biologicznych. Zatem możliwe są zarówno procesy prowadzące do ubytku jak i procesy w wyniku, których ilość oznaczanych węglowodórów może być zwiększona. Specyficznym procesem jest sorpcja/biosorpcja, w wyniku, której może następować trwałe wiązanie węglowodórów na cząstkach stałych jak i w komórkach mikroorganizmów. w takim przypadku możliwa jest także, w odpowiednich warunkach, desorpcja z zawiesin jak i uwalnianie z komórek jako efekt ich lizy (Haftka i in., 2010, Traczewska, 2003).

Tabela 3. Stężenia WWA w cieczach nadosadowych

WWA	I próbka	II próbka	Średnia
Naftalen	1,1	2,0	1,6±0,6
3-pierścieniowe	1,4	2,6	2,0±0,8
4-pierścieniowe	3,9	9,2	6,6±3,7
5-pierścieniowe	2,9	7,2	5,0±3,0
6-pierścieniowe	0,8	1,8	1,3±0,7



Rys. 4. Stężenia WWA w cieczach nadosadowych

4. Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że ścieki koksownicze oraz osady i ciecze nadosadowe pochodzące z oczyszczalni ścieków koksowniczych są w wysokim stopniu obciążone WWA. Przy zastosowaniu przyjętej metodyki przygotowania próbek i parametrów analizy chromatograficznej:

1. Średnie sumaryczne stężenie 16 WWA w ściekach koksowniczych wynosiło $186 \pm 30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w tym związki kancerogenne stanowiły 23% ($42 \pm 19 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), a dominował naftalen i 3-pierścieniowe.
2. W osadach koksowniczych średnie sumaryczne stężenie WWA było na poziomie $443 \pm 19 \text{ mg}/\text{kg}_{\text{s.m.}}$. Stężenie rakotwórczych węglowodorów wynosiło $325 \pm 28 \text{ mg}/\text{kg}_{\text{s.m.}}$ (73% sumy stężeń) i dominowały 4- i 5-pierścieniowe.
3. W cieczach odwirowanych z osadów koksowniczych sumaryczne stężenie WWA wynosiło średnio $16,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (w tym kancerogenne stanowiły 53%). Dominowały węglowodory 4- i 5-pierścieniowe.

Pracę zrealizowano w ramach badań BS/BP-402-301 oraz BS/MN-402-301/11

Literatura

BERNAL – MARTINEZ A., CARRERE H., PATUREAU D. & DELGENES J.P., 2005, Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAH from urban sludge. *Process Biochemistry*, 33, 3244-3250

DYREKTYWA UNII EUROPEJSKIEJ 86/278/EEC

DzU 2006, Nr 137, poz 984. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji

szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, z późniejszymi zmianami, DzU 2009, Nr 27, poz. 169

DzU 2010, Nr 137, poz. 924. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych

FERRARESE E., ANDREOTTOLA G., OPREA I.A., 2008, Remediation of PAH – contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 128 – 139

GIERGIELEWICZ – MOŻAJSKA H., Dąbrowski Ł., NAMIEŚNIK J., 2000. Przegląd technik ekstrakcyjnych wykorzystywanych na etapie wyodrębniania analitów z próbek stałych. *Ekologia i Technika*, 6, 159 – 167

GRAJEK H., 2003. *Czynniki wpływające na efektywność i selektywność ekstrakcji do fazy stałej*. Materiały Konferencji Naukowej „Mikroczyszczenia w środowisku człowieka”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Konferencje 51, 347 – 371

HAFTKA, J.J.H., GOVES, H.J. & PARSONS J.R., 2010, Influence of temperature and origin of dissolved organic matter on the partitioning behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environment Science and Pollution Research*, 17, 1070-1079

HAU L., WU W-X., TIENTCHEN C.M., CHEN Y-X., 2008, Heavy metals and PAHs in sewage sludge from twelve wastewater treatment plants in Zhejiang Province. *Biomedical and Environmental Sciences*, 21, 345-352

<http://www.epa.gov/>

MACHERZYŃSKI B, WŁODARCZYK – MAKUŁA M., 2011, Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 4, 333 – 343

- MACHERZYŃSKI B., WŁODARCZYK – MAKUŁA M., 2012, Przygotowanie próbek cieczy osadowych (przemysłowych) do oznaczania wybranych WWA, LAB Laboratorium Aparatura Badania, 2, 27-30
- MIEGE, C., DUGAY, J. & HENNION, M.C., 2003, Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 995, 87-97
- NAMIEŚNIK J., 2000, *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne
- PENA T., CASAIS C., MEJUTO C., CELA R.; 2008. Development of matrix solid-phase dispersion method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge samples. *Analytica Chimica Acta*, 626, 155 – 165
- SHEN J., SHAO X., 2005, a comparison of accelerated solvent extraction, Soxhlet extraction, and ultrasonic-assisted extraction for analysis of terpenoids and sterols in tobacco. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 1003-1008
- SIEBIELSKA I., SIEDEŁKO R., 2009, *Wpływ czasu trwania fazy gorącej kompostowania na usuwanie WWA*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin, 281-287
- SILVERSTEIN R., WEBSTER F., KIEMLE D., 2007. *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*. Wydawnictwo Naukowe PWN
- SROGI K.; 2006. Zastosowanie ekstrakcji wspomaganiej promieniowaniem mikrofalowym w kontroli zanieczyszczenia środowiska. *Wiadomości Chemiczne*, 5 – 6, 397 – 421
- ŚLIWIŃSKI A., 1993, *Ultradźwięki i ich zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne
- TRACZEWSKA T., 2003, *Losy antracenu i fenantrenu podczas mikrobiologicznej degradacji w środowisku wodnym*. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Konferencje 51, 382 -387
- WŁODARCZYK-MAKUŁA M., KALAGA K., KIPIGROCH M., SMOL M., 2011. Oznaczenie WWA w ściekach koksowniczych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 3, 267-274
- WOLSKA L.; 2002. Miniaturized analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments. *Journal of Chromatography A*, 959, 173-180
- WOLSKA L., RAWA-ADKONIS M., NAMIEŚNIK J., 2005. Determining PAHs and PCBs in aqueous samples: finding and evaluating sources of error. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 1389-1397

WPLYW AZOTYNÓW I ZEWNĘTRZNYCH ŹRÓDEŁ WĘGLA NA EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA AZOTU W PROCESIE NITRYFIKACJI – DENITRYFIKACJI W REAKTORZE SBR

THE EFFECT OF NITRITE AND EXTERNAL CARBON SOURCES OF THE EFFICIENCY OF NITROGEN REMOVAL IN THE NITRIFICATION-DENITRIFICATION PROCES IN A SEQUENCING BATCH REACTOR

Joanna Majtacz, Magdalena Kaszubowska, Jacek Mąkinia

Politechnika Gdańska ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk,
E-mail: jmakinia@pg.gda.pl

ABSTRACT

Odcieki z beztlenowych procesów przeróbki osadu w komorach fermentacji (tzw. wody poosadowe) są istotnym źródłem azotu dopływającego do części biologicznej oczyszczalni ścieków. Odpowiednie oczyszczanie tych wód może więc znacząco wpłynąć na warunki eksploatacji oczyszczalni. w celu zmniejszenia zapotrzebowania tlenu w procesie nitryfikacji oraz ograniczenia zapotrzebowania na węgiel organiczny w procesie denitryfikacji, dąży się do skrócenia przemian azotu w trakcie nitryfikacji i denitryfikacji tylko do azotynów ($\text{NO}_2\text{-N}$) zamiast pełnej nitryfikacji azotanów ($\text{NO}_3\text{-N}$). Celem prowadzonych badań laboratoryjnych było określenie wpływu stężenia azotynów na dwustopniowy proces nitryfikacji – denitryfikacji z niezaadaptowanym osadem i wodami poosadowymi oraz adaptacja osadu do wód poosadowych i zewnętrznego źródła węgla (etanol, olej fuzlowy). Szybkość denitryfikacji w badaniach z azotynami z dodatkiem $\text{NO}_2\text{-N}$ była porównywalna do badań, bez dodatku $\text{NO}_2\text{-N}$. Podczas adaptacji osadu do wód poosadowych, zaobserwowano znaczną poprawę efektywności denitryfikacji zarówno w reaktorze z konwencjonalnym źródłem węgla – etanolem, jak i alternatywnym – olejem fuzlowym. w końcowym etapie badań stężenia azotu amonowego i azotynów utrzymywały się stabilnie na poziomie poniżej 2 g N/m³, a efektywność usuwania azotu wynosiła ponad 90%.

Keywords: Activated sludge, denitrification, nitrification, external carbon.

1. Wprowadzenie

W obowiązującym od 2006 r. Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wod-

nego określono, iż w przypadku oczyszczalni ścieków o wielkości powyżej 100 000 RLM, dopuszczalna ilość azotu ogólnego odprowadzanego do środowiska wraz ze ściekami oczyszczonymi wynosić może 10 mg N/ 1 lub uzyskany stopień

redukcji powinien wynosić minimum 85%. Spełnienie tych wymagań jest możliwe w przypadku osiągnięcia wysokiej efektywności procesu denitryfikacji, czyli redukcji azotanów (azotynów) do azotu gazowego. Budowane w Polsce oczyszczalnie tylko w nieznacznym stopniu uwzględniły dodatkowe ładunki azotu z procesów przeróbki osadów trafiające do głównego ciągu oczyszczanych ścieków. Zmiany składu ścieków polegające na wzroście stężeń zanieczyszczeń i spadku proporcji węgla organicznego do azotu (współczynnik C/N) są przyczyną problemów eksploatacyjnych wielu dużych oczyszczalni ścieków. w ciągu głównym usuwanie azotu, fosforu czy organicznych związków węgla ze ścieków odbywa się w reaktorach biologicznych. Wody poosadowe powstają w wyniku procesów przeróbki osadu w komorach fermentacji, niosą one duży ładunek azotu i zwracane są do ciągu głównego, przy natężeniu przepływu stanowiącym zaledwie 0,5-2,0 % dopływu ścieków do oczyszczalni.

Celem prowadzonych badań laboratoryjnych było określenie wpływu stężenia azotynów na dwustopniowy proces nitryfikacji – denitryfikacji z niezaadaptowanym osadem i wodami poosadowymi oraz adaptacja do osadu wód poosadowych i zewnętrznego źródła węgla (etanol, olej fuzlowy).

2. Materiały i metody

Obiekt badań

Oczyszczalnia ścieków "Wschód" w Gdańsku posiada sześć równoległych bioreaktorów działających w tzw. zmodyfikowanym systemie University of Cape Town (MUCT) oraz dwanaście radialnych osadników wtórnych. Oczyszczaniu podlegają ścieki pochodzące

Z miasta Gdańsk i jego okolic. Średnia dobowo ilość dopływających ścieków wynosi ok. 95.000 m³/d, a ładunek zanie-

czyszczeń odpowiada ok. 700.000 RLM (równoważna liczba mieszkańców). Oczyszczone ścieki są bezpośrednio odprowadzane do Zatoki Gdańskiej.

Oczyszczalnia Dębogórze przyjmuje i oczyszcza ścieki komunalne z terenu Gdyni, Rumii, Redy, Wejherowa i okolicznych miejscowości obsługując obecnie koło 440 00 RLM. Wyposażona jest w cztery płytkie osadniki wstępne o średnicy 38m i kubaturze 1800 m³, jako pozostałość po oczyszczalni mechanicznej. Obecnie eksploatowane są dwa osadniki wstępne, czas zatrzymania ścieków wynosi dla przepływów średnich około 1,5h. Osadniki wyposażone są w układ recyrkulacji osadu, dzięki czemu lekko zakwaszony osad mieszany jest ze strumieniem ścieków surowych w komorze hydrolizy zainstalowanej za piaskownikiem. Do strumienia ścieków surowych zwracane są również wody odciekowe z zagęszczacza grawitacyjnego osadu wstępnego, pełniącego również rolę fermentera. Dzięki temu uzyskuje się ok. 2,5-krotny wzrost stężenia LKT, co jest istotne dla prawidłowego przebiegu procesów w bioreaktorze.

Zmiana przepisów prawnych dotyczących jakości ścieków odprowadzanych do wód dla azotu i fosforu (Nog. = 10 mg/dm³, P og. = 1,0 mg/dm³) spowodowała podjęcie działań mających na celu przebudowę i rozbudowę oczyszczalni ścieków do wielkości umożliwiającej ich spełnienie.

Charakterystyka wód poosadowych

Wody poosadowe charakteryzują się wysokim stężeniem azotu amonowego – około 10 krotnie większą niż ścieki dopływające do oczyszczalni a co za tym idzie również dużo większym ładunkiem azotu ogólnego. Stężenia azotu amonowego w odciekach wynoszą średnio 800-1200 g N/m³. Przy natężeniu przepływu

stanowiącym zaledwie 0,5-2,0 % dopływu ścieków do oczyszczalni. Wody poosadowe z procesów przeróbki osadu w komorach fermentacji odprowadzają 10-30% całkowitego ładunku azotu zawartego w dopływie do oczyszczalni. Temperatura wód poosadowych jest stosunkowo wysoka (15-35°C), a ponadto zawierają one bardzo niskie stężenia zasadowości i rozkładalnych związków organicznych. Wydzielone systemy oczyszczania odcieków mogłyby usprawnić

pracę oczyszczalni ścieków. Charakterystykę wód poosadowych przedstawiono w tabeli 1.

Charakterystyka zewnętrznych źródeł węgla

Zastosowane w badaniach zewnętrzne źródła węgla sklasyfikowano jako „tradycyjne”: etanol oraz tzw. „alternatywne”: olej fuzlowy stanowiący odpad poprodukcyjny z gorzelni bądź destylarni.

Tabela 1. Charakterystyka badanych wód poosadowych z oczyszczalni ścieków Wschód i Dębogórze

Pochodzenie wód poosadowych	Ilość pomiarów	N _{cał} [g N/m ³]	NH ₄ -N [gNH ₄ -N/m ³]	NO ₃ -N [gNO ₃ -N/m ³]	NO ₂ -N [gNO ₂ -N/m ³]	ChZT [gO ₂ /m ³]
OŚ Dębogórze	3	832±140	702±20	1,8±0,05	0,1±0,08	510±20
OŚ Wschód	6	976±56	923±12	1,3±0,03	0,05±0,02	976±210

Często stosowanym w oczyszczalniach źródłem węgla organicznego jest etanol. Jego wprowadzanie powoduje natychmiastowy wzrost szybkości denitryfikacji, co wiąże się z bardzo szybką, wstępną adaptacją osadu (Nyberg i wsp., 1996, Hallin i wsp., 1996, dos Santos wsp., 2004). W celu uzyskania pełnej adaptacji konieczny jest czas odpowiadający w przybliżeniu wiekowi osadu (Hallin i wsp., 1996).

Produkty odpadowe pochodzą z procesu rektyfikacji alkoholu, który polega na jego oczyszczaniu przez wieloetapową destylację frakcyjną, służącą do eliminacji wody i niepożądanych związków. Destylowany alkohol surowy zawiera głównie alkohol etylowy (ok. 88-92%), natomiast olej fuzlowy składa się z mieszaniny wyższych alkoholi (ok. 88-92%) szczególnie izoamylu, izobutyli, aktywnego amylu, butylu i alkoholu propylowego,

a także zawiera pewne szczególne aldehydy. Ze względów na niskie koszty olejów fuzlowych ich stosowanie preferowane jest na oczyszczalniach ścieków w pełnej skali. (Czerwionka i wsp., 2011). Stężenie związków organicznych ChZT olejów fuzlowych użytych w badaniach wynosiło 1 690 000 mg/dm³ przy zawartości azotu ok. 71 mg N/dm³ oraz braku zawiesiny ogólnej i organicznej.

Tabela 2. Charakterystyka zewnętrznych źródeł węgla organicznego

Parametr	Jednostka	Etanol	Olej fuzlowy
ChZT	g ChZT/m ³	1598000	1690000
NO ₃ -N	g N/m ³		0,3
NH ₄ -N	g N/m ³		71,5
P _{og}	g P/m ³		0,2

Tabela 3. Warunki pracy reaktora SBR w trakcie oczyszczania wód poosadowych w procesie nityfikacji-denitryfikacji (Mąkinia i wsp., 2011)

Dzień Badań odcieków	Długość faz nitr./denitr. [h]	Dodatek ZZW ^a gChZT/gN	Dodatek odcieków [%]
0-7	6/17	0,2cm ³ / 2,2	5,0
8-11	8/15	0,72cm ³ / 8	5,0
12-19	13/10	1,0cm ³ / 6	10,0
20-26	13/10	1,5cm ³ / 6	15,0

^a ZZW – zewnętrzne źródło węgla (etanol i olej fuzlowy)

Doświadczenie laboratoryjne

Badania laboratoryjne adaptacji osadu do wód poosadowych i zewnętrznego źródła węgla oraz wpływu azotynów na dwustopniowy proces nityfikacji – denitryfikacji przeprowadzono za pomocą zestawu laboratoryjnego do pomiaru szybkości biochemicznych procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. Zestaw składa się z komputera przenośnego, szafy sterowniczej oraz dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych (RI i RII) o pojemności 4 dm³. w każdym reaktorze istnieje możliwość pomiaru stężenia rozpuszczonego tlenu, regulację i utrzymanie stałej temperatury zapewnia łaźnia wodna połączona z płaszczem wodnym reaktorów. Ponadto w reaktorach umieszczone są sondy pomiarowe do ciągłego odczytu pH i potencjału redox. Wyniki pomiarów są na bieżąco rejestrowane i archiwizowane w pamięci komputera.

Adaptacja osadu do wód poosadowych i zewnętrznego źródła węgla w sekwencyjnym reaktorze SBR

Adaptacja osadu do wód poosadowych i zewnętrznego źródła węgla (etanolu, olejów fuzlowych) przeprowadzona została w reaktorze typu SBR, w dwóch seriach pomiarowych: letniej i zimowej.

Sekwencyjny reaktor SBR jest jednokomorowym bioreaktorem, w których podczas fazy reakcji (napowietrzania i mieszania) mogą zachodzić procesy zintegrowanego usuwania związków węgla, azotu, oraz fosforu, a w pozostałych fazach procesy sedimentacji oraz dekantacji ścieków oczyszczonych, pozwalające oddzielić oczyszczone ścieki od czynnika procesowego.

Pierwszy proces aklimatyzacji biomasy trwał 28 dni, natomiast drugi 36 dni.

Badania aklimatyzacji osadu do wód poosadowych i zewnętrznego źródła węgla rozpoczęto od napełnienia reaktorów osadem recyrkulowanym, ściekami oczyszczonymi biologicznie tak, aby stężenie osadu po dopełnieniu reaktorów ściekami do objętości 4dm³ wynosiło 3 g/dm³. Wody poosadowe stanowiły 5% objętości reaktora i w ciągu trwania testu wartość odcieków była sukcesywnie zwiększana do wartości 15%. Każdy cykl składał się z trzech faz: nityfikacji, denitryfikacji i sedimentacji. Początkowo faza nityfikacji trwała 6 h i wydłużono ją stopniowo do 13 h, z kolei faza denitryfikacji w chwili rozpoczęcia testu trwała 17 h i skrócono ją do 10 godzin. Pozostała 1 h godzina testu przeznaczona była na sedimentację i dekantację osadu. w każdym cyklu odprowadzano z reaktorów 5-15% cieczy nadosadowej i zastępowano ją wodami poosadowymi.

Wpływ azotynów na proces nityfikacji – denitryfikacji

W celu ustalenia wpływu azotynów na proces nityfikacji – denitryfikacji osad recyrkulowany z oczyszczalni rozcieńczany był ściekami po oczyszczeniu biologicznym oraz dodano wody poosadowe z procesów przeróbki osadów, stanowiące 5% całej objętości reaktora. Do reaktora drugiego przed rozpoczęciem fazy nityfikacji dodano 10 mg azotynu sodu w celu

zwiększenia stężenia azotu azotynowego (NaNO_2) w reaktorze. Próbkę o objętości 50 cm^3 były pobierane do oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej oraz do wykonania oznaczeń ChZT , N-NH_4 , N-NO_3 , N-NO_2 , $\text{N}_{\text{cał}}$. Pomiar odbywał się w równych odstępach czasowych co 30 min. (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 360, 420, 480 min). Próbkę były filtrowane pod próżnią na filtrze z włókna szklanego.

Doświadczenie składało się z dwóch faz – tlenowej anoksydacyjnej trwającej po 8 h. Po zakończonej fazie tlenowej przeprowadzono sedymentację i oddzielono osad od części nadosadowej i przechowano w oddzielnych naczyniach do dnia następnego. Na początku drugiej fazy do obydwu reaktorów dodano zewnętrzne źródło węgla (olej fuzyjowy) w ilości 6:1 azotu znajdującego się w reaktorach, dodatkowo do RII dodano również 10 mg azotynu sodu w celu zwiększenia stężenia azotu azotynowego w reaktorach. w fazie anoksydacyjnej pobór próbek osadu z reaktorów odbywał się w czasach: 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 360, 420, 480 min. Próbkę również zostały przefiltrowane pod próżnią na filtrze z włókna szklanego i wykonano z nich oznaczenia ChZT , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, N_{og} .

3. Wyniki badań

Adaptacji osadu do wód poosadowych i zewnętrznego źródła węgla w sekwencyjnym reaktorze SBR

Adaptacja osadu do olejów fuzyjowych i etanolu była badana w laboratoryjnych reaktorach SBR oczyszczających wody poosadowe. (Mąkinia 2011). W czasie cztero-tygodniowej pracy układu szybkość denitryfikacji w obu reaktorach wzrosła systematycznie z wartości poniżej 1 g N/(kg smo.h) do ponad $10 \text{ g N/(kg smo.h)}$. Dla porównania (Gu and Onnis –

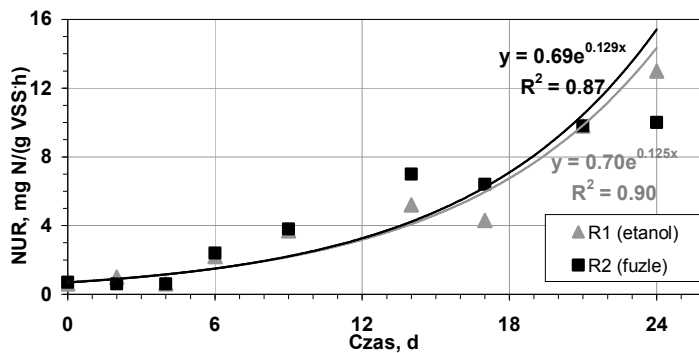
Hayden 2010) podał szybkość denitryfikacji dla zaadaptowanego osadu wynoszącą $5,6\text{--}12 \text{ g N/(kg smo.h)}$. Szybkość nitrifikacji wynosiła początkowo około 3 g N/(kg smo.h) i osiągnęła maksimum, wynoszące $5\text{--}7 \text{ g N/(kg smo.h)}$, po 14 dniach adaptacji. Okres 10 dniowy był potrzebny do uzyskania podobnych szybkości jak w przypadku ścieków komunalnych po oczyszczeniu mechanicznym wynoszącym $4,3 \text{ g N/(kg smo.h)}$ (Rodríguez i wsp., 2007).

Podczas adaptacji osadu do wód poosadowych, zauważono znaczną poprawę efektywności denitryfikacji zarówno w reaktorze z konwencjonalnym źródłem węgla – etanolem, jak i alternatywnym – olejem fuzyjowym. w końcowym etapie badań stężenia azotu amonowego i azotynów utrzymywały się stabilnie na poziomie poniżej 2 g N/m^3 , a efektywność usuwania azotu wynosiła ponad 90%. Prezentowane w literaturze wartości efektywności usuwania azotu wahają się w granicach 98% (Jianhua i wsp., 2007). Wzrostowi szybkości denitryfikacji towarzyszyło gromadzenie się $\text{NO}_2\text{-N}$ w pierwszych 2-3 godzinach od rozpoczęcia fazy beztlenowej.

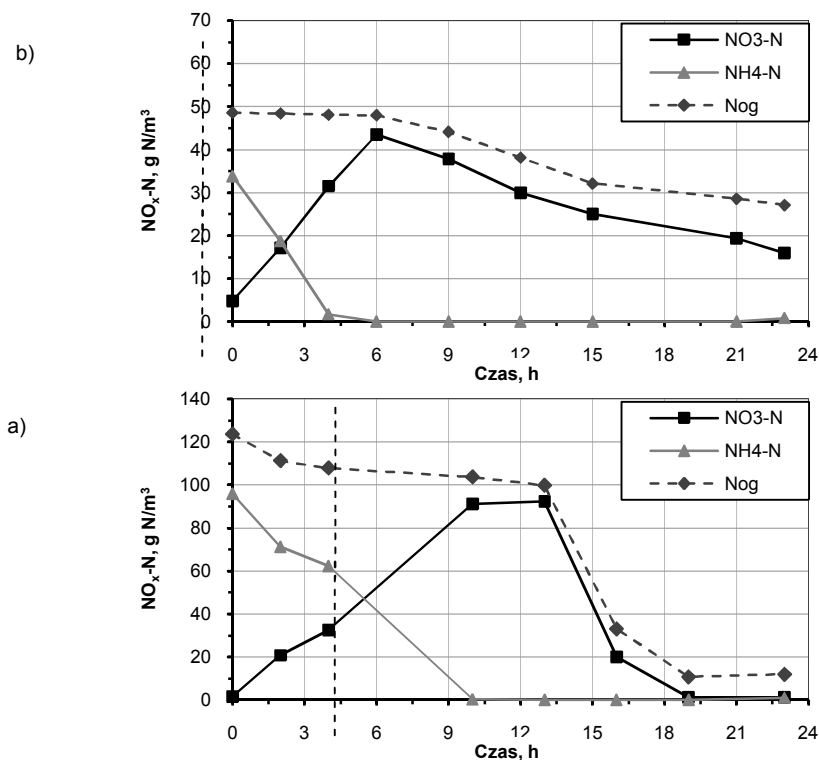
Wpływ azotynów na proces nitrifikacji – denitryfikacji

W badaniach wpływu azotynów na proces w nitrifikacji-denitryfikacji w reaktorze bez dodatku $\text{NO}_2\text{-N}$, obserwowana szybkość denitryfikacji NUR w fazie beztlenowej wynosiła $1,7 \text{ g N/(kg smo.h)}$, która była porównywalna z szybkością uzyskaną w podobnych eksperymentach ze ściekami (Mąkinia i wsp. 2011).

Szybkość denitryfikacji w badaniach z azotynami z dodatkiem $\text{NO}_2\text{-N}$ była porównywalna do badań, bez dodatku $\text{NO}_2\text{-N}$.

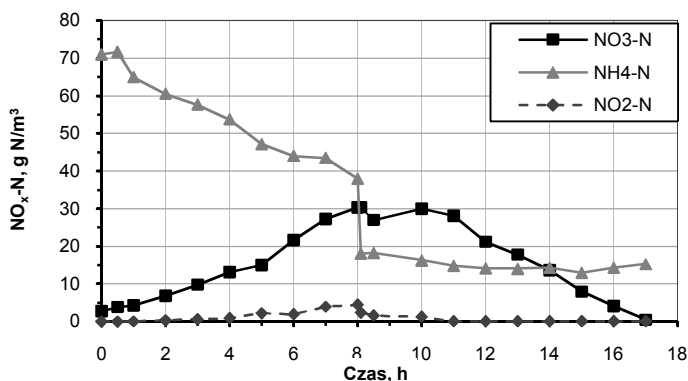


Rys 1. Zmiany szybkości denitryfikacji w trakcie pracy laboratoryjnego reaktora SBR do oczyszczania wód poosadowych w procesie nityfikacji – denitryfikacji (Mąkinia i wsp., 2011).

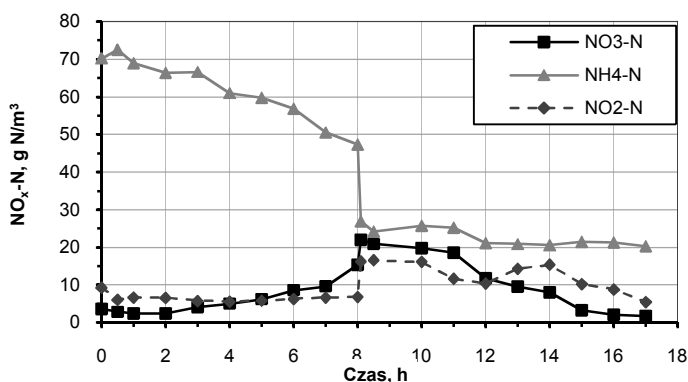


Rys 2. Przemiany związków azotu podczas adaptacji osadu do wód poosadowych i zewnętrznego źródła węgla a) pierwsza doba testu, b) dwudziesta pierwsza doba testu

a)



b)



Rys 3. Przemiany związków azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$), w procesie nityfikacji – denityfikacji w laboratoryjnym reaktorze nie przepływowym a) z dodatkiem azotynów, b) bez dodatku azotynów.

Tabela 4. Szybkości nityfikacji-denityfikacji w doświadczeniach z użyciem azotynu sodu

Odcieki $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N}$ pochodzenie	NUR	AUR	NPR
Dębogórze	1,4-1,7	2,9-3,8	2,1-3,9
Wschód	1,1-3,0	1,6-3,6	1,3-3,8
			3,2-4,8

Tabela 5. Szybkości nityfikacji-denityfikacji w doświadczeniach bez użycia azotynu sodu

Odcieki $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N}$ pochodzenie	NUR	AUR	NPR
Dębogórze	1,3-1,6	2,9-3,8	3,4-3,6
Wschód	1,3-2,3	1,6-3,9	1,9-4,7
			2,6-5,4

Natomiast całkowite ilości $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ były zbliżone ze względu na wykorzystanie $\text{NO}_2\text{-N}$. W reaktorze pierwszym, gdzie nie było azotynów w fazie

nityfikacji ich wartość rosła, natomiast w reaktorze drugim gdzie dodano azotyny ich wartość w fazie nityfikacji utrzymywała się na stabilnym poziomie natomiast

w fazie denitryfikacji ich wartość sukcesywnie spadała do 0.

4 Wnioski

Skład olejów fuzlowych wykazał, że związek ten może być bardzo korzystnym źródłem węgla w procesie denitryfikacji zarówno ze względu na wysoką zawartość rozpuszczalnych, łatwo ulegających biodegradacji związków organicznych.

Szybkości denitryfikacji, z olejem fuzlowym jako źródłem węgla organicznego do poprawy efektywności procesu denitryfikacji były wyższe w porównaniu do etanolu.

Okres adaptacji do wód poosadowych i zewnętrznego źródła węgla jest potrzebny do poprawy zdolności denitryfikacji biomasy.

Szybkość denitryfikacji w badaniach z azotynami z dodatkiem $\text{NO}_2\text{-N}$ była porównywalna do badań, bez dodatku $\text{NO}_2\text{-N}$. Natomiast całkowite ilości $\text{NO}_3\text{-N}$ $\text{NO}_2\text{-N}$ były zbliżone ze względu na wykorzystanie $\text{NO}_2\text{-N}$.

Wydzielone systemy oczyszczania wód poosadowych znacząco redukują ładunek azotu kierowany do głównego reaktora i poprawiają ogólny efekt usuwania azotu.

Podziękowania

Badania przeprowadzone w ramach projektu INCAS „Innowacyjne źródło węgla dla wspomagania denitryfikacji w komunalnych oczyszczalniach ścieków”. Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka

Literatura

CZERWIONKA, K., MAKINIA, J., KASZUBOWSKA, M., MAJTACZ J., ANGOWSKI M., 2012, Distillery wastes as external carbon sources for denitrification in municipal wastewater

treatment plants, *Water Science & Technology* 65 (9), 1583-1590.

GU, A. AND ONNIS-HAYDEN, A., 2010, Protocol to evaluate alternative external carbon sources for denitrification. *Water Environment Federation*, Alexandria, Virginia.

HALLIN S., LINDBERG C.F., PELL M., PLAZA E., CARLSSON B. (1996). Microbial adaptation, process performance and suggested control strategy, *Water Science & Technology*, 34(1-2), 91-99.

JIANHUA G., QING Y., YONGZHEN P., ANMING Y., SHUYING W., 2007, Biological nitrogen removal with real-time control using step-feed SBR technology, *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 1564-1569.

MAKINIA J., CZERWIONKA K., SWINIARSKI M., DREWNOWSKI J., MAJTACZ J., KASZUBOWSKA M., ANGOWSKI M., 2011, Kierunki rozwoju technologii oczyszczania ścieków pod kątem spełnienia zaostrożonych wymagań w zakresie usuwania azotu, *Inżynieria Morska i Geotechnika*, 5/201, 362- 371.

MAKINIA, J., CZERWIONKA, K., OLESZKIEWICZ, J., KULBAT, E., FUDALA- KSIAZEK, S., 2011, a distillery by-product as an external carbon source for enhancing denitrification in mainstream and sidestream treatment processes. *Water Science & Technology* 64 (10), 2072-2079.

NYBERG U., ANDERSSON B., ASPEFREN H., 1996, Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal, *Water Science & Technology*, 33(12), 109-116.

RODRIGUEZ, L., VILLASENOR, J., BUENDÍA, I. M. & FERNÁNDEZ, F. J., 2007, Re-use of winery wastewaters for biological nutrient removal. *Water Science & Technology* 56 (2), 95-102.

ZASTOSOWANIE ZBIORNIKA RETENCYJNO-PRZERZUTOWEGO W KANALIZACJI DESZCZOWEJ

USAGE OF THE ENERGY-SAVING TRANSFER RESERVOIR IN A DRAINAGE SYSTEM

Robert Malmur

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa,
E-mail: rmalmur@is.pcz.czyst.pl

ABSTRACT

Intensive rainfalls and snow melting often cause floods of protected terrains and overflowing of existing sewage systems. Such situations are burdensome for occupants, and also cause considerable material losses. One of possible technical solutions assuring unfailing outflow of sewages transfer reservoir are draining system to receiver set introduced in article.

In case when gravitational outflow of sewages is not possible, in the beginning at first suitable volume of sewages accumulated by transfer reservoir and then are thrown into the water receiver sets. However gravitational discharge of sewages to water receiver set is realized through the transit chambers of transfer reservoir.

Keywords: transfer reservoirs, sewage reservoirs, sewage transfer, retention, drainage system

1. Wprowadzenie

Mając na uwadze często występujące w Polsce intensywne opady deszczu w miesiącach letnich oraz szybkie topnienie śniegu po okresie zimowym, powodujące podtapianie i zalewanie istniejących sieci kanalizacyjnych poprzez zbyt wysokie stany napełnienia w odbiornikach wodnych lub przez brak możliwości chwilowego retencjonowania nadmiaru ścieków projektuje się różnego rodzaju systemy mające za zadanie przerzut ścieków opadowych do odbiorników wodnych (Mrowiec, Kamizela, Kowalczyk 2009).

Najczęściej odpływ nadmiaru ścieków deszczowych odbywa się grawitacyjnie poprzez kolektory odpływowe łączące przelewy burzowe z ciekim wodnym –

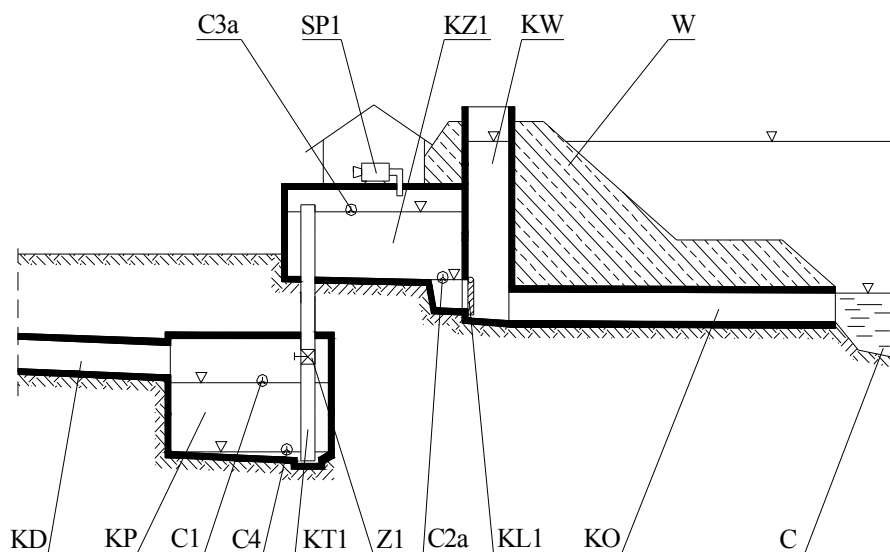
systemy dotychczasowe (Geiger, Dreiseitl 1999). Przerzuty takie mają miejsce podczas intensywnych opadów atmosferycznych, kiedy to nadwyżka ścieków przelewa się przez przelew burzowy i jest bezpośrednio odprowadzana do odbiornika wodnego celem odciażenia oczyszczalni ścieków lub też nie dopuszczenia do stosowania zbyt dużych średnic kanałów kanalizacyjnych. Systemy takie zdają egzamin w sytuacjach, kiedy w cieku wodnym nie występują zbyt wysokie stany napełnienia lub wtedy, kiedy istniejąca sieć kanalizacyjna jest położona stosunkowo wysoko względem odbiornika wodnego – kolektor odpływowy ułożony jest z dużym spadkiem (Mrowiec 2009).

Wówczas to ścieki płynące ciekim wodnym nie mają możliwości cofnięcia się do kolektora odpływowego. W czasie, kiedy nie jest możliwy odpływ grawitacyjny spowodowany na przykład zbyt dużym stanem napętnienia odbiornika wodnego, ścieki opadowe można przerzucać stosując różnego rodzaju zbiorniki retencyjno – przerzutowe – systemy nowoczesne (Malmur, Kisiel, Mrowiec, Kisiel 2008). Zbiorniki takie mają za zadanie częściowo zatrzymać nadmiar ścieków, a następnie przerzucić ten nadmiar do odbiorników wodnych, grawitacyjnie bądź też pod ciśnieniem, w zależności od stanu napętnienia w ciekim wodnym. Jednocześnie zbiorniki te nie pozwalają na cofnięcie się ścieków do sieci, podczas nagłych wzebrań (Łomotowski 2011). Jednym z takich rozwiązań będzie zbiornik, który został przedstawiony w niniejszym artykule.

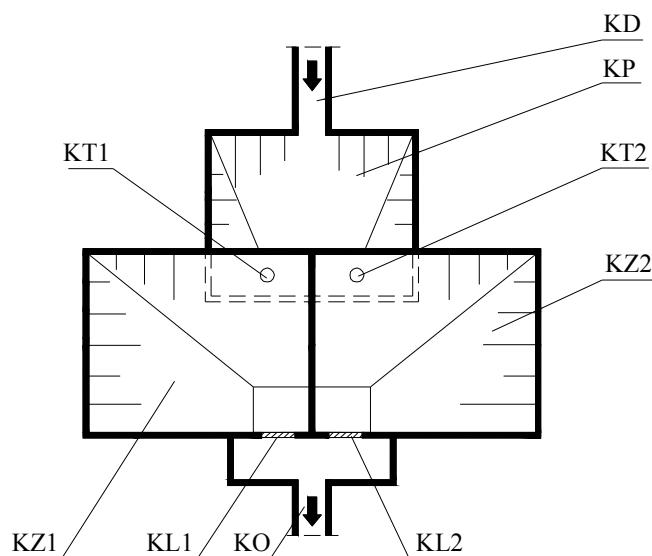
2. Charakterystyka zbiornika retencyjno – przerzutowego

Zbiornik retencyjno – przerzutowy ścieków opadowych zbudowany jest przy korycie odbiornika wodnego, do którego mają być odprowadzone ścieki. Konstrukcja tego zbiornika zlokalizowana jest tuż przy wale przeciwpowodziowym, bądź w ten wał jest wkomponowana (Malmur 2011). Zbiorniki tego typu mogą być stosowane w sytuacji, kiedy odbiornik wodny usytuowany jest wyżej niż istniejąca kanalizacja i nie możliwe było by bezpośrednie odprowadzenie ścieków do odbiornika.

W budowie zbiornika można wyróżnić głównie takie elementy jak: komora przepływowa, dwie komory pompowe i komorę wieżową (rys.1, 2).



Rys. 1. Zbiornik retencyjno – przerzutowy ścieków opadowych.



Rys. 2. Rzut z góry zbiornika retencyjno – przerzutowego.

Ścieki do zbiornika doprowadzane są do komory przepływowej poprzez kolektor dopływowy, a odprowadzane z komory wieżowej do odbiornika wodnego kolektorem odpływowym. Komory pompowe wyposażone są w jedno-kierunkowe zawory klapowe, skierowane przepływem w stronę komory wieżowej. Komora przepływowa połączona jest z komorami pompowymi poprzez kanały tłoczne, zabudowane w tylnej części komory przepływowej, a przedniej części komór pompowych. w kanałach tłocznych zamontowane są zawory odcinające, które nie pozwalają w określonych sytuacjach na dostęp powietrza. Zbiornik wyposażony jest w elektryczny zespół pompowo – sprężarkowy umiejscowiony nad komorą pompową i sterowany przy pomocy czujników poziomu ścieków, wbudowanych w komorach pompowych i komorze przepływowej. Zastosowane zespoły pompowe składają się z gazoszczelnej komory pompowej i pompy – sprężarki włączonej

kanalem ssąco – tłoczącym przez strop do komory pompowej. Komory pompowe włączone są w układ hydrauliczny pomiędzy jednokierunkowe zawory klapowe zabudowane w strefie dna i skierowane przepływem w kierunku komory wieżowej, a kanały tłoczne łączące się z komorą przepływową.

Istotnym elementem konstrukcyjnym zbiornika jest to, że komora przepływowa zbudowana jest poniżej komór pompowych. Rozwiązanie takie sprawia, że ścieki doprowadzane są do komory przepływowej, a stamtąd przez kanały tłoczne do komór pompowych. w zależności od poziomu ścieków w odbiorniku wodnym, ścieki z komór pompowych odprowadzane są grawitacyjnie, bądź też pod ciśnieniem.

3. Budowa zbiornika retencyjno – przerzutowego

Ścieki do zbiornika doprowadzane są kolektorem dopływowym (KD) do komory przepływowej (KP) (rys.1). Na końcu

komory przepływowej (KP) zbudowane jest niewielkie zagłębienie, do którego wprowadzone są kanały tłoczące (KT1) i (KT2). Kanały te łączą komorę przepływową (KP) z komorami pompowymi (KZ1), (KZ2) (rys. 2) przez otwory zrobione w przedniej części tych komór. Wysokość kanałów tłoczących (KT1), (KT2) sięga prawie stropu komór pompowych (KZ1), (KZ2). Kanały tłoczące (KT1), (KT2) mają wbudowane w górnej części komory przepływowej (KP) zawory odcinające (Z1), (Z2). Komory pompowe (KZ1), (KZ2) połączone są z komorą wieżową (KW) przez jednokierunkowe zawory klapowe (KL1), (KL2), samoczynnego działania, skierowane przepływem w stronę komory wieżowej (KW).

Na stropie komór pompowych (KZ1), (KZ2) zamontowane są dwie pompy – sprężarki (SP1), (SP2) połączone przewodami z przestrzenią podstropową tych komór. Pompy – sprężarki (SP1), (SP2) są jednakowej budowy, a ich wydajność jest co najmniej równa obliczeniowemu dopływowi maksymalnemu Q_{dopmax} , występującemu dla danej zlewni. Komory pompowe (KZ1), (KZ2) wykonane są jako gazoszczelne, mają jednakową objętość i zbudowane są obok siebie.

Komora wieżowa (KW) jest wyższa od pozostałych komór i wznosi się na wysokość, co najmniej równą wysokości korony wału przeciwpowodziowego (W) cieku wodnego (C). Ścieki z komory wieżowej (KW) odprowadzane są do cieku wodnego (C) kolektorem odpływowym (KO). Kolektor odpływowy (KO) ułożony jest stycznie do dna cieku wodnego (C) pod wałem przeciwpowodziowym (W), wylot kolektora umieszczony jest pod zwierciadłem wody w odbiorniku wodnym (C).

W komorach pompowych (KZ1), (KZ2) i komorze przepływowej (KP) wbudowane są czujniki poziomu ścieków

(C1), (C2a), (C2b), (C3a), (C3b), (C4) sterujące pracą pompy – sprężarki (SP1), (SP2). Czujnik (C1) zamontowany jest w komorze przepływowej (KP) na wysokości kilku centymetrów poniżej dna kolektora dopływowego (KD), natomiast czujnik (C4) znajduje się przy dnie tej komory, na wysokości około 5 cm powyżej dolnej części kanałów tłoczących (KT1), (KT2). Czujniki (C2a), (C2b), (C3a), (C3b) wbudowane są w komorach pompowych (KZ1), (KZ2). Dolne czujniki (C2a), (C2b) znajdują się na górnym poziomie zaworu klapowego (KL1), (KL2), a czujniki górne (C3a), (C3b) są na wysokości około 5 cm poniżej górnej części kanałów tłoczących (KT1), (KT2).

4. Zasada działania zbiornika retencyjno – przerzutowego

Ścieki z kanalizacji dopływają kolektorem dopływowym (KD) do komory przepływowej (KP) wypełniając ją do poziomu czujnika (C1) (rys. 3). W momencie osiągnięcia tego poziomu włącza się pompa – sprężarka (SP1) stroną ssącą. Pompa – sprężarka (SP1) opróżnia komorę pompową (KZ1) z powietrza znajdującego się w tej komorze, a następnie kanałem tłoczącym (KT1), przy otwartym zaworze odcinającym (Z1), zaczyna wysysać ścieki z komory przepływowej (KP). Zawory klapowe (KL1), (KL2) są zamknięte na skutek parcia słupa wody z komory wieżowej (KW). Ścieki tłoczone kanałem tłoczącym (KT1) wypełniają komorę pompową (KZ1) do czasu osiągnięcia poziomu czujnika (C3a) (rys. 4). Sygnał z czujnika (C3a) powoduje przełączenie pompy – sprężarki (SP1) z ssania na tłoczenie i zamknięcie zaworu odcinającego (Z1) w kanale tłoczącym (KT1). W przestrzeni podstropowej komory pompowej (KZ1) następuje wzrost ciśnienia, powodując otwarcie zaworu klapowego (KL1) i wytłaczanie ścieków do komo-

ry wieżowej (KW). Przy niskim stanie napęnlennia w cieku wodnym (C), ścieki same swoim naporem otwierają zawór klapowy (KL1) i przepływają tranzytem przez komorę wieżową (KW), kolektor odpływowy (KO) i wpadają do odbiornika wodnego (C). Natomiast przy podwyższonych stanach, ścieki nie mogą swoim naporem otworzyć zaworu klapowego (KL1) i dlatego uzasadnione staje się użycie pompo – sprężarki (SP1) (rys. 5).

Wydajność pompo – sprężarki (SP1) jest tak dobrana, że umożliwia opróżnianie komory pompowej (KZ1) o natężeniu odpływu nieco większym od dopływu miarodajnego. Pompo – sprężarka (SP1) opróżnia komorę pompową (KZ1) do momentu osiągnięcia poziomu czujnika (C2a) (rys. 6).

Sygnal z czujnika (C3a) powoduje również, włączenie pompo – sprężarki (SP2) stroną ssącą w komorze pompowej (KZ2). w czasie, kiedy opróżniana jest komora pompowa (KZ1), ścieki z komory przepływowej (KP) wysane są do komory pompowej (KZ2) przez kanał tłoczący (KT2), przy otwartym zaworze odcinającym (Z2). Komora pompowa (KZ2) napęlniana jest do czasu osiągnięcia poziomu czujnika (C3b), kiedy to pompo – sprężarka (SP2) przelacza się na tłoczenie. Zawór odcinający (Z2) w kanale tłoczącym (KT2) zamyka się nie pozwalając na zbędne straty powietrza.

W tym samym czasie komora pompowa (KZ1) została opróżniona do poziomu czujnika (C2a) i ponownie może przyjmować ścieki. Praca komór pompowych (KZ1), (KZ2) przebiega naprzemiennie, to znaczy kiedy jedna jest napęlniana to druga jest opróżniana. Pompo – sprężarki (SP1), (SP2) działają do momentu, kiedy ścieki w komorze przepływowej (KP) osiągną poziom czujnika (C4).

Budując tego typu zbiornik przerzutowy należy pamiętać, aby czujnik (C4)

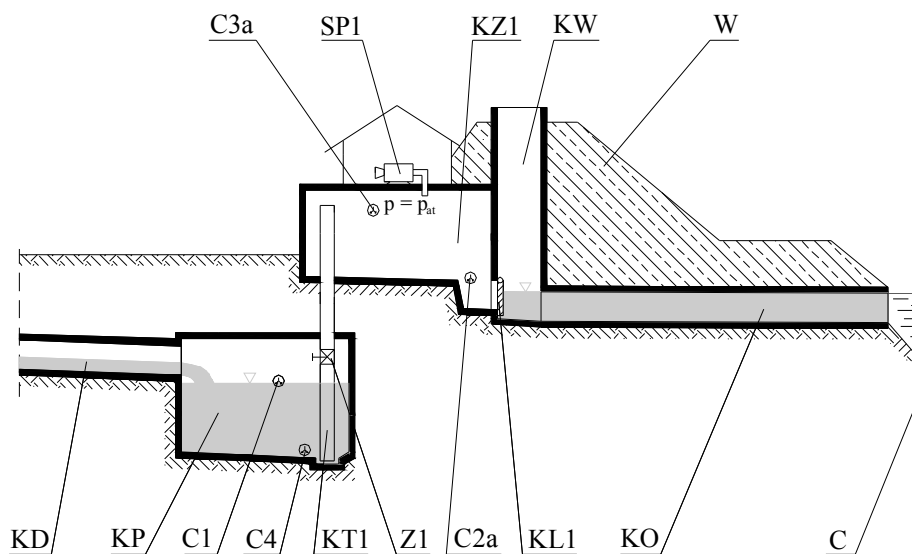
znajdował się powyżej dolnej części kanału tłoczącego (KT1), (KT2) zapobiegając niepotrzebnemu wysysaniu powietrza z komory przepływowej (KP). Ścieki z komory przepływowej (KP) po włączeniu pompo – sprężarki sygnałem z czujnika (C1) zostają wysysane z pewnym opóźnieniem spowodowanym tym, że pompo – sprężarka najpierw wysysa powietrze z komory pompowej (KZ1), dopiero później ścieki. Biorąc pod uwagę ten fakt, należy czujnik (C1) zamontować na takiej wysokości, aby nie dopuścić podczas tego opóźnienia do wypełnienia komory przepływowej (KP) do poziomu dna kolektora dopływowego (KD). Należy także dobrać takie pompo – sprężarki (SP1), (SP2), aby w momencie ich włączenia, czas wysysania powietrza z komór pompowych (KZ1), (KZ2) był jak najkrótszy

5. Podsumowanie

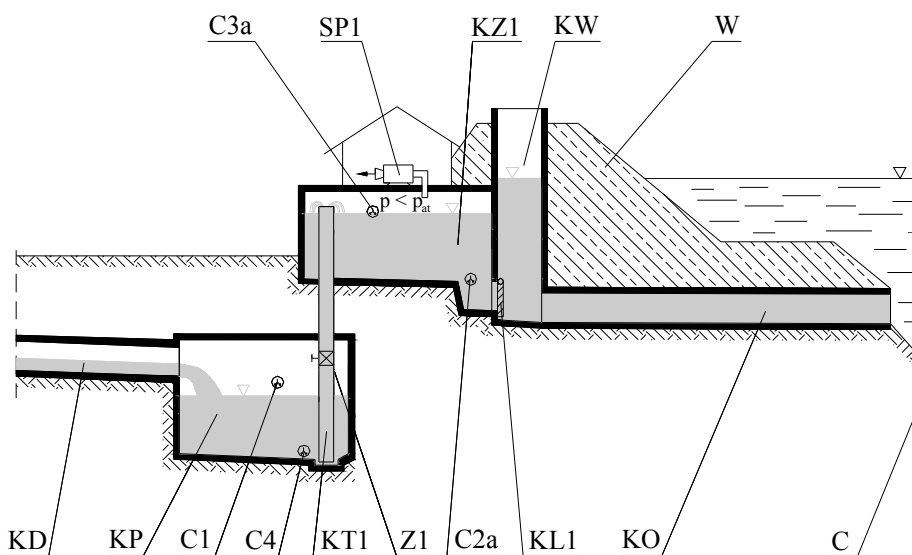
Dotychczasowe rozwiązania przerzutu ścieków opadowych do odbiorników wodnych w większości miast w Polsce są przestarzałe, zawodne i poza rozbudową wymagają przede wszystkim modernizacji. Zawodność tych systemów przejawia się głównie częstymi podtopieniami istniejących kanalizacji w sytuacji podwyższonych stanów w odbiornikach wodnych.

Biorąc pod uwagę ilość prac jakie są do wykonania w zakresie inwestycji komunalnych związanych z odprowadzaniem ścieków, za bardzo ważny i pilny należy uznać problem unowocześnienia metod projektowania i realizacji oraz wprowadzania nowoczesnych, bezpiecznych rozwiązań.

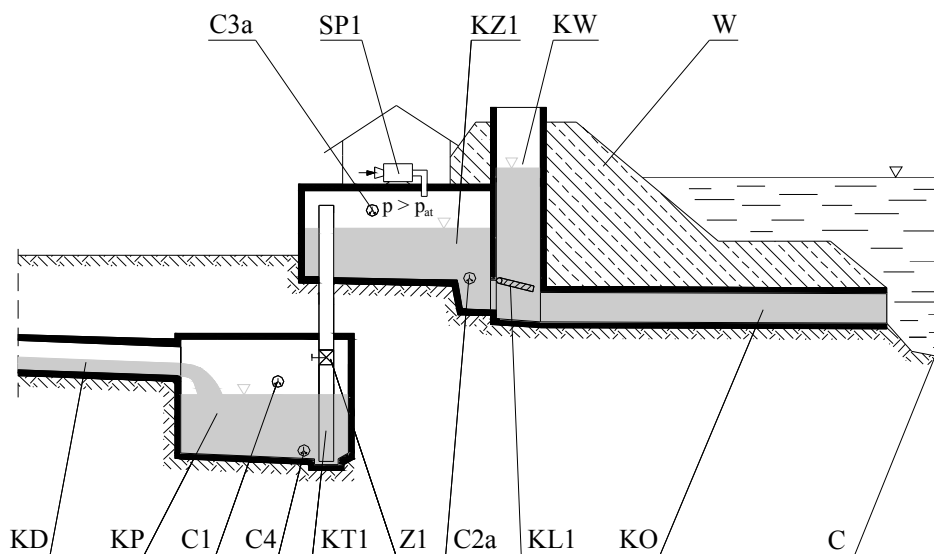
Niezależnie od wielkości zlewni przyjętego systemu kanalizacji zbiorniki retencyjno – przerzutowe



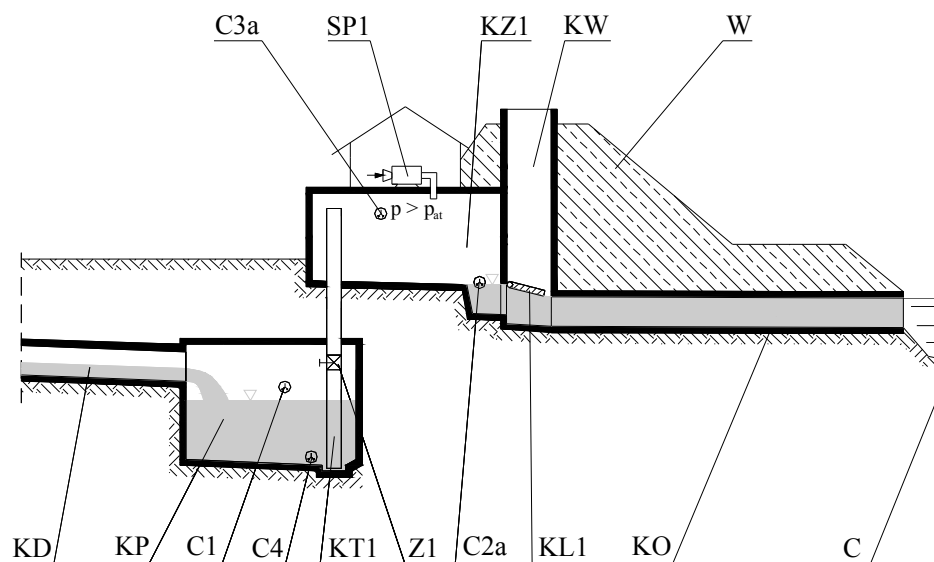
Rys. 3. Wypełnienie komory przepływowej (KP) do poziomu czujnika (C1) w zbiorniku retencyjno – przerzutowym.



Rys. 4. Wypełnianie komory pompowej (KZ1) do poziomu czujnika (C3a) zbiorniku retencyjno – przerzutowym.



Rys. 5. Pneumatyczny przepływ ścieków w zbiorniku retencyjno – przerzutowym.



Rys. 6. Opróżnienie komory pompowej (KZ1) do poziomu czujnika (C2a) w zbiorniku retencyjno – przerzutowym.

powinny obecnie stanowić jedne z podstawowych elementów współczesnych systemów przerzutu ścieków opadowych do odbiorników wodnych.

Budowa tego typu obiektów wymaga znacznych nakładów inwestycyjnych, właściwa eksploatacja jest możliwa przy zastosowaniu odpowiedniej konstrukcji i wysokiej jakości zespołów ssąco – pompowych, zużywających znaczące ilości energii elektrycznej potrzebnej na podniesienie ścieków z poziomu niższego do wyższego lub do podnoszenia ścieków z równoczesnym ich przerzutem do miejsca zapewniającego grawitacyjny odpływ.

Przedstawiony zbiornik retencyjno – przerzutowy ścieków opadowych z powodzeniem mógłby być zastosowany w modernizacji istniejących systemów kanalizacyjnych, zapewniając niezawodność działania i bardziej efektywne odprowadzanie ścieków, niż systemy stosowane do tej pory. Wszystkie zbiorniki tego typu charakteryzują się podobną budową i zasadą działania, gwarantując, że ścieki mogą być odprowadzane niezależnie od warunków występujących w odbiorniku wodnym. Istotnym elementem w tego typu zbiornikach jest zastosowanie właściwego sposobu sterowania pracą zespołów ssąco – tłoczących.

Zastosowanie zbiornika wymaga dokładnego przeanalizowania danych o zlewni, sieci kanalizacyjnej, urządzeniach i obiektach z nią współdziałających, przy wydatkowaniu minimalnych kosztów na realizację konkretnej inwestycji (Mrowiec, Kisiel, Malmur, Kisiel J. 2007)

Podziękowania

Praca naukowa finansowana w ramach projektu badawczego nr N N523 620139 (BG-401-406/10)

Literatura

- GEIGER W., DREISEITL H. 1999. „Nowe sposoby odprowadzania wód deszczowych”. *PROJPRZEM*. Warszawa. stron 334.
- ŁOMOTOWSKI J. 2011. „Wody opadowe a zjawiska ekstremalne”. *Monografia, Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o. o.* stron 233.
- MALMUR R. 2011. „Analiza hydraulicznego działania zbiornika retencyjno-przerzutowego”. *Wydawnictwo Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa Naukowego Ochrony Środowiska. Rocznik Ochrony Środowiska*, tom. 13 rok. Koszalin, str. 2001-2013.
- MALMUR R. 2011. „Zbiornik przerzutowy ścieków opadowych”. *Urząd Patentowy RP*. Patent nr 209453. Warszawa.
- MALMUR R., KISIEL A., MROWIEC M., KISIEL J. 2008. „Hydrauliczne sposoby działania zbiornika retencyjno – przerzutowego”. *Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej*. Nr 1-Ś/2008, zeszyt 18(105). str. 107-123.
- MROWIEC M. 2009. „Efektywne wymiarowanie i dynamiczna regulacja kanalizacyjnych zbiorników retencyjnych”. *Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej*.

MIKROBIOLOGICZNE ZANIECZYSZCZENIE POWIETRZA W WYBRANYCH POMIESZCZENIACH UCZELNI TECHNICZNEJ

MICROBIOLOGICAL POLLUTION OF INDOOR AIR IN THE SELECTED SITES OF THE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Michał Michalkiewicz¹⁾, Daniel Galewicz²⁾, Zbysław Dymaczewski¹⁾

¹⁾ Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań,

e-mail: Michał.Michalkiewicz@put.poznan.pl;

²⁾ Saint-Gobain Polska Sp. z o.o. ul. Avicenny 14, Wrocław, Tadmar - Hurtownia w Poznaniu, ul. Lutycka 11

ABSTRACT

This paper presents the results of microbiological air pollution examination in the selected sites of the university of technology. University camp is situated in the center of Poznań. The research were conducted in some places inside university building (lecture and exercise rooms, main hall and toilettes) and in the open area in the neighborhood of university buildings. During the time of research the interesting places were normally used by students and research workers. The number of bacteria and fungi was determined by shock impaction aspiration method using the special apparatus – Microbiological Air Sampler MAS – 100 EcoTM. a diverse level of microbiological air pollution was found inside the tested building. Some of the grown microorganisms can have a negative influence on human health, especially on people exposed on those microorganisms for longer time.

Keywords: bioaerosol, bacteria, fungi, atmospheric air, building

1. Wprowadzenie

W powietrzu atmosferycznym oprócz różnego rodzaju pyłów, gazów i par występują również liczne mikroorganizmy, zarodniki i konidia grzybów oraz przetrwalniki bakterii, które tworzą tzw. bioaerozol (Pastuszka, 2005; Bovallius in., 1978; Kim i Kim, 2007; Bonetta i in., 2010; Peges i in., 2010).

Jakość mikrobiologiczna powietrza zewnętrznego wywiera znaczący wpływ Na powietrze wewnątrz pomieszczeń oraz

wpływa na samopoczucie i zdrowie użytkowników. Liczebność mikroflory w pomieszczeniach jest uzależniona od gęstości ich zasiedlenia przez ludzi i zwierzęta, od temperatury, wilgotności, nasłonecznienia, częstości wietrzenia i czystości. Ilość mikroorganizmów w powietrzu pomieszczeń zamkniętych zależy także od liczby osób i ich stanu zdrowia (Zyska, 2000; Kosińska, 1998; Stółwijk, 1991; Straus, 2009; Rintala i in., 2008).

W celu oceny mikrobiologicznego stopnia skażenia powietrza w pomieszczeniach, w których przebywają ludzie, należy okresowo wykonywać badania zarówno bakterii, jak i grzybów mikroskopowych.

2. Materiały i metody

Mikrobiologiczne badania powietrza prowadzono od 30.11.2006 do 29.05.2007 w wybranych pomieszczeniach w dwupietrowym budynku Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Poznańskiej, usytuowanym przy ulicy Piotrowo 5 w Poznaniu. Wewnątrz budynku znajdują się sale wykładowe, ćwiczeniowe, laboratoria, pomieszczenia biurowe, biblioteka, szatnia, ubikacje, barek oraz ciągi komunikacyjne (hole, korytarze i klatki schodowe). W wytypowanych pomieszczeniach powietrze do badań mikrobiologicznych pobierano metodą zderzeniową za pomocą próbnika MAS-100 Eco firmy Merck. W trakcie badań oznaczano ogólną liczebność bakterii mezofilnych i psychrofilnych, gronkowce (*Staphylococcus*) mannitolododatnie i mannitoloujemne, bakterie *Pseudomonas fluorescens* oraz grzyby mikroskopowe. We wszystkich punktach pomiarowych dwa razy w ciągu dnia (rano – przed rozpoczęciem zajęć dydaktycznych i po południu – po zakończeniu

zajęć) pobierano po 50 lub 100 dm³ powietrza na płytki Petriego, na których była przygotowana odpowiednia pożywka. Po zakończeniu pobierania próbek powietrza, płytki Petriego wraz z pobranymi mikroorganizmami inkubowano w cieplarkach zgodnie z wytycznymi Polskich Norm w różnych temperaturach i w różnym czasie. w tabeli 1 zestawiono rodzaj pożywki wybranej dla danej grupy mikroorganizmów, czas hodowli [h] oraz temperaturę inkubacji [°C].

Po okresie hodowli liczono kolonie drobnoustrojów, a następnie uzyskane wyniki korygowano przy pomocy statystycznej tablicy przeliczeniowej Feller'a. Otrzymane w ten sposób wyniki badań podano jako jednostki tworzące kolonie w 1 m³ [jtk/m³] (*ang.* cfu - Colony Forming Units). Interpretację wyników i ocenę stopnia zanieczyszczenia powietrza przeprowadzono zgodnie z PN-89/Z-04111/02 i PN-89/Z-04111/03 (tabela 2, 3).

Budynek, w którym prowadzono badania wybudowano w latach 1953-55 na planie w kształcie prostokąta, z dwoma patiami doświetlającymi. Powierzchnia obiektu wynosi 11196 m², z czego powierzchnie użytkowe stanowią 7533,4 m², a łączna kubatura wynosi 38252 m³.

Tabela 1. Pożywki i warunki inkubacji mikroorganizmów według Polskich Norm

Mikroorganizmy	Pożywka	Temperatura inkubacji [°C]	Czas inkubacji [h]
Bakterie mezofile	Agar odżywczy	37	48
Bakterie psychrofilne	Agar odżywczy	22	72
<i>Staphylococcus</i>	Chapman	37	48
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	King B	26	120
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	King B	4	168
Grzyby mikroskopowe	Waksmana	26	168
Grzyby mikroskopowe	Czapek-Doxa	26	168

Tabela 2. Stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w zależności od liczebności wybranych bakterii występujących w 1 m³ powietrza (PN-89/Z-04111/02)

Bakterie mezofilne czyszczenia	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Staphylococcus</i> hemolizujące		Stopień zanie-	
		typ α	typ β		
< 1000	brak	brak	brak	nie zanieczyszczone	
1000 ÷ 3000	≤ 50	≤ 25		≤ 50	średnio zanieczysz-
czone					
> 3000	> 50	> 25		> 50	silnie zanieczysz-
czone					

Tabela 3. Stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w zależności od liczebności grzybów mikroskopowych występujących w 1 m³ powietrza (PN-89/Z-04111/03)

Ogólna liczba grzybów	Stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego
3000 ÷ 5000	przeciętnie czyste powietrze atmosferyczne, zwłaszcza w okresie późnowiosennym i wczesnojesiennym
> 5000 ÷ 10000	zanieczyszczenie mogące negatywnie oddziaływać na środowisko naturalne człowieka
> 10000	zanieczyszczenie zagrażające środowisku naturalnemu człowieka

Budynek wyposażony jest w instalację centralnego ogrzewania oraz podłączony jest do miejskiej sieci wodociągowej, kanalizacyjnej i elektrycznej. W wybranych pomieszczeniach zainstalowany jest system klimatyzacyjno - wentylacyjny. Ściany wewnętrzne pomalowane są farbą klejową, schody wykonane są z lastriko, posadzki w korytarzach pokrywa lastriko, parkiet lub PCV. w pomieszczeniach posadzki wyłożone są parkietem, lenteksem lub wykładziną dywanową, a w sanitariatach płytkami ceramicznymi. Wszystkie okna w budynku wykonane są z tworzywa sztucznego.

W poszczególnych pomieszczeniach przed poborem próbek powietrza do badań mikrobiologicznych badano również temperaturę i wilgotność względną powietrza oraz zamykano okna, jeżeli były otwarte.

Badania prowadzono w następujących pomieszczeniach (punktach pomiarowych):

a) sala wykładowa nr 121:

Znajduje się na parterze budynku i przeznaczona jest dla 90 osób. Powierzchnia sali wynosi 61,4 m², kubatura 270,2 m³. Ma ona układ amfiteatralny i wyposażona jest w system wentylacji mechanicznej. Posiada jedno wejście, które podczas przerw jest otwarte lub zamknięte oraz okna, przez co jest dodatkowo wentylowana. w sali tej (w dniach badań) podczas zajęć przebywało średnio 40 osób.

b) sala wykładowa nr 122:

Znajduje się na parterze budynku i przeznaczona jest dla 150 osób. Powierzchnia sali wynosi 102,2 m², a kubatura 449,7 m³. Ma ona układ amfiteatralny i wyposażona jest w system wentylacji

mechanicznej. Posiada jedno wejście, które podczas przerw jest otwarte lub zamknięte oraz okna, przez co jest dodatkowo wentylowana. w sali tej (w dniach badań) podczas zajęć przebywało średnio 70 osób.

c) sala wykładowa nr 123:

Znajduje się na parterze budynku i przeznaczona jest dla 150 osób. Powierzchnia sali wynosi $103,4 \text{ m}^2$, a kubatura $455,0 \text{ m}^3$. Ma ona układ amfiteatralny i wyposażona jest w system wentylacji mechanicznej. Posiada jedno wejście, które podczas przerw jest otwarte lub zamknięte oraz okna, przez co jest dodatkowo wentylowana. w sali tej (w dniach badań) podczas zajęć przebywało średnio około 70 osób.

d) sala ćwiczeniowa nr 316:

Znajduje się na drugim piętrze budynku i przeznaczona jest dla 30 osób. Powierzchnia sali wynosi $38,0 \text{ m}^2$, kubatura $129,6 \text{ m}^3$. Sala posiada jedno wejście, okna i nie jest wyposażona w system wentylacyjny. Podłoga sali pokryta jest wykładziną dywanową. w sali tej (w dniach badań) podczas zajęć przebywało średnio około 15 osób.

e) hol główny budynku:

Hol mieści się na parterze budynku i charakteryzuje się zmiennymi ruchami powietrza ze względu na przeciągi i otwieranie drzwi wejściowych na oścież. Hol posiada okna i dwie pary drzwi okiennych, które umożliwiają wyjście na patio. Powierzchnia holu wynosi $142,0 \text{ m}^2$, a kubatura $653,2 \text{ m}^3$. Posadzka wykonana jest z lastriko. w holu w ciągu dnia przebywa stale od kilkunastu do kilkudziesięciu osób (zwłaszcza podczas przerw).

f) ubikacja męska:

Znajduje się na parterze budynku i wyposażona jest w trzy miski ustępowe, trzy pisuary, dwie umywalki i dodatkowy punkt czerpalny wody. Pomieszczenie to

posiada jedno wejście i okno i wyposażone jest w system wentylacji grawitacyjnej. Podłoga oraz ściany pokryte są płytkami ceramicznymi. Powierzchnia ubikacji wynosi $10,2 \text{ m}^2$, a kubatura $34,5 \text{ m}^3$.

g) tło – na zewnątrz budynku:

Główne wejście do budynku znajduje się na podwyższonym tarasie usytuowanym około $1,6 \text{ m}$ od poziomu terenu, na który prowadzi 9 stopni. Takie usytuowanie powoduje, że do budynku wchodzi się na poziom parteru. Zarówno taras, jak i stopnie wykonane są z lastriko.

Badając stopień mikrobiologicznego zanieczyszczenia (czystości) powietrza zwracano także uwagę na kilka dodatkowych czynników, które mogły mieć wpływ na liczebność mikroorganizmów znajdujących się w powietrzu. Za każdym razem w dniu poboru próbek powietrza w godzinach rannych badane pomieszczenia były zwykle posprzątane przez serwis sprzątający, natomiast po południu były one po całodniowym użytkowaniu, bez dodatkowego sprzątania.

Proces sprzątania pomieszczeń, prowadzony w godzinach rannych, był dość zróżnicowany. Duże sale wykładowe (121, 122, 123) były najczęściej zamiatane, rzadziej sprzątane na mokro, w sali ćwiczeniowej 316 do sprzątania używano odkurzacz, natomiast hol oraz ubikacja były zamiatane i najczęściej sprzątane na mokro. w trakcie sprzątania oraz użytkowania pomieszczeń w ciągu dnia okna były okresowo otwierane, co prowadziło do dodatkowej wymiany powietrza.

3. Rezultaty

W tabeli 4 zestawiono wartości średnie oraz zakresy temperatur i wilgotności uzyskane na wszystkich stanowiskach badawczych.

Najwyższą średnią temperaturę ($22,4^{\circ}\text{C}$) stwierdzono wewnątrz budynku w sali

121, a najniższą (12,8°C) w środowisku zewnętrznym. Wilgotność względna była natomiast najwyższa przed budynkiem (50,7%), a najniższa (37,7%) w ubikacji męskiej. Zakresy badanych temperatur i wilgotności na poszczególnych stanowiskach badawczych były dość zróżnicowane, co wiązało się zarówno z ogrzewaniem pomieszczeń w sezonie zimowym, jak i zmiennymi warunkami klimatycznymi na zewnątrz budynku.

Tabela 4. Wartości średnie oraz zakresy temperatury [°C] i wilgotności [RH %] na stanowiskach badawczych

Stanowisko	Oznaczenie	Temp. [°C]	RH %
s.121	Wartość średnia	22,4	38,9
	Zakres	18,6-25,9	31-48
s.122	Wartość średnia	21,5	42,1
	Zakres	18,4-25,6	30-53
s.123	Wartość średnia	21,3	42,9
	Zakres	19,0-26,1	30-55
s.316	Wartość średnia	22,2	43,6
	Zakres	18,1-27,8	31-57
Hol	Wartość średnia	21,7	42,0
	Zakres	18,8-27,4	31-58
WC	Wartość średnia	18,7	37,7
	Zakres	16,9-23,6	29-48
Przed budynkiem	Wartość średnia	12,8	50,7
	Zakres	6,7-23,4	36-69

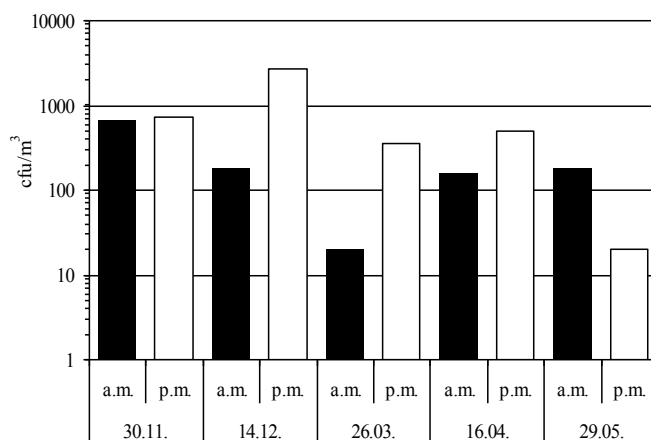
Największą liczebność bakterii mezofilnych (27740 jtk/m³) stwierdzono w godzinach popołudniowych w sali 122, podczas gdy rano było tam tylko 220 jtk/m³. Podobnie wysoką liczebność tych bakterii (26480 jtk/m³) odnotowano w sali 123 po zajęciach, a rano występowało tam

w powietrzu 760 jtk/m³. w pozostałych analizowanych pomieszczeniach wykryto od 20 (rano) do 3260 (po południu) jtk/m³ bakterii mezofilnych.

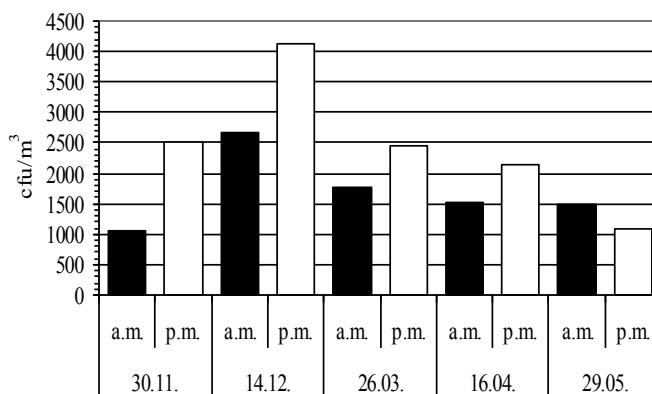
W zdecydowanej większości analizowanych próbek powietrza, większą liczebność bakterii mezofilnych stwierdzono w godzinach popołudniowych, po całodziennym użytkowaniu pomieszczeń przez studentów i pracowników uczelni. W środowisku zewnętrznym liczebność tych bakterii była stosunkowo mała i wahała się od 120 do 840 jtk/m³ powietrza.

Na rysunku 1 przedstawiono przykładową zmienność liczebności bakterii mezofilnych w godzinach rannych (a.m.) popołudniowych (p.m.) w sali 121. Ogólna liczebność bakterii psychrofilnych najwyższe wartości osiągnęła w holu głównym budynku. w godzinach rannych odnotowano tam od 300 do 4240 jtk/m³, natomiast po południu od 560 do 26650 jtk bakterii psychrofilnych w 1 m³ powietrza. Zazwyczaj w większości pomieszczeń ogólna liczebność tych bakterii była wyższa, niż liczebność bakterii mezofilnych. Bardzo wyraźny i najczęstszy wzrost liczebności tych bakterii w ciągu dnia stwierdzono w ubikacji męskiej (rysunek 2). W środowisku zewnętrznym (tło badań) stwierdzono od 1060 do 2280 jtk bakterii psychrofilnych w 1 m³ powietrza. W ciągu całego okresu badawczego nie wykryto obecności bakterii *Pseudomonas fluorescens* hodowanych w temperaturze 4°C. Drobnoustroje te, hodowane w 26°C występowały w pojedynczych terminach w liczebności 10 jtk/m³ w salach 121, 122, 316, w holu głównym oraz na zewnątrz budynku.

Wśród gronkowców (*Staphylococcus*) liczniej i częściej występowały formy mannitoloujemne (typ β).



Rys. 1. Zmienność liczebności bakterii mezofilnych w godzinach rannych (a.m.) i popołudniowych (p.m.) w sali 121.



Rys. 2. Zmienność liczebności bakterii psychrofilnych w godzinach rannych (a.m.) i popołudniowych (p.m.) w ubikacji męskiej.

Ich liczebność w salach 121, 122, 123 i 316 wahała się od 0 do 390 jtk/m³, w holu od 10 do 470, a w WC od 10 do 2770 jtk/m³. Najmniej tych gronkowców stwierdzono w tle badań, na zewnątrz budynku (0 – 50 jtk/m³)

Na rysunku 3 przedstawiono zmienność liczebności gronkowców mannitolododatnich w holu głównym budynku.

Gronkowce mannitolododatnie (typ α) w większości pomieszczeń występowały

w małych stężeniach (0 – 60 jtk/m³), natomiast najwięcej było ich w sali 123 i w ubikacji męskiej (0 – 120 jtk/m³). Na zewnątrz budynku powietrze nie było zanieczyszczone tymi bakteriami.

W większości terminów badawczych liczebność *Staphylococcus* była dość zmienna i często wyższa w godzinach popołudniowych.

Analizując wykryte w 10-ciu badaniach (5 razy rano i 5 razy po południu)

liczebności różnych bakterii w poszczególnych pomieszczeniach oraz w środowisku zewnętrznym można stwierdzić, że zgodnie z wytycznymi Polskich Norm:

- - sala wykładowa nr 121 była jeden raz średnio zanieczyszczona bakteriami mezo-filnymi, zawsze średnio lub silnie zanieczyszczona gronkowcami mannitoloujemnymi, 5 razy średnio zanieczyszczona gronkowcami mannitolododatnimi i jeden raz przez *Pseudomonas fluorescens*;
- - sala wykładowa nr 122 była jeden raz silnie zanieczyszczona bakteriami mezofilnymi, 9 razy średnio lub silnie zanieczyszczona gronkowcami mannitoloujemnymi, 4 razy średnio zanieczyszczona gronkowcami mannitolododatnimi i jeden raz przez *Pseudomonas fluorescens*;
- - sala wykładowa 123 była trzy razy średnio lub silnie zanieczyszczona bakteriami mezofilnymi, zawsze średnio lub silnie zanieczyszczona gronkowcami mannitoloujemnymi, 6 razy średnio lub silnie zanieczyszczona gronkowcami mannitolododatnimi;
- - sala ćwiczeniowa 316 była jeden raz średnio zanieczyszczona bakteriami mezofilnymi, zawsze średnio lub silnie zanieczyszczona gronkowcami mannitoloujemnymi, 3 razy średnio lub silnie zanieczyszczona gronkowcami mannitolododatnimi i jeden raz przez *Pseudomonas fluorescens*;
- - hol główny budynku był pięć razy średnio zanieczyszczony bakteriami mezofilnymi, zawsze średnio lub silnie zanieczyszczony gronkowcami mannitoloujemnymi, 5 razy średnio zanieczyszczony gronkowcami mannitolododatnimi;
- - ubikacja męska była trzy razy średnio lub silnie zanieczyszczona bakteriami

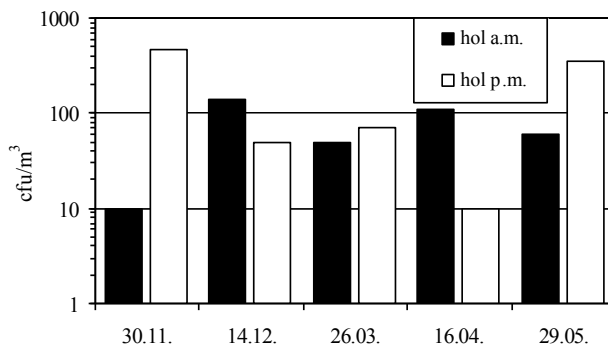
mezofilnymi, zawsze silnie lub średnio zanieczyszczona gronkowcami mannitoloujemnymi, 7 razy silnie lub średnio zanieczyszczona gronkowcami mannitolododatnimi;

- - tło badań – na zewnątrz budynku było tylko dwa razy średnio zanieczyszczone gronkowcami mannitoloujemnymi;
- - we wszystkich pomieszczeniach w budynku wykryto bakterie psychrofilne (nie objęte wytycznymi Polskich Norm), których liczebność wahała się od 200 do 4240 jtk/m³ rano i od 120 do 26650 jtk/m³ po południu.

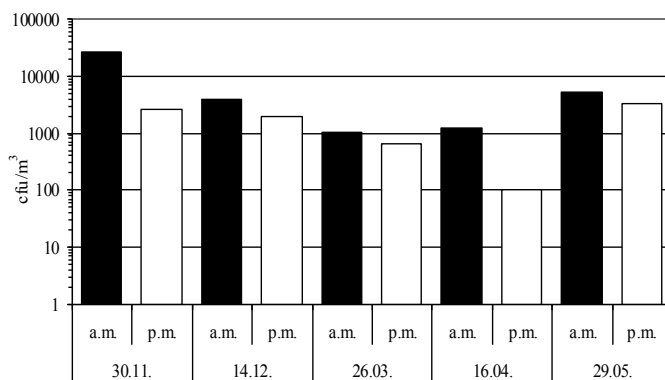
Podczas badania i hodowli grzybów mikroskopowych zauważono, że ich liczebność na pożywce Waksmana była najczęściej wyższa, niż na pożywce Czapek-Doxa. Największe zanieczyszczenie powietrza grzybami (28910 jtk/m³) stwierdzono rano w sali 123. W zdecydowanej większości pomieszczeń i analizowanych terminach badawczych stężenie grzybów mikroskopowych rano było zazwyczaj niższe niż w godzinach popołudniowych. Wyjątek stanowił hol główny budynku, w którym liczebność grzybów mikroskopowych w godzinach rannych (po sprzątaniu) była zawsze wyższa, niż w godzinach popołudniowych (hodowla na pożywce Waksmana). Na rysunku 4 przedstawiono ten przypadek.

W całym okresie badań stężenie grzybów mikroskopowych wyhodowanych na pożywce Waksmana wskazywało na powietrze czyste tylko w ubikacji męskiej i na dworze (tło badań). W tych miejscach ich liczebność była zawsze poniżej 4000 jtk/m³ powietrza. w pozostałych pomieszczeniach najczęściej powietrze było przeciętnie czyste (mniej niż 5000 jtk/m³)

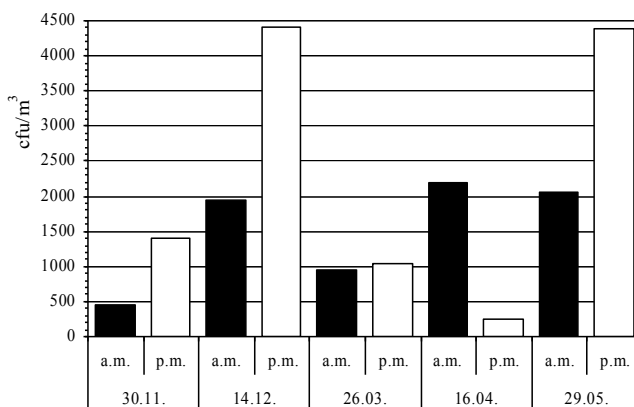
,



Rys. 3. Liczebność gronkowców - *Staphylococcus* (typ β) w godzinach rannych (a.m.) i popołudniowych (p.m.) w holu głównym budynku.



Rys. 4. Liczebność grzybów mikroskopowych (cfu/m³) w godzinach rannych (a.m.) i popołudniowych (p.m.) w holu głównym budynku, wyhodowanych na pożywce Waksmana.



Rys. 5. Liczebność grzybów mikroskopowych (cfu/m³) w godzinach rannych (a.m.) i popołudniowych (p.m.) w sali ćwiczeniowej 316, wyhodowanych na pożywce Czapek-Doxa

W pozostałych pomieszczeniach jednak zawsze stwierdzano tam co najmniej jeden przypadek skażenia powietrza grzybami mikroskopowymi (od 6420 do 28910 jtk/m³), które powodowało, że zanieczyszczenie te może negatywnie oddziaływać na środowisko naturalne człowieka lub zagraża środowisku naturalnemu człowieka (zgodnie z wytycznymi Polskich Norm).

W przypadku przeprowadzonych badań i hodowli grzybów na pożywce Czapek-Doxa, we wszystkich próbach, z wyjątkiem jednego terminu w holu głównym (30.11. – 7060 jtk/m³), stężenie grzybów mikroskopowych było zawsze mniejsze niż 5000 jtk/m³ powietrza. Liczebność wykrytych grzybów na tej pożywce wahała się wewnątrz budynku od 80 do 4940 jtk/m³, natomiast w środowisku zewnętrznym od 1580 do 3140 jtk/m³ powietrza. Wartości te świadczą o przeciętnie czystym powietrzu atmosferycznym.

Na rysunku 5 przedstawiono zmienność liczebności grzybów mikroskopowych w sali ćwiczeniowej nr 316 wyhodowanych na pożywce Czapek-Doxa.

4. Dyskusja

W ostatnich latach zaczyna się coraz częściej zwracać uwagę na jakość powietrza wewnętrznego. Jest to całkowicie uzasadnione tym, że w pomieszczeniach zamkniętych ludzie spędzają nawet około 90% swego czasu (Dyląg i Bień, 2006). Powietrze wewnątrz budynków mieszkalnych i pomieszczeń użyteczności publicznej, które są prawidłowo użytkowane i higienicznie utrzymane, minimalnie różni się od czystego powietrza zewnętrznego. W zależności od eksploatacji pomieszczeń, mogą w nich występować zarówno zmiany składu chemicznego, jak i zapylenia i mikroflory powietrza (Krzysztofik, 1992). Coraz częściej spotyka się w mieszkaniach rozwój grzybów

pleśniowych, które mogą stanowić problem zdrowia publicznego. Badania wykazują jednocześnie, że mikroklimat pomieszczeń ma znaczący wpływ na stan zdrowia oraz jakość życia ludzi, którzy w nich przebywają (Rymsza, 2005; Zyska, 1999; Macura i Gniadek, 2003; Simoni i in., 2010). w pomieszczeniach, które posiadają systemy klimatyzacyjno-wentylacyjne, jakość powietrza wewnętrznego jest zależna zarówno od czystości, sprawności działania tych urządzeń, jak i czystości powietrza zewnętrznego. Często bowiem urządzenia te nie są utrzymywane w należyтым stanie, co powoduje wtórne zanieczyszczenie pomieszczeń bakteriami oraz zarodnikami grzybów (Dyląg i Bień, 2006; Wilczyńska-Poźniak i Paszkiewicz, 2002).

Grzyby mikroskopowe oraz ich formy przetrwalne są niebezpieczne dla ludzi, gdyż mogą bezpośrednio wnikać do dróg oddechowych i powodować liczne choroby aerogenne (dychawica oskrzelowa, grzybica płuc, promienica), a także mają działanie alergizujące i uczulające (alergiczne katarry nosa, zapalenie spojówek, pokrzywki, zapalenie skóry, astma, alergiczne zapalenie płuc). Niektóre grzyby pleśniowe wydzielają również mikotoksyny, które są szczególnie niebezpieczne dla ludzi. Badania wykazują jednocześnie, że to właśnie grzyby pleśniowe mogą stanowić nawet 70% całej mikroflory powietrza wewnątrz budynków i są jedną z przyczyn SBS, czyli tzw. syndromu chorego budynku (Horaczuk-Januszewska, 2002; Krzysztofik, 1992; Dyląg i Bień, 2006; Hope Simon, 2007; Pastuszka, 2005; Rymsza, 2005; Macura i Gniadek, 2003; Teer, 2009; Mendell i in., 2008; Straus, 2009).

Według różnych badaczy w pomieszczeniach wewnętrznych może występować kilkadziesiąt gatunków bakterii. Stanowią one około 19-26% mikroflory bioaerozoli. Większość bakterii, gdy wy-

stępują one w niskich stężeniach, nie zagraża zdrowiu ludzi. Jednak pewna ich część wykazuje właściwości chorobotwórcze, alergizujące i toksyczne. Żywe komórki bakterii wywołują bowiem infekcje chorobotwórcze, a obumarłe komórki mogą powodować m.in. alergię. Ściany komórkowe bakterii gramujemnych produkują ponadto endotoksyny, które są wdychane przez człowieka wraz z powietrzem i kurzem i mogą być przyczyną gorączki, problemów w oddychaniu, wstrząsu, astmy oskrzelowej itp. (Gołofit-Szymczak i Skowroń, 2005; Pastuszka, 2005).

Mając na uwadze dużą zmienność liczebności i różnorodność mikroflory w powietrzu, różni badacze określają wpływ i związek drobnoustrojów ze stopniem skażenia pomieszczeń. Ilość i rodzaj mikroorganizmów występujących w powietrzu często ulega znacznym zmianom w zależności od warunków mikroklimatycznych. Macura i Gniadek (2003) stwierdziły, że latem i jesienią odnotowuje się wyższe koncentracje mikroorganizmów niż wiosną i zimą. Badania własne prowadzone w budynku Politechniki Poznańskiej potwierdziły częściowo tę zależność, gdyż największe stężenie aerozolu bakteryjnego i grzybowego stwierdzono w listopadzie, a najniższe w grudniu i maju.

Największe stężenia mikroorganizmów wykrywano na ogół w holu głównym budynku. Ma to związek z dużą liczbą ludzi przebywających w tego typu miejscach, jak również z wpływem powietrza zewnętrznego, które jest wprowadzane bezpośrednio do holi czy korytarzy (Muszyński i in., 2006). Zmienność liczebności bakterii i grzybów w powietrzu w godzinach rannych w porównaniu do godzin popołudniowych oraz wpływ liczby osób na stopień skażenia powietrza był obserwowany również przez Muszyńskie-

go i in. (2006). Stwierdzili oni także, że w czasie sprzątania, odkurzania czy turbulencji powietrza, liczba mikroorganizmów, które występują w powietrzu może się wielokrotnie zwiększać. Podobne zależności zanotowano również w naszych badaniach.

Mikroflorę powietrza wokół i wewnątrz budynków uczelni wyższej w Poznaniu badali także Filipiak i in. (2004). Pobierali oni próbki powietrza w salach dydaktycznych przed i po zajęciach metodą sedymentacyjną Kocha. Zanotowali oni dużą zmienność wykrytej mikroflory. Średnie miesięczne stężenie bakterii wahało się od 650 do 13000 jtk/m³, a pleśni od 520 do 16000 jtk/m³ w zależności od terminu badania.

Krzysztofik (1992) natomiast podaje, że liczba mikroorganizmów w powietrzu domów mieszkalnych może wahać się od 1800 aż do 300000 jtk/m³ powietrza.

Inni autorzy prowadzili także badania mikroflory, gazów oraz pyłu takich pomieszczeń jak: domy dziecka, przedszkola i szkoły (Ramachandran i in., 2005; Krzysztofik, 1992; Peges i in., 2010; Simoni i in., 2010).

Ramachandran i in. (2005) dokonując oceny mikologicznej w dwóch szkołach podstawowych stwierdzili m.in., że ilość grzybów w poszczególnych pomieszczeniach była zależna od koncentracji dwutlenku węgla, wilgotności powietrza oraz pory roku, w której prowadzono badania.

Gniadek i Macura (2003) prowadziły badania grzybów mikroskopowych w Krakowie w Domu Pomocy Społecznej przy pomocy próbnika MAS 100 Eco. Stwierdziły one średnio od 75 (wiosna) do 12842 jtk/m³ (lato) grzybów w zależności od pory roku i rodzaju pomieszczenia.

Do dnia dzisiejszego nie doczekaliśmy się nowelizacji przepisów, które określałyby dopuszczalne stężenia mikroorganizmów występujących w powietrzu ze-

wnętrznym i w pomieszczeniach zamkniętych. Obowiązujące obecnie Polskie Normy dotyczące mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza są dość stare, gdyż pochodzą z końca lat osiemdziesiątych. Wymagałyby więc pilnej aktualizacji i dostosowania przepisów do nowszych metod badawczych, m.in. z wykorzystaniem metody zderzeniowej (np. próbniki MAS 100, Spin Air, Air Ideal, SAS-Super, MiniCapt), która obecnie stosowana jest na całym świecie.

5. Wnioski

Badania mikrobiologicznego skażenia powietrza przeprowadzone w wybranych pomieszczeniach uczelni technicznej pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- - badania własne oraz innych autorów dowodzą, że w pomieszczeniach często obserwuje się przekroczenia dopuszczalnych progów stężeń mikroorganizmów występujących w powietrzu,
- - ocena mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza w budynkach mieszkalnych i użyteczności publicznej jest stosunkowo trudna i problematyczna, gdyż brak jest precyzyjnych i wspólnych dla wielu państw (np. Unii Europejskiej) normatywnych poziomów dopuszczalnych stężeń mikroorganizmów,
- - zgodnie z wytycznymi Polskich Norm, na wszystkich punktach pomiarowych stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych wartości mikroorganizmów świadczących o powietrzu czystym,
- - mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza na terenie uczelni było dość zróżnicowane, a uzyskane wyniki świadczą, że może ono stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi,

- - powietrze na zewnątrz budynku było dość czyste i nie miało ono ujemnego wpływu na jakość powietrza wewnętrznego,
- - częste wietrzenie pomieszczeń przyczyniało się do zmniejszenia skażenia powietrza wewnętrznego,
- - dobrze zaprojektowana, wykonana i utrzymana w czystości instalacja wentylacyjna w pomieszczeniach zapobiega nadmiernemu Występowaniu mikroorganizmów w powietrzu wewnętrznym,
- - dominacja bakterii psychrofilnych nad mezofilnymi może świadczyć o sprawnie działającej wentylacji w pomieszczeniach,
- - najwięcej bakterii i grzybów mikroskopowych stwierdzono w holu głównym budynku,
- - wzrost turbulencji powietrza w czasie sprzątania, przeciągów i intensywnego ruchu ludzi może mieć wpływ na wzrost stężenia mikroorganizmów w powietrzu pomieszczeń,
- - wyniki badań własnych oraz wnioski innych badaczy dowodzą, że należy regularnie monitorować jakość powietrza wewnętrznego.

Literatura

- BONETTA SA., BONETTA SI., MOSSO S., SAMPÒ S., CARRARO E.; 2010, Assessment of microbiological indoor air quality in an Italian office building equipped with an HVAC system, *Environ Monit Assess.*, 161, 473-483.
- BOVALLIUS, A., BUCHT, B., ROFFEY, R., ANAS, P.; 1978, Longrange air transmission of bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, 35, 1231-1232.
- DYLAŁ M., BIEŃ M.; 2006, Negatywne zjawiska związane z obecnością grzy-

- bów w pomieszczeniach zamkniętych, *Mikrobiologia lekarska*, 13 (1), 49-54.
- FILIPIAK M., PIOTRASZEWSKA - PAJĄK A., STRYJAKOWSKA-SEKULSKA M., STACH A., SILNY W.; 2004, Mikroflora powietrza wokół i wewnątrz budynków dydaktycznych wyższej uczelni w Poznaniu, *Postępy Dermatologii i Alergologii*, XXI (3), 121-127.
- GNIADK A., MACURA A.B.; 2003, Rola personelu medycznego w zapobieganiu zakażeniom grzybiczym w domach opieki społecznej, *Pielęgniarstwo XXI wieku*, 5, 63-68.
- GOŁOFIT-SZYMCZAK M., SKOWRŃ J.; 2005, Zagrożenia mikrobiologiczne w pomieszczeniach biurowych, *Bezpieczeństwo pracy*, 3, 29-31.
- HOPE AP, SIMON RA.; 2007, Excess dampness and mold growth in homes: an evidence-based review of the aero-irritant effect and its potential causes, *Allergy Asthma Proc.*, 28, 262-270.
- HORACZUK-JANUSZEWSKA E.; 2002, Grzybyce układu oddechowego. Konferencja „Człowiek – środowisko – zdrowie”, *Biuletyn WSSE w Gorzowie Wielkopolskim*, 4, 8-9.
- KIM K.Y., KIM C.N.; 2007, Airborne microbiological characteristics in public buildings of Korea, *Building and Environment*, 42, 2188-2196.
- KOSIŃSKA I.; 1998, Grzyby w powietrzu pomieszczeń a zagrożenie zdrowotne, *Problemy jakości powietrza wewnętrznego w Polsce '97*, Wydawnictwo Instytutu Ogrzewnictwa i Wentylacji Politechniki Warszawskiej, 99-109.
- KRZYSZTOFIK B., *Mikrobiologia powietrza*. Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1992.
- MACURA A.B., GNIADK A.; 2003, Flora mikologiczna w środowisku Domu Pomocy Społecznej im. Helców w Krakowie w różnych porach roku, *Mikologia Lekarska*, 10 (3), 179-185.
- MENDELL M.J., LEI-GOMEZ Q., MIRER A.G., SEPPÄNEN O., BRUNNER G.; 2008, Risk factors in heating, ventilating, and air-conditioning systems for occupant symptoms in US office buildings: The US EPA BASE study, *Indoor Air*, 18, 301-316.
- MUSZYŃSKI A., CZERWIŃSKA A., CHRUŚLIŃSKA I.; 2006, Mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza w pomieszczeniach uczelni, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 9, 1, 49-59.
- PASTUSZKA J.S.; 2005, Aerozole w pomieszczeniach, *Ekologia*, 3, 12-15.
- PEGES P.N., EVTYUGINA M.G., ALOES C.A., NUNES T., CERQUEIRA M., FRANCHI M., PIO C.; 2010, Outdoor/indoor air quality in primary schools in Lisbon: a preliminary study, *Quim. Nova*, 33, 5, 1145-1149.
- PN-89/Z-04111/02. Ocena czystości powietrza. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby bakterii w powietrzu atmosferycznym (imisja) przy pobieraniu próbek powietrza metodą aspiracyjną i sedymentacyjną.
- PN-89/Z-04111/03. Ocena czystości powietrza. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby grzybów mikroskopowych w powietrzu atmosferycznym (imisja) przy pobieraniu próbek powietrza metodą aspiracyjną i sedymentacyjną.
- RAMACHANDRAN R., ADGATE J.L., BANERJEE S., CHURCH T.R., JONES D., FREDRICKSON A., SEXTON K.; 2005, Indoor air quality in two urban Elementary Schools - measurements of airborne fungi, carpet allergens, CO₂, temperature and relative humidity, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2, 553-566.

- RINTALA H., PITKÄRANTA M., TOIVOLA M., LARS PAULIN L., NEVALAINEN A.; 2008, Diversity and seasonal dynamics of bacterial community in indoor environment, *BMC Microbiology*, 8, 8-56.
- RYMSZA B.; 2005, Biodeterioracja pleśniowa – nieszczęście, którego można uniknąć, *Alergia*, 1 (23), 39-43.
- SIMONI M., ANNESI-MAESANO I., SIGSGAARD T., NORBACK D., WIESLANDER G., NYSTAD W., CANCIANIE M., SESTINI P., G. VIEGI G.; 2010, School air quality related to dry cough, rhinitis and nasal patency in children, *Eur Respir J.*, 35, 742-749.
- STOLWIJK J.A.J.; 1991, Sick-Building Syndrome, *Environmental Health Perspectives*, 95, 99-100.
- STRAUS D.C.; 2009, Molds, mycotoxins, and sick building syndrome, *Toxicology and Industrial Health*, 25, 9-10, 617-635.
- TEER A.I.; 2009, Sick Building Syndrome: is mould the cause? *Medical Mycology*, 47 (Suppl. 1), 217-222.
- WILCZYŃSKA-POŹNIAK D., PASZKIEWICZ M.; 2002, Szkodliwy wpływ grzybów pleśniowych na organizm człowieka. Konferencja „Człowiek – środowisko – zdrowie”, *Biuletyn WSSE w Gorzowie Wielkopolskim*, 4, 10-11.
- ZYSKA B., *Zagrożenia biologiczne w budynku*, Arkady, Warszawa, 1999.
- ZYSKA B.; 2000, Mikologia powietrza wewnętrznego budynków, *Problemy jakości powietrza wewnętrznego w Polsce '99*, Wydawnictwo Instytutu Ogrzewnictwa i Wentylacji Politechniki Warszawskiej, 305-322.

WDRAŻANIE ANALIZ EKONOMICZNYCH W PLANACH GOSPODAROWANIA WODAMI W POLSCE

IMPLEMENTATION OF ECONOMIC ANALYSIS IN WATER MANAGEMENT PLANS IN POLAND

Rafał Milaszewski

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, 15-351 Białystok, ul. Wiejska 45 A,
Email: rafal.milaszewski@interia.pl

ABSTRACT

The article aims to discuss the process of stage implementation, under Polish conditions, of economics analysis developed within the framework of water management plans. In the process of implementing these analysis the polluter pays principle as well as the water services cost recovery principle were used. Implementation of the polluter pays principle is carried out by charging for wastewater discharge. Currently, charge rates allow to meet the real environmental costs in a dozen or more percent. Economic analysis were made for the Vistula and Odra River basins taking into consideration the municipal, industrial and agricultural economy sectors. The financial and economic water services cost recovery rates for each of these sectors were determined. In the municipal and industrial economy sectors there was total financial costs recovery. However, the economic water services cost recovery rate in these sectors ranged between 70-90 percent.

Keywords: economic analysis, staging, derogations, cost recovery for water services

1. Wprowadzenie

Podstawą dla implementacji analiz ekonomicznych w planach gospodarowania wodami jest tekst Ramowej Dyrektywy Wodnej (Dyrektywa...2000) wraz z załącznikami oraz podręcznik dotyczący analiz ekonomicznych (Economics...2003), opracowany pod kierunkiem Francji przez grupę WATECO (WATER ECOnomy) w ramach przyjętej przez „Dyrektorów Wodnych” Państw Członkowskich Unii Europejskiej wspólnej strategii wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej.

Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW) Unii Europejskiej nakłada na kraje człon-

kowskie obowiązek stosowania dwóch podstawowych zasad ekonomicznych, czyli:

- zasady sprawca zanieczyszczenia płaci,
- zasady zwrotu kosztów za usługi wodne.

Istotna w nowym podejściu do opłat za usługi wodne jest konieczność pokrycia przez te opłaty kosztów środowiskowych i zasobowych.

Ramowa Dyrektywa Wodna wymienia koszty środowiskowe i zasobowe, jednakże ich precyzyjnie nie definiuje. Doku-

menty WATECO również definiują je w sposób ogólny, w znikomym zakresie określając wspólną i jednolitą metodykę ich szacowania. Według podręcznika WATECO koszty te definiowane są następująco:

- koszty środowiskowe - to wartość strat w środowisku i ekosystemach, które są powodowane korzystaniem z wód oraz strat ponoszonych przez podmioty korzystające ze środowiska (w tym zasobów wodnych) naruszonego w wyniku korzystania z wód;
- koszty zasobowe - to koszty utraczonych możliwości (korzyści), które inne podmioty mogłyby wykorzystać (osiągnąć), gdyby zasoby wodne i ich zdolność odnawiania nie były uszczuplone w wyniku istniejącego sposobu ich wykorzystania (np. koszty związane z nadmiernym poborem wód podziemnych); można powiedzieć, że koszty zasobowe równe są różnicy między wartością korzyści osiągniętych z obecnego (lub planowanego) sposobu wykorzystania zasobów, a korzyściami, które mogłyby być osiągnięte dzięki najlepszemu alternatywnemu sposobowi wykorzystania tych zasobów.

Konieczność sporządzania analiz ekonomicznych gospodarowania wodami na obszarze dorzecza wynika bezpośrednio z polskiego Prawa wodnego (2001), zgodnie z którym plan gospodarowania wodami na obszarze dorzecza stanowi syntezę trzech opracowań, czyli analizy stanu dorzecza, analizy ekonomicznej oraz programu działań.

W celu wsparcia procesu planowania i stworzenia wspólnych ram dla różnych funkcji analizy ekonomicznej, na podstawie podręcznika WATECO, zastosowano w procesie wdrażania analiz ekonomicz-

nych, następujące podejście etapowe (Analiza...2006):

Etap 1 - charakterystyka dorzecza pod względem ekonomicznych aspektów korzystania z wody i prognoza rozwoju wpływających na nie czynników oraz ocena zwrotu kosztów usług wodnych - rok 2004

Etap 2 - wyznaczenie części wód, dla których spełnienie celów środowiskowych RDW jest zagrożone (tj. ocena ryzyka niepowodzenia realizacji celów) - rok 2007.

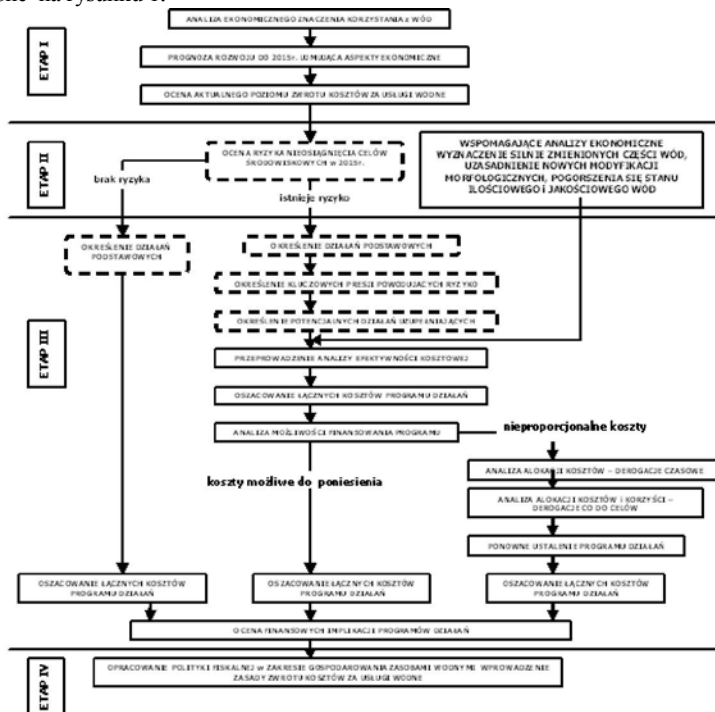
Etap 3 - wspieranie opracowania programów działań poprzez analizę ich efektywności kosztowej - rok 2009.

Etap 4 - opracowanie i wdrożenie polityki fiskalnej w zakresie gospodarowania wodami oraz wprowadzenie zasady zwrotu kosztów usług wodnych - rok 2010.

2. Wstępna analiza ekonomiczna (Etap I)

Pierwsza w Polsce próba opracowania planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza została podjęta w ramach polsko-francuskiego Porozumienia Bliźniaczego PHARE PL 98/IB/EN-01 w 2001 roku. Ministerstwo Środowiska wytypowało fragment zlewni rzeki Narwi, od granicy państwa do przekroju w Pułtsku, jako zlewnię pilotową. Jest ona położona na obszarze działania Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Warszawie. Dla tej zlewni opracowano Program Działań. Głównym celem tego programu była poprawa stanu jakości zasobów wodnych na jej obszarze. Osiągnięcie tego ogólnego celu programu wymagało realizacji ośmiu opisanych w tabeli 1, celów cząstkowych.

Etapowanie procesu opracowania analiz ekonomicznych w planach gospodarowania wodami zostało przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1. Etapowanie procesu opracowania analiz ekonomicznych w planach gospodarowania wodami (Analiza...2006)

Tabela 1. Zestawienie działań na obszarze pilotowej zlewni Narwi i struktura kosztów ich realizacji (Miłaszewski 2004)

Lp.	Działania przeprowadzone w ramach Programu Działania dla pilotowej zlewni Narwi	Struktura kosztów realizacji działań [%]
I.	W części dotyczącej wód powierzchniowych	
1.	Ograniczenie zanieczyszczeń komunalnych	46,0
2.	Ograniczenie zanieczyszczeń przemysłowych	20,6
3.	Ograniczenie zanieczyszczeń pochodzących z rolnictwa	6,2
II.	W części dotyczącej wód podziemnych	
4.	Ograniczenie zanieczyszczeń pochodzących z rolnictwa	9,6
5.	Ochrona ujęć wody do picia	1,2
6.	Ochrona zbiorników wód podziemnych	4,3
7.	Bezpieczne składowanie odpadów	1,9
III.	W części dotyczącej monitorowania	
8.	Sieć obserwacji wód powierzchniowych i podziemnych	0,2
	Razem:	100

Jak wynika z tabeli 1 największy udział w całkowitych kosztach działań na obszarze pilotowej zlewni Narwi mają koszty ograniczenia zanieczyszczeń komunalnych, stanowiące 46%. z kolei najmniejszy udział (0,2%) wykazywały koszty związane z monitoringiem jakości wód powierzchniowych i podziemnych.

Do opracowania i etapu analiz ekonomicznych zgodnie z Ramową Dyrektywą Wodną UE wykorzystano, opracowane w lutym 2004 roku przez R. Miłaszewskiego i T. Walczykiewicza na zlecenie Departamentu Zasobów Wodnych Ministerstwa Środowiska, „Wytyczne do przeprowadzenia analiz ekonomicznych w Regionach wodnych dla potrzeb planów gospodarowania wodami” (Wytyczne...2004). Przy opracowywaniu tych „Wytycznych...”, ich autorzy oparli się na podręczniku WATECO oraz konsultacjach z ekspertami niemieckimi w ramach polsko-niemieckiego Projektu Bliźniaczego PHARE PL2002-IB/EN/01.Zakres „Wytycznych...2004” obejmuje następujące zagadnienia:

- wprowadzenie do analiz ekonomicznych gospodarowania wodami,
- etapy analiz ekonomicznych,
- ogólny opis obszaru regionu wodnego i ekonomicznego znaczenia użytkowania wód,
- wskazówki dotyczące jednolitej bazy danych do przeprowadzenia analiz ekonomicznych i przyszłego wdrażania zasady zwrotu kosztów usług wodnych,
- opracowanie prognozy rozwoju (ang. Baseline Scenario),
- usługi wodne i stopień zwrotu kosztów,
- ocenę efektywności kosztowej działań lub kombinacji działań,

- plan dalszych działań dla etapu II i etapu III wdrażania analiz ekonomicznych.

W ramach i etapu wdrażania analiz ekonomicznych gospodarowania wodami w Polsce, zakończonego w grudniu 2004 roku, zostały wykonane, w poszczególnych regionach wodnych, następujące działania:

- sporządzono opisy stanu poszczególnych regionów wodnych wraz z identyfikacją znaczących presji i oddziaływań różnych czynników na środowisko wodne, czyli.: punktowych źródeł zanieczyszczeń komunalnych, przemysłowych, zanieczyszczeń obszarowych pochodzenia rolniczego, znaczących poborów wody i zmian morfologicznych,
- opracowano prognozy rozwoju poszczególnych regionów wodnych do 2015 roku (ang. Baseline Scenario) niezbędne do określenia rozwoju społeczno-gospodarczego tych regionów w odniesieniu
- do systemów zaopatrzenia w wodę oraz odprowadzania i oczyszczania ścieków,
- dokonano identyfikacji usług wodnych świadczonych przez operatorów tych usług działających w poszczególnych regionach,
- określono, dla poszczególnych regionów wodnych, stopień zwrotu kosztów finansowych ponoszonych przez operatorów usług wodnych, obejmujących koszty administracyjne, koszty eksploatacji systemów wodociągowo-kanalizacyjnych, opłaty za pobór wody i odprowadzanie ścieków oraz koszty inwestycji modernizacyjno - rozwojowych.

Określenia stopnia zwrotu kosztów usług wodnych dokonano opierając się na

analizach działalności operatorów wodociągowo-kanalizacyjnych w 2002 roku w regionach wodnych z uwzględnieniem podziału na mniejsze jednostki (tzw. obszary opracowania analiz ekonomicznych). Analizę zawężono do sektora komunalnego z uwagi na problem z uzyskaniem szczegółowych danych dla sektorów przemysłu i rolnictwa oraz ograniczone możliwości czasowe. W każdym z siedmiu RZGW, na podstawie „Wytocznych...2004”, zostały opracowane raporty dla zarządzanych przez te RZGW regionów wodnych. Szczególna uwaga została zwrócona na opracowanie prognoz zapotrzebowania na wodę oraz oczyszczania i odprowadzania ścieków. Następnie, na podstawie tych raportów, zostały sporządzone w Departamencie Zasobów Wodnych Ministerstwa Środowiska analizy ekonomiczne dla dorzeczy Wisły i Odry. Stopień zwrotu kosztów usług wodnych został określony poprzez porównanie pełnych kosztów operatorów wodociągowo-kanalizacyjnych z ich przychodami w obszarze dorzecza Wisły stopień zwrotu kosztów wyniósł 105,5%, natomiast w obszarze dorzecza Odry uzyskano wynik 89,9% (Analiza...2006).

Dodatkowym rezultatem polsko-niemieckiego projektu bliźniaczego było sformułowanie propozycji modyfikacji metodyki wykonywania analiz ekonomicznych stosownie do Ramowej Dyrektywy Wodnej.

3. Ocena ryzyka nieosiągnięcia założonych celów (Etap II)

Od połowy 2004 roku prace nad analizami ekonomicznymi prowadzone były przy współudziale ekspertów z Francji w ramach projektu Phare PL2003/IB/EN/-02 *Kontynuacja Wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej*. w celu wypracowania podejścia do poszczególnych aspektów, wymaganych przez RDW i jego przete-

stowania, wybrano dwie zlewnie pilotażowe:

- zlewnia pilotowa Górnej Wisły,
- zlewnia pilotowa Narwi.

Jednymi z podstawowych działań procesu planowania, testowanych na zlewni pilotowej, było wyznaczanie silnie zmienionych jednolitych części wód (SZCW) oraz opracowywanie programów działań. We wstępnym etapie tego procesu skupiono się głównie na zaistniałych zmianach hydromorfologicznych i zaklasyfikowaniu analizowanych części wód do SZCW lub do naturalnych jednolitych części wód (JCW). Kolejnym krokiem wyznaczania, już bezpośrednio związanym z aspektami ekonomicznymi, było tzw. „ostateczne wyznaczanie SZCW”. w „Wytocznych metodycznych, dotyczących wyznaczania silnie zmienionych i sztucznych części wód wraz z ekonomicznym uzasadnieniem”, wypracowanych w ramach działań na zlewni Górnej Wisły, wyróżniono trzy poziomy: analizę jakościową, analizę wskaźnikową oraz analizę szczegółową (Anali-za...2006).

Wyznaczanie SZCW jest nieodłącznym elementem opracowywania programów działań, które w zasadniczy sposób opierają się na analizach ekonomicznych. w ramach prac na zlewni pilotowej „Górna Wisła” testowano różne podejścia metodyczne do opracowywania programów działań, w wyniku czego powstały „Wytoczne metodyczne dotyczące tworzenia programów działań”, zawierające wskazówki odnoszące się do realizacji tego zakresu. Najogólniej proces ten można ująć w kilka etapów, poczynając od przygotowania analizy danych źródłowych i weryfikacji prognozy rozwoju. Następnie należy przygotować listę i zakres działań podstawowych oraz uzupełniających, ocenę ich skuteczności oraz analizę efektywności kosztowej i uzasad-

nienia koniecznych odstępstw (derogacji) (Analiza...2006).

Na zlewni pilotowej Narwi podstawowym działaniem było przetestowanie sposobu prowadzenia analiz i oceny zwrotu kosztów za usługi wodne z uwzględnieniem kosztów środowiskowych i zasobowych.

Zwrot kosztów finansowych ustalono na podstawie wyników badania ankietowego, przeprowadzonego wśród reprezentatywnych operatorów wodnokanalizacyjnych, wybranych na podstawie znajomości obszaru w taki sposób aby:

- uwzględnić kluczowych operatorów usług wodnych,
- zilustrować gospodarkę wodno-ściekową w gminach o różnym charakterze socjalno-ekonomicznym (gminy rolnicze, rolniczo-przemysłowe, przemysłowe).

Dla usług wodociągowych stopień zwrotu kosztów finansowych w zlewni Narwi wyniósł

94,2%, dla usług kanalizacyjnych 89,9% (Analiza... 2006).

Określono również średnie ceny za wodę i ścieki oraz średnie zużycie wody.

Wykorzystując wymienione dane oraz dane GUS oszacowano, że średnie obciążenie rachunkiem za usługi wodociągo-wo-kanalizacyjne wynosi 1,97% przeciętnego, miesięcznego dochodu rozporządzalnego w gospodarstwie domowym (Analiza...2006).

Wskaźnik ten jest kluczowym elementem do dyskusji na temat opracowania zachęcającej polityki cenowej, która uwzględniłaby efekty społeczne i środowiskowe.

4. Opracowanie programów działań (Etap III)

W III etapie prac nad analizami ekonomicznymi gospodarowania wodą opracowano programy działań, w tym dokonano zestawienia najbardziej efektywnych pod względem kosztów finansowych i środowiskowych inwestycji, które pozwolą na realizację wymaganych celów środowiskowych. Wykorzystano do tego instrumenty ekonomiczne w postaci analiz finansowych i ekonomicznych, które doprowadziły do ustalenia optymalnych kosztowo zadań priorytetowych.

Tabela 2. Uzasadnienie derogacji (Courseau 2009)

Typ derogacji: Derogacje polegające na przedłużeniu terminu osiągnięcia celów RDW (art. 4.4 RDW)

Uzasadnienie:

- brak możliwości technicznych wdrożenia działań pozwalających na realizację celów RDW
 - dysproporcjonalne koszty wdrożenia działań pozwalających na realizację celów RDW
 - warunki naturalne
-

Typ derogacji: Derogacje polegające na ustaleniu dla części wód mniej rygorystycznych celów RDW (art. 4.5 RDW)

Uzasadnienie:

- brak możliwości technicznych wdrożenia działań pozwalających na realizację celów RDW
- dysproporcjonalne koszty wdrożenia działań pozwalających na realizację celów RDW
- warunki naturalne

Do oceny ekonomicznej efektywności programów działań stosuje się dwie metody, czyli:

- analizę efektywności kosztowej (ang. Cost-Effectiveness Analysis - CEA),
- analizę kosztów i korzyści (ang. Costs-Benefits Analysis - CBA).

W ramach projektu Phare PL/2002-/000-580.05.01 „Pomoc Techniczna we wdrażaniu Ramowej Dyrektywy Wodnej 2000/60/WE w Polsce”, realizowanego w okresie od grudnia 2004 roku do października 2005 roku (ARCADIS Euroconsult, Proeko Sp. z o.o., BCEOM 2005) zostały opracowane przez Zespół Analiz Ekonomicznych w składzie M. Cygler, G. Fisher i R. Miłaszewski wytyczne pt.: „Analizy ekonomiczne gospodarowania wodami w Polsce zgodnie z wymogami Ramowej Dyrektywy Wodnej” dla II i III etapu analiz ekonomicznych (lata 2006-2009).

Celem tych „Wytycznych...” (Cygler Miłaszewski 2008) było wsparcie krajowych, wojewódzkich i lokalnych władz polskich przy wprowadzaniu ekonomicznych zagadnień do planów gospodarowania wodami na obszarach dorzeczy.

Opisane powyżej „Wytyczne...” (Cygler i Miłaszewski 2008) skupiają się głównie na metodach oceny ekonomicznej efektywności, ich przydatności w wyborze działań oraz uzasadnienia derogacji. Każda derogacja musi być uzasadniona i raportowana do Komisji Europejskiej. Jedno z uzasadnień derogacji polega na wskazaniu dysproporcjonalnych kosztów wdrożenia działań, pozwalających na realizację celów środowiskowych RDW (tabela 2). Ten ekonomiczny argument dotyczy derogacji pozwalających na przedłużenie terminu osiągnięcia celów oraz ustalenia dla części wód mniej rygorystycznych celów RDW.

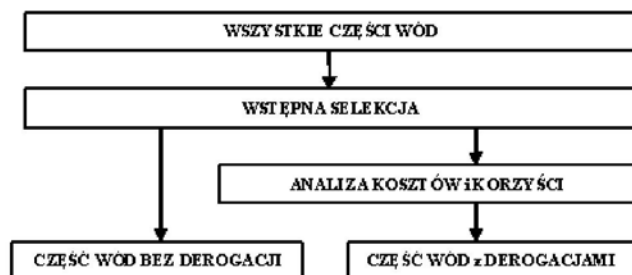
Większość krajów korzysta z analizy kosztów i korzyści, aby badać dysproporcjonalność kosztów, ponieważ najbardziej odpowiada to wymaganiom RDW (tabela 2). Ponadto podręcznik WATECO, który został uzgodniony przez dyrektorów wodnych, obejmuje przykład analizy kosztów. w Wielkiej Brytanii grupa robocza „Developing a Methodology for Assessing Disproportionate Costs” twierdzi, że analiza kosztów i korzyści powinna być głównym narzędziem w procesie podejmowania decyzji, z uwagi na to, że uwzględnia w jak największym stopniu interesy społeczne.

Analiza kosztów i korzyści stanowi procedurę bardzo czasochłonną. z tego powodu w większości metod analiza kosztów i korzyści jest prowadzona tylko dla tych części wód, dla których koszty działań mogą okazać się dysproporcjonalne. Wyznaczenie części wód przewidywanych do zastosowania derogacji wykonane jest jako wstępny krok (rysunek 2).

W grupie Roboczej Komisji Europejskiej ds. Analiz Ekonomicznych, działającej pod przewodnictwem Francji, są prowadzone prace nad metodyką określania kosztów środowiskowych przy wykorzystaniu znanych metod wartościowania środowiska przyrodniczego takich, jak np. metoda wyceny warunkowej (ang. Contingent Valuation Method - CVM).

Obecnie w Polsce najczęściej stosuje się metodę strat unikniętych. W tej metodzie mogą być wykorzystane orientacyjne wskaźniki strat spowodowanych zanieczyszczeniem zasobów wodnych w przeliczeniu na 1 m³ ścieków.

Orientacyjny wskaźnik jednostkowych strat oznacza, że nie wyemitowanie jednego metra sześciennego ścieków przynosi średnią dla kraju korzyść wartości 5,90 zł (poziom cen 2003 roku) (Cygler i Miłaszewski 2008).



Rys. 2. Ogólny algorytm wyznaczania części wód dla których koszty działań są dysproporcjonalne (Courseau 2009)

Należy jednak pamiętać, że w zależności od źródła danych (określonego badania czy autora) dokładne wartości takich wskaźników mogą się różnić, jednakże pozostają one na zbliżonym poziomie i z pewnością dają wyobrażenie o skali potencjalnych korzyści.

Problem kalkulacji kosztów zasobowych jest trudniejszy do ujednoliconej prezentacji. Pozostając w duchu definicji kosztów zasobowych, alternatywne sposoby wykorzystania danych zasobów mogą być różne w odniesieniu do poszczególnych części wód czy zlewni. Podobne działania mogą być optymalne w jednym miejscu (a więc nie ma korzystniejszych sposobów wykorzystania zasobów, w związku z czym nie powstają koszty zasobowe), natomiast nie będą takimi w innym (gdzie inne wykorzystanie zasobów może przynieść większe korzyści, a zatem ponoszone są koszty zasobowe równe utracie owych korzyści). O pewnych uśrednionych wskaźnikach kosztów zasobowych można mówić w odniesieniu do utrzymania zasobów. Zgodnie z nimi, w odniesieniu na przykład do zbiorników retencyjnych, koszty zasobowe dla warunków polskich kształtują się na poziomie $0,05 \text{ zł/m}^3$ magazynowanej wody (Cygler i Miłaszewski 2008).

5. Stosowanie zasady zwrotu kosztów usług wodnych (Etap IV)

Zgodnie z art. 9 Ramowej Dyrektywy Wodnej państwa członkowskie powinny być do roku 2010, w ramach polityki gospodarowania wodami, uwzględnić zasadę zwrotu kosztów za usługi wodne. Nastąpić to powinno być poprzez opracowanie i wdrożenie odpowiedniej polityki fiskalnej, zachęcającej użytkowników do efektywnego wykorzystania zasobów wodnych oraz odpowiedniego udziału użytkowników w kosztach usług wodnych przy uwzględnieniu zasady sprawca zanieczyszczenia płaci.

W analizie ekonomicznej, wykonanej w ramach projektu Planu gospodarowania wodami dla obszaru dorzecza Wisły w 2008 roku, ustalono dla trzech sektorów, czyli komunalnego, przemysłu oraz rolnictwa i leśnictwa, wielkości dwóch wskaźników. Są to:

- finansowa stopa zwrotu kosztów usług wodnych, określona jako iloraz przychodów oraz kosztów finansowych operatorów tych usług;
- ekonomiczna stopa zwrotu kosztów usług wodnych, określona jako iloraz przychodów oraz sumy kosztów finansowych, kosztów środowiskowych i kosztów zasobowych.

W sektorze komunalnym stwierdzono prawie pełny zwrot kosztów finansowych. Natomiast ekonomiczna stopa zwrotu kosztów usług wodnych w tym sektorze kształtowała się na poziomie około 60 – 67%. z kolei w sektorze przemysłu finansowa stopa zwrotu kosztów usług wodnych wynosiła około 100%, natomiast ekonomiczna stopa zwrotu kosztów usług wodnych wahała się w granicach 80 – 97% (Projekt Planu...2008).

Najniższe wielkości finansowej stopy zwrotu kosztów usług wodnych stwierdzono w sektorze rolnictwa i leśnictwa, gdzie kształtuje się ona w granicach od 11 do 41%. Natomiast ekonomiczna stopa zwrotu dla tego sektora wynosi około 4% (Projekt Planu...2008). Poziom zwrotu kosztów usług wodnych, na którym znajduje się obecnie operator usług wodnych w określonej gminie, będzie decydować o możliwości realizacji zasady zwrotu kosztów usług wodnych w wyznaczonym przez Ramową Dyrektywę Wodną terminie lub konieczności ustalenia indywidualnego harmonogramu wdrożenia tej zasady w gminie. Czynnikiem ograniczającym wysokość cen za usługi wodociągowe i kanalizacyjne jest wielkość dochodu gospodarstw domowych w gminie. Jest to element bardzo zróżnicowany w skali kraju. Gminy bogatsze będą w stanie szybciej osiągnąć poziom pełnego zwrotu kosztów, wynikających ze świadczenia usług zbiorowego zaopatrzenia w wodę i zbiorowego odprowadzania ścieków. W gminach bardzo ubogich, o wysokiej stopie bezrobocia, osiągnięcie tego celu może być trudne i będzie wymagać znacznej pomocy finansowej skierowanej do odbiorców komunalnych, zwłaszcza w zakresie opłat za oczyszczanie i odprowadzanie ścieków (Rauba 2006).

6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych analiz możliwe było sformułowanie następujących wniosków:

1. Analizy ekonomiczne w planach gospodarowania wodami dorzeczy są w polskich warunkach opracowywane w czterech etapach.
2. Na podstawie wykonanej analizy efektywności kosztowej, przyjętych programów działań, określono derogacje czasowe oraz derogacje polegające na ustaleniu mniej rygorystycznych celów w zakresie jakości wód.
3. W procesie wdrażania analiz ekonomicznych w planach gospodarowania wodami stosowano zasadę sprawca zanieczyszczenia płaci i zasadę zwrotu kosztów usług wodnych.
4. Zasada sprawca zanieczyszczenia płaci jest wdrażana poprzez internalizację kosztów środowiskowych i zasobowych do systemu ekonomiczno-financego przedsiębiorstwa. Polega ona na stosowaniu opłat za pobór wody i odprowadzanie ścieków. Stawki opłat pozwalają na pokrycie kosztów środowiskowych tylko w 12% (Graczyk in. 2001). Podobna sytuacja występuje w przypadku opłat za pobór wody, które tylko w części pokrywają koszty zasobowe.
5. W odniesieniu do procesu wdrażania zasady zwrotu kosztów usług wodnych stwierdzono, że aktualne ceny za wodę i ścieki, płacone przez odbiorców usług wodnych, pokrywają w pełni koszty finansowe operatorów tych usług. Natomiast koszty całkowite operatorów usług wodnych, uwzględniające łącznie koszty finansowe, środowiskowe i zasobowe, są pokrywane tylko częściowo. w sektorze komunalnym ekonomiczna stopa zwrotu kształtuje się w granicach 60-67%,

w sektorze przemysłu w granicach 80-97%, a w sektorze rolnictwa i leśnictwa na poziomie 11-41%.

6. Ze względów społecznych konieczne jest etapowe dochodzenie do pełnego zwrotu kosztów usług wodnych w gminach. Pozwoli to na utrzymanie udziału opłat za wodę i ścieki w budżetach gospodarstw domowych na poziomie zalecanym przez Unię Europejską i wynoszącym około 3%.

Literatura

ANALIZA EKONOMICZNA w RAMOWEJ DYREKTYWIE WODNEJ, Biuletyn Kwartalny publikowany w ramach projektu Phare PL 2003/IB/EN/02 *Kontynuacja wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej*, „Wodne sprawy”, wrzesień 2006, Ministerstwo Środowiska, Warszawa.

COURSEAU L. 2009. *Dysproporcjonalne koszty w Ramowej Dyrektywie Wodnej: strategie i metody wyznaczania w różnych krajach europejskich*, „Gospodarka Wodna” nr 5.

CYGLER M., MIŁASZEWSKI R (red). 2008. *Materiały do studiowania ekonomiki zaopatrzenia w wodę i ochrony wód*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok.

DYREKTYWA 2000/60/EC Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23.10.2000 roku w sprawie ustanowienia ram działalności Wspólnoty w dziedzinie polityki wodnej.

ECONOMICS AND THE ENVIRONMENT. The Implementation Chal-

lenge of the WFD - a Guidance Document. 2003. European Commission, Brussels.

GRACZYK A. i in. 2001. *Analiza porównawcza poziomu opłat za zrzut ścieków z wielkością strat z tytułu zanieczyszczenia wód powierzchniowych*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.

MIŁASZEWSKI R. 2004. *Analiza kosztów realizacji programu działań w pilotowej zlewni Narwi*, „Gospodarka Wodna” nr 10.

Projekt Phare PL/2002/000-580.05.01 Pomoc techniczna we wdrażaniu Ramowej Dyrektywy Wodnej 2000/60/WE w Polsce. 2005. ARCADIS Euroconsult (Holandia), Proeko Sp. z o.o. (Polska), BCEOM (Francja), Warszawa.

Projekt Planu gospodarowania wodami dla obszaru dorzecza Wisły. 2008. Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej, Kraków.

RAUBA E. 2006. *Metoda określania opłat za usługi wodne*, rozprawa doktorska, Kolegium Ekonomiczno-Społeczne, Szkoła Główna Handlowa, Warszawa.

USTAWA z dnia 18 lipca 2001 roku Prawo wodne (Dz. U. Nr 115, poz. 1229, z późniejszymi zmianami).

WYTYCZNE DO PRZEPROWADZENIA ANALIZ EKONOMICZNYCH w regionach wodnych dla potrzeb planów gospodarowania wodami, 2004, Departament Zasobów Wodnych. Ministerstwo Środowiska, Warszawa.

WPLYW SKŁADU GRANULOMETRYCZNEGO CZĄSTEK W ŚCIEKACH OPADOWYCH NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ W OBIEKCIE HYDROFITOWYM

THE IMPACT OF GRANULOMETRY OF PARTICLES IN STORMWATER ON THE EFFICIENCY OF POLLUTANTS REMOVAL IN A CONSTRUCTED WETLAND SYSTEM

**Hanna Obarska-Pempkowiak, Magdalena Gajewska, Ewa Wojciechowska,
Marzena Stosik**

Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk, e-mail: hoba@pg.gda.pl, mgaj@pg.gda.pl, esien@pg.gda.pl,
marstosi@pg.gda.pl

ABSTRACT

The stormwater from urban areas carry the load of mineral and organic pollutants of different particle sizes. Stormwater treatment should contain both mechanical (sedimentation and filtration) and biological treatment step. Constructed wetlands provide both types of treatment, additionally offering low energy demand and landscape value. The objective of the study was analysis of particles granulometry in stormwater inflowing to a constructed wetland system on the Swelina stream in Sopot, which inflows to the Gulf of Gdańsk in the region of attractive beaches and bathing places. The analyses of particle size distribution were carried out with laser granulometer MASTERSIZER 2000, in the rain and dry weather periods. The study results will provide better understanding of the mechanisms of pollutants removal from stormwater, which would be helpful in the design process of stormwater treatment wetlands.

Keywords: water protection, stormwater treatment, granulometry of particles, constructed wetlands

1. Wprowadzenie

Narodowa Strategia Ochrony Środowiska, dostosowując się do wymagań dyrektyw unijnych, przewiduje do roku 2020 zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń odprowadzanych do wód Bałtyku o 80%. Osiągnięcie tego celu nie będzie jednak możliwe bez ograniczenia ładunku zanieczyszczeń wprowadzanych wraz ze ściekami opadowymi oczyszczonymi w nie

dostatecznym stopniu. Sposób powstawania oraz charakter zlewni sprawia, że ścieki te niosą ładunek substancji organicznych i nieorganicznych o różnym stopniu zdyspersgowania. Ilość tych zanieczyszczeń jest szczególnie duża w pierwszej fazie spływu, gdy opady występują po długim okresie pogody suchej. Cechą charakterystyczną ścieków opadowych

jest ich zmienna ilość i skład, zależny m.in. od intensywności i częstotliwości występowania opadów oraz rodzaju zlewni. Ścieki opadowe spływające z ulic i parkingów zawierają węglowodory, oleje i smary, związki ołowiu z silników spalinowych, sole stosowane do usuwania lodu i śniegu z ulic (głównie chlorek sodu i wapnia). Ładunek zanieczyszczeń odprowadzany z wodami deszczowymi, w zależności od wskaźnika zanieczyszczenia, może stanowić od kilku do nawet kilkudziesięciu procent ładunku występującego w ściekach komunalnych (Królikowska 2011). Istnieje zatem konieczność oczyszczania ścieków opadowych w sposób mechaniczny (w procesach sedymentacji i filtracji) oraz biologiczny.

Wody opadowe odprowadzane z zanieczyszczonych powierzchni szczelnych mogą być wprowadzane do wód powierzchniowych, jeżeli spełniają wymagania dotyczące dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń, podane w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2006 roku (Dz.U. nr 137 poz. 984). Podkreśla się również konieczność zapewnienia oczyszczania ścieków deszczowych w miejscu ich powstawania, co może być realizowane np. w systemach hydrofitowych. Takie rozwiązanie dodatkowo pozwala na stworzenie pewnej pojemności retencyjnej, w wyniku czego osiąga się „spłaszczenie” i zmniejszenie fali odprowadzanej wody opadowej co w konsekwencji wspomaga retencję. Obiekty hydrofitowe do oczyszczania wód z kanalizacji ogólnospławnej stosowane są od lat w Wielkiej Brytanii, Niemczech, Belgii, Holandii oraz USA i Australii. w Wielkiej Brytanii metoda ta znalazła powszechne zastosowanie do oczyszczania spływów z autostrad i dróg szybkiego ruchu (Shutes i in. 1999, Revitt i in. 2004).

Zanieczyszczeniem, które stanowi najbardziej poważny problem w odpływach

z kanalizacji deszczowej są zawiesiny (Królikowski i Garbarczyk 2001, Garbarczyk 2005, Królikowska 2011). Źródłem zawiesin w wodach opadowych są: ścieranie drobiny opon samochodowych oraz nawierzchni, zmiotki uliczne, pozostałości z erozji gruntu oraz pozostałości niepalne z paliw i splukiwane przez opad pyły, aerozole z powietrza. Królikowski i in. (2005) podają, że z 1 ha nieprzepuszczalnej powierzchni spływa rocznie 665 kg zawiesiny ogólnej. w ściekach opadowych przeważa zawiesina mineralna, która stanowi od 90 do 99% zawiesiny ogólnej (Garbarczyk 2005). Udział zawiesiny organicznej wzrasta jesienią, w okresie opadania liści; jest również wyższy, gdy w zlewni zlokalizowane są np. place targowe czy tereny zielone (Królikowska 2011).

Na cząstkach zawiesiny zaadsorbowane są również inne zanieczyszczenia, np. związki organiczne, metale ciężkie, tłuszcze, oleje mineralne i ortofosforany (Helman-Grubba 2008, Zawilski 1997). Według Garbarczyka (2005) z zawiesiną ogólną skojarzonych jest do 92% substancji organicznych (ChZT i BZT5) i do 80% azotu ogólnego oraz do 99% węglowodórów i ołowiu. Zatem usuwanie zawiesin w procesach sedymentacji pozwala na jednoczesne obniżenie stężeń innych wskaźników zanieczyszczeń. Dotychczas wykazano, że oczyszczalnie hydrofitowe bardzo skutecznie usuwają zawiesiny ogólne m.in. w procesie sedymentacji (Kadlec i Knight 1996, ObarskaPempkowiak i in. 2010). Sedymentacja zawiesin jest jednym z podstawowych mechanizmów usuwania zanieczyszczeń w oczyszczalniach hydrofitowych. Czynniki mogące wpływać na efektywność sedymentacji zanieczyszczeń w obiektach hydrofitowych do oczyszczania ścieków deszczowych to warunki przepływu, pochodzenie i postać zanieczyszczeń, czas za-

trzymania oraz warunki pogodowe (temperatura powietrza, częstotliwość i wysokość opadów) (Li i in. 2007). Ostatnio zwrócono uwagę, że bardzo istotnym czynnikiem jest też wielkość cząstek zawieszin, gdyż różne rodzaje zanieczyszczeń są skojarzone z różnymi wielkościami tych cząstek. Przykładowo, metale ciężkie są na ogół zaadsorbowane na cząstkach o średnicach mniejszych od $0,63\ \mu\text{m}$ (San-salone i in. 1998). Większość zanieczyszczeń aadsorbowana jest we frakcjach najdrobniejszych, co wynika z większej powierzchni właściwej. Według badań Garbarczyka (2005) najdrobniejsza frakcja zawiesziny (poniżej $10\ \mu\text{m}$) zawiera 58% stężenia ChZT, 52% stężenia BZT₅, 56% ołowiu i aż 73% azotu ogólnego. Zatem skład granulometryczny zawieszin może mieć bardzo istotne znaczenie dla efektywności procesów oczyszczania ścieków, jak również może być przydatnym narzędziem wspomagającym projektowanie systemów oczyszczania ścieków deszczowych.

Celem badań była ocena wpływu składu granulometrycznego zawieszin doprowadzanych wraz ze ściekami opadowymi na efektywność usuwania zanieczyszczeń w kolejnych stopniach oczyszczania zachodzącego w systemie hydrotechniczno-hydrofitowym (zbiornik retencyjny oraz złożo hydrofitowe).

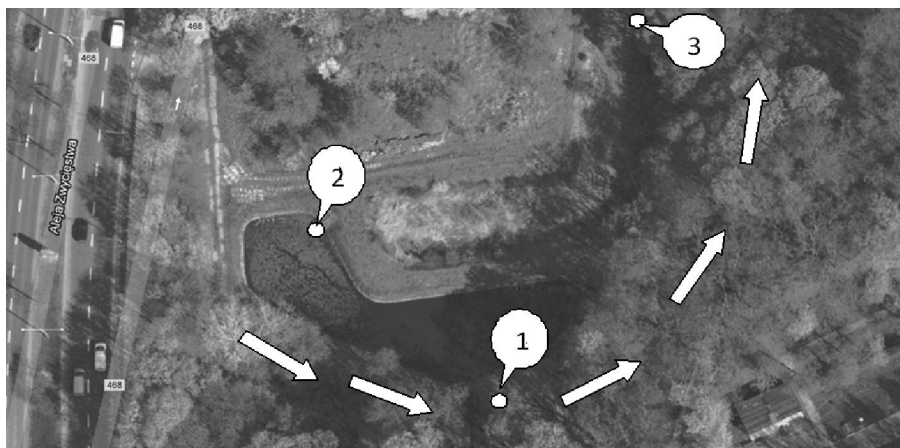
2. Obiekt badań i metodyka

Obiekt badań zlokalizowany jest na Potoku Swelina, na granicy miasta Gdyni i Sopotu. Źródła Potoku znajdują się na terenie Trójmiejskiego Parku Krajobrazowego a ujście bezpośrednio do Zatoki Gdańskiej w miejscu popularnych kąpielisk w Sopocie. Całkowita powierzchnia zlewni Potoku Swelina wynosi 316 ha w tym powierzchnia leśna wynosi: 237 ha, terenów zabudowanych: 24,9 ha i otwartych terenów niezabudowanych: 54,7 ha.

w konsekwencji Potok Swelina o długości 2,630 km przepływa przez tereny osiedli mieszkaniowych i licznych dróg komunikacyjnych m.in. płynie pod Al. Niepodległości (główna arteria łącząca Gdańsk i Gdynię, rys. 1). Do Potoku odprowadzane są wody z kanalizacji deszczowej zbierającej spływy z przyległych terenów w liczbie 12 wylotów z kanalizacji deszczowej. w celu ochrony wód Potoku oraz przywrócenia użytkowania kąpieliska (zamkniętego ze względu na pozaklasowość wód odprowadzanych do Zatoki Gdańskiej) w 1994 roku na Potoku Swelina wykonano zbiornik sedimentacyjno-retencyjny o pojemności $500\ \text{m}^3$ (głębokości ok. 1 m) oraz vegetacyjny filtr piaskowy o pojemności całkowitej $960\ \text{m}^3$ oraz objętości czynnej $812,4\ \text{m}^3$ i miąższości warstwy czynnej 1m (czas zatrzymania 2 godziny dla przepływu obliczeniowego $30\ \text{dm}^3/\text{s}$) (rys. 1).

Filtr vegetacyjny obsadzony został trzcina pospolitą. Oczyszczana woda jest zbierana drenażem rurowym i odprowadzana do studni kontrolnej (punkt poboru próbek nr 3), a stamtąd bezpośrednio do wód Potoku. Średni roczny przepływ w okresie suchym wynosi od 12 do $33\ \text{dm}^3/\text{s}$, natomiast podczas intensywnych opadów deszczu pierwsza, najbardziej zanieczyszczona fala jest kierowana przez przelew z kratą i piaskownik i zatrzymywana w zbiorniku retencyjnym a następnie oczyszczana w filtrze hydrofitowym (rysunek 1).

Pobór próbek rozpoczęto w czerwcu 2011 i do listopada 2011 wykonano cztery serie przy pogodzie bezdeszczowej, trzy serie podczas pogody deszczowej. W listopadzie 2011 roku Zakład Dróg i Zieleni Miejskiej w Sopocie, który jest eksploatatorem obiektu, rozpoczął prace konserwatorskie, co uniemożliwiło pobór próbek do połowy grudnia 2011.



Rys. 1. Zdjęcie satelitarne obiektu hydrotechniczno-hydrofitowego na Potoku Swelina; 1, 2, 3 punkty poboru próbek.

Prowadzone prace polegały m.in. na usunięciu osadów dennych z części retencyjnej obiektu oraz naprawie urządzeń kontrolujących poziom i kierunek przepływu ścieków przez zbiornik.

Miedzy innymi odtworzono przegrodę z bali drewnianych (palisadę), której zadaniem jest wytłumienie energii doprowadzanej wody i wydłużenie czasu zatrzymania przez wymuszenie odpowiedniej drogi przepływu ścieków. Ponowny pobór próbek rozpoczęto w marcu 2012 – wykonano dwie serie pomiarowe w warunkach pogody bezdeszczowej.

We wszystkich seriach pomiarowych próbki ścieków deszczowych pobierano w tych samych punktach, po kolejnych stopniach oczyszczania: 1 – na dopływie do zbiornika retencyjnego, 2 – po zbiorniku, na przelewie do złoza hydrofitowego, 3 – po złożu hydrofitowym (studnia kontrolna).

W pobranych próbkach wykonywano pomiary stężeń zawiesiny ogólnej oraz organicznej oznaczanej jako straty przy prażeniu. Zastosowane procedury pomiarowe są zgodne z Polskimi Normami

i zaleceniami podanymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 24 lipca 2006.

Do pomiaru wielkości cząstek zawiesin oraz ich udziału procentowego w jednostce objętości zastosowano granulometr laserowy firmy Malvern Instruments Ltd 2000.

Obecność cząstek zawiesin w próbce ścieków powoduje rozproszenie światła lasera (dyfrakcję) a kąt załamania światła jest odwrotnie proporcjonalny do wielkości cząstek. Urządzenie pozwala na pomiar cząstek o średnicach zastępczych w zakresie od 0,02 do 2000 μm oraz przedstawienie wyników pomiarów w postaci histogramów bądź krzywych „uziarnienia”, pozwalających ocenić skład granulometryczny zawiesin.

3.3. Wyniki i ich omówienie

Wyniki pomiarów podano w postaci średnich, które obliczono osobno dla: a) serii pomiarowych wykonanych podczas pogody deszczowej, b) serii pomiarowych wykonanych podczas pogody bezdeszczowej w okresie przed czyszczeniem zbiornika, c) serii pomiarowych

wykonanych wiosną 2012, po czyszczeniu zbiornika.

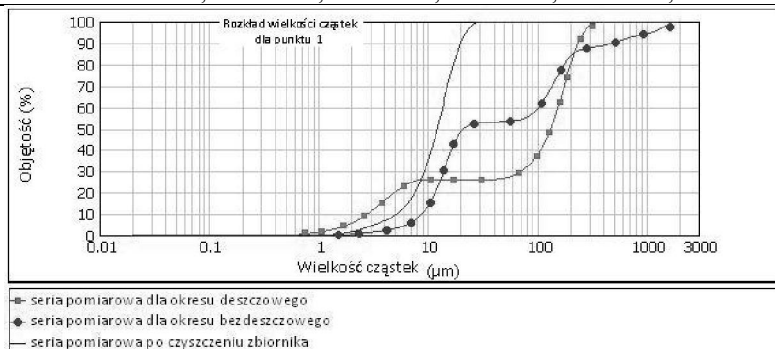
W Tabeli 1 podano procentowy udział zawiesiny mineralnej i organicznej dla poszczególnych punktów pomiarowych

zlokalizowanych w obiekcie hydrotechniczno-hydrofitowym na Potoku Swelina.

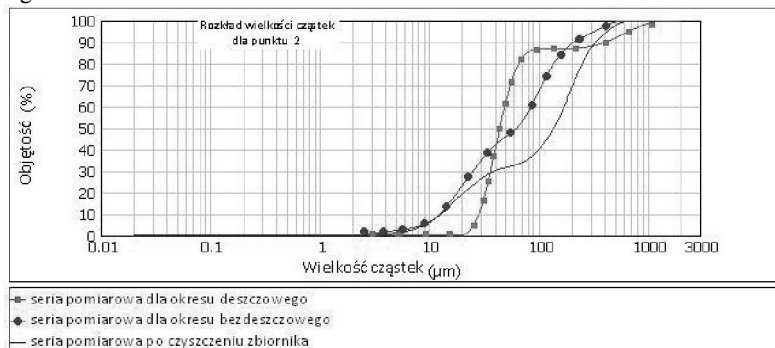
Na rys. 2, 3 i 4 przedstawiono udział objętościowy wielkości cząstek zawiesin dla poszczególnych punktów pomiarowych.

Tabela 1. Średni udział procentowy frakcji mineralnej i organicznej w zawieszynie ogólnej dla analizowanych punktów pomiarowych

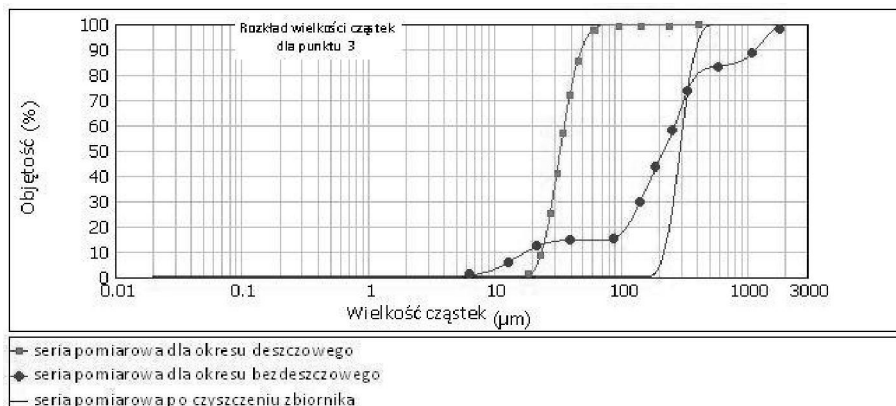
Próbka	Punkt 1		Punkt 2		Punkt 3	
	zawiesina mineralna	zawiesina org.	zawiesina mineralna	zawiesina org.	zawiesina mineralna	zawiesina org.
pogoda deszczowa	63,6%	36,4%	30,1%	69,9%	37,0%	63,0%
pogoda bezdeszczowa						
• przed czyszczeniem zbiornika	14,1%	85,9%	11,6%	88,3%	17,4%	82,6%
• po czyszczeniu zbiornika	20,8%	79,2%	18,0%	82,0%	57,8%	42,2%



Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek zawiesin dla punktu pomiarowego 1 – dopływ do zbiornika retencyjnego.



Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek zawiesin dla punktu pomiarowego 2 – dopływ do złoża hydrofitowego



Rys. 4. Rozkład wielkości cząstek zawieszonych dla punktu pomiarowego 3 – studzienka kontrolna po złożu hydrofitowym.

W pierwszym punkcie pomiarowym, zlokalizowanym po piaskowniku, w dopływie do zbiornika retencyjnego, zaobserwowano znaczne różnice pomiędzy udziałem zawiesiny mineralnej i organicznej w zależności od tego, czy pomiary były dokonywane podczas pogody deszczowej czy też suchej. Podczas pogody bezdeszczowej udział zawiesiny mineralnej był wyraźnie niższy niż w okresie deszczowym. z jednej strony jest to wynikiem pracy piaskownika. Ponadto należy zauważyć, że w zlewni Potoku Swelina dominują tereny leśne oraz obszary zielone niezabudowane, zaś według Królikowskiej (2011) spływy z takich obszarów mogą zawierać większą ilość zawieszin organicznych. Podczas pogody deszczowej w punkcie 1 obserwowano wyraźny wzrost udziału zawiesiny mineralnej w porównaniu do okresu bezdeszczowego (Tabela 1). Jest to charakterystyczne dla spływów deszczowych, które spłukują z terenu zlewni cząstki gruntu. Udział procentowy zawiesiny mineralnej podczas pogody bezdeszczowej wyraźnie uległ obniżeniu po zbiorniku retencyjnym (punkt pomiarowy 2), z 63,6 do 30,1%

(Tabela 1). Nie stwierdzono tak dużych różnic w stężeniu zawiesiny mineralnej w punktach 1 i 2 dla okresu bezdeszczowego – zarówno przed jak i po usunięciu nagromadzonych w zbiorniku retencyjnym osadów dennych. Po oczyszczeniu zbiornika stężenie zawieszin organicznych doprowadzanych wraz ze ściekami do złoża hydrofitowego uległa obniżeniu, co w konsekwencji poprawiło sprawność usuwania zawieszin organicznych w złożu. w punkcie kontrolnym 3 udział zawiesiny organicznej wynosił zaledwie 42,2% dla okresu pomiarowego po czyszczeniu zbiornika w porównaniu do 82,6% w okresie przed czyszczeniem zbiornika

Przeprowadzone badania składu granulometrycznego wykazały, że Zanieczyszczenia doprowadzane wraz ze ściekami opadowymi i wodami Potoku do zbiornika retencyjnego różniły się znacznie wielkością. Średnice zastępcze zawieszin ogólnych w punkcie pomiarowym 1 zmieniały się w szerokim zakresie od 0,6 do 1800 µm a więc od cząstek o wielkości charakterystycznej dla koloidów aż do zawieszin (rys. 2). Podobnie szerokie zakresy średnic zastępczych zanieczysz-

czeń w ściekach opadowych mierzone były przez Bursztę-Adamiak i Łomotowski (2006) oraz Bursztę-Adamiak i in. (2011). Natomiast Tuszyńska i Kolečka (2011) podają jeszcze szerszy zakres średnic zastępczych (0,02 do 2400 μm) dla ścieków oczyszczonych w konwencjonalnej oczyszczalni ścieków i kierowanych do doczyszczania w systemach stawów hydrofitowych.

Analiza rozkładu wielkości cząstek zawieszin dla punktu 2 (rys. 3) pokazuje, że podczas pogody deszczowej w zbiorniku retencyjnym efektywnie zatrzymywane były cząstki o wymiarach mniejszych od 80 μm . z kolei po filtrze hydrofitowym (punkt 3) dla pogody deszczowej brak jest cząstek o średnicy powyżej 60 μm ; dominują cząstki o średnicach od kilku do ok. 20 μm . Natomiast podczas pogody bezdeszczowej w punkcie pomiarowym zlokalizowanym za zbiornikiem (punkt 2) obserwowano wyraźnie wyższy udział cząstek o średnicach od 50 do 110 μm , niż przy przepływie podczas opadów. Mniejszy zaś był udział drobnych cząstek. Może to świadczyć o tym, że podczas opadów, w innych warunkach przepływu następuje porywanie i unoszenie cząstek zsedymetowanych na dnie zbiornika. Pomiaru dla pogody deszczowej wykonywano jeszcze przed czyszczeniem zbiornika, w warunkach znacznego nagromadzenia osadów dennych. Zbyt krótki, bo zaledwie dwie serie pomiarowe, okres od oczyszczenia i ponownego napełnienia zbiornika nie pozwala na rzetelną ocenę wpływu wykonanych prac konserwatorskich na efektywność zatrzymywania zanieczyszczeń. Jednak należy przypuszczać, że usunięcie nagromadzonych osadów w zbiorniku retencyjnym przyczyni się do poprawy pracy złoża hydrofitowego, które wykazywało oznaki kolmatacji (rys. 4). Wiadoczne m.in. w dużym procentowym udziale zawiesziny organicznej w punkcie

3 (Tabela 1) oraz szerokim zakresie średnic zastępczych zanieczyszczeń odprowadzanych ze złoża hydrofitowego przy pogodzie bezdeszczowej (rys. 4). Poprawa pracy złoża hydrofitowego może wpływać również na większą bioróżnorodność mikroorganizmów bytujących w obiekcie, a w konsekwencji ich nadmiar jest usuwany wraz z odpływem. Zakres wielkości cząstek w próbkach po złożu hydrofitowym w okresie po oczyszczaniu zbiornika zmieniał się od 5 do 400 μm i pokrywał się z zakresem wielkości komórek glonów np. okrzemek, które są niezwykle cennymi organizmami w procesach renaturalizacji wód.

4. Wnioski

1. Zanieczyszczenia doprowadzane wraz ze ściekami opadowymi i wodami Potoku charakteryzowały się szerokim zakresem średnic zastępczych typowych dla zanieczyszczeń zarówno koloidalnych jak i zawieszin.
2. Zastosowany system oczyszczania złożony ze stawu retencyjnego i złoża hydrofitowego jest systemem skutecznie usuwającym zawiesziny ogólne.
3. Zarówno skład jak i wielkość cząstek zawieszin w ściekach oczyszczonych mogą sugerować, że w odpływie z tego obiektu znajdują się mikroorganizmy (glony, okrzemki) nie stanowiące zagrożenia dla środowiska.
4. Należy dbać, aby w zbiorniku retencyjnym nie gromadziły się zbyt duże ilości osadów, które mogą ulegać resuspensji i utrudniać procesy oczyszczania w złożu prowadząc do jego kolmatacji (co powoduje wzrost udziału procentowego zawieszin o dużych wymiarach w oczyszczonych wodach).

Dalsze pomiary będą koncentrowały się na okresach deszczowych. Planuje się pomiary w kilkunasto- kilkudziesięciominutowych interwałach czasowych, co

pozwole na stwierdzenie jak zmienia się wielkość cząstek i udział procentowy zawieszin w odpływach z poszczególnych etapów oczyszczania w czasie trwania opadu.

5. Podziękowania

Badania naukowe zostały wykonane w ramach realizacji Projektu „Innowacyjne środki i efektywne metody poprawy bezpieczeństwa i trwałości obiektów budowlanych i infrastruktury transportowej w strategii zrównoważonego rozwoju”, współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, umowa o dofinansowanie POIG.01.01.02-10-106/09-03PT 8. „Użytkowanie i ochrona środowiska w strategii zrównoważonego rozwoju”, PT 8.4. „Odprowadzanie i utylizacja ścieków opadowych z ciągów i placów komunikacyjnych”.

Literatura

- BURSZTA-ADAMIAK E., ŁOMOTOWSKI J., KUŚNIERZ M., SMOLIŃSKA B.; 2011, Oczyszczanie wód z zawieszin w systemach hydrofitowych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, grudzień 2011.
- BURSZTA-ADAMIAK E., ŁOMOTOWSKI J.; 2006, Odprowadzanie wód opadowych na terenach o rozproszonej zabudowie, *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich*, PAN, oddział w Krakowie, Nr 3/1/2006 s 141-153.
- GARBARCZYK K.; 2005, Wpływ składu ścieków deszczowych na zawartość zanieczyszczeń w osadach zatrzymanych w ulicznych wpustach deszczowych. XII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna z cyklu: Problemy gospodarki wodno-ściekowej z terenów rolniczo-przemysłowych. Białystok 2005.
- GARBARCZYK K., GWOŹDZIEJ-MAZUR J.; 2005, Analiza zanieczyszczeń ścieków opadowych ze zlewni zurbanizowanych, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN Nr 32.
- HELMAN-GRUBBA M. 2008; Wody opadowe: jakość, regulacja, podczyszczanie. Ekol-Unicon Sp. z o.o.
- KADLEC R.H., KNIGHT R.L.; 1996, Treatment wetlands. Boca Ration, FL: CRC Pres: 893 s.
- KRÓLIKOWSKA J.; 2011, Urządzenia inżynierskie z ruchem wirowym stosowane na sieci kanalizacyjnej do zmniejszenia ładunku zawiesziny w ściekach deszczowych. *Inżynieria Ekologiczna* 26: 156-170.
- KRÓLIKOWSKI A., GARBARCZYK K., GWOŹDZIEJ-MAZUR J., BUTAREWICZ A.; 2005, Osady powstające w obiektach systemu kanalizacji deszczowej. *Monografia PAN*, Białystok 2005.
- KRÓLIKOWSKI A., GARBARCZYK K.; 2001, *Uwarunkowania techniczne i eksploatacyjne prawidłowego funkcjonowania systemu kanalizacji deszczowej*. II Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna nt. Bezpieczeństwo, niezawodność, diagnostyka urządzeń i systemów gazowych, wodociągowych, kanalizacyjnych i grzewczych, Zakopane-Kościelisko: 129-141.
- LI Y., DELETIC A., FLETCHER T.D.; 2007, Modelling wet weather sediment removal by stormwater constructed wetlands: Insights from a laboratory study. *Journal of Hydrology* 338: 285-296.
- OBARSKA-PEMPKOWIAK H., GAJEWSKA M., WOJCIECHOWSKA E.; 2010, Hydrofitowe oczyszczanie wód i ścieków. *Wydawnictwo Naukowe PWN*. Warszawa 2010.
- REVITT D.M., SHUTES R.B.E., JONES R.H., FORSHAW M., WINTER B.;

- 2004, The performances of vegetative treatment systems for highway runoff during dry and wet conditions. *The Science of the Total Environment* 334-335: 262-270.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. (Dz. U. z 2006 r. Nr 137, poz. 984).
- SANSALONE J.J., KORAN J.M., SMITHSON J.A., BUCHBERGER S.G.; 1998, Physical characteristics of urban roadway solids transported during rain events. *Journal of Environmental Engineering* 124(5): 427-440.
- SAWICKA-SIARKIEWICZ H.; 2006, *Ograniczenie zanieczyszczeń w spływach wód opadowych w kontekście wymagań określonych w polskich uregulowaniach prawnych* Gdańsk 2006, Biblioteka Ekol-Unicon.
- SHUTES R.B.E., REVITT D.M., LAGERBERG I.M., BARRAUD V.C.E.; 1999, The design of vegetative constructed wetlands for the treatment of highway runoff. *The Science of the Total Environment* 235: 189-197.
- TUSZYŃSKA A., KOŁECKA K.; 2011, Wpływ składu granulometrycznego zanieczyszczeń na jakość wód, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, grudzień 2011, 486-490.
- ZAWILSKI M.; 1997, Prognozowanie wielkości odpływu i ładunków zanieczyszczeń ścieków opadowych odprowadzanych z terenów zurbanizowanych. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Nr 792, Łódź 1997.

OBSZARY SIECI NATURA 2000 NA ZBIORNIKACH WODNYCH W POLSCE

NATURE 2000 IN THE TERRITORY OF WATER RESERVOIRS IN POLAND

Leszek Opyrchal, Stanisław Lach, Monika Łągiewka

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska, Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, 30-059 Kraków, al. A. Mickiewicza 30, pawilon C-4, e-mail: opyrchal@agh.edu.pl

ABSTRACT

Nature 2000 is an ecological network of protected areas, submitted by the EU directives. The Birds and Habitats Directives provide a coherent ecological network functioning as combined areas of ecological corridors with purpose to maintain biodiversity of nature. It has been generally accepted that the development of human civilization is essentially related to the degradation and deterioration in the functioning of individual nature elements. However, it turns out that the development can contribute to the creation of entirely new areas, in which it will become possible to restore properly functioning ecosystems. Hydropower is a pro-ecological method of producing eco-friendly electricity, which priority should be the accordance of leaded activities with the applicable environmental regulations. Important activity related to the hydroelectric power stations is the creation of water reservoirs, which provide the adequate maintenance of groundwater levels and flood mitigation by minimizing the water risings, what in consequence reflects in less environmental losses.

Keywords: water, water reservoirs, Nature 2000

1. Wprowadzenie

Woda to najcenniejsza substancja występująca w przyrodzie, jej rola i różnorodne możliwości zastosowania czynią ją niezastąpioną. Stanowi ona dla człowieka podstawę funkcjonowania. Niezbędna jest zarówno w życiu codziennym do celów gospodarczych, jak i w procesach produkcji przemysłowej. Zasoby słodkiej wody są ograniczone, a także nierównomiernie rozłożone. Polska ze względu na położenie geograficzne jest krajem o małych

zasobach wodnych w stosunku do innych krajów europejskich. Opady w naszym kraju w okresie wegetacyjnym są mniejsze od ewapotranspiracji (Kaca 2012). Dlatego człowiek stara się gromadzić wodę budując sztuczne zbiorniki. Zapory tworzące zbiorniki retencyjne są niezbędną częścią globalnej infrastruktury, dzięki której człowiek może zapewnić sobie życie na Ziemi (Żbikowski i Żelazo 1993; Tullos i in. 2009).

Podstawową funkcją, którą pełnią zapory jest utworzenie zbiorników, umożliwiających gromadzenie nadmiaru odpływającej wody i wykorzystywanie ich w okresach suszy. Zaopatrzenie w wodę ludności, wielu obszarów, a także przemysłu ze względu na sezonowe zmiany przepływów nie byłoby możliwe bez budowy zapór. Powstające przy zaporach elektrownie wodne pozwalają wykorzystywać energię mechaniczną wody do produkcji energii elektrycznej. Woda bez uszczuplania jej zasobów dla przyszłych pokoleń stanowi odnawialne i niezanieczyszczające środowiska źródło energii (Koutsos in. 2010). Dodatkowo zapory sprzyjają rozwojowi rekreacji i turystyki, w konsekwencji prowadzą do stworzenia nowych miejsc pracy (Bojarski i in. 2005; Tullos in. 2009).

Budowa zapór i tworzenie zbiorników oddziałuje i przekształca środowisko (Binder i Dziewiański 1998). Popularnym przeświadczeniem jest to, iż powstawanie tych budowli koliduje z szeroko pojętą ochroną środowiska (Deklaracja 1996; Koutsos i in. 2010; Tullos; 2009).

Sieć Natura 2000 to najmłodsza forma ochrony przyrody w Polsce. Powstaje jako element Europejskiej Sieci Ekologicznej, której nadrzędnym celem jest ochrona zagrożonych gatunków i określonych typów siedlisk, a także zachowanie bioróżnorodności na terenie całej Europy (Paxião i in. 2009; Koutsos i in. 2010; Jantke i in. 2011). Sieć Natura 2000 zajmuje już 18% obszaru Unii Europejskiej (Jackson 2011). Celem pracy jest pokazanie na przykładzie polskich obszarów sieci Natura 2000, że budowa sztucznych zbiorników wodnych może stanowić ważny element ochrony środowiska naturalnego.

2. Materiał i metody

Artykuł ten ma na celu zestawienie polskich obszarów Sieci Natura 2000 utworzonych na sztucznych zbiornikach wodnych lub w ich bliskim otoczeniu.

W artykule poddano analizie 165 takich zbiorników znajdujących się na terytorium Polski, na obszarze których przy wykorzystaniu bazy danych Generalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska dokonano sprawdzenia występowania dwóch typów obszarów Sieci Natura 2000:

- specjalnej ochrony ptaków (OSO),
- specjalnych obszarów ochrony siedlisk (SOO).

3. Rezultaty

Na rysunku 1 pokazano procentową liczbę sztucznych zbiorników wodnych w poszczególnych województwach zgodnie z obowiązującym w Polsce podziałem administracyjnym.

Z przedstawionego rysunku wynika, iż najwięcej zbiorników znajduje się w województwie śląskim. Jest ich 29, co stanowi 17,58% badanych zbiorników w Polsce. Kolejne miejsca zajmuje województwo wielkopolskie (25 zbiorników) oraz województwo dolnośląskie (22 zbiorniki). W pozostałych województwach ilość zbiorników nie przekracza 10% całości. Najmniej, bo tylko dwa zbiorniki umiejscowione są w województwie warmińsko-mazurskim. Jest to Jezioro Pierzchańskie w gminie Płoskinia oraz Zalew Ruda w gminie Iłowo-Osada.

4. Dyskusja

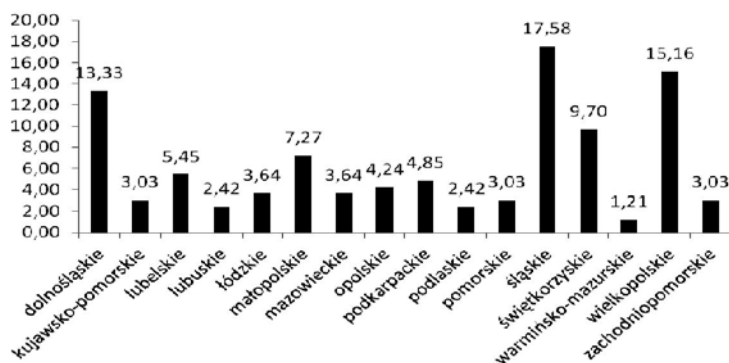
Obszary specjalnej ochrony ptaków oraz obszary specjalnej ochrony siedlisk wyznacza się na podstawie innych kryteriów, jednak mogą się one w niektórych przypadkach pokrywać całkowicie lub częściowo, dlatego też w artykule dokonano podziału sztucznych zbiorników wodnych na obszary OSO i SOO. Na

rysunku 2. przedstawiono procentową liczbę ustanowionych obszarów specjalnej ochrony ptaków na sztucznych zbiornikach wodnych lub w ich pobliżu w poszczególnych województwach.

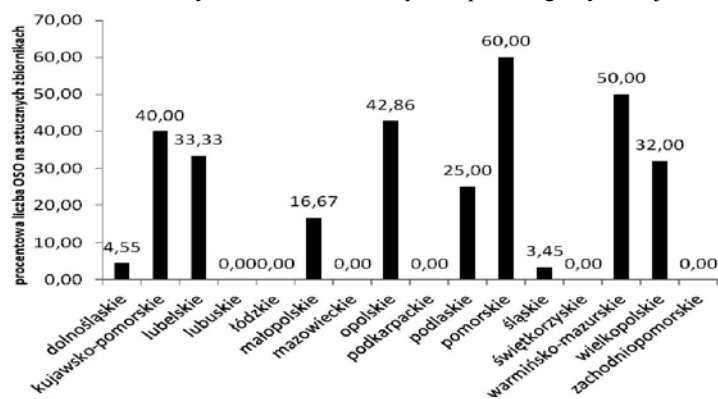
Analizując występowanie obszarów specjalnej ochrony ptaków (OSO) w poszczególnych województwach można zauważyć, iż dominują one w północnej Polsce. w województwie pomorskim na pięć sztucznych zbiorników aż trzy znajdują się na liście OSO. Jest to Zbiornik Zapora na rzece Brdzie, Zalew Cicha Woda w gminie Bytowa oraz Jezioro Gostkowskie w gminie Dębica Kaszubska. W województwie warmińsko-mazurskim na dwa sztuczne zbiorniki jeden widnieje na liście OSO – Jezioro Pierzchańskie w gminie Płoskinia. w województwie opolskim istnieją 3 zbiorniki wpisane na listę OSO. Jest to Jezioro Nyskie, Jezioro Otmuchowskie, a także Jezioro Turawskie. w województwie kujawsko-pomorskim na pięć sztucznych zbiorników dwa znajdują się na liście OSO. Jest to Jezioro Gródkowskie oraz Jezioro Żurskie. w województwie wielkopolskim 8 na 25 zbiorników widnieje na liście OSO. Jest to: Jezioro Wielkie, Jezioro Bąd, Jezioro Mileczki, Jezioro Górne, Jezioro Wonieś, Jezioro Dobrzyckie, Jezioro Małe oraz Zbiornik Jeziorsko na Warcie. w województwie lubelskim istnieją 3 zbiorniki wpisane na listę OSO. Jest to Zalew Nielisz, Mosty w gminie Podejrzewo oraz Staw Siemień. w pozostałych województwach ilość sztucznych zbiorników, na terenie których utworzono obszary specjalnej ochrony ptaków, nie przekracza 30%. w województwie podlaskim na cztery sztuczne zbiorniki jeden znajduje się na liście OSO. Jest to Jezioro Nadził w gminie Gródek. w województwie małopolskim istnieją 2 zbiorniki wpisane na listę OSO. Jest to Jezioro

Klimkowskie na rzece Ropa oraz Zbiornik Sromowce na Dunajcu. W województwie dolnośląskim na 22 sztuczne zbiorniki jeden widnieje na liście OSO – Jezioro Mietkowskie na rzece Bystrzyca. Istotnym faktem jest, iż w województwie śląskim, w którym znajduje się największa w Polsce liczba sztucznych zbiorników, tylko jeden wpisany jest na listę OSO – Jezioro Goczałkowickie na Wiśle. W 6 pozostałych województwach żaden sztuczny zbiornik nie kwalifikuje się do utworzenia na jego terenie obszaru OSO.

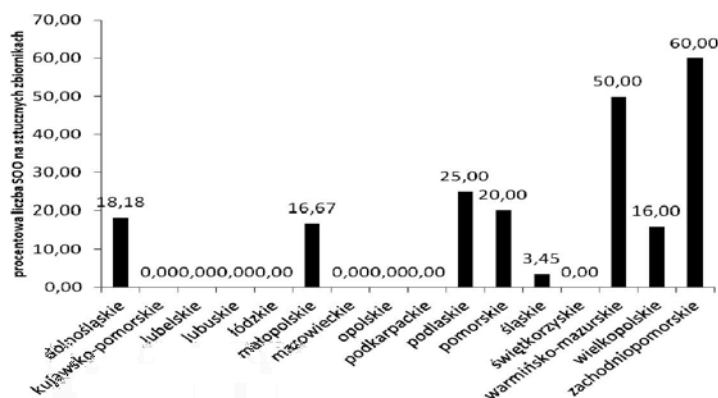
Na rysunku 3. ukazano procentową liczbę ustanowionych specjalnych obszarów ochrony siedlisk na sztucznych zbiornikach wodnych lub w ich pobliżu w poszczególnych województwach. Biorąc pod uwagę występowanie specjalnych obszarów ochrony siedlisk (SOO) na sztucznych zbiornikach wodnych w poszczególnych województwach można stwierdzić, podobnie jak w przypadku obszarów specjalnej ochrony ptaków, iż przeważają one w północnej Polsce. W województwie zachodnio-pomorskim trzy zbiorniki znajdują się na liście SOO. Jest to Jezioro Rosnowskie, Jezioro Hajka oraz Staw Niemicki w gminie Malechowo. W województwie warmińsko-mazurskim istnieje jeden taki zbiornik – Jezioro Pierzchańskie, podobnie jak w województwie podlaskim (Jezioro Nadził) oraz w województwie pomorskim (Jezioro Biesowickie w gminie Kępice). W województwie wielkopolskim cztery sztuczne zbiorniki znajdują się na liście SOO. Jest to Jezioro Wielkie, Jezioro Bąd, Jezioro Mileczki oraz Jezioro Małe. W województwie dolnośląskim na 22 sztuczne jest to Jezioro Dobromierskie, Jezioro Kaczorowskie, Jezioro Lubachowskie, a także Jezioro Pilchowickie w województwie małopolskim istnieją 2 zbiorniki wpisane na listę SOO – Osowiec w gminie Trzebinia oraz Zbiornik Sromowce.



Rys. 1. Procentowa liczba sztucznych zbiorników wodnych w poszczególnych województwach



Rys. 2. Procentowa liczba ustanowionych obszarów specjalnej ochrony ptaków na sztucznych zbiornikach wodnych lub w ich pobliżu.



Rys. 3. Procentowa liczba ustanowionych specjalnych obszarów ochrony siedlisk na sztucznych zbiornikach wodnych lub w ich pobliżu.

W województwie śląskim, podobnie jak w przypadku obszarów specjalnej ochrony ptaków, tylko jeden zbiornik wpisany jest na listę SOO – Jezioro Goczałkowickie. W 8 pozostałych województwach na obszarach sztucznych zbiorników wodnych nie występują specjalne obszary ochrony siedlisk.

5. Wnioski

Przedstawione wyniki przeczą poglądom o niekorzystnym oddziaływaniu budowy zapór na środowisko przyrodnicze. Wiele terenów zapór i zbiorników retencyjnych w Polsce objętych jest obszarami specjalnej ochrony ptaków (OSO), jak i obszarami specjalnej ochrony siedlisk (SOO). Dzięki sztucznym zbiornikom, powstały tereny trudno dostępne dla człowieka, na przykład strefy cofkowe zbiorników. Tam gdzie nie ma ingerencji człowieka, zwierzęta w naturalny sposób znajdują swoją ostoję.

Budowla hydrotechniczna, choć bezsprzecznie stanowiąca ingerencję w środowisko naturalne, w sposób naturalny i nieodłączny niesie rekompensatę przyrodzie. Inne rodzaje budowli, na przykład budowa autostrady takiej rekompensaty nie stwarza.

Zależność, która występuje pomiędzy powstającą zaporą a środowiskiem jest niezwykle złożona, analiza skutków wpływu obiektu na środowisko i takie zaprojektowanie budowli, aby suma efektów ujemnych była mniejsza od dodatnich. w przypadku budowli hydrotechnicznych ten cel jest osiągalny.

Literatura

- BOJARSKI A., JELEŃSKI J., JELONEK M., LITEWKA T., WYŻGA B., ZALEWSKI J., *Zasady dobrej praktyki w utrzymaniu rzek i potoków górskich*, Departament Zasobów Wodnych Ministerstwa Środowiska, Warszawa, 2005.
- BINDER J., DZIEWAŃSKI J., System Wodny Gabczkowo na Dunaju; in: *Budownictwo wodne a ochrona środowiska przyrodniczego*, ed. Orman A., IGSMiE PAN, Kraków, 1998.
- DEKLARACJA, Zapory wodne z środowisko; w *Deklaracja ICOLD-/CIGB*, Polski Komitet Międzynarodowej Komisji Zapór, IMGW, 1996, Warszawa.
- JANTKE K., SCHLEUPNER C., SCHNEIDER U.A.; 2011, Gap analysis of European wetland species: priority regions for expanding the Natura 2000 network, in: *Biodiversity and Conservation*, vol. 20, No 3, pp. 581-605.
- JACKSON A.L.R.; 2011, Renewable energy vs. biodiversity: Policy conflicts and the future of nature conservation, in: *Global Environmental Change*, vol. 21, No 4, pp. 1195-1208.
- KACA E., 2012, Uwarunkowania przebiegu skutków ekstremalnych zjawisk hydrologiczno-meteorologicznych w obszarach wiejskich, w: *Gospodarka Wodna*, No 1, pp. 39-45.
- KOUTSOS T.M., DIMOPOULOS G.C., MAMOLOS A.P.; 2010, Spatial evaluation model for assessing and mapping impacts on threatened species in regions adjacent to Natura 2000 sites due to dam construction, in: *Ecological Engineering*, vol. 36, No 8, pp. 1017-1027.

ROLA MELIORACJI W KSZTAŁTOWANIU ŚRODOWISKA I JEJ WPŁYW NA GOSPODARKE WODNĄ

ROLE OF LAND RECLAMATION IN SHAPING THE ENVIRONMENT AND ITS EFFECT ON WATER MANAGEMENT

Krzysztof Ostrowski

Wydział Inżynierii Środowiska i Geodezji, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, email: k.ostrowski@ur.krakow.pl

ABSTRACT

Applied amelioration measures were characterised In the paper. Amelioration classification in dependence to way of environment impact was given. Role of water in soil for crop production and water amelioration impact on natural environment was discussed. It was underlined that in regard on necessities of natural resources balanced management amelioration must be based on deeper analyse and should predict development of future processes on the reclaimed areas and in their vicinity.

Keywords: amelioration, water, soil, environment, area

1. Wstęp

Powszechnie melioracje rozumiane są jako zabiegi techniczne regulujące obieg wody w środowisku przyrodniczym poprzez drenowanie, osuszanie rowami i nawadnianie.

W wyniku zachodzących w Polsce zmian, powodujących przekształcenia w gospodarce rolnej, coraz większą uwagę zwraca się na pozaprodukcyjną, w tym ekologiczną, funkcję terenów wiejskich. W tej sytuacji wprowadzane są nowe pojęcia i poszerzany jest zakres przedsięwzięć realizowanych w ramach melioracji [Mioduszeowski, Okruszko, Łoś 1990].

Nowoczesne melioracje, w krajach o wysokim poziomie rolnictwa są całościowymi (kompleksowymi) projektami, za pomocą których obszary wiejskie są chronione, ulepszane, rozwijane i kształtowane. Ujmują one i rozwiązują łącznie cele zarówno rolnicze, jak i ochrony przy-

rody i krajobrazu. Zmierzają ostatecznie do tworzenia podstaw poprawy efektywności pracy, warunków życia na wsi i całościowego rozwoju terenów wiejskich.

W pojęciu melioracji kompleksowych mieszczą się również takie działania jak ochrona od powodzi, budowa dróg rolniczych i stawów rybnych, wykorzystanie ścieków w rolnictwie, zagospodarowanie zmeliorowanych użytków zielonych, ochrona przed erozją, agromelioracje, fitomelioracje oraz rekultywacja terenów zdewastowanych. Melioracje kompleksowe stwarzają więc szansę integracji przedsięwzięć rolniczo-melioracyjnych, inżynierii sanitarnej i ochrony środowiska dla podnoszenia żyzności i produktywności gleb, zachowania istniejących oraz odbudowy zdegradowanych zasobów wodnych [Pijanowski 1987, Rajda 2005].

Zabiegi melioracyjne są więc istotnym składnikiem szeroko pojętej gospodarki wodnej w rolnictwie i obejmują bilans wodny na większych obszarach, rozrząd wody w zlewniach i na obiektach, regulację uwilgotnienia profilu glebowego, a także dostosowanie terenów do wymogów technologicznych współczesnego rolnictwa.

2. Charakterystyka stosowanych zabiegów melioracyjnych

W zależności od sposobu oddziaływania na środowisko rozróżnia się melioracje techniczne, agrotechniczne i fitotechniczne.

Melioracje techniczne polegają na budowie rowów odwadniających, kanałów przerzutowych, doprowadzalników, bruzd rozdzielczych i polewowych, drenowania za pomocą rurek ceramicznych lub z tworzyw sztucznych. Do melioracji technicznych należy również regulacja koryt mniejszych cieków, wykonywanie obwałowań ochronnych, stacji pomp, budowa zbiorników wodnych, stawów rybnych, ujęć wody i urządzeń do nawadniania, w tym budowli do rozrządu wody na nawadnianych terenach (jazów, śluz, zastawek mnichów), a także budowa wewnętrznych dróg komunikacyjnych, mostów i przepustów drogowych.

Melioracje agrotechniczne są to zabiegi mające na celu poprawę stosunków powietrzno-wodnych i gospodarowania wodą w profilach gleb cięższych, poprzez zmianę właściwości fizycznych i wodnych podglebia, zwiększających wykorzystanie potencjalnych zdolności retencyjnych gleby, a zmniejszających spływy powierzchniowe i zapobiegające erozji gleb. Do tych zabiegów należą: głęboka orka, głęboszowanie, drenowanie krecie, przebijanie warstw rudawca, nawożenie nawozami organicznymi i wapnowanie gleb [Cieśliński 1997].

Melioracje fitotechniczne polegają na zadrzewianiu, zakrzewianiu i zadarnianiu gruntów w celu ochrony gleb przed erozją i nadmiernym parowaniem lub w celu zwiększenia transpiracji w bezodpływowych, nadmiernie uwilgotnionych zagłębieniach terenowych. Melioracje fitotechniczne są zabiegami o charakterze rolniczym, polegającymi na racjonalnym rozmieszczeniu pokrywy roślinnej na obszarze zlewni, zwłaszcza silnie urzębionej. Skutkują one ograniczeniem nieproduktywnych spływów powierzchniowych, zmniejszeniem natężenia erozji wodnej oraz zwiększeniem retencji wody na terenie zlewni [Cieśliński 1997].

Utrzymanie rolnictwa na poziomie odbiegającym od standardów Unii Europejskiej wymaga sprawnych systemów melioracyjnych, prawidłowo dostosowanych do określonych ekosystemów. Według Ministerstwa Rolnictwa, na około 15,9 mln ha użytków rolnych, potrzeby melioracji wynoszą 9,2 mln ha. Dotychczas zmeliorowano 6,7 mln ha, w tym tylko 0,5 mln ha wyposażone jest w urządzenia nawadniające. Uregulowania stosunków powietrzno-wodnych wymaga więc jeszcze około 2,5 mln ha. Choć systemy odwadniające odgrywają podstawową rolę w gospodarce wodnej na użytkach rolnych, to w warunkach klimatycznych Polski powinny być uzupełniane urządzeniami nawadniającymi. Do programu melioracji nawadniających należy włączyć również działania zwiększające małą retencję, wykorzystując ją jako jeden ze sposobów wzbogacania określonych siedlisk w wodę [Nyc i Pokładek 2007, 2009].

Oceniając wykonane melioracje, należy stwierdzić, że dają one pozytywne efekty gospodarcze i ekologiczne. Wieloletnie doświadczenia wskazują, że w wyniku melioracji odwadniających uzyskuje się wzrost plonów roślin w przedziale 5-

15 jednostek zbożowych z hektara w zależności od rodzaju gleb i stopnia nadmiernego uwilgotnienia. Melioracje nawadniające dają możliwość uzyskania zwyczajki plonu rzędu 10-25 jednostek zbożowych z hektara, zależnie od przebiegu niedoborów wodnych i poziomu intensyfikacji produkcji [Lipiński 2006, Nyc Pokładek 2007].

3. Znaczenie wody w glebie dla produkcji roślinnej

Znaczenie wody dla wegetacji i plonowania roślin jest powszechnie znane. Wiadomo, że do wyprodukowania jednego kilograma suchej masy rośliny muszą pobrać z gleby od kilkuset do tysiąca litrów wody. z tego wynika, że dostępne dla roślin zasoby wody, obok nawożenia i agrotechniki, decydują o efektach produkcji roślinnej w konkretnych warunkach glebowo-klimatycznych [Siuta 2007]. Istotną rolę odgrywają tu zdolności retencyjne zlewni w tym profilu gleby.

Zapas wody magazynowany w glebie jest bardzo duży, np. mady lub lessy w 1-metrowej warstwie utrzymują 350 – 450 mm wody, tj 3,5 – 4,5 tys. m³/ha. Również stopień dostępności wody dla roślin jest znaczny. Gleby strukturalne wchłaniają 85% wody z opadów, która w okresie wegetacji może być zużyta przez rośliny, podczas gdy niestrukturalne zaledwie 15% [Lipiński 2006].

Procesy wodne w zlewniach z glebami o małych zdolnościach infiltracyjnych i przez to niewykorzystanej ich potencjalnej retencyjności, na skutek dużych, gwałtownych spływów powierzchniowych, przyczyniają się do erozji, prowadząc do tworzenia żłobin, jarów i wąwozów. W takich warunkach również przepływy w rzekach są nieregularne, na przemian występują stany niskie i powodziowe.

Obecnie zalecanym rozwiązaniem jest kompleksowe porządkowanie gospodarki

wodnej w zlewni, poczynając od źródeł poprzez odtwarzanie pokrywy leśnej, odbudowę naturalnej i budowę sztucznej małej retencji. Problem ten należy rozumieć jako gromadzenie wody w całej zlewni, uwzględniając retencję zbiornikową, gruntową i glebową. Generalnie należy dążyć do wykorzystania wszystkich możliwości retencionowania wody [Pływaczek 1995, Tomiałojść (red.) 1993].

Zarówno nadmiar jak i niedobór wody w glebie nie sprzyja dobremu rozwojowi roślin i wpływa niekorzystnie na plonowanie.

Na obszarze o stałym wysokim poziomie wód gruntowych wielkość plonów uzależniona jest od umiejętnego regulowania stosunków powietrzno-wodnych w glebie przy pomocy systemów odwadniająco-nawadniających, umożliwiających dwustronną regulację wilgoci, tj. odprowadzenie nadmiaru wody, a w okresach posusznych uzupełnianie wilgoci. Przy głęboko zalegających wodach gruntowych nadmierne uwilgotnienie w okresach wiosennych i jesiennych występuje na glebach słabo przepuszczalnych. Spowodowane jest to ograniczoną infiltracją tych gleb. Celem systemów melioracyjnych jest więc zmniejszenie uwilgotnienia gleb w tych okresach.

W Polsce gleby o właściwym uwilgotnieniu, nie wymagające melioracji, bądź o uregulowanych (w wyniku melioracji) stosunkach powietrzno-wodnych, zajmują około 44% powierzchni, gleby nadmierne wilgotne – 20%; okresowo za suche – 25% i trwale za suche – 11%. Dane te świadczą o celowości rozwoju melioracji odwadniająco-nawadniających.

4. Wpływ urządzeń wodno-melioracyjnych na gospodarowanie wodą w środowisku

Prawidłowo prowadzone zabiegi melio-

racyjne obok rozwiązań technicznych powinny uwzględniać racjonalne gospodarowanie wodą w zlewni. Powszechność i coroczna powtarzalność zabiegów rolniczych w toku normalnej produkcji ma olbrzymi wpływ na obieg wody, własności gleby i jej żyzność. Skuteczność zabiegów rolniczych i leśnych będzie jednak tylko wtedy pełna, gdy wprowadzane będą jako zespół w połączeniu z zabiegami technicznymi. Chodzi o to, aby obiektu meliorowanego nie rozpatrywać bez powiązania z otaczającą przyrodniczą i gospodarczą całością. Ze względu na konieczność zrównoważonego gospodarowania zasobami przyrody, melioracje muszą być oparte na głębokiej analizie przyczyn niedomagań terenu i nastawione na ich usunięcie, a ponadto powinny przewidywać rozwój przyszłych procesów na obszarach zmeliorowanych i w ich sąsiedztwie.

Drenowanie, najczęściej stosowany system odwadniający, na gruntach ornych zmniejsza nadmierne uwilgotnienie gleby, przez co ogranicza parowanie wody z powierzchni terenu, a tym samym przyczynia się do szybszego ogrzania gleby i przyspieszenia terminu rozpoczęcia wegetacji roślin. Drenownie nie powoduje zwiększenia deficytu letniego. Poziom wód gruntowych na terenach równinnych ulega obniżeniu, ale nie więcej niż do głębokości założenia drenów odwadniających. Oznacza to, że drenowanie gruntów ornych nie powoduje szkodliwych dla środowiska zmian położenia wód gruntowych [Miodu-szewski, Okruszko, Łoś 1990]. Natomiast wśród mało zorientowanych panuje pogląd, że gleba zdrenowana traci część wody opadowej, przez co tego rodzaju zabieg degraduje środowisko. Gdyby ten pogląd był prawdziwy, to na zdrenowanej glebie nie uzyskiwano by od 1,5 do 2 razy większych plonów roślin niż na takiej samej glebie nie drenowanej, co

wynika ze znacznie większego retencjonowania oraz lepszej ekologicznej efektywności wykorzystania wody opadowej w glebie drenowanej. Błędne przeświadczenie opiera się na pozornie racjonalnej przesłance, ponieważ system drenarski faktycznie odprowadza pewną ilość wody [Siuta 2007]. Jednak zgodnie z krzywą retencyjności gleby drene przejmują z profilu tylko wodę wolną (gravitacyjną), a więc wodę, która nie jest wiązana przez glebę. Ma to miejsce przy stanie uwilgotnienia przekraczającym połowę pojemność wodną gleby ($pF < 2$), a więc stanie namiaru wody i niewystarczającej, do prawidłowego rozwoju roślin, ilości powietrza [Ostromęcki 1964]. z chwilą, gdy z gleby odcieknie woda wolna odpływ z sieci drenarskiej ustaje, a w profilu pozostaje woda dostępna dla roślin, wykorzystywana na ewapotranspirację, której wyczerpanie, do stanu pojemności okresu suszy, może nastąpić przy braku opadów atmosferycznych, a nie z powodu drenowania. Potwierdzeniem tego jest tylko okresowe występowanie odcieku wody z sieci drenarskiej, po ustaniu którego rośliny nie usychają. w warunkach Polski odpływy drenarskie stanowią tylko 4-18% opadów atmosferycznych. Zaprzecza to więc twierdzeniu lansowanemu w pewnych kręgach, że drenowanie przyczynia się do przesuszenia gleby.

Inaczej jest w dolinach rzecznych na użytkach zielonych, gdzie systemy melioracyjne w postaci sieci rowów odwadniających i regulacji rzek powodują stałe obniżenie zwierciadła wód gruntowych. Nowy (obniżony) poziom wody dostosowany do potrzeb roślin uprawnych, jest nieodpowiedni dla poprzedniego porostu roślinności naturalnej [Miodu-szewski, Okruszko, Łoś 1990]. Dlatego w takich warunkach decyzja o realizacji inwestycji melioracyjnej powinna być poprzedzona decyzją o zmianie użytkowania terenu.

Podobnie, jak drenowanie, rowy melioracyjne na terenach dolinowych nie obniżają poziomu wód gruntowych poniżej swojej głębokości, która w zależności od rodzaju gleby i użytku waha się od 0,8 do 1,0 m.

Natomiast stosowanie nawodnień podsiąkowych w dolinach rzecznych na użytkach zielonych nie tylko zwiększa plony ale jest też ważnym elementem „małej retencji”, zwiększającym zasoby wodne w przestrzeni rolniczej [Jurczuk 2004, 2005]. Zatem nawodnienia są tam w pełni uzasadnione i powinny być również traktowane jako czynnik proekologiczny [Jurczuk 2007, Nyc i Pokladek 2003].

Systemy melioracyjne nie pogarszają bezpowrotnie warunków siedliskowych dolin rzecznych. Przykładem mogą być melioracje trwałych użytków zielonych w dolinie rzeki Por, gdzie po efektywnym, z punktu widzenia produkcyjnego i ekonomicznego, wykorzystaniu potencjału produkcyjnego gleb w okresie sprawnego działania urządzeń wodnych i zaniechaniu ich odnawiania, obiekt niemalże wrócił do stanu pierwotnego, jak przed melioracją [Prokopowicz, Jankowska-Huflejt, Burs 2007].

Prawidłowo wykonane zabiegi melioracyjne uzupełnione właściwą agrotechniką zmieniają właściwości fizyko-wodne profilu glebowego, w konsekwencji powodują zmiany w bilansie wodnym strefy nienasyconej oraz w zasilaniu strefy nasyconej, poprzez wzrost retencji w okresie wegetacyjnym nawet do 30 mm.

Pod wpływem melioracji ma miejsce powolna, lecz istotna zmiana struktury gleby. w glebach mineralnych zwiększa się porowatość, która powoduje, że gleba staje się bardziej przepuszczalna. Na skutek drenowania oraz zabiegów przeciwerozrywnych i coraz powszechniej stosowanych na świecie agromelioracji zwiększa się infiltracja gleb, a znacznie zmniejsza

spływ powierzchniowy. Woda z letnich opadów atmosferycznych może być w większych ilościach gromadzona w porach gleby, a następnie wykorzystywana przez rośliny [Lipiński 2006]. Drenowanie gleby zwiększa jej retencję głównie poprzez oddolne odpowietrzenie gruntu. Pod ciśnieniem przesiąkającej wody powietrze glebowe jest wypychane do drenów i wydostaje się na zewnątrz do atmosfery. W glebie nie drenowanej wypierane powietrze napotyka na opór przesiąkającej wody, przez co tworzy się powietrzna poduszka, utrudniająca infiltrację wody w głąb profilu [Siuta 2007].

Jednym z najważniejszych elementów środowiska przyrodniczego są doliny rzeczne, które charakteryzują się bardzo bogatą florą i fauną, a zwłaszcza awifauną.

W dolinach rzek, gdzie występują gleby mineralne lub mady użytkowane jako grunty orne lub intensywne użytki zielone regulacja stosunków wodnych (odwodnienie w okresach nadmiernego uwilgotnienia) nie powoduje istotnych zmian w szacie roślinnej i świecie zwierzęcym. Rowy i kanały szczególnie, gdy wypełnione są stale wodą mogą stanowić korzystne siedliska dla bytowania niektórych gatunków roślin i zwierząt.

5. Podsumowanie

W naszym kraju na znacznej części użytków rolnych ciągle jeszcze nadmiary czy niedobory wody są głównymi czynnikami ograniczającymi dalszy wzrost plonów. Na terenach o nie uregulowanych stosunkach powietrzno-wodnych w glebie stosowanie nowoczesnych technologii w rolnictwie jest często nieopłacalne lub niemożliwe. Przeprowadzenie melioracji na tych glebach warunkuje więc dalszy intensywny rozwój rolnictwa.

Regulacja stosunków powietrzno-wodnych w glebie dla potrzeb produkcji

roślinnej jest doceniana na całym świecie. Wśród specjalistów (rolników, meliorantów) występuje zgodna opinia, że prawidłowo zastosowane środki techniczne polepszają strukturę gleby. Usuwając niekorzystny nadmiar wody, oraz (lub) uzupełniając jej braki powoduje się istotny wzrost plonów, oraz ułatwia (umożliwia) wykonanie prac agrotechnicznych.

Dotychczas na zabiegi melioracyjne patrzono zbyt wąsko uwzględniając głównie poprawę warunków produkcyjnych przez regulację czynnika wodnego. Brak było bardziej kompleksowego spojrzenia na całokształt problematyki zagospodarowania przestrzeni produkcyjnej rolnictwa, w której czynnik wodny stanowi jeden z elementów. Potrzeby rolnictwa oraz konieczność jego integracji ze środowiskiem przyrodniczym powodują zmiany w kierunku kompleksowego ujmowania problematyki związanej z całokształtem zagospodarowania rolniczej przestrzeni produkcyjnej w tym także w zakresie melioracji.

Zmiana stosunków wodnych korzystna dla rolnictwa może wywierać niekiedy ujemny wpływ na środowisko przyrodnicze szczególnie wówczas gdy meliorowane tereny są cenne z punktu widzenia ekologicznego. Na bagiennych obszarach o wyjątkowo cennej szacie roślinnej i bogatym świecie zwierzęcym nie jest możliwe pogodzenie interesów przyrody z potrzebami intensywnego rolnictwa. Jediną możliwością zachowania naturalnego stanu na tych obszarach jest wyłączenie ich z intensywnej produkcji roślinnej lub całkowite zaniechanie rolniczego użytkowania.

Obserwowana w Polsce krytyka oddziaływania melioracji na środowisko przyrodnicze, na podstawie pojedynczych błędów, które przecież występują w każdej gałęzi gospodarki, próbuje przypisać je całej działalności inwestycyjnej w za-

kresie systemów melioracyjnych. Dlatego niedopuszczalne jest pozwolenie na uprawianie propagandy antymelioracyjnej lub ferowanie negatywnych opinii, nie popartych żadnymi obiektywnymi argumentami [Lipiński 2006]. Istotne jest więc dostosowanie systemów melioracyjnych do warunków produkcji rolniczej i potrzeb środowiska przyrodniczego, podniesienie jakości wykonania i niezawodności działania budowli i urządzeń jak również zapewnienie prawidłowej konserwacji i eksploatacji [Marcilonek 1994, Marcilonek i Nyc 1995].

Obecna jeszcze żywa pamięć przykrych doświadczeń ostatnich wielkich powodzi (1997 r., 2001 r., 2010 r.), czy susz (1992 r., 2000 r., 2002-2006 r.) powinna mobilizować do intensywniejszych działań w zakresie rozwoju gospodarki wodnej i melioracji w Polsce.

Literatura

- CIEŚLIŃSKI Z. (red.), 1997. *Agromelioracje w kształtowaniu środowiska rolniczego*. Wyd. AR w Poznaniu.
- JURCZUK S. 2004. Warunki wodne ograniczające straty masy organicznej na łąkach o glebach torfowomurszowych. *Woda Środ. Obsz. Wiej.* t. 4 z. 2a (11) s. 379-394.
- JURCZUK S. 2005. Rola nawodnień podsiąkowych w zwiększaniu retencji wodnej małych dolin rzecznych. *Prz. Nuk. Inż. Kształt. Środ. z.* 1(31) s. 140-148.
- JURCZUK S. 2007. Znaczenie nawodnień podsiąkowych w kształtowaniu plonów z łąk w małej dolinie rzecznej. *Woda Środ. Obsz. Wiej.* t. 7 z. 2a (20) s. 147-158.
- LIPIŃSKI J. 2006. Zarys rozwoju oraz produkcyjne i środowiskowe znaczenie melioracji w świetle badań. *Acta Sci. Pol., Formatio Circumietus* 5(1), s. 3-15.

- MARCILONEK S. 1994. *Eksploatacja urządzeń melioracyjnych*. Wyd. AR Wrocław, ss. 294.
- MARCILONEK S., NYC K. 1995. Główne kierunki usprawnienia eksploatacji współczesnych systemów melioracyjnych. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu*, nr 266, s. 13-19.
- MIODUSZEWSKI W., OKRUSZKO H., ŁOŚ M. 1990. *Rola melioracji w środowisku przyrodniczym*. PAN, Komitet Melioracji i Inżynierii Środowiska Rolniczego, Warszawa, ss. 54.
- NYC K., POKŁADEK R. 2003. Efekty regulowania odpływu ze zmeliorowanych obiektów w małych zlewniach rolniczych. *Acta Sci. Pol., Formatio Circumiectus* 2(2), s. 3-12.
- NYC K., POKŁADEK R. 2007. Celowość i kierunki rozwoju melioracji w Polsce. *Wiad. Mel. i Łąk.* nr 3, s. 101-105.
- NYC K., Pokładek R. 2009. *Eksploatacja systemów melioracyjnych podstawą racjonalnej gospodarki wodnej w środowisku przyrodniczo-rolniczym*. [w:] „Współczesne problemy inżynierii środowiska”. XIV, Wyd. UP Wrocław, ss. 87.
- OSTROMEŃCKI J. 1964. *Wstęp do melioracji rolnych*. PWRiL, Warszawa, ss. 323.
- PIJANOWSKI Z. 1987. Melioracje przeciwerozyjne jako czynnik kompleksowego zagospodarowania przestrzeni rolniczej. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie* 205, 16: 161-174.
- PŁYWACZYK L. 1995. *Mała retencja wodna i jej uwarunkowania techniczne*. [w:] *Ekologiczne aspekty melioracji wodnych* (red. L. Tomiałojć) Wyd. Instytutu Ochrony Przyrody PAN, Kraków, s. 141-148.
- PROKOPOWICZ J., JANKOWSKA-HUFLEJT H., BURS W. 2007. *Produkcyjne i środowiskowe efekty melioracji trwałych użytków zielonych w dolinie rzeki Por.* Woda Środ. Obsz. Wiej. t. 7 z. 2a (20) s. 293-311.
- RAJDA W. 2005. Woda w zagospodarowaniu przestrzennym obszarów wiejskich. *Postępy Nauk Rolniczych* nr 3: 33-42.
- SIUTA J. 2007. Ekologiczna rola regulacji stosunków wodnych w glebie. *Wiad. Mel. i Łąk.* nr 3, s. 115-116.
- TOMIAŁOJŚĆ L. (red.) 1993. *Ochrona przyrody i środowiska w dolinach nizinnych rzek Polski*. Kom. Ochr. Przyr. PAN – Inst. Ochr. Przyr. PAN Kraków.

ŹRÓDŁA I POZIOMY ZWIĄZKÓW PERFLUOROWANYCH W ŚRODOWISKU WEWNĘTRZNYM

SOURCES AND LEVELS OF PERFLUORINATED COMPOUNDS IN THE INDOOR ENVIRONMENTS

Amelia Staszowska

Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska,
e-mail: a.staszowska@wis.pol.lublin.pl

ABSTRACT

Modern life is characterized by an increased time spent indoors, both in the work environment and at home. Industrial development led to a large abundance of chemicals to accommodate this lifestyle, such as flame retardants, plasticizers, surfactants, biocides, sealants. Most of them are detected abundantly in the indoor environments, especially in dust, which become a repository for them. Perfluorinated compounds (PFCs) are very ubiquitous chemicals in indoors, because of their variety of industrial and consumer applications. In recent years they have raised special public concerns because of their long-term persistence, bioaccumulation in food chain and toxic properties. The aim of this review was to compile in detail the current data available to sources and levels of perfluorinated compounds in the indoor environments.

Keywords: indoor air, indoor dust, indoor air, perfluorinated compounds, PFOS, PFOA, FTOH

1. Wprowadzenie

Współczesny styl życia wymusza na człowieku konieczność spędzania do 90% swojego dziennego czasu w środowisku wewnętrznym, którym są pomieszczenia mieszkalne, miejsce pracy, nauki, środki komunikacji, centra handlowe oraz inne szerokopojęte obiekty użyteczności publicznej.

W celu zapewnienia bezpieczeństwa użytkowników pomieszczeń, wiele materiałów i produktów zawiera syntetyczne związki chemiczne - dodatki zmniejszające palność, plastyfikatory, środki zmniejszające napięcie powierzchniowe, biocydy itp. w trakcie życia produktu substancje

chemiczne uwalniają się do powietrza wewnętrznego, a rezerwuarem dla związków średnio- i trudnoletnych staje się kurz. Pomimo, że większość z tych substancji stanowi drugorzędne składniki powietrza wewnętrznego, ich obecność nie pozostaje bez wpływu na zdrowie, komfort i wydajność pracy osób przebywających w pomieszczeniach. Wyniki badań prowadzonych w krajach uprzemysłowionych bezsprzecznie wskazują, że powietrze wewnętrzne zawiera substancje o działaniu mutagennym, rakotwórczym i zaburzającym homeostazę układu hormonalnego a ich źródła mają charakter

typowo endogenne. Biorąc pod uwagę długotrwałą ekspozycję użytkowników pomieszczeń, istnieje stała potrzeba oznaczania składu powietrza wewnętrznego i kontrola stężeń występujących w nim związków chemicznych.

Obecnie, do najczęściej analizowanych grup substancji chemicznych w środowisku wewnętrznym obok ftalanów, bromoorganicznych antypirenów i lotnych związków organicznych należą związki perfluorowane (Weschler 2008).

2. Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie

Związki perfluorowane to wspólne określenie dla wielu grup substancji chemicznych charakteryzujących się pełnym podstawieniem atomami fluoru atomów wodoru w hydrofobowym prostym łańcuchu węglowym otoczonym hydrofilowymi „główkami” (Fromme 2009).

Są to syntetyczne analogi niektórych węglowodorów alifatycznych, kwasów tłuszczowych zbudowanych z 4 do 12 węglowego łańcucha oraz od 4 do 12 węglowego łańcucha alkoholi fluorotelomerowych (Falandysz 2006).

Początek produkcji związków perfluorowanych datuje się na lata 50te XX wieku. Otrzymuje się je dwiema metodami: elektrochemiczną fluoryzacją Simsona i telomeryzacją (Lehmle 2005).

Ponieważ do związków perfluorowanych, zalicza się substancje posiadające w swej strukturze różne grupy funkcyjne m.in. hydroksylową, karbonylową, sulfonową, sulfanilową, stąd też ich właściwości fizykochemiczne są różnorodne. Co to je łączy to wysoka stabilność termiczna, właściwości substancji powierzchniowo czynnych, wyjątkowo silne wiązanie fluor-węgiel i odporność na degradację chemiczną, w tym działanie kwasów i zasad oraz procesy utleniania i redukcji.

Spośród właściwości toksynologicznych należy podkreślić ich wyjątkową trwałość w środowisku, zdolność do bioakumulacji i biomagnifikacji w organizmach żywych oraz wysoką toksyczność. Wspomniane właściwości w pełni pozwalają na zakwalifikowanie związków perfluorowanych do trwałych zanieczyszczeń organicznych według kryteriów Konwencji Sztokholmskiej. Pomimo podjętych działań zmierzających do ograniczenia lub zaprzestania produkcji części z PFCs, są one szeroko rozpowszechnione we wszystkich komponentach środowiska naturalnego. Zostały wykryte w powietrzu, wodzie, glebie, roślinach, zwierzętach, osadach dennych i ściekowych. Nie są od nich wolne obszary Arktyki i głębia oceanów.

Największe zainteresowanie z punktu widzenia środowiskowego budzą kwas perfluorooktanowy (PFOA), sulfonian perfluorooktanu (PFOS), ich sole oraz alkohole fluorotelomerowe (FTOH). PFOA i PFOS są mocnymi kwasami o wartości wykładnika stałej kwasowości pK_a mniejszym jak 2-3. Stąd w środowisku występują głównie pod postacią soli - sulfonianów lub soli karboksylowych i oznaczane są jako odpowiednie aniony. Natomiast alkohole fluorotelomerowe to związki lotne.

Ze względu na właściwości fizykochemiczne związki perfluorowane znalazły szerokie zastosowanie głównie jako substancje powierzchniowo czynne.

Powierzchnie użytkowe wzbogacone w związki perfluorowane stają się bardziej hydro- i lipidofobowe, czyli trudniej ulegają zabrudzeniu i łatwiej jest je czyścić. Dodaje się je do materiałów papierowych (jednorazowego użytku naczyń, kubki, papier opakowaniowy, pojemniki, kartony), tekstyliów, dywanów, wykładzin, tapicerki, naturalnych i syntetycznych skór i wyrobów skóropodobnych oraz

odzieży ochronnej. Dodaje się je również do środków gaśniczych, farb, past i powłok galwanizerskich. Wykorzystywane są w produkcji półprzewodników, płynów hydraulicznych, jako substancje czyszczące, polerujące, odplamiacze, płyny czyszczące w stomatologii, dodatki do pielęgnacji ciała (szampony), pestycydów, katalizatorów chemicznych, smarów, wosków, klei, nawozów sztucznych (Falandysz 2006; Fromme 2009).

Jak już wspomniano związki perfluorowane to zbiorcze określenie na wielu grup substancji chemicznych. Najczęściej oznaczanymi w próbkach środowiskowych związkami perfluorowanymi są:

PFOA - kwas perfluorooktanowy
 PFBA - kwas perfluoromasłowy
 PFHxA - kwas perfluoroheksanowy
 PFNA - kwas perfluorononanowy
 PFDA - kwas perfluorodekanowy
 PFBS - sulfonian perfluorobutanu
 PFHxS - sulfonian perfluoroheksanu
 PFOS - sulfonian perfluorooktanu
 PFOSA - sulfonamid perfluorooktanu
 FOSAA - octan perfluorooktanosulfonamidu
 FOSEs - perfluorooktanosulfonamidoetanol
 N-MeFOSE-
N-metylo-perfluorooktanosulfonamidoetanol
 N-EtFOSE -
 octan *N*-metylo-perfluorooktanosulfonamidoetanolu
 FTOH - alkohole fluorotelomerowe
 4:2 FTOH - 1H, 1H, 2H, 2H -perfluoro-1-heksanol
 6:2 FTOH - 1H, 1H, 2H, 2H -perfluoro-1-oktanol
 8:2 FTOH - 1H, 1H, 2H, 2H -perfluoro-1-dekanol
 10:2 FTOH - 1H, 1H, 2H, 2H -perfluoro-1-dodekanol.

3. Metody pobierania próbek i analityka

Identyfikacja i oznaczanie stężenia PFCs w próbkach środowiskowych wymaga zwykle wieloetapowego postępowania obejmującego pobieranie, wzbogacanie analitów, oczyszczanie i oznaczanie końcowe. Szczególnie proces przygotowywania i doczyszczania próbek kurzu jest wieloetapowy, ponieważ kurz jest trudną matrycą do analizy ze względu na dużą zawartość materii organicznej - od 20 do 40% całkowitego węgla organicznego. PFCs zaliczane są do zanieczyszczeń śladowych powietrza wewnętrznego, stąd zazwyczaj występują w stężeniach rzędu ng/g (w kurzu). Natomiast w powietrzu typowe stężenia PFCs w pomieszczeniach nieprzemysłowych osiągają wartość rzędu pg/m³ lub ng/g. Dlatego też w trakcie pobierania i przygotowania próbek do analizy należy zwrócić szczególną uwagę na potencjalne zanieczyszczenie próbek lub zmianę ich składu w trakcie analiz. Pobieranie próbek powietrza i kurzu w celu oznaczenia PFCs nie jest znormalizowane. Najczęściej próbki powietrza z pomieszczeń pobiera się przy użyciu metod aktywnych i pasywnych. Pompy zasysają określoną objętość powietrza i przetłaczają przez układ filtrów i adsorbentów, na których zatrzymywane są PFCs, zarówno te w fazie gazowej jak i zawieszonej na cząstkach pyłu.

W przypadku próbek kurzu procedura jest bardziej zróżnicowana. Zazwyczaj do zebrania kurzu używa się odkurzacza. Jedni badacze oznaczają PFCs w próbkach kurzu zebranego z całego pomieszczenia, inni oddzielnie odkurzają dywany, podłogę i szafki, gdyż kurz z tych powierzchni ma inny skład i masę. Probki kurzu z worków odkurzaczy są przesiewane do uzyskania frakcji - zazwyczaj jest to

500µm. Przed przesianiem z próbek usuwa się ręcznie większe fragmenty, np. tkaniny, sierść zwierząt, fragmenty roślin, szkło, gruz itp. Do oznaczeń końcowych PFCs w próbkach powietrza wewnętrznego i ku-rzu wykorzystuje się technikę chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (ECD) lub chromatografię gazową sprzężoną z spektrometrią mas (GC/MS). Coraz częściej stosuje się również chromatografię cieczową (LC) w sprzężeniu ze spektrometrią mas.

4. Źródła i poziomy związków perfluorowanych w powietrzu wewnętrznym

Za obecność związków perfluorowanych w środowisku wewnętrznym odpowiada proces parowania z materiałów, które PFCs zawierają. Emisja do powietrza wewnętrznego będzie odbywać się tak długo jak długo dane przedmioty lub materiały będą użytkowane.

W związku z różną lotnością poszczególnych grup związków perfluorowanych oznacza się je:

- w fazie gazowej - FTOHs, FOSEs, FOSAs
- w fazie pyłu zawieszonego - FTOH, FOSEs, FOSAs, PFOS, PFOA
- w pyłe wysiedymetowanym na powierzchniach - czyli kurzu - PFOA, PFOSA, PFBA, PFNA, PFCA, PFAS, PFHxS, PFHxA.

Obecnie dostępne dane literaturowe na temat występowania i stężeń związków perfluorowanych w powietrzu wewnętrznym są dość nieliczne. Wpływają na to m.in. trudności analityczne i wysoki koszt odczynników. Jednak ze względu na udowodnione niekorzystne oddziaływanie PFCs na organizmy żywe, coraz więcej badaczy podejmuje się oznaczania wybranych związków perfluorowanych w celu określenia wielkości narażenia i oceny ryzyka zdrowotnego.

Tabela 1. Poziomy lotnych związków perfluorowanych (PFC) w powietrzu wewnętrznym; wartości

oznaczany PFC średnie [pg/m ³]	dom	biuro	literatura	kraj
4:2 FTOH	21-114 114	165	Huber i in., 2011 Barber i in., 2007	Norwegia Norwegia
6:2 FTOH	42-2990 2990	212-266 177	Huber i in., 2011 Barber i in., 2007	Norwegia Norwegia
8:2 FTOH	3434-10005 2070	637-3151	Huber i in., 2011 Shoeib i in., 2005	Norwegia Kanada
-	3424 4839		Barber i in., 2007 Kim i in., 2012	Norwegia Korea
10:2 FTOH	3405-3559 890	1279-1970	Huber i in., 2011 Shoeib i in., 2005	Norwegia Kanada
-	3559 2010		Barber i in., 2007 Kim i in., 2012	Norwegia Korea
N-MeFOSA	27-6608	0-40	Huber i in., 2011	Norwegia
-	29		Shoeib i in., 2005	Kanada
-	6018		Barber i in., 2007	Norwegia
N-EtFOSA	156-5755	29-560	Huber i in., 2011	Norwegia
-	744 5755		Shoeib i in., 2005 Barber i in., 2007	Kanada Norwegia

4.1. Poziomy PFCs w powietrzu wewnętrznym

Dostępne dane literaturowe dotyczące stężeń wybranych PFCs w powietrzu wewnętrznym zestawiono w Tabeli 1. Dominują w nim związki o dużej lotności. Natomiast w pyłe zawieszonym występują głównie związki perfluorowane półlotne i w niższych stężeniach PFCs trudnolotne.

W najwyższych stężeniach w powietrzu wewnętrznym oznacza się FTOH, np. w ilości 30-570 razy większej niż w powietrzu atmosferycznym i FOSA - 170-380, odpowiednio (Shoeib 2005). W przypadku PFCA i PFAS ich stężenia nieznacznie przekraczają stężenia w powietrzu atmosferycznym. Powszechne są także PFHxA i PFOA (Fromme 2009). Obecność wspomnianych substancji pozostaje w ścisłym związku z wyposażeniem pomieszczeń i materiałami, z których PFCs są uwalniane do powietrza.

4.2. Poziomy PFCs w kurzu

Kurz to niejednorodna mieszanina będąca zbiorem cząstek ciał stałych o zróżnicowanych kształtach i rozmiarach (0,001 - 10 mm),

które mogą być zawieszone w powietrzu w postaci aerozolu, lub osadzać się na różnych powierzchniach pomieszczenia i znajdujących się w nim urządzeń oraz przedmiotów w postaci pyłu wysiedynowanego. Analiza jakościowa próbek kurzu może dostarczyć wielu cennych informacji na temat jakości powietrza wewnętrznego, gdyż kurz stanowi swoisty rodzaj dozymetru pasywnego. Szczególnie ważne jest to w analizie związków średnio - i trudnolotnych, dla których kurz jest zapadliskiem.

Wartości stężeń PFCs w kurzu z pomieszczeń zamieszczono w Tabeli 2. Trudno jednak na ich podstawie wskazać jakąś prawidłowość. w pracy Liu (2011) ocenia poziomy wybranych PFCs w kurzu domowym w zależności od ilości użytkowników pomieszczeń, materiału z którego wykonano budynek, częstotliwości sprzątania oraz użycia środków owadobójczych w pomieszczeniach. Pozytywny wynik korelacji uzyskała dla nowych budynków wykonanych z betonowych elementów oraz im częściej sprzątano mieszkanie tym stężenia oznaczanych PFCs były większe.

Tabela 2. Poziomy jonowych związków perfluorowanych (PFC) w kurzu domowym i biurowym

oznaczany PFC [ng/g]	kurz domowy	kurz biurowy	literatura	kraj
PFOS	0,5	2,2	D'Hollander i in., 2010	Belgia
	1,1-12,0	-	Jogsten i in., 2012	Hiszpania
	9,1	147,7	Huber i in., 2011	Norwegia
	39,0-85,0	110,0	Bjorklund i in.,	Szwecja
	38-444	-	Kuwabo i in., 2008	Kanada
	201-761	-	Strynar i in., 2008	USA
	8,7-1100		Knobeloch i in	USA
	71,0		Shoeib i in., 2011	USA
	25-200,0		Moriwaki i in., 2003	Japonia
	479,6		Kato i in., 2009	W. Brytania
	4,9		Zhang i in.	Chiny

PFOA	0,7	2,9	D'Hollander i in.,	Belgia
	1,5-36,0		Jogsten i i n., 2012	Hiszpania
	6,5-420,0		Knobeloch i in., 2012	USA
	142,0		Strynar i in., 2008	USA
	20,0		Kuwabo i in., 2008	USA
	165,0		Moriwaki i in., 2003	Japonia
	96,5		Kato i in., 2009	W. Brytania
	54,0		Bjorklund i in., 2009	Szwecja
	205,0		Zhang i in., 2010	Chiny
	42,0-53,0		Liu i in., 2011	Japonia
PFNA	0,1	0,4	D'Hollander i in.,	Belgia
	0,4-37,0		Jogsten i i n., 2012	Hiszpania
	7,0	10,6	Huber i in., 2011	Norwegia
	8,0		Strynar i in., 2008	USA
	1,3-280,0		Knobeloch i in., 2012	USA
	26,0		Shoeib i in., 2011	USA
	23,0		Haug i in., 2011	Szwecja
	783,0-4213,0		Liu i in., 2011	
PFBS	0,0	0,2	D'Hollander i in., 2010	Belgia
		0,0-1,9	Jogsten i i n., 2010	Hiszpania
	1,1	3,8	Huber i in., 2011	Norwegia
	9,1		Strynar i in., 2008	USA
	0,0-31,0		Knobeloch i in., 2012	USA
PFBA	0,2	0,7	D'Hollander i in., 2010	Belgia
	7,2-25,0		Jogsten i i n., 2012	Hiszpania
	12,5	4,2	Huber i in., 2011	Norwegia
	0,0-64,0		Knobeloch i in., 2012	USA
PFHxS	0,1	0,2	D'Hollander i in., 2010	Belgia
	0,17-5,3		Jogsten i i n., 2012	Hiszpania
	1,4	27,8	Huber i in., 2011	Norwegia
	23,1		Kuwabo i in., 2008	Kanada
	45,5		Strynar i in., 2008	USA
	2,1-1000,0		Knobeloch i in., 2012	USA
PFHxA	0,3	1,3	D'Hollander i in., 2010	Belgia
	0,53-2,9		Jogsten i i n., 2012	Hiszpania
	10,1		Huber i in., 2011	Norwegia
	0,0-180,0		Knobeloch i in., 2012	USA
	1,2-817,0		Liu i in., 2011	Japonia
PFDA	0,2	0,9	D'Hollander i in., 2010	Belgia
	<0,29-6,7		Jogsten i i n., 2012	Hiszpania
	0,0-60,0		Knobeloch i in., 2012	USA
	17,1-29,2		Liu i in., 2011	Japonia

5. Wnioski

Długoletnie wykorzystywanie związków perfluorowanych sprawiło, że są one szeroko rozpowszechnioną w środowisku naturalnym grupą ksenobiotyków, od których nie jest wolne również środowisko wewnętrzne. Podjęte działania skutecznie przekonały niektórych producentów do dobrowolnego zaprzestania produkcji wybranych PFCs po roku 2000. Jednak nie wpłynęło to znacząco na obniżenie ich stężeń w pomieszczeniach. Nadal nie opracowano skutecznej metody remediacji PFC ze środowiska wewnętrznego, a doniesienia literaturowe wskazują na możliwość transformacji w obrębie grup PFCs pod wpływem czynników fizycznych i chemicznych. Produkty tych przemian charakteryzują się znaczną toksycznością i wieloma negatywnymi oddziaływaniami na organizmy żywe.

Literatura

- BJORKLUND J.A., THURESSON K., DE WIT C.A. 2009. Perfluoroalkyl Compounds (PFCs) in indoor dust: concentrations, human exposure estimates, and sources. *Environmental Science & Technology* 43: 2276-2281.
- CORNELIS C., D'HOLLANDER W., ROOSENS L., COVACI A., SMODLERS R., VAN DEN HUEVEL R., GOVARTS E., VAN CAMPENHOUT K., Reynnders H., Bevoets L. 2012. First assessment of population exposure to perfluorinated compounds in Flanders, Belgium. *Chemosphere* 86: 308-314.
- D'HOLLANDER W., ROOSENS L., COVACI A., CORNELIS C., REYNDEERS H., VAN CAMPENHOUT K., DE VOOGT P., BERVOETS L. 2010. Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium. *Chemosphere* 81: 478-487.
- FALANDYSZ J., TANIYASU S., YAMASHITA N., JĘCEK L., ROSTKOWSKI P. i in. 2006. Związki perfluorowane w środowisku przyrodniczym, żywności i organizmie człowieka. *Roczniki PZH* 57: 113-124.
- FROMME H., NITSCHKE L., KIRANOGLU M., ALBRECHT M., VOLKEL W. 2008. Perfluorinated substances in house dust in Bavaria, Germany. *Organohalogen Compounds* 70: 1048-1050.
- FROMME H., TITTELMIER S.A., VOLKEL W., WILHELM M., TWARDILLA D. 2009. Perfluorinated compounds - exposure assessment for the general population in western countries. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212: 239-270.
- GOOSEY E., HARRAD S. 2012. Perfluoroalkyl substances in UK indoor and outdoor air: Spatial and seasonal variation, and implications for human exposure. *Environmental International* 45: 86-90.
- HAUG L.S., HUBER S., SCHLABACK M., BECHER G., THOMSEN C. 2011. Investigation on per- and polyfluorinated compounds in paired samples of house dust and indoor air from Norwegian homes. *Environmental Science & Technology* 45: 7991-7998.
- HUBER S., HAUG L.H., SCHLABACK M. 2011. Per- and polyfluorinated compounds in house dust and indoor air from northern Norway - A pilot study. *Chemosphere* 84: 1686-1693.
- JOGSTEN I.E., NADAL M., VAN BAVEL B., LINDSTROM G., DOMINGO J.L. 2012. Per- and polyfluorinated compounds (PFCs) in house

- dust and indoor air in Catalonia, Spain: Implications for human exposure. *Environmental International* 39: 172-180.
- KATO K., CALAFAT A.M., NEEDHAM L.L. 2009. Polyfluoroalkyl chemicals in house dust. *Environmental Research* 109: 518-523.
- KIM S.K., SHOEIB M., KIM K.S., PARK J.E. 2012. Indoor and outdoor poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in Korea determined by passive air sampler. *Environmental Pollution* 162: 144-150.
- KNOBELOCH LO., IMM P., ANDERSON H. 2012. Perfluoroalkyl chemicals in vacuum cleaner dust from 39 Wisconsin homes. *Chemosphere* 88: 79-783.
- KUBWABO C., STEWART B., ZHU J., MARRO L. 2005. Occurrence of perfluorosulfonates and other perfluorochemicals in dust from selected homes in the city of Ottawa, Canada. *Journal of Environmental Monitoring* 7: 1074-1078.
- LEHMLER H.J. 2005. Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants - a review. *Chemosphere* 58: 1471-1496.
- LIU W., CHEN S., HARADA K.H., KOIZUMI A. 2011. Analysis of perfluoroalkyl carboxylates in vacuum cleaner dust samplers in Japa. *Chemosphere* 85: 1734-1741.
- MORIWAKI H., YUMIKO T., ARAKAWA R. 2003. Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOa) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes. *Journal of Environmental Monitoring* 5: 753-757.
- SHOEIB M., HARNER T., WILFORD B.H., JONES K.C., ZHU J.P. 2005. Perfluorinated sulfonamides in indoor and outdoor air and indoor dust : occurrence, partitioning, and human exposure. *Environmental Science & Technology* 39: 6599-6606.
- SHOEIB M., HARNER T., WEBSTER G.M., LEE S.C. 2011. Indoor sources of poly- and perfluorinated compounds (PFCs) in Vancouver, Canada: implications for human exposure. *Environmental Science & Technology* 45: 1209-1215.
- STRYNAR M.J., LINDSTROM A.B. 2008. Perfluorinated compounds in house dust from Ohio and North Carolina. *Environmental Science & Technology* 42: 3751-3756.
- WESCHLER C.J., NAZAROFF W.W. 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42: 9018-9040.
- XIE Z., EBINGHAUS R. 2008. Analytical methods for the determination of emerging organic contaminants in the atmosphere. *Analytica Chimica Acta* 610: 156-178.
- ZHANG T., SUN H.W., WU Q., ZHANG X.Z., YUN S.H., KANNAN K. 2010. Perfluorochemicals in meat, eggs and indoor dust in China: assessment of sources and pathways of human exposure to perfluorochemicals. *Environmental Science & Technology* 44: 3572-3579.

ANALIZA ŚRODOWISKOWA SŁONECZNEGO SYSTEMU PODGRZEWU CIEPŁEJ WODY UŻYTKOWEJ DLA BUDYNKU WIELORODZINNEGO

ENVIRONMENTAL ANALYSIS OF SOLAR HOT WATER SYS- TEM FOR MULTIFAMILY HOUSE

Agnieszka Żelazna, Artur Pawłowski

Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618
Lublin, e-mail: a.zelazna@wis.pol.lublin.pl

ABSTRACT

The renewable energy technologies are developed as a tool for reduction of the climate change as well as the dependence on fossil fuels. These technologies are generally considered as environmentally friendly, nevertheless the impacts of production, installation, operation and final disposal of devices needed for energy conversion cannot be neglected in the total environmental balance indicators. Considering the above mentioned, the use of Life Cycle Assessment method seems to be reasonable in the case of renewable energy technologies.

In this paper, the LCA method was applied to assess resource use and other environmental burdens related to entire life cycle steps of solar hot water system for multifamily house. Based on Global Warming Potential method as impact assessment tool, the carbon dioxide payback time was calculated.

Keywords: Solar hot water, Life Cycle Assessment, Global Warming Potential

1. Wprowadzenie

Wykorzystywanie odnawialnych źródeł energii (OZE) stanowi alternatywę dla tradycyjnej energetyki opartej głównie na spalaniu węgla. Stanowi także istotny krok ku realizacji koncepcji zrównoważonego rozwoju, przyczynia się bowiem jednocześnie do zmniejszenia tempa zużycia zasobów paliw kopalnych, jak i do obniżenia poziomu emisji zanieczyszczeń do środowiska pochodzących z sektora energetycznego (Pawłowski, 2011). Jednym z przykładów wykorzystania OZE jest konwersja ciepła energii słonecznej w systemach przygotowania ciepłej wody użytkowej (c.w.u.) w czasie eksploatacji takiego systemu potrzebne są niewielkie

ilości energii ze źródeł konwencjonalnych (około 1% w stosunku do potrzeb c.w.u.), niezbędne do zasilenia pomp i sterowników. Jeżeli jednak uwzględnimy w granicach systemu zużycie materiałów i energii na produkcję, montaż, serwisowanie i zagospodarowanie końcowe elementów składowych, pojawia się nowy zakres wpływów środowiskowych, który należy uwzględnić w całościowej ocenie.

W pracy wykorzystano metodę oceny cyklu życia LCA. Według Europejskiej Agencji Środowiskowej EEA, „LCA jest procesem oceny efektów, jaki dany wyrób wywiera na środowisko podczas całego życia, poprzez wzrost efektywnego zuży-

cia zasobów i zmniejszenie obciążeń środowiska. Ocena wpływu na środowisko może być prowadzona zarówno dla wyrobu jak i dla jego funkcji. LCA jest traktowana jako analiza od kołyski do grobu. Podstawowymi elementami LCA są:

- (1) zidentyfikowanie i ocena ilościowa obciążeń wprowadzanych do środowiska (...),
- (2) ocena potencjalnych wpływów tych obciążeń, oraz
- (3) oszacowanie dostępnych opcji dla zmniejszenia tych obciążeń wprowadzanych do środowiska” (Kowalski in. 2007).

Ocena Cyklu Życia (LCA) opiera się na kalkulacji zużycia surowców i energii, a także emisji do środowiska Zanieczyszczeń i odpadów związanych z całością cyklu życia danego produktu (Kowalski i in. 2007). Cykl życia obejmować powinien fazy przed-produkcyjną (wydobycie surowców) i produkcyjną, operacyjną i końcowego zagospodarowania. Oceny LCA dla nowych technologii mogą przyczynić się do wspierania procesów decyzyjnych w zakresie ich implementacji na danym rynku. Należy tutaj podkreślić, że ze względu na występujące różnice w warunkach lokalnych (na przykład dane klimatyczne, dostępność materiałów), istnieje konieczność uwzględnienia w analizie tych parametrów.

Schemat techniczny metodologii LCA ustanowiony został poprzez ISO jako złożony z czterech faz:

1. Definicja Celu i Zakresu
2. Analiza Zbioru Danych
3. Ocena Wpływu
4. Interpretacja

Celem stosowania techniki LCA jest ocena potencjalnych zagrożeń dla środowiska poprzez identyfikację i określenie ilości zużytych materiałów i energii oraz wprowadzonych do środowiska odpadów. W związku z powyższym, technika LCA

może być stosowana w zarządzaniu procesami produkcyjnymi. Co więcej, z uwagi na fakt, iż technika ta służy do oceny pełnego cyklu życia produktu, LCA może być przydatna w opiniowaniu możliwości minimalizacji negatywnego wpływu wyrobów na środowisko. Jako technika zarządzania środowiskowego, ocena cyklu życia znajduje zastosowanie w marketingu dotyczącym przykładowo deklaracji środowiskowych wyrobów oraz w wyborze istotnych wskaźników oceny wpływu produktu na środowisko (Zbiciński i in. 2006).

W literaturze naukowej ostatniej dekadzie pojawiły się opracowania dotyczące analiz cyklu życia OZE, w tym dotyczące ocen słonecznych systemów energetycznych, które zostały podsumowane poniżej.

Ardente (Ardente i in. 2005) zastosował LCA do oceny fazy produkcji słonecznego kolektora termicznego o powierzchni $2,13 \text{ m}^2$. Ustalił, że zużycie energii pierwotnej w trakcie budowy kolektora wynosi $11,5 \text{ GJ}$, a emisja gazów cieplarnianych $721 \text{ kgCO}_{2\text{eq}}$. Energia zużyta bezpośrednio podczas produkcji kolektora w zakładzie wytwórczym to jedynie 5% całkowitego nakładu, 6% zużyto na transport. Pozostała część energii zużywana jest na wydobycie surowców niezbędnych do wytworzenia półproduktów. Z analizy wynika, że bezpośrednie zużycie energii jest mniej istotne, niż pośrednie.

Battisi i Corrado (Battisi, Corrado 2005) poddali analizie kolektor słoneczny z funkcją magazynowania c.w.u. za pomocą zwiększonej pojemności wymiennika ciepła. Zużycie energii pierwotnej na produkcję, dystrybucję i zagospodarowanie końcowe systemu oszacowane zostało jako $3,1 \text{ GJ}$, a emisja gazów cieplarnianych jako $219,4 \text{ kgCO}_{2\text{eq}}$. Wskazane obciążenia związane są głównie (97,8%) z fazą produkcji. W analizie pominięto

nakłady na użytkowanie kolektora z uwagi na jego specyfikę (brak czynnika pośredniczącego eliminuje konieczność stosowania pomp).

W pracach Kalogirou (Kalogirou 2004, Kalogirou 2009) znaleźć można informacje dotyczące ocen kolektorów płaskich. Dla pierwszego z nich zużycie energii pierwotnej wyniosło 2,7 GJ (system zintegrowany ze zbiornikiem). Dla systemu tradycyjnego autor obliczył zużycie energii pierwotnej jako 3,5 GJ.

Z przeprowadzonych dotychczas analiz wynika, że systemy słoneczne charakteryzują się niską emisyjnością gazów cieplarnianych w porównaniu ze źródłami konwencjonalnymi. Wyniki analiz porównawczych wskazują, że czas zwrotu emisji związanych z fazą produkcji jest krótszy, niż długość cyklu życia systemu. Analizy prowadzone były dla śródziemnomorskich warunków klimatycznych (Włochy, Cypr), zatem przy korzystnych wartościach nasłonecznienia. Celem niniejszego opracowania jest przeprowadzenie oceny cyklu życia systemu pracującego w warunkach klimatycznych Lubelszczyzny.

2. Materiały i metody

Ocena cyklu życia systemu zaopatrzenia w ciepłą wodę użytkową budynku wielorodzinnego obejmuje cztery fazy określone w normach ISO 14040:2009.

Definicja celu i zakresu:

Celem analizy było oszacowanie skutków środowiskowych zastosowania systemu podgrzewu ciepłej wody użytkowej. Instalacja zasilana jest z dwóch źródeł: kolektory słoneczne (20 sztuk kolektorów płaskich o powierzchni 2,13m²) i kocioł gazowy jako podstawowe źródło ciepła. Kocioł na gaz ziemny z palnikiem atmosferycznym uzupełnia 48% zapotrzebowania na energię do podgrzewu wody, 52% stanowi energia uzyskana z kolektorów słonecznych.

Zakres analizy obejmował budowę systemu słonecznego (kolektory słoneczne płaskie, przewody i oprzyrządowanie, pompa i układ sterowania, czynnik pośredniczący – glikol etylenowy, zasobnik, nakłady energetyczne na transport, budowę), fazę użytkową oraz zagospodarowanie końcowe. Jednostką funkcjonalną jest 1 kWh energii wytworzona podczas pracy systemu w warunkach klimatycznych Lublina.

Analiza zbioru danych:

Dane wykorzystane do analizy obejmują zużycie materiałów i surowców oraz energii w wymienionych fazach cyklu życia; wykorzystano dane bazy Ecoinvent oraz dane producentów urządzeń i lokalnych firm branżowych.

Ocena wpływu

Do oceny wpływu cyklu życia wykorzystano metodę Global Warming Potential, pozwalającą na wyznaczenie emisji gazów cieplarnianych wyrażonej w jednostce wagowej CO_{2eq} (Cel i in. 2010). Ekwiwalent ditlenku węgla jest przelicznikiem dla gazów o równoważnym do CO₂ potencjale tworzenia efektu cieplarnianego (przykładowo 1 kg metanu odpowiada 25 kg ditlenku węgla).

Jako metodę uzupełniającą zastosowano technikę EkoIndicator'99, która pozwala na uproszczenie kategorii obciążeń środowiskowych do pojedynczego wskaźnika wyrażonego w punktach. Uzyskanie tego wyniku umożliwia dowolne porównywanie produktów lub procesów bez względu na różnice materiałowe bądź ilościowe.

Interpretacja

Wyniki końcowe przeprowadzonych analiz przeliczono dla jednostki funkcjonalnej, którą jest 1 kWh wyprodukowanej energii cieplnej. W celu zapewnienia właściwej interpretacji wynik końcowy porównano z systemami wykorzystujący-

mi paliwa tradycyjne (węgiel kamienny, węgiel brunatny, koks, gaz ziemny, olej opałowy lekki, drewno).

3. Wyniki i ich dyskusja

Dane charakteryzujące emisję związków wpływających na efekt cieplarniany obliczone według metody GWP100 zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki oceny GWP cyklu życia analizowanego systemu

Opis	Faza w cyklu	Emisja CO _{2eq} , kg
Produkcja systemu	Produkcja	3163,3
Transport i montaż	Budowa	5,1
Produkcja energii	Użytkowanie, czas cyklu życia 20 lat	92755,8
Demontaż	Zagospodarowanie końcowe	6,1

Dane charakteryzujące wpływ na poszczególne elementy środowiska naturalnego według metody EcoIndicator'99 w podziale na wyodrębnione fazy cyklu życia przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości Ekowskaźników dla faz cyklu życia analizowanego systemu

Opis	Faza w cyklu	Pt
Produkcja systemu	Produkcja	522,6
Transport i montaż	Budowa	0,4
Produkcja energii	Użytkowanie, czas cyklu życia 20 lat	4816,4
Demontaż	Zagospodarowanie końcowe	0,6

Zestawienie wyników oceny GWP dla wykorzystania na cele przygotowania ciepłej wody użytkowej tradycyjnej instalacji zasilanej różnymi rodzajami paliw

przedstawiono w tabeli 3. Dane dotyczą użytkowania instalacji w trakcie jednego roku, bez uwzględnienia pozostałych faz cyklu życia.

Tabela 3. Wyniki ocen GWP dla użytkowania różnych źródeł energii

Paliwo	Emisja CO _{2eq} , kg
Gaz ziemny	10839,9
Olej opałowy	12538,0
Węgiel kamienny	19620,2
Węgiel brunatny	25492,6
Koks	21970,5
Drewno	374,7
Kolektory słoneczne z kotłem gazowym	4651,3

Zestawienie wyników oceny metodą EcoIndicator'99 dla wykorzystania na cele przygotowania ciepłej wody użytkowej tradycyjnej instalacji zasilanej różnymi rodzajami paliw przedstawiono w tabeli 4. Założenia do obliczeń przyjęto analogicznie jak dla metody GWP.

Tabela 4. Wartości Ekowskaźników dla użytkowania różnych źródeł energii

Paliwo	Pt
Gaz ziemny	564,0
Olej opałowy	609,0
Węgiel kamienny	1056,8
Węgiel brunatny	918,3
Koks	1105,1
Drewno	426,4
Kolektory słoneczne z kotłem gazowym	241,4

4. Dyskusja

Z przeprowadzonej analizy wynika, że użytkowanie systemu jest najbardziej znaczącą fazą cyklu życia. Około 90% wartości Ekowskaźnika związane jest z tą fazą cyklu życia, głównie ze względu na zużycie paliwa gazowego przez podstawowe źródło ciepła. Faza produkcji posiada udział 3% we wskaźniku całkowitym

tym emisji gazów cieplarnianych CO_{2eq} oraz niecałe 10% w wartości Ekowskażnika. Niewielką wagę mają wskaźniki obliczone dla faz budowy i zagospodarowania końcowego.

Z uwagi na polski klimat, same kolektory słoneczne nie są w stanie zapewnić ciągłej dostawy ciepłej wody. Konieczne jest zainstalowanie dodatkowego źródła ciepła. Oceniany system słoneczny współpracuje z kotłem gazowym, dlatego w ocenie uwzględniono uśrednioną emisyjność całoroczną. Wskaźnik emisji dwutlenku węgla na jednostkę wyprodukowanej energii cieplnej wyniósł w przypadku takiej konfiguracji systemu 0,201 kgCO₂/kWh.

Na podstawie bazy danych Ecoinvent scharakteryzowane zostały procesy produkcji ciepła z kotłów tradycyjnych opalanych paliwami stałymi, gazowym i olejowym. Przy zadanej wielkości produkcji ciepłej wody użytkowej oszacowano wielkość rocznej emisji gazów cieplarnianych. Wartości z tabeli 3. Pozwalają na wskazanie rozwiązań korzystnych z perspektywy ograniczania ilości emisji tych gazów do atmosfery. Rozwiązania te obejmują kotły opalane drewnem oraz analizowany system z kolektorami słonecznymi i kotłem na gaz ziemny. Drewno traktowane jest jako mniej szkodliwe z uwagi na niższe emisje tlenków azotu oraz dwutlenku siarki. Bilans węglowy biomasy uznaje się za bliski zeru z uwagi na pochłanianie CO₂ w procesie wzrostu rośliny (Piemental 2012).

Uzyskane wyniki w postaci Ekowskażników przedstawionych w tabeli 4. Pozwalają stwierdzić, że kolektory słoneczne we współpracy z kotłem na gaz ziemny stanowią rozwiązanie korzystne w porównaniu z pozostałymi analizowanymi źródłami. Wpływ fazy użytkowania na zdrowie ludzkie, jakość ekosystemu oraz

zużycie zasobów mineralnych jest relatywnie niski.

Badania przeprowadzone nad procesem spalania drewna wskazują na emisję ponad 100 różnych związków chemicznych, z których część jest toksyczna lub ma działanie rakotwórcze (Łucki i in. 2011). Dlatego w zestawieniu drewno zajmuje drugą pozycję, z wartością Ekowskażnika nieznacznie niższą od gazu ziemnego.

5. Wnioski

Zastosowanie ocen cyklu życia dla systemów energetycznych w różnych konfiguracjach technologicznych pozwala na wybór najbardziej korzystnych dla środowiska naturalnego rozwiązań.

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na możliwość ograniczenia negatywnych skutków produkcji ciepłej wody użytkowej poprzez zastosowanie kolektorów słonecznych. w analizowanym przypadku źródłem podstawowym był niskoemisyjny kocioł gazowy. Niemniej jednak roczne zmniejszenie ilości emitowanych gazów cieplarnianych jest na tyle wyraźne, że w każdym z alternatywnych przypadków czas zwrotu nakładów na produkcję systemu nie przekracza 1 roku. Wyjątek stanowi tutaj drewno, traktowane jako niskoemisyjne dla gazów cieplarnianych – zastąpienie kotła na drewno systemem z kolektorami i kotłem gazowym nie przyniesie zmniejszenia emisji CO₂, jedynie może poprawić komfort użytkowania instalacji poprzez jej bezobsługowość.

W przypadku obciążenia elementów środowiska wyrażonego Ekowskażnikiem czas zwrotu rozumiany jako okres potrzebny do amortyzacji nakładów na produkcję i budowę systemu słonecznego waha się od kilku miesięcy dla źródeł wysokoemisyjnych (węgle, koks) do około 3 lat dla drewna.

Przeprowadzona analiza wskazuje, że wykorzystywanie kolektorów słonecznych

do produkcji wody ciepłej jest rozwiązaniem korzystnym z punktu widzenia koncepcji rozwoju zrównoważonego.

Literatura

- ARDENTE F., BECCALI G., CELLURA M., LO BRANO V. 2005. Life cycle assessment of solar thermal collector. *Renewable Energy* vol. 30, 1031-1054.
- BATTISTI R., CORRADO A. 2005. Environmental assessment of solar thermal collectors with integrated water storage. *Journal of Cleaner Production* vol 13, 1295-1300.
- CEL W., PAWŁOWSKI A., CHOLEWA T. 2010. Ślad węglowy jako miara zrównoważoności odnawialnych źródeł energii. *Prace Komisji Ekologii Ochrony Środowiska Bydgoskiego Towarzystwa Naukowego*, Tom IV, s. 15 – 22.
- KALOGIROU S. 2004. Environmental benefits of domestic solar energy systems. *Energy Conversion and Management* vol. 45, 3075-3092.
- KALOGIROU S. 2009. Thermal performance, economic and environment al life cycle analysis of thermosiphon solar water heaters. *Solar Energy* vol. 83, 39-48.
- KOWALSKI Z., KULCZYCKA J., GÓRALCZYK M. 2007. Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych (LCA), PWN
- ŁUCKI Z., MISIAK W. 2011. Energetyka a społeczeństwo. Aspekty socjologiczne. PWN
- PAWŁOWSKI A. 2011. Conditions of Polish Energy Security and Sustainable Development, *Eco-Management For Sustainable Regional Development*, 385-407.
- PIEMENTEL D. 2012. Energy Production from Maize, *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development* vol. 7 no 2, 15-22.
- ZBICIŃSKI I., STAVENUITER J., KOZŁOWSKA B., VAN DE COEVERING H.P.M. 2006. Product Design and Life Cycle Assessment. The Baltic University Press.

MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA POLSKIEJ AKADEMII NAUK

- Nr 1 MIKROORGANIZMY W KSZTAŁTOWANIU JAKOŚCI I UZDATNI-
NIU WÓD PODZIEMNYCH
Krystyna Olańczuk-Neyman
Gdańsk 2001
- Nr 2 METODY OCENY I PODNOSZENIA NIEZAWODNOŚCI DZIAŁANIA
KOMUNALNYCH SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ
Artur Wieczysty
Kraków 2001
- Nr 3 UTYLIZACJA ZUŻYTYCH JONITÓW DO REKULTYWACJI ZDE-
GRADOWANYCH UTWORÓW PIASZCZYSTYCH – BADANIA MODE-
LOWE
Mariola Chomeczyńska
Lublin 2001
- Nr 4 POJEZIERZE ŁĘCZYŃSKO - WŁODAWSKIE PRZEKSZTAŁCENIE
STRUKTURY EKOLOGICZNEJ KRAJOBRAZU I UWARUNKOWANIA
ZAGOSPODAROWANIA PRZESTRZENNEGO
Tadeusz J. Chmielewski
Lublin 2001
- Nr 5 DEGRADACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ZAWARTYCH
W ODCIEKACH Z WYSYPISK
Joanna Surmacz-Górska
Lublin 2001
- Nr 6 POLICHLOROWANE DIBENZO(P)DIOKSYNY I DIBENZOFURANY –
WŁAŚCIWOŚCI I ODDZIAŁYWANIE NA ŚRODOWISKO
Zdzisław Kozak, Marzenna R. Dudzińska
Lublin 2001
- Nr 7 PESTYCYDY W ŚRODOWISKU I ICH OZNACZENIE METODĄ
CHROMATOGRAFII GAZOWEJ
Krystyna Pomorska
Lublin 2001
- Nr 8 ENERGETYCZNE ASPEKTY WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB
INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2002
- Nr 9 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZ-
WOJU
(MATERIAŁY NA KONGRES)
Lublin 2002
- Nr 10 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA MATERIAŁY
Lublin 2002
- Nr 11 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA MATERIAŁY
Lublin 2002

- Nr 12 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA RERERATY PROBLEMOWE
Lublin 2002
- Nr 13 ANALIZA PRCESÓW WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB
OCHRONY ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2003
- Nr 14 WYSTĘPOWANIE I PRZEMIANY POLICHLOROWANYCH DIBENZO-
P-DIOKSYN I DIBENZOFURANÓW W UKŁADACH:OSADY ŚCIEKO-
WE – GLEBA
Marzenna R. Dudzińska
Lublin 2003
- Nr 15 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA MATERIAŁY - SUPLEMENT
Lublin 2003
- NR 16 FILOZOFICZNE I SPOŁECZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWA-
ŻONEGO ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2003
- NR 17 INŻYNIERSKIE, PRZYRODNICZE I EKONOMICZNE UWARUNKO-
WANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciećko
Lublin 2003
- NR 18 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA - INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2003
- NR 19 UTLENIANIE METANU W WARUNKACH BIOLOGICZNEJ REKU-
LTYWACJI SKŁADOWISK KOMUNALNYCH PRZYWĘGŁOWEJ SKA-
ŁY PŁONNEJ
Witold Stępniewski
Lublin 2003
- NR 20 SPECJACJA W OCHRONIE I INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Elżbieta Bezak-Mazur
Lublin 2004
- NR 21 NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR ENVIRONMENTAL
ENGINEERING
PART I. SYNTHESSES AND STRUCTURE OF ION EXCHANGE FIBERS
Vladimir Soldatov, Lucjan Pawłowski, Aleksander Shunkevich, He-
nryk Wasąg
Lublin 2004
- NR 22 V KONFERENCJA NAUKOWA
MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWI-
SKA
Gliwice 2004
- NR 23 HODOWLA SYNCHRONICZNA *CHLORELLA VULGARIS*
W KONTROLI JAKOŚCI WÓD
Anna Czaplicka-Kotas
Kraków 2004

- NR 24 PROFESOR TOMASZ WINNICKI W NAUCE I ŻYCIU SPOŁECZNYM
Lublin 2004
- NR 25 OCHRONA I INŻYNIERIA ŚRODOWISKA ZRÓWNOWAŻONY ROZ-
WÓJ
Szkola Ochrony i Inżynierii Środowiska Im. Walerego Goetla
KRAKÓW 2004
- NR 26 FILOZOFICZNE, SPOŁECZNE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA
ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2004
- NR 26 SUPLEMENT PRZYRODNICZE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWA-
ŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciećko
Lublin 2004
- NR 27 PATHWAYS OF POLLUTANTS AND MITIGATION STRATEGIES
OF THEIR IMPACT ON THE ECOSYSTEMS
Marzenna R. Dudzińska, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2004
- NR 28 PODSTAWY BEZPIECZEŃSTWA SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA
W WODĘ
Janusz Rak
Lublin 2005
- NR 29 TECHNOLOGICZNE PODSTAWY MODERNIZACJI MAŁYCH
OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Lech Dzienis
Białystok 2005
- NR 30 XII OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA
Z CYKLU PROBLEMY GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ
W REGIONACH ROLNICZO-PRZEMYSŁOWYCH
MATERIAŁY
Lech Dzienis
Białystok 2005
- NR 31 PROFESOR ANDRZEJ KRÓLIKOWSKI. JUBILEUSZ 50-LECIA PRACY
ZAWODOWEJ, BADAWCZEJ I NAUKOWO-DYDAKTYCZNEJ.
MATERIAŁY
Izabela Bartkowska, Lech Dzienis
Białystok 2005
- NR 32 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM I
Lublin 2005
- NR 33 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM II
Lublin 2005
- NR 34 DEVELOPMENT OF INSULATION WITH SPECIALLY DESIGNER
PROPERTIES FOR BUILDING RENOVATION
John Grunewald, Henryk Sobczuk

- NR 35 OSADY POWSTAJĄCE w OBIEKTACH SYSTEMU KANALIZACJI DESZCZOWEJ
A. Królikowski, K. Garbarczyk, J. Gwoździej-Mazur, A. Butarewicz
Białystok 2005
- NR 36 MeMBRANY i PROCESY MEMBRANOWE w OCHRONIE ŚRODOWISKA
Gliwice 2006
- NR 37 PODSTAWY MODELOWANIA SYSTEMÓW EKSPLOATACJI WODOCIĄGÓW i KANALIZACJI
Sławczo Danczew
Lublin 2006
- NR 38 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2007
- NR 39 TIME DOMAIN REFLECTOMETRY METHOD IN ENVIRONMENTAL MEASUREMENTS
Henryk Sobczuk, Rudolph Plagge
Lublin 2007
- NR 41 ZINTEGROWANE SYSTEMY ZARZĄDZANIA ENERGIĄ W BUDYNKACH BIUROWYCH
Jan Syposz, Piotr Jadwiszczak
Lublin 2007
- NR 42 BADANIA DOŚWIADCZALNE W ROZWOJU TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY
Marek M. Sozański, Peter M. Huck
Lublin 2007
- NR 43 OCENA WPŁYWU ZABEZPIECZEŃ PRZECIWEROZYJNYCH NA WARUNKI WILGOTNOŚCIOWE W PROFILU GLEBOWYM
Marcin K. Widomski
Lublin 2007
- NR 44 PROGNOSTYCZNY MODEL URUCHAMIANIA BIOGENNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORU W ERODOWANYCH GŁABACH MAŁEJ ZLEWNI LESSOWEJ
Piotr Gliński
Lublin 2007
- NR 45 BADANIA POLA CIEPLNEGO W HALACH OGRZEWANYCH PROMIENNIKAMI CERAMICZNYMI
Edyta Dudkiewicz, Janusz Jeżowiecki
LUBLIN 2007
- NR 46 VI ZJAZD KANALIZATORÓW POLSKICH POLKAN'07 MATERIAŁY
M. Zawilski, G. Sakson, G. Mozolewska
Lublin 2007
- NR 47 ENERGETYCZNE I PROCESOWE ASPEKTY PRODUKCJI I ZASTOSOWAŃ OZONU W TECHNICIE
J. Ozonek, S. Fijałkowski
Lublin 2007

- NR 48 OPTOELECTRONIC DIAGNOSTICS OF COMBUSTION PROCESSES.
INSTRUMENTS METHODS OF APPLICATIONS.
Waldemar Wójcik
Lublin 2008
- NR 49 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA.
Krystyna Konieczny, Michał Bodzek
Gliwice 2008
- NR 50 WYBRANE ZAGADNIENIA Z MODELOWANIA MATEMATYCZNEGO
PROCESU OSADU CZYNNEGO.
Z. Dymaczewski
Poznań 2008
- NR 51 ROZWÓJ ZRÓWNOWAŻONY – IDEA, FILOZOFIA, PRAKTYKA.
A. Pawłowski
Lublin 2008
- NR 52 ULTRASŁABA LUMINESCENCJA GLONÓW CHARACEAE JAKO METODA OCENY ŚRODOWISKA WODNEGO
Anna Jaśkowska
Lublin 2008
- NR 53 PODSTAWY REOLOGII I TRANSPORTU RUROWEGO ZAWIESIN I OSADÓW Z OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW
Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Walkowiak, Adam Marlewski, Marek Sozański
Poznań 2008
- NR 54 PRZYDATNOŚĆ WYBRANYCH BIOINDYKATORÓW DO OCENY EFEKTYWNOŚCI BIOREMEDIACJI GRUNTÓW ZANIECZYSZCZONYCH WĘGŁOWODORAMI
A. Małachowska-Jutcz, K. Miksch
Gliwice 2008
- NR 55 MECHANIZMY TWORZENIA SIĘ I ROZPRZESTRZENIANIA ZWIĄZKÓW DIOKSYNOPOCHODNYCH W ŚRODOWISKU
Jacek Czerwiński
Lublin 2008
- NR 56 OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWA. INŻYNIERIA EKOLOGICZNA
Hanna Obarska-Pempkowiak
Lublin 2009
- NR 57 RETENCJA ZBIRONIKOWA I STEROWANIE DOPŁYWEM ŚCIEKÓW DO OCZYSZCZALNI
Daniel Słyś
Lublin, 2009
- NR 58 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 1
Janusz Ozonek, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2009

- NR 59 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 2
Janusz Ozonek, Artur Pawłowski
Lublin 2009
- NR 60 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 3
Marzenna Dudzińska, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009
- NR 61 NOWE METODY REDUKCJI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ I WYKORZYSTANIA PRODUKTÓW UBOCZNYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Hanna Obarska – Pempkowiak, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009
- NR 62 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W PRACY NAUKOWEJ PROF. DR HAB. INŻ. MICHAŁA BODZKA
Krystyna Konieczny
Gliwice 2009
- NR 63 MIKROBIOLOGICZNE METODY OGRANICZANIA EMISJI METANU ZE SKŁADOWISK ODPADÓW
Małgorzata Pawłowska
Lublin 2010
- NR 64 MICROORGANISMS IN THE ENVIRONMENT AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING FROM ECOLOGY AND TECHNOLOGY
Krystyna Olańczuk-Neyman, Hanna Mazur-Marzec
Gdańsk- Gdynia 2010
- NR 65 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 1
Krystyna Konieczny
Gliwice 2010
- NR 66 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 2
Krystyna Konieczny
Gliwice 2010
- NR 67 ENERGETYKA-DZIŚ I JUTRO
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010
- NR 68 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM 1
Beniamin Więzik
Warszawa 2010
- NR 69 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM 2
Artur Magnuszewski
Warszawa 2010
- NR 70 PROFESOR LUCJAN PAWŁOWSKI w DRODZE PRZEZ ŻYCIE
Henryk Wasąg
Lublin 2010

- NR 71 KOMPETEROWE WSPOMAGANIE PROJEKTOWANIA
Zbigniew Suchorab, Agnieszka Jedut, Grzegorz Łagód, Andrzej Raczkowski
Lublin 2010
- NR 72 MODELOWANIE PRZEPŁYWÓW ORAZ TRANSPORTU I BIODGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ
Grzegorz Łagód, Zbigniew Suchorab, Marcin Widomski, Katarzyna Wróbel
Lublin 2010
- NR 73 MODELOWANIE RUCHU WODY I TRANSPORT ZANIECZYSZCZEŃ
W OŚRODKU POROWATYM
Marcin Widomski, Dariusz Kowalski, Grzegorz Łagód
Lublin 2010
- NR 74 MODELOWANIE SYSTEMU OCZYSZCZANIA I ŚCIEKÓW
Agnieszka Montusiewicz, Grzegorz Łagód, Adam Piotrowicz
Lublin 2010
- NR 75 JĘZYKI PROGRAMOWANIA KOMPETERÓW
Grzegorz Łagód, Henryk Sobczuk, Zbigniew Suchorab
Lublin 2010
- NR 76 SYSTEMY GRZEWCZE
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010
- NR 77 UKŁADY WENTYLACJI, KLIMATYZACJI I CHŁODNICTWA
Andrzej Raczkowski, Sławomira Dumala, Mariusz Skwarczyński
Lublin 2010
- NR 78 NITRYFIKACJA W PROCESACH OCZYSZCZANIA WYBRANYCH
WÓD ODPADOWYCH I ŚCIEKÓW
Joanna Surmacz-Górska
Gliwice 2010
- NR 79 TECHNOLOGIE ENERGII ODNAWIALNEJ
K. Nalewaj, J. Diatczyk, R. Jaroszyńska
Lublin 2010
- NR 80 NOWOCZESNE TECHNOLOGIE PALIW I SPALANIA
P. Komoda
Lublin 2010
- NR 81 UKŁADY ELEKTORNICZNE W NOWOCZESNYCH TECHNOLOGIACH
ENERGETYCZNYCH
W. Surtel, P. Komoda
Lublin 2010
- NR 82 INŻYNIERIA ELEKTRYCZNA I TECHNOLOGIE INFORMATYCZNE
W UKŁADACH ENERGOELEKTRONICZNYCH W NOWOCZESNYCH
TECHNOLOGIACH EERGETYCZNYCH
P. Kacejko, S. Adamek
Lublin 2010

- NR 83 ENERGOOSZCZEDNY BUDYNEK
M. Horyński
Lublin 2010
- NR 84 SIECI KOMPUTEROWE
K. Gromaszek, T. Ławicki
Lublin 2010
- NR 85 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY GIER
W. Surtel, P. Kisała
Lublin 2010
- NR 86 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY OPERACYJNE
W. Surtel, P. Kisała
Lublin 2010
- NR 87 ZASTOSOWANIE ZJAWISKA KAWITACJI HYDRODYNAMICZNEJ
w INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2010
- NR 88 NOWE METODY OPISU STRUKTURY SIECI WODOCIĄGOWYCH DO
ROZWIĄZANIA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z ICH PROJE-
KTOWANIEM I EKSPLOATACJĄ
Dariusz Kowalski
Lublin 2010
- NR 89 JAKUB KAZIMIERZ SIEMEK- PROFESOR HONOROWY POLITECH-
NIKI LUBELSKIEJ
LUBLIN 2010
- NR 90 TOMASZ WINNICKI- PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI LU-
BELSKIEJ
LUBLIN 2010
- NR 91 WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH MATERIA-
ŁÓW ODPADOWYCH DO USUWANIA BARWNIKÓW Z ROZTWO-
RÓW WODNYCH
Urszula Filipkowska
Lublin 2011
- NR 92 ZAAWANSOWANE METODY USUWANIA NATURALNYCH SUB-
STANCJI
M. Kabsch-Korbutowicz
Lublin 2011
- NR 93 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – STAN OBECNY i PERSPEKTYWY RO-
ZOWJU
Cz. Rosik-Dulewska, M. Kostecki
Lublin 2011
- NR 94 BADANIA NAD ZWIĘKSZENIEM WYDAJNOŚCI BARW
A. Zdyb
Lublin 2012
- NR 95 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWI-
SKA TOM 1
K. Konieczny, I. Korus

- NR 96 Gliwice 2012
MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWI-
SKA TOM 2
M. Bodzek, J. Pelczara
- NR 98 Gliwice 2012
WSPÓŁFERMENTACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH I WYBRANYCH
KOSUBSTRATÓW JAKO METODA EFEKTYWNEJ BIOMETANIZACJI
A. Montusiewicz
- Lublin 2012