

Wojciech BARAN¹, Ewa ADAMEK¹, Justyna ZIEMIAŃSKA², Andrzej MAKOWSKI¹
i Andrzej SOBCZAK^{1,2}

ZMIANY EKOTOKSYCZNOŚCI ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH SULFONAMIDY W TRAKCIE PROCESU ZAAWANSOWANEGO UTLENIANIA

CHANGES IN ECOTOXICITY OF SULFONAMIDES SOLUTIONS DURING THE ADVANCED OXIDATION PROCESS

Abstrakt: Procesy zaawansowanego utleniania (AOP) są często wykorzystywane do degradacji zanieczyszczeń odpornych na biodegradację i silnie toksycznych. Przykładem takich substancji są sulfonamidy zaliczane do syntetycznych chemioterapeutyków o działaniu bakteriostatycznym. Aby zastosowanie procesów AOP było uzasadnione, ważne jest, by ich produkty charakteryzowały się niższą ekotoksycznością niż substraty. Celem pracy była ocena ekotoksyczności sulfanilamidu i sulfametoksazolu oraz produktów reakcji ich utleniania za pomocą rodników hydroksylowych (HO[•]). Źródłem rodników była reakcja fotokatalityczna prowadzona w obecności TiO₂. Ocenę ekotoksyczności wykonywano, wykorzystując standaryzowany test MARA[®] i procedury jego producenta. Test ten wykorzystuje jako bioindykatory dziesięć wyizolowanych szczepów bakteryjnych i drożdże. Stwierdzono, że większość bioindykatorów była praktycznie niewrażliwa na badane sulfonamidy do stężeń 500 μmol dm⁻³. Mikroorganizmami wrażliwymi w znacznie większym stopniu od pozostałych były szczepy *Microbacterium* spp. oraz *Citrobacter freudii*. Minimalne stężenia hamujące wyznaczone względem tych szczepów dla sulfanilamidu i sulfametoksazolu wynosiły odpowiednio 15 μmol dm⁻³ (*Microbacterium* spp.) i 19 μmol dm⁻³ (*C. freudii*). Stwierdzono również, że wypadkowy efekt inhibicyjny badanych próbek małał w trakcie trwania AOP, jednak znacznie wolniej niż towarzysząca mu degradacja sulfonamidów. Najsilniej efekt ten obserwowany był u mikroorganizmów bardziej wrażliwych na sulfonamidy. Jednak w pojedynczych przypadkach w trakcie AOP obserwowano również wzrost inhibicji w badanych roztworach.

Słowa kluczowe: sulfonamidy, ekotoksyczność, procesy zaawansowanego utleniania

Jednym z negatywnych skutków zachodzącego obecnie rozwoju cywilizacyjnego jest wzrost ilości antropogennych zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska. Jako szczególnie niebezpieczne uznaje się substancje, które charakteryzuje jednoczesne występowanie następujących cech:

- duża trwałość i odporność na procesy rozkładu zachodzące w środowisku,
- wysoka aktywność biologiczna, np. toksyczność, mutagenność, ekotoksyczność,
- zdolność do akumulacji w łańcuchach pokarmowych,
- zdolność do łatwego rozprzestrzeniania się w środowisku,
- duża i wciąż rosnąca konsumpcja.

Przykładem substancji, których nadmierna, szybko rosnąca konsumpcja w ostatnich latach budzi szczególnie niepokój, są - używane w hodowli zwierząt - sulfonamidy [1-4]. Ich pozostałości (lub metabolity), trafiając do środowiska, stają się promotorami lekooporności [1, 4]. Opinie dotyczące skuteczności stosowanych technologii usuwania tych leków ze strumienia odpadów są rozbieżne [1, 5, 6]. Najczęściej stosowanym

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 62, email: bw-xxl@wp.pl

² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec

kryterium oceny badanej metody jest wyłącznie uzyskiwany z jej pomocą stopień usunięcia leku lub jego mineralizacji [1, 6].

Ze względu na możliwość generowania lekooporności przez substancje przeciwbakteryjne obecne w niezupełnie oczyszczonych ściekach jako bardziej właściwy sposób oceny zastosowanej metody wydaje się wyznaczanie aktywności mikrobiologicznej tych ścieków przed i po oczyszczeniu.

Do degradacji zanieczyszczeń odpornych na biodegradację i silnie toksycznych często wykorzystywane są *procesy zaawansowanego utleniania* (AOP) [1, 7, 8]. Jednak, aby zastosowanie procesów AOP było uzasadnione, ważne jest, by ich produkty charakteryzowały się niższą ekotoksycznością niż substraty.

Celem pracy była ocena ekotoksyczności wybranych sulfonamidów oraz produktów reakcji ich utleniania za pomocą rodników hydroksylowych (HO^\bullet), generowanych w trakcie reakcji fotokatalitycznej.

Metodyka badań

W badaniach, jako substancje wzorcowe wykorzystywano roztwory wodne sulfanilamidu (cz.d.a. POCH) i sulfametoksazolu (99%, Sigma). O wyborze tych leków zdecydowało ich wysokie zużycie oraz duża frekwencja w próbkach środowiskowych.

Reakcję fotokatalityczną prowadzono w wodnych roztworach badanych sulfonamidów ($C_o = 0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$) po dodaniu stałego $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (Aeroxide) w ilości $0,5 \text{ g dm}^{-3}$. Tak spreparowane mieszaniny naświetlano promieniowaniem UV A o natężeniu $13,6 \text{ W m}^{-2}$. Próbkę uzyskaną przed rozpoczęciem naświetlania oraz po jego określonym czasie odwirowywano (20 min, 4000 RPM), a następnie poddawano ocenie ich aktywność mikrobiologiczną z użyciem standardowego testu MARA® i procedury opisanej przez producenta [9].

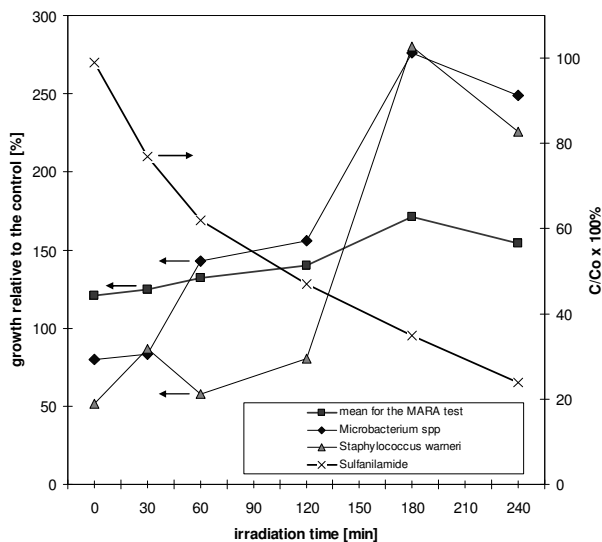
Jest to system oceny aktywności mikrobiologicznej próbek na podstawie obserwacji zmian wzrostu bakterii *Microbacterium* spp, *Brevundimonas diminuta*, *Citrobacter freundii*, *Comamonas testosteroni*, *Enterococcus casseliflavus*, *Delftia acidovorans*, *Kurthia gibsonii*, *Staphylococcus warneri*, *Pseudomonas aurantiaca*, *Serratia rubidaea* oraz drożdży *Pichia anomalia* [10]. Wzrost próbek kontrolnych przyjęto za 100%. W celach porównawczych z użyciem testu MARA wyznaczano również *minimalne stężenia hamujące* (MTC) dla badanych sulfonamidów. Maksymalne stężenia badanych sulfonamidów w teście wynosiły $500 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Testy powtarzano trzykrotnie.

Omówienie wyników i dyskusja

W trakcie badań wstępnych potwierdzono, że podczas naświetlania próbek zachodzi obniżanie stężenia zawartych w nich sulfonamidów. Świadczy to o zachodzącym ich rozkładzie. Dynamikę tego procesu przedstawiono na rysunkach 1 (dla sulfanilamidu) i 2 (dla sulfametoksazolu).

W celu oceny wartości MTC dla wybranych do badań sulfonamidów przeprowadzono test MARA z wykorzystaniem procedury rozcieńczeń. Stwierdzono, że większość bioindykatorów była praktycznie niewrażliwa na badane sulfonamidy. Mikroorganizmami wrażliwymi w znacznie większym stopniu od pozostałych były szczepy *Microbacterium* spp. oraz *C. freundii*. Minimalne stężenia hamujące (MTC) wyznaczone względem tych

szczepów dla sulfanilamidu i sulfametoksazolu wynosiły odpowiednio 15 (*Microbacterium* spp.) i 19 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (*C. freudii*).



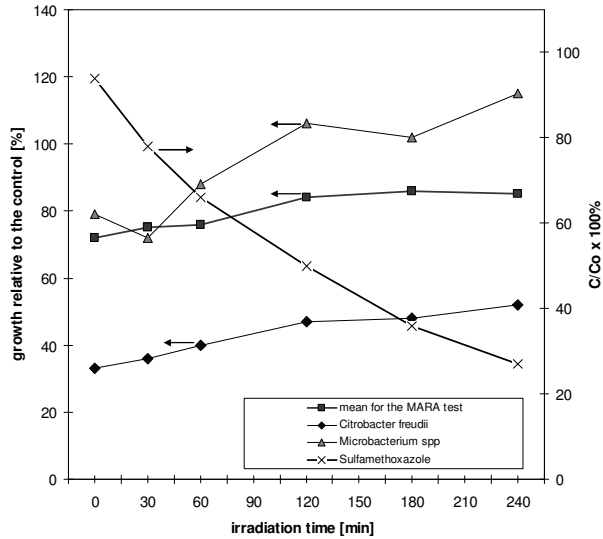
Rys. 1. Dynamika degradacji sulfanilamidu (C_0 500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$) oraz zmian aktywności mikrobiologicznej jego roztworów po naświetlaniu promieniowaniem UV A w obecności TiO_2 (0,5 g dm^{-3})

Fig. 1. The dynamics of degradation of sulfanilamide (C_0 500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$) and the changes in microbial activity of its solutions after UV A irradiation in the presence of TiO_2 (0.5 g dm^{-3})

Wypadkowy efekt inhibycyjny badanych próbek zmniejszał się w trakcie naświetlania (rys. 1 i 2). Szczególnie silne obniżenie inhibicji badanych próbek obserwowano względem organizmów najbardziej wrażliwych na badane sulfonamidy, a więc *Microbacterium* sp. i *C. freudii*, odpowiednio dla sulfanilamidu i sulfametoksazolu. Jest to niewątpliwie spowodowane degradacją sulfonamidów i powstawaniem praktycznie nietoksycznych względem tych mikroorganizmów półproduktów reakcji fotokatalitycznej. Opisany wyżej efekt jest korzystny i może świadczyć o zasadności wykorzystania procesów AOP do usuwania sulfonamidów ze ścieków, zwłaszcza że badania nad fotokatalitycznym oczyszczaniem ścieków zawierających sulfonamidy potwierdzają dużą skuteczność tych metod [7, 8].

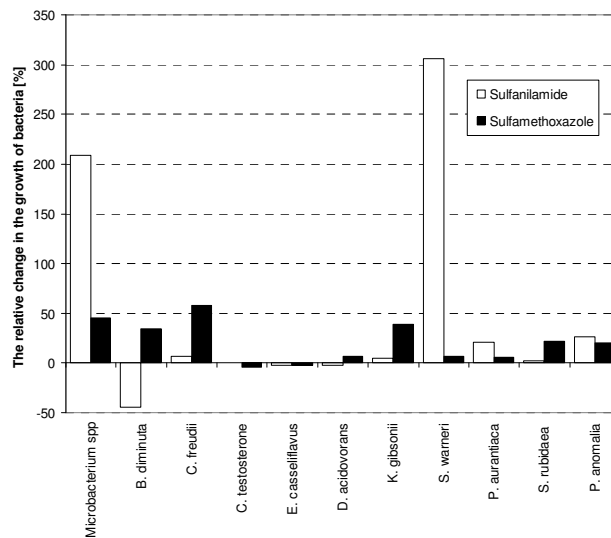
Na rysunku 3 przedstawiono względne zmiany wzrostu wszystkich mikroorganizmów testowych w roztworach badanych sulfonamidów powodowane reakcją fotokatalityczną trwającą 240 min.

W przypadku kilku szczepów mikroorganizmów o niewielkiej wrażliwości na sulfonamidy, np. *C. testosterone*, *E. casseliflavus*, *D. acidovorans*, obserwowano efekty przeciwne, tzn. toksyczność próbek względem nich rosła wraz ze wzrostem czasu naświetlania.



Rys. 2. Dynamika degradacji sulfametoksazolu (C_0 500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$) oraz zmian aktywności mikrobiologicznej jego roztworów po naświetlaniu promieniowaniem UV A w obecności TiO_2 (0,5 g dm^{-3})

Fig. 2. The dynamics of degradation of sulfamethoxazole (C_0 500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$) and the changes in microbial activity of its solutions after UV A irradiation in the presence of TiO_2 (0.5 g dm^{-3})



Rys. 3. Względna zmiana wzrostu mikroorganizmów testowych w roztworach zawierających sulfonamidy (C_0 500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$) spowodowana reakcją fotokatalityczną prowadzoną przez 240 min

Fig. 3. The relative change in the growth of test microorganisms in solutions containing sulfonamides (C_0 500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$) caused by the photocatalytic reaction carried out for 240 min

Wydaje się jednak, że fakt ten nie stanowi przekonującego dowodu na większą toksyczność produktów częściowej degradacji sulfonamidów. Uważamy, że niewielkie zmiany inhibicji są w tym przypadku wyłącznie skutkiem różnic w rozwoju szybkości namnażania mikroorganizmów testowych.

Wnioski

Proces AOP powoduje obniżenie efektu inhibicyjnego próbek zawierających sulfonamidy, jednak znacznie wolniej niż towarzysząca mu degradacja tych leków. Najsilniej efekt ten obserwowany był u mikroorganizmów bardziej wrażliwych na sulfonamidy.

Podziękowania

Praca była finansowana z umowy statutowej KNW-1-056/P/1/0.

Literatura

- [1] Baran W, Adamek E, Ziemiańska J, Sobczak A. J Hazard Mat. 2011;196:1-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.082.
- [2] Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt, Literaturstudie Fachbericht 2, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen 2007.
- [3] DANMAP, Use of antimicrobial agents and occurrence of antimicrobial resistance in bacteria from food animals, foods and humans in Denmark, 2009, available at: http://www.danmap.org/pdfFiles/Danmap_2009.pdf.
- [4] Kemper N. Ecol Indic. 2008;8:1-13. DOI: 10.1016/j.ecolind.2007.06.002.
- [5] Onesios KM, Yu JT, Bouwer EJ. Biodegradation. 2009;20:441-466. DOI: 10.1007/s10532-008-9237-8.
- [6] Turkdogan FI, Yetilmesoy K. J Hazard Mater. 2009;166:297-308. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.012.
- [7] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Environ Inter. 2009;35:402-417. DOI: 10.1016/j.envint.2008.07.009.
- [8] Ziemiańska J, Adamek E, Sobczak A, Lipska I, Makowski A, Baran W. Physicochem Probl Mineral Proc. 2010;45:127-140.
- [9] Wadhia K, Dando T, Thompson KC. J Environ Monit. 2007;9:953-958. DOI: 10.1039/B704059H.
- [10] Bi Fai P, Grant A. Ecotoxicology. 2010;19:1626-1633. DOI: 10.1007/s10646-010-0548-2.

CHANGES IN ECOTOXICITY OF SULFONAMIDES SOLUTIONS DURING THE ADVANCED OXIDATION PROCESS

¹Department of General and Inorganic Chemistry, Medical University of Silesia, Sosnowiec

²Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: *Advanced oxidation processes* (AOP) are often used to degrade of organic pollutants that are resistant to biodegradation and highly toxic. Examples of such substances are sulfonamides classified as synthetic chemotherapeutics agents having a bacteriostatic effect. However, the application of AOP is useful and proper only when the resulting products will be less ecotoxic than substrates. The purpose of our study was to compare the ecotoxicity of sulfanilamide and sulfamethoxazole and products of their oxidation by hydroxyl radicals (HO[•]). These radicals were generated during the photocatalytic reaction carried out in the presence of TiO₂. Ecotoxicological assessment was determined using a standardized MARA[®] toxicity test kit and procedures recommended by the test manufacturer. In MARA[®] test, eleven genetically diverse microorganisms (ten strains of bacteria and one yeast) are used as bioindicators. It was found, that the most of bioindicators was practically insensitive to sulfonamides investigated at concentrations to 500 μmol dm⁻³. *Microbacterium* spp. and *Citrobacter freundii* were much more sensitive microorganisms than the others. The *minimum inhibitory concentrations* (MTC)

determined against these strains to sulfanilamide and sulfamethoxazole were $15 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (*Microbacterium* spp.) and $19 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (*C. freudii*), respectively. Additionally, it was found that the resultant inhibitory effect on the growth of tested microorganisms decreased during the AOP, but it was much slower than accompanying degradation of sulfonamides. The strongest effect was observed with microorganisms more sensitive to sulfonamides. However, in a few cases it was observed the increase in the inhibition during the AOP.

Keywords: sulfonamides, ecotoxicity, advanced oxidation processes

Jarosław GAWDZIK¹ i Jolanta LATOSIŃSKA¹

ANALIZA MOBILNOŚCI METALI CIĘŻKICH W WYBRANYCH OSADACH ŚCIEKOWYCH Z OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW O RÓŻNEJ PRZEPUSTOWOŚCI

ANALYSIS OF HEAVY METALS MOBILITY IN MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE FROM DIFFERENT CAPACITY SEWAGE TREATMENT PLANTS

Abstrakt: W artykule przedstawiono wyniki badań nad mobilnością metali ciężkich. Metodologia zastosowana w pracy została zaproponowana przez Community Bureau of Reference (BCR). Dostarczone do badań osady ściekowe pochodziły z pięciu komunalnych oczyszczalni ścieków z Polski centralnej. Oczyszczalnie różniły się zarówno wielkością (RLM), jak i sposobem stabilizacji osadów ściekowych. Wykazano, że metale ciężkie były obecne głównie we frakcjach niemobilnych, które nie mają istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym. Wykazano wpływ wielkości oczyszczalni ścieków na formy występowania metali ciężkich. Postawiono hipotezę, że formy miedzi w osadach ściekowych są charakterystyczne dla tego metalu. Uzyskana metodą ekstrakcji sekwencyjnej (BCR) osadów ściekowych zawartość cynku, ołowiu, kadmu, niklu i chromu nie zależała w sposób jednoznaczny od sposobu stabilizacji osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, metale ciężkie, ekstrakcja sekwencyjna, mobilność metali ciężkich

Osady ściekowe powstające w oczyszczalniach ścieków mają cenne wartości nawozowe i mogą być używane w rolnictwie pod warunkiem, że zawartość mikrozanieczyszczeń nie wywoła negatywnych skutków w środowisku glebowym [1-3].

Wysoka zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych może mieć związek z znaczącym udziałem ścieków przemysłowych (np.: garbarskich, lakierniczych, hutniczych) w ogólnej masie ścieków miejskich. Ponadto metale ciężkie pochodzą ze spływów powierzchniowych oraz występują w ściekach w następstwie korozji przewodów kanalizacyjnych.

Metale ciężkie w ściekach występują w formie zawiesin oraz w postaci rozpuszczonej.

Procesy oczyszczania ścieków, w tym proces defosfatacji, a także procesy strącania chemicznego wapnem, prowadzą do kumulacji metali ciężkich w osadach oraz ich usunięcia ze ścieków [4-6]. Również procesy bioakumulacji masy przez mikroorganizmy w komorach osadu czynnego oraz proces fermentacji metanowej (utworzenie niemobilnych siarczków metali ciężkich) sprzyjają transferowi metali ciężkich ze ścieków do osadów [3].

W osadach ściekowych metale ciężkie występują w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowane lub zasocjowane na cząstkach resztek biologicznych [1]. Mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi [6]. Powyższe przemiany wpływają na zróżnicowanie form chemicznych metali ciężkich skumulowanych w osadach ściekowych, z których jednak część (formy mobilne) może przenikać z osadów do środowiska gruntowego [7].

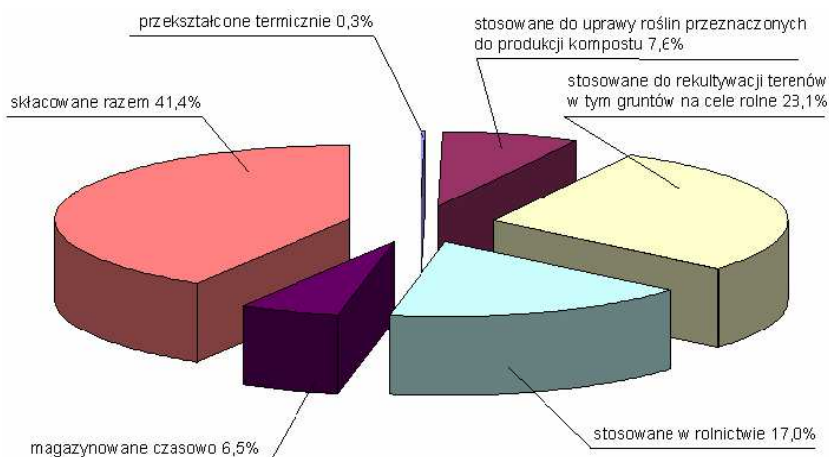
Obowiązujące przepisy prawa w Polsce, określające maksymalne zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych stosowanych do celów rolniczych (DzU Nr

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 45 71, fax 41 342 45 27, email: jgawdzik@tu.kielce.pl, jlatosin@tu.kielce.pl

137, poz. 924 z dnia 13 lipca 2010 r.), dotyczą całkowitej zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku miedzi oraz chromu.

Według wytycznych Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, do oznaczenia tych metali zalecana jest metoda analityczna po mineralizacji próbek wodą królewską (lub stężonymi kwasami) z wykorzystaniem spektrofotometru AAS.

Osad ściekowy z beztlenowej komory fermentacyjnej komunalnych oczyszczalni ścieków zawiera niezbędne dla wzrostu roślin składniki odżywcze, takie jak: azot, fosfor, potas, wapń, mikroelementy i może zostać ponownie wykorzystany w rolnictwie lub przy rekultywacji gruntów po procesie kompostowania [4, 5]. Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce

Fig. 1. Methods of sewage sludge management in Poland

Jedną z głównych przeszkód rolniczego wykorzystania osadów ściekowych jest duża zawartość metali ciężkich, która może powodować skażenie środowiska [6-10].

Metale, które przenikają z tych źródeł do gleby, wody i powietrza, stanowią bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia człowieka, powodując wiele chorób cywilizacyjnych. Wpływ tych zanieczyszczeń jest znaczny, ponieważ organizmy reagują silnie zarówno na ich niedobór, jak i nadmiar oraz zachwianie wzajemnej ich proporcji.

Do metali ciężkich, oprócz uznawanych za bezwzględnie szkodliwe: kadmu, ołowiu, arsenu i rtęci, należą także mikroelementy niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju, takie jak miedź i cynk, które jednak w większym stężeniu w roślinach, u zwierząt i ludzi stają się toksyczne [5]. Metale ciężkie występują w sposób naturalny w każdym środowisku w ilościach odpowiadających wartości tzw. „tła naturalnego”. Rośliny są głównym odbiorcą składników mineralnych z gleby i jednocześnie głównym ich źródłem w żywieniu zwierząt i ludzi. Pierwiastki śladowe są silnie sorbowane przez składniki stałej fazy gleby, bardzo słabo podlegają wymywaniu oraz przemieszczaniu się w profilu glebowym.

Znaczące ich odprowadzenie z gleby wiąże się z pobraniem i wyniesieniem mikroelementów wraz z plonem roślin lub erozją gleby [11].

Materiały i metody

Celem prowadzonych badań była ocena mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych dla pięciu komunalnych oczyszczalni ścieków Polski centralnej, różniących się przepustowością i sposobem stabilizacji osadów ściekowych.

Tabela 1
Osady ściekowe z pięciu oczyszczalni ścieków o zróżnicowanej przepustowości

Sewage sludge from five different capacity wastewater treatment plants

Table 1

| Oznaczenie próby | Nazwa miejscowości | Typ oczyszczalni ścieków | Równoważna liczba mieszkańców | Sposób stabilizacji osadów | Sposób wykorzystania osadów |
|------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| S1 | Kostomłoty-Laskowa | Mechaniczno-biologiczna SBR | 3000 | Tlenowa mezofilna stabilizacja osadów | Rekultywacja gruntów |
| S2 | Daleszyce | Mechaniczno-biologiczna SBR | 5000 | Tlenowa mezofilna stabilizacja osadów | Rekultywacja gruntów bezglebowych |
| S3 | Busko-Siesławice | Mechaniczno-biologiczna | 30 500 | Tlenowa stabilizacja osadów | Rekultywacja gruntów |
| S4 | Skarżysko-Kamienna | Mechaniczno-biologiczna | 50 000 | Fermentacja w WKFz | Warstwy izolacyjne na składowisku |
| S5 | Sitkówka-Nowiny | Mechaniczno-biologiczna | 275 000 | Fermentacja w WKFz | Rekultywacja gruntów |

Stosowane techniki analityczne umożliwiają określenie stężenia form mobilnych metali ciężkich. Specjacja metali ciężkich w zależności od rodzaju ekstrahowanej matrycy może być przeprowadzona według różnych procedur. W przypadku badania osadów ściekowych często stosowana jest czterostopniowa procedura zalecana przez *Community Bureau of Reference (EC/BCR)*:

Etap I: ekstrakcja za pomocą CH_3COOH - mająca na celu zidentyfikowanie i pomiar zawartości metali przyswajalnych i związanych z węglanami (frakcja I);

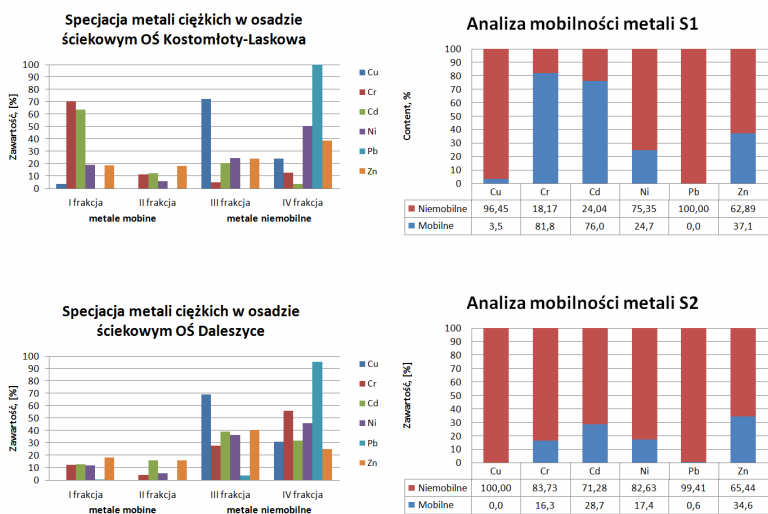
Etap II: ekstrakcja za pomocą $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ - w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II);

Etap III: ekstrakcja za pomocą $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości frakcji metaloorganicznej i siarczkowej (frakcja III).

Etap IV: mineralizacja frakcji rezydualnej mieszaniną stężonych kwasów (HCl , HF , HNO_3) - w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z krzemianami (frakcja IV).

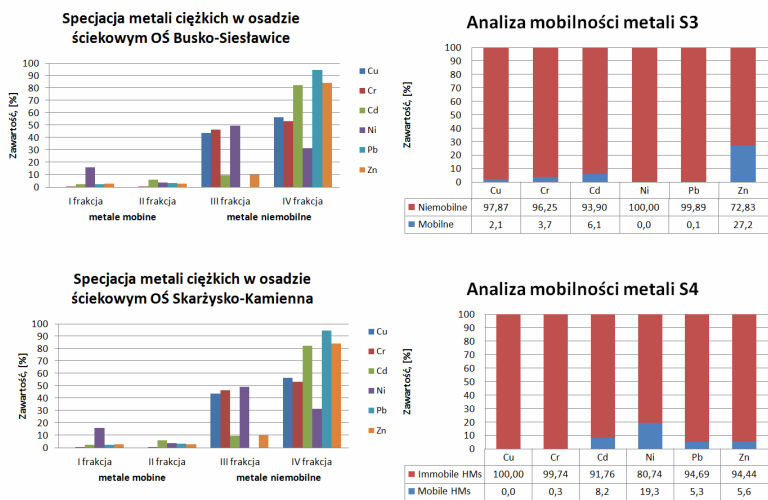
Sumaryczną zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków S1-S5 wyznaczono metodą spektrometrii atomowej FAAS.

Względną zawartość wybranego metalu ciężkiego [% mas.] oznaczanego we frakcji BCR (specjacje) w stosunku do jego sumarycznej zawartości przedstawiono na rysunkach 1-4.



Rys. 2. Analiza metali ciężkich na podstawie wyników specjacji metali w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni S1 i S2

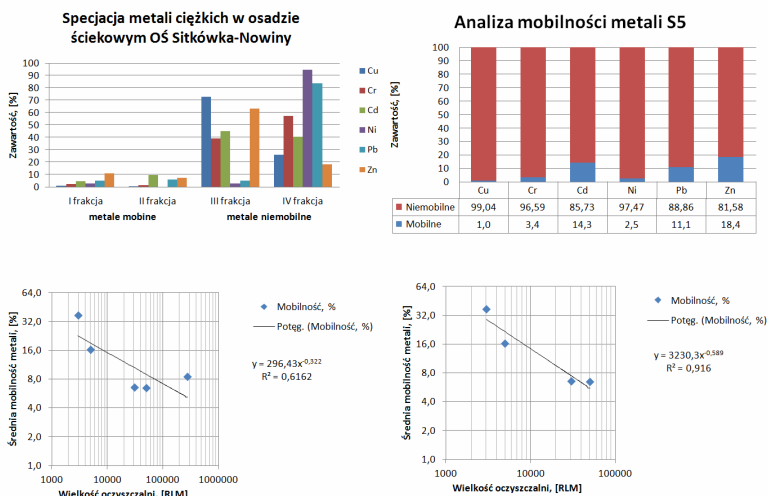
Fig. 2. Analysis of heavy metals on the basis of the speciation of metals in sewage sludge from S1 and S2



Rys. 3. Analiza metali ciężkich na podstawie wyników specjacji metali w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni S3 i S4

Fig. 3. Analysis of heavy metals on the basis of the speciation of metals in sewage sludge from S3 and S4

Dla badanych metali procentowy udział poszczególnych frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych nie zależał od sposobu stabilizacji osadów. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że udział frakcji mobilnych (I + II) metali ciężkich w osadach ściekowych jest niewielki. Jedynie dla oczyszczalni ścieków S1 zawartość form mobilnych metali jest podwyższona w odniesieniu do form zawartych w osadach ściekowych pochodzących z S2-S5. Zaobserwowano związek pomiędzy wielkością oczyszczalni ścieków (S1-S5) a mobilnością metali ciężkich w osadach ściekowych. Linię trendu przedstawiono na rysunku 4. Wykazano silną korelację pomiędzy wielkością oczyszczalni ścieków a średnią mobilnością metali ciężkich dla oczyszczalni S1-S4. Współczynnik determinacji R^2 wynosi 0,916, co wskazuje na to, że korelacja zmiennych jest wysoce istotna i spełnia kryterium Snedecora (test F) dla $\alpha = 0,05$.



Rys. 4. Analiza mobilności i korelacji pomiędzy średnią mobilnością metali a wielkością oczyszczalni S1, S2, S3, S4 oraz S5

Fig. 4. Analysis of mobility and the correlation between the average mobility of metals and sewage treatment capacity from S1, S2, S3, S4 and S5

Uwzględnienie oczyszczalni S5 w rozważaniach statystycznych znacząco modyfikuje przebieg linii trendu i nie pozostaje bez wpływu na wartość współczynnika determinacji, którego wartość maleje do $R^2 = 0,616$. Oczyszczalnia ścieków w Sitkówce-Nowiny jest obiektem relatywnie dużym i przypuszczalnie ta cecha powoduje tak znaczący wpływ na analizę mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych.

Wnioski

- Potwierdzono, że zastosowanie analizy specjacyjnej metali ciężkich pozwala na procentowe określenie udziału form rozpuszczalnych w wodzie w stosunku do

sumarycznej zawartość metali ciężkich w badanych osadach ściekowych. Informacja ta jest pomocna przy ocenie zdolności migracji metali z osadów ściekowych do środowiska gruntowo-wodnego.

- Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że udział frakcji niemobilnych (frakcje III i IV) metali ciężkich w badanych osadach ściekowych jest dominujący.
- Wykazano istotną korelację pomiędzy wielkością oczyszczalni ścieków a mobilnością metali ciężkich dla obiektów o RLM $\leq 50\ 000$.

Literatura

- [1] Álvarez EA, Mochón MC, Jiménez Sánchez JC, Rodríguez MT. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*. 2002;47:765-775.
- [2] Chen M, Li X, Yang Q, Zeng G, Zhang Y, Liao D, Liu J, HU J, Guo L. Total concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle - south region of China. *J Hazard Mater*. 2008;160:324-329.
- [3] Dahlin CL, Williamson CA, Collins WK, Dahlin DC. Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brownfield soils. *Environ Foren*. 2002;3:191-201.
- [4] Fytli D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in UE application of old and new methods - A review. *Renewable and Sustainable Energy Rev*. 2008;12:116-140.
- [5] Ryu HW, Moon HS, Lee EY, Cho KS, Choi H. Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* MET. *J Environ Quality*. 2003;32:751-759.
- [6] Weiner RF, Matthews RA. *Environmental Engineering*. Burlington: Elsevier Science; 2003.
- [7] Xiang L, Chan LC, Wong JWC. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere*. 2000;41:283-287.
- [8] Strawn DG, Sparks DL. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil. *Soil Sci Am J*. 2000;64:144-156.
- [9] De la Guardia M, Morales-Rubio A. Modern strategies for the rapid determination of metals in sewage sludge. *Trends in Anal Chem*. 1996;15(8):311-318.
- [10] Krogmann U, Boyles LS, Bamka WJ, Chairapat S, Martel CJ. Biosolids and sludge management, *Water Environ Res*. 1999;71(5):692-714.
- [11] Gruca-Królikowska S, Waclawek W. Metals in the environment part II. Effect of heavy metals on plants. *Chem Dydakt Ekol Metrol*. 2006;11(1-2):41-56.

ANALYSIS OF HEAVY METALS MOBILITY IN MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE FROM DIFFERENT CAPACITY SEWAGE TREATMENT PLANTS

Civil Engineering and Environmental Protection Department, Kielce University of Technology

Abstract: The article presents the results of heavy metal mobility research. The methodology used in the research was suggested by the Community Bureau of Reference (BCR). The examined sludge was supplied by five municipal sewage treatment plants (from central Poland) of different capacity and methods of sewage sludge stabilization. It was proved that heavy metals were present mainly in immobile sludge fractions without any significance for a toxicological aspect. The capacity of sewage treatment plants demonstrate an explicit influence on the forms of heavy metals present in BCR fractions. A hypothesis was formulated that copper forms in sewage sludge are the characteristic feature of this chemical element. The percentage contribution of zinc, lead, cadmium, nickel and chromium in BCR fractions obtained using the method of sewage sludge extraction did not depend significantly on the method of sludge stabilization.

Keywords: sewage sludge, heavy metal, sequential extraction, HMs mobility

Ryszard Marian JANKA¹

OCENA EKOLOGICZNO-ENERGETYCZNA WYBRANYCH TECHNOLOGII SPALANIA SŁOMY

ECOLOGICAL-ENERGETIC ASSESSMENT OF SELECTED STRAW COMBUSTION TECHNOLOGIES

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań emisyjno-energetycznych dwóch kotłowni spalających słomę w postaci rozdrobnionej oraz balotów. Wykazano, iż oddziaływanie ekologiczne kotłowni zależy od postaci, w jakiej słoma poddawana jest procesowi spalania, oraz typu stosowanego kotła. Spalanie słomy w kotłach w postaci rozdrobnionej w porównaniu do spalania całych balotów powoduje powstawanie większej ilości pyłów o drobniejszych frakcjach.

Słowa kluczowe: słoma, spalanie słomy, biomasa, emisja

Jedną z metod obniżenia poziomu emisji zanieczyszczeń wprowadzanych do atmosfery jest wykorzystanie zasobów energii odnawialnej, w tym spalanie biomasy. Pod względem jakościowym podstawowy skład pierwiastkowy biomasy i węgla jest taki sam. W tabeli 1 zestawiono skład chemiczny i wartości opałowe słomy, a dla celów porównawczych także drewna i węgla. Słoma pomimo niższej wartości opałowej (wynoszącej śr. 14,5 MJ/kg) w porównaniu do węgla kamiennego (śr. 22,0 MJ/kg) stanowi znaczące źródło energetyczne. Energia cieplna uzyskana ze spalania ok. 1,5 Mg (tony) słomy jest równoważna 1 Mg (tonie) węgla kamiennego.

Biomasa w porównaniu do węgla zawiera około czterokrotnie więcej tlenu (średnio 44%, podczas gdy węgiel kamienny ok. 12%), mniej pierwiastka węgla, mniej siarki i azotu, ale też więcej wilgoci oraz części lotnych. Istotnym problemem z punktu widzenia ochrony środowiska i warunków eksploatacji kotłów jest to, iż niektóre jej rodzaje w porównaniu do węgla zawierają większą ilość chloru, np. słoma czy też niektóre gatunki drewna (tab. 1). Przy spalaniu słomy w porównaniu do węgla powstaje ponadto duża ilość smoły, a mniej popiołu (tab. 1).

Tabela 1

Porównanie składu i wartości opałowej biomas¹ i węgla¹ wydobywanych w Polsce (opr. wg [1-3])

Table 1

Comparison of the composition and calorific value of coal and biomas mined in Poland ed. by [1-3])

| Nazwa paliwa | Zawartość pierwiastka ¹ [% mas.] | | | | Zawartość wilgoci [%] | Wartość opałowa ¹ [MJ/kg] | Zawartość części lotnych [% mas.] | Zawartość popiołu [% s.m.] |
|-----------------|--|----------|-----------|------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| | C _{sr} | N | S | Cl | | | | |
| Słoma | 48 | 0,28±0,8 | 0,05±0,16 | 0,15±0,8 | 12÷20 | 12,0±17,3 | 70±75 | 4±6,0 |
| Drewno | 52,5 | 0,08±0,3 | 0,02±0,12 | < 0,11 | 30÷55 | 6,0±13,0 | 70±85 | 0,2±4,0 |
| Węgiel kamienny | 82 | 0,6±2,0 | 0,53±2,5 | śr. 0,012 (max 0,2) | 6÷13 | 18,3±25 | 35 | 20±27 |

¹ - w stanie roboczym

¹ Zakład Sozotechniki i Sterowania Środowiskiem, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, tel. 77 401 66 80, email: rjanka@uni.opole.pl

Podwyższona zawartość związków krzemu i potasu w spalanej słomie skutkuje m.in. powstawaniem popiołów mających mniejszą niż węgiel temperaturę mięknięcia oraz większą skłonność do tworzenia osadów na powierzchniach grzewczych kotłów. Przy spalaniu biomasy wydzielają się ponadto sylwit (KCl) i halit (NaCl), które, kondensując na rurach kotła, przyspieszają proces ich korozji [1, 2].

Kotły stosowane do spalania słomy

Słoma w kotłach może być spalana w postaci: balotów, siewczki lub granulatu (brykietów). Do spalania przemysłowego słomy stosowane są więc różnej konstrukcji kotły, których budowa po części wynika m.in. z postaci spalanej słomy, małej gęstości stosowanego paliwa ($50\div 250\text{ kg/m}^3$), jej niejednorodności oraz dużej zawartości części lotnych (powyżej 80% mas.), a także tendencji do scalania (spiekania) się już w temperaturze $700\div 1100^\circ\text{C}$. Proces spalania słomy optymalnie przebiega w zakresie temperatur $850\div 900^\circ\text{C}$ (1100°C) [2, 4].

Wyróżnia się cztery podstawowe typy kotłów, tj.:

- wsadowe (rys. 1) - w których cyklicznemu spalaniu podlegają całe baloty słomy;
- wsadowe - w których stosowana jest tzw. „technologia cygarowa” - spalanie słomy przebiega na czołowej płaszczyźnie włączanego balotu;
- rusztowe (rys. 2) - z rusztem ruchomym płaskim lub pochyłym (najczęściej schodkowym lub taśmowym), w których ciągłemu procesowi spalania podawana jest słoma rozdrobniona (tzw. siewczka o długości ok. $6\div 10\text{ cm}$) oraz
- rusztowe do spalania brykietów.



Rys. 1. Zdjęcie kotłów typ wsadowego
Fig. 1. Photo of a batch type boilers



Rys. 2. Zdjęcie ruchomego rusztu
Fig. 2. Photo movable stepped grate boiler

Standardowe kotły wsadowe zasilane są balotami prostopadłościennymi lub cylindrycznymi, przy czym w zależności od mocy kotła wsad ma masę od ok. 25 do 600 kg. Sprawność stosowanych obecnie kotłów kształtuje się na poziomie $75\div 85\%$. Najnowsze typy kotłów wsadowych w porównaniu do obecnie użytkowanych jednokomorowych wyposażone są w dwie komory - w pierwszej następuje zgazowanie słomy, a w drugiej spalanie wydzielanych ze słomy palnych lotnych składników gazowych.

Badane instalacje spalające słomę

Ocenie emisyjno-energetycznej poddano dwie ciepłownie znajdujące się w dwóch blisko siebie położonych północnych rejonach kraju. Wyposażone są one w różnego typu kotły wodne niskotemperaturowe spalające słomę, w których maksymalna temperatura wody na wyjściu z kotła wynosi 95°C. W jednej ciepłowni zainstalowane były m.in. dwa kotły typu wsadowego o łącznej mocy 2 x 0,50 MW, w których spalano baloty, a w drugiej używano m.in. dwóch kotłów rusztowych o mocach 2 x 2,5 MW wyposażonych w ruchome ruszty schodkowe (rys. 1-3). W tabeli 2 zestawiono podstawowe parametry techniczne badanych kotłów oraz ilości ciepła wytwarzanego w sezonie grzewczym. Obie kotłownie (ciepłownie) wyposażone były w tego samego typu multicyklony.

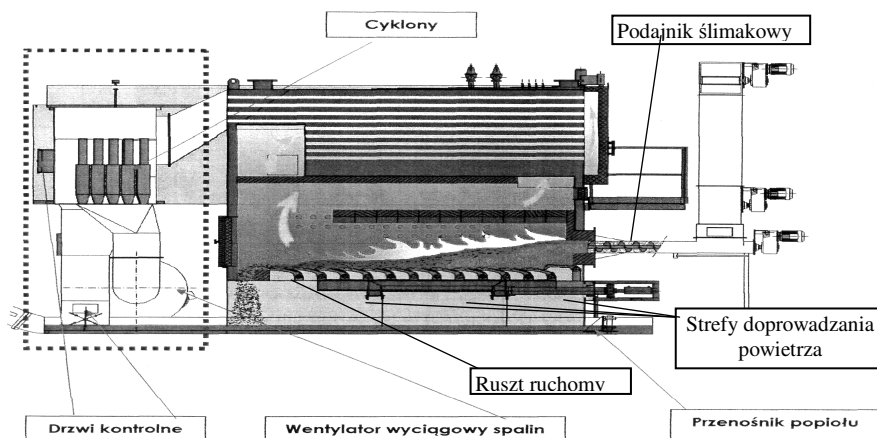
Parametry techniczne badanych kotłów

Tabela 2

Technical specifications of boilers tested

Table 2

| Oznaczenie kotłowni | Typ kotła | Typ pieca | Postać i wymiary spalanej słomy | Moc kotłów [MW] | Sprawność kotła [%] | Współczynnik nadmiaru powietrza λ |
|---------------------|---------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------|---|
| KW | wodny RM-03-2 | wsadowy | baloty \varnothing 1,5÷1,8 m | 2 x 0,50 | 80 | 1,25 |
| KP | wodny | ruchomy ruszt schodkowy | rozdrobiona, dł. 6÷10 cm | 2 x 2,5 | 85 | |



Rys. 3. Kocioł wodny z rusztem ruchomym typu Compact 250 DS (oprac. wg [3])

Fig. 3. Hot water boiler with moving grate Compact 250 DS (ed. by [3])

Spalane paliwo i parametry pracy kotłów

W obu kotłowniach spalana była tego samego rzędu ilość różnego rodzaju słomy (pszenicznej, żytniej i z pszenżyta), tj. 1862 i 2046 Mg o zbliżonych wartościach opałowych, wilgotności i składzie chemicznym (tab. 3 i 4). W obu ciepłowniach wilgotność spalanej słomy kształtowała się poniżej wymaganych 22%, najczęściej w przedziale od 14

do 16% (tab. 4). Przy tym poziomie wilgoci wartość opała spalanych gatunków słomy kształtowała się na poziomie ok. 13÷14 kJ/kg. W kotłach wsadowych do każdego pieca załadowywano po jednym balocie o średnicy od 150÷180 cm i długości 120 cm, natomiast średnie zużycie słomy w kotłach rusztowych wynosiło ok. 437 kg/h. Proces spalania słomy był przeprowadzany w temperaturach 850÷900°C, przy tym samym nadmiarze powietrza wynoszącym 25%.

Tabela 3

Skład chemiczny spalanych gatunków słomy

Table 3

The chemical composition of straw combustion species

| Wielkość Rodzaj słomy | Udział masowy składnika [kg/kg] C + H + O + N + S + Cl + P = 1 [kg / kg m.s.] | | | | | | Części lotne [% m.s.] | Wartość opała [MJ/kg] |
|--------------------------|---|-------|----------------|-------|--------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| | C | H | O ₂ | N | S·10 ⁻³ | Cl·10 ⁻³ | | |
| żytnia | 0,466 | 0,060 | 0,419 | 0,006 | 0,848 | 3,961 | 76,4 | 13÷14 śr. 13,5 |
| pszeniczna | 0,456 | 0,058 | 0,421 | 0,005 | 0,818 | 1,922 | 77,0 | |
| pszenżyta | 0,439 | 0,059 | 0,434 | 0,004 | 0,556 | 2,653 | 75,2 | |
| jęczmienna | 0,475 | 0,059 | 0,456 | 0,005 | 0,888 | 4,046 | 77,3 | |

Aparatura pomiarowa i metoda pomiaru

Ocenę emisyjności analizowanych kotłowni przeprowadzono na podstawie wyników pomiarów emisji zanieczyszczeń gazowych przeprowadzonych przez licencjonowane zakłady pomiarowe. Pomiar zanieczyszczeń gazowych: CO, SO₂ i NO₂ zostały wykonane metodami absorpcji promieniowania IR zgodnie z metodykami referencyjnymi określonymi w PN [5]. Z kolei pomiary stężenia i strumienia pyłu wykonano metodą grawimetryczną zgodnie z wymogami określonymi w PN [7] i rozporządzeniach MŚ [6].

Wyniki badań i ich omówienie

Do oceny zarówno emisyjno-energetycznej technologii spalania badanej biomasy, jak i typu stosowanych kotłów zastosowano wskaźnik emisji w_{ei} zdefiniowany jako iloraz:

$$w_{ei} = \frac{\dot{E}_i}{Q_t} \quad (1)$$

gdzie: w_{ei} - wskaźnik emisyjno-energetyczny technologii spalania [kg/GJ], \dot{E}_i - emisja i -tego zanieczyszczenia w analizowanym okresie czasu [kg], Q_t - ilość ciepła wytworzonego w danym kotle w analizowanym okresie czasu [GJ].

Przeprowadzone badania wykazały, że przy stosowaniu różnej technologii spalania słomy, tj. w postaci balotów i siewki, a tym samym różnych typów kotłów uzyskuje się różne efekty emisyjne i energetyczne przy spalaniu tej samej ilości i rodzaju oraz charakterystyce fizykochemicznej biomasy (tab. 4-6). Dotyczy to podstawowych badanych zanieczyszczeń, tj. pyłu i tlenku węgla, co obrazują wartości wskaźnika emisyjno-energetycznego w_{ei} (tab. 5). Przy spalaniu słomy w postaci rozdrobnionej występuje wyższy poziom emisji pyłu o ok. 15% na jednostkę wytworzonego ciepła w porównaniu do przypadku, gdy spalana jest ona w postaci balotów w kotle wsadowym (tab. 5). Różnica ta

jest więc znaczna i wynosi ok. 0,4 kg na każdy 1 GJ wytworzonej energii. Podczas spalania słomy, co jest charakterystyczne, powstaje duża ilość pyłów o bardzo małych rozmiarach. Uwzględniając powyższe i wyniki przedstawionych powyżej badań oraz fakt, iż w obu badanych kotłowniach stosowane były identyczne odpylacze odśrodkowe (multicyklony), można więc przyjąć, iż podczas spalania słomy w kotle rusztowym powstaje większa ilość pyłów bardzo drobnych w porównaniu do składu pyłów wytwarzanych w kotle wsadowym.

Tabela 4

Poziom emisji zanieczyszczeń w ciągu roku

Table 4

The level of emissions during years

| Oznaczenie kotłowni | Postać spalanej słomy | Wilgotność [%] | Typ kotła | Urządzenie odpylające | Emisja zanieczyszczeń | | |
|---------------------|-----------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|--------|
| | | | | | pył | NO ₂ | CO |
| | | | | | [kg/a] | | |
| KW | baloty | 14-16 | wsadowy | multicyklon | 5467 | 3600 | 17 101 |
| KP | rozdrobiona | | rusztowy schodkowy, ruchomy | | 7357 | 4264 | 18 622 |

Tabela 5

Wartości wskaźników emisji zanieczyszczeń z badanych kotłów

Table 5

Values of emissions from boilers tested

| Oznaczenie kotłowni | Postać spalanej słomy | Moc kotłów [MW] | Ilość wytworzonego ciepła Q [GJ] | Wskaźnik emisja zanieczyszczeń | | |
|---------------------|-----------------------|-----------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|
| | | | | pył | NO ₂ | CO |
| | | | | [kg/a] | | |
| KW | baloty | 2 x 0,5 | 20 108 | 0,272 | 0,179 | 0,850 |
| KP | rozdrobiona | 2 x 2,5 | 23 473 | 0,313 | 0,182 | 0,793 |

Tabela 6

Ilości i koszty wytwarzanego ciepła w badanych ciepłowniach

Table 6

Quantity and cost of heat produced in heating plants surveyed

| Oznaczenie kotłowni | Postać spalanej słomy | Ilość spalonego paliwa [Mg] | Ilość wytworzonego ciepła [GJ] | Moc całkowita kotłów [MW] | Ilość ciepła wytwarzanego z jednostki paliwa [GJ/Mg] |
|---------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|--|
| KW | baloty | 1861,9 | 20 108 | 2 x 0,50 | 10,80 |
| KP | rozdrobiona | 2045,6 | 23 473 | 2 x 2,5 | 11,47 |

Zmiany wartości wskaźnika emisji w_{ei} tlenku węgla (tab. 5), obliczone dla obu różnych technologii spalania słomy przy tym samym nadmiarze powietrza (tab. 2) i przy niezmiennącej się wartości tego wskaźnika w odniesieniu do ditlenku azotu, sugerują, iż procesy spalania słomy zachodziły przy tych samych średnich temperaturach gazów, lecz zmiennych, różnych rozkładach temperatur gazów w przestrzeni komór kotłów.

W ciepłowni wyposażonej w kotły rusztowe podczas spalania słomy w postaci rozdrobionej uzyskiwano znacznie większą efektywność wytwarzania energii z tej samej

ilości paliwa aniżeli w kotłach wsadowych spalających słomę w postaci balotów (tab. 6). Wynikało to m.in. z wyższej sprawności energetycznej kotłów rusztowych w porównaniu do kotłów wsadowych, ich niejednakowego obciążenia cieplnego oraz różnych konstrukcji i mocy cieplnych (0,50 i 2,5 MW).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że spalanie słomy w postaci rozdrobnionej w kotłach rusztowych schodkowych powoduje wzrost ilości wytwarzanych pyłów bardzo drobnych w stosunku do składu ziarnowego pyłów powstających przy spalaniu słomy w postaci balotów w kotłach wsadowych. Uwzględniając powyższe, do odpylania spalin emitowanych z kotłów rusztowych spalających słomę w postaci rozdrobnionej należy stosować odpowiedniej klasy odpylacze, np. filtry workowe, bardziej odpowiednie do wydzielania z gazu pyłów o rozmiarach mikronowych aniżeli odpylacze odśrodkowe. Niezależnie od powyższego, konieczne jest także przeprowadzenie korekty zalecanych wartości wskaźników unosu/emisji pyłów stosowanych przy obliczaniu poziomu emisji pyłów z kotłów rusztowych. Wymaga to jednak dalszych badań.

Literatura

- [1] Janka RM. Wpływ współspalania węgla biomasą na poziom emisji zanieczyszczeń, stabilność pracy kotła i instalacji oczyszczającej gazy odlotowe. *Ochr Powietrza i Probl Odpadów*. 2007;3-4:93-99.
- [2] Rybak W. Spalanie i współspalanie biopaliw stałych. Wrocław: Wyd Polit Wrocław; 2006.
- [3] Materiały informacyjno-techniczne badanych ciepłowni.
- [4] Wandrasz WJ, Wandrasz AJ. Paliwa formowane. Warszawa: Wyd Seidel-Przywecki; 2006.
- [5] PN-ISO-10396:2001. Emisja ze źródeł stacjonarnych. Pobieranie próbek do automatycznego pomiaru stężenia składników gazowych.
- [6] Rozporządzenie MŚ w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji. DzU 04.283.2842. Zał. Nr 2.
- [7] PN-Z-04030-7:1994. Pomiary stężenia i strumienia masy pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną - metoda referencyjna.

ECOLOGICAL-ENERGETIC ASSESSMENT OF SELECTED STRAW COMBUSTION TECHNOLOGIES

An Independent Department of Process Engineering, Opole University

Abstract: The results of emission-energy two straw burning boiler in particulate form and the bale were presented. It was shown that the ecological impact depends on the boiler as it undergoes a process of straw burning and the type of boiler used. Straw combustion in boilers in particulate form compared with the combustion of whole bales causing more dust to finer fractions.

Keywords: straw, consuming straw, biomass, emission

Barbara PIECZYKOLAN¹, Magdalena AMALIO-KOSEL¹ i Izabela PŁONKA¹

PODCZYSZCZANIE ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH ZA POMOCĄ CaO

PRETREATMENT OF LANDFILL LEACHATE USING CaO

Abstrakt: Przeprowadzono badania podczyszczania odcieków pochodzących z „młodego” składowiska odpadów komunalnych za pomocą odpędzania amoniaku przy użyciu CaO. Głównym celem podczyszczania było obniżenie stężenia związków organicznych (ChZT) oraz azotu amonowego zawartego w odciekach. Określono wpływ czasu reakcji oraz dawki CaO na wartość parametru ChZT oraz stężenie azotu amonowego w odciekach. Badania wykazały, że w przypadku usuwania związków organicznych nie odnotowano znacznego wpływu czasu reakcji, gdyż zwiększanie czasu flokulacji z 20 do 60 minut nie poprawiało efektywności oczyszczania. Natomiast na stopień obniżenia wartości ChZT miała wartość dawki CaO. Zwiększenie dawki z wartości 5 do 25 g/dm³ (L) umożliwiło zwiększenie stopnia obniżenia ChZT z 22,2 aż do 59,3%. W przypadku natomiast usuwania azotu amonowego widoczny był wpływ czasu odpędzania. Wydłużenie czasu reakcji z 1 godziny do 24 godzin (dawka CaO równa 17,5 g/dm³ (L)) umożliwiło zwiększenie efektywności od 14,3 do 79,4% usunięcia N-NH₄.

Słowa kluczowe: odcieki składowiskowe, odpędzanie amoniaku, koagulacja za pomocą CaO

W Polsce nadal głównym sposobem unieszkodliwiania odpadów komunalnych jest deponowanie ich na zorganizowanych składowiskach. Produkty gazowe oraz ciekłe procesu fermentacji zachodzącego wewnątrz masy odpadów mogą przedostawać się poza obręb złoża. Z tego względu składowiska stanowią istotne zagrożenie dla otaczającego go środowiska naturalnego. Zanieczyszczenia te mogą migrować do środowiska trzema drogami: wodami podziemnymi i powierzchniowymi, glebą oraz powietrzem [1-3]. Głównym źródłem zagrożenia dla wód gruntowych są odcieki powstające i wydostające się poza bryłę źle zabezpieczonego składowiska odpadów. Odciekami tymi nazywamy wody z opadów atmosferycznych, które przeniknęły przez złożę odpadów. Odciekami mogą również stać się wody powierzchniowe i podziemne, które miały kontakt ze składowanymi odpadami. Ponadto są nimi również wody powstające w procesie przemian fizykochemicznych i biochemicznych, którym ulega materia organiczna zawarta w deponowanych odpadach [4, 5].

Głównymi zanieczyszczeniami znajdującymi się w odciekach są związki organiczne zarówno łatwo, jak i trudno rozkładalne na drodze biochemicznej, a także związki azotu (głównie amonowego), którego stężenia mogą wynosić nawet kilka tysięcy mg w 1 dm³. Masa organiczna zawarta w odpadach ulega beztlenowemu rozkładowi, a produkty pośrednie fermentacji uwalniane są do odcieków. Z tej przyczyny wraz z wydłużaniem się czasu eksploatacji składowiska zmienia się stężenie związków organicznych łatwo rozkładalnych i trudno rozkładalnych. Wskutek tego obniża się wartość stosunku BZT₅/ChZT, gdyż w odpadach długo składowanych pozostaje głównie materia organiczna trudno rozkładalna na drodze biochemicznej (ChZT), podczas gdy znacznemu obniżeniu ulega wartość BZT₅. Natomiast zawartość azotu w odciekach przez cały okres eksploatacji składowiska utrzymuje się na wysokim poziomie [4-7].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100, Gliwice, tel. 32 237 28 21, fax 32 237 16 38, email: barbara.pieczykolan@polsl.pl

Zgodnie z polskim prawem, ocieki są to ścieki przemysłowe, które należy ujmować, a następnie unieszkodliwiać [8, 9].

Metodyka badań

Przeprowadzono badania podczyszczania odcieków pochodzących z „młodego” składowiska odpadów komunalnych za pomocą odpędzania amoniaku przy użyciu CaO. Głównym celem podczyszczania było obniżenie stężenia związków organicznych (ChZT) oraz azotu amonowego zawartego w odciekach.

W pierwszym etapie badań prowadzono proces doboru najkorzystniejszych parametrów procesu usuwania związków organicznych wyrażonych jako ChZT. Oznaczenie parametru ChZT wykonywano metodą standardową (dwuchromianową) [10]. Początkowo określono wpływ czasu reakcji, stosując 2 różne dawki CaO, wynoszące 2,5 oraz 25 g/dm³, pobierając próbki do analizy po 20, 40 i 60 minutach. W przesączonych przez sączki średnie próbkach wykonano oznaczenie wartości ChZT. Następnie sprawdzono wpływ dawki CaO na wartość parametru ChZT, stosując ustalony we wcześniejszym etapie badań czas reakcji.

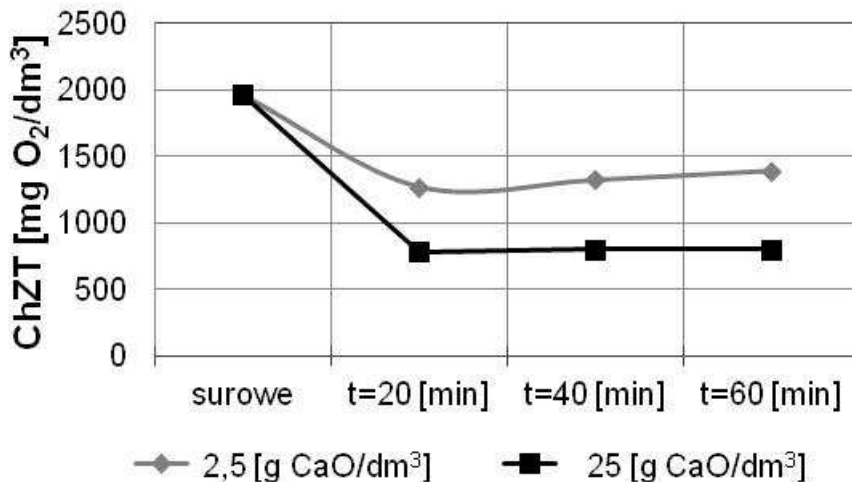
Kolejnym etapem było sprawdzenie czasu reakcji dla dwóch wyznaczonych wcześniej dawek CaO na efektywność usuwania azotu amonowego z badanych odcieków. Odpowiednio po 1, 4 oraz 24 godzinach pobierano próbki, które sączono w celu oddzielenia zawiesiny i oznaczano stężenie azotu amonowego za pomocą testów kuwetowych firmy WTW [11].

Wszystkie eksperymenty realizowane były w okresowych reaktorach o pojemności 1 dm³ ustawionych na mieszadłach magnetycznych, a zawartość reaktorów mieszana była ze stałą prędkością obrotową równą 300 obr/min.

Analiza wyników badań

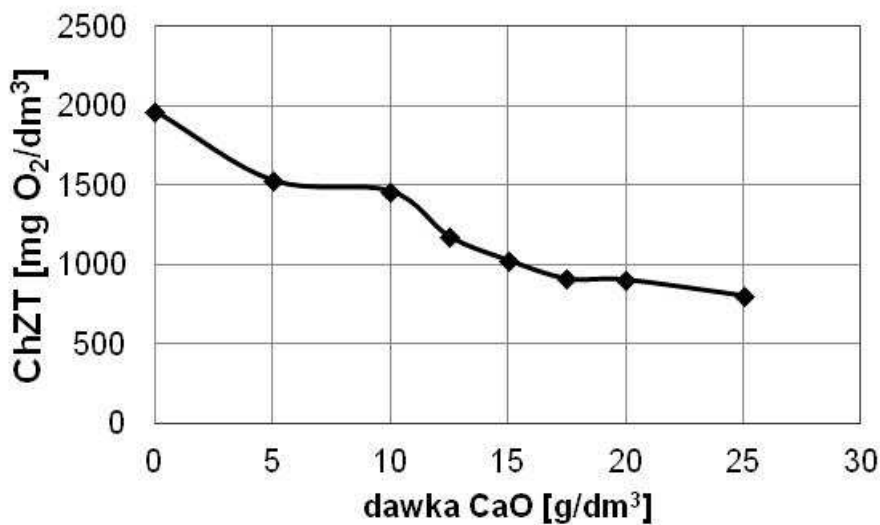
Koagulacja za pomocą CaO

Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku obu zastosowanych dawek tlenku wapnia zwiększanie czasu reakcji powyżej 20 minut nie poprawiało efektywności procesu (rys. 1). Wartości ChZT we wszystkich badanych próbkach (czas reakcji 20, 40 i 60 minut) były zbliżone. W przypadku dawki CaO = 2,5 g/dm³ wartość ChZT była równa 1270,2; 1322,4 i 1392,0 mg O₂/dm³, odpowiednio po 20, 40 i 60 minutach reakcji. Natomiast przy zastosowaniu dawki 25 g CaO/dm³ ChZT w próbach odcieków oczyszczonych wynosiło 783,0; 800,4 i 800,4 mg O₂/dm³, odpowiednio dla czasów jak wyżej. Obserwowano zatem w obu przypadkach nieznaczny wzrost zawartości związków organicznych wraz z wydłużaniem się czasu reakcji. Mogło mieć wówczas miejsce zjawisko desorpcji zanieczyszczeń na skutek zbyt długiego czasu mieszania [12]. Zatem na podstawie uzyskanych wyników jako najkorzystniejszy czas reakcji przyjęto okres 20 minut i stosowano go w drugim etapie badań.



Rys. 1. Wpływ czasu reakcji na efektywność usuwania związków organicznych (ChZT)

Fig. 1. Effect of reaction time on the organic compounds removal efficiency (COD)



Rys. 2 Wpływ dawki CaO na efektywność usuwania związków organicznych (ChZT) przy 20-minutowym czasie reakcji

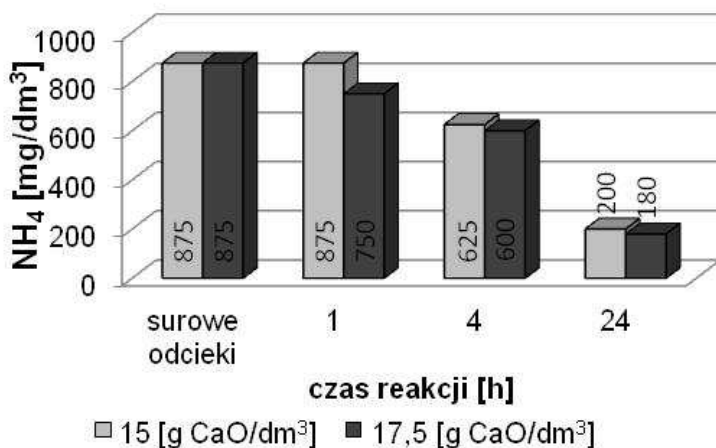
Fig. 2. Effect of CaO dosage on the organic compounds removal efficiency (COD) at 20 minutes of reaction time

W drugim etapie badań zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ilości tlenku wapnia stopniowo rosła skuteczność oczyszczania (rys. 2). Zwiększenie dawki z 5 do 25 g/dm³

umożliwiło zwiększenie stopnia obniżenia ChZT z 22,2 aż do 59,3%. Świadczy to o tym, że im więcej zastosowano tlenu wapnia, tym większa była ilość zawiesiny sorbującej zanieczyszczenia organiczne (także kłaczkowatej zawiesiny wodorotlenku magnezu o dużej powierzchni sorpcyjnej). Najmniejszą wartość ChZT ($800,4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$) zaobserwowano przy ilości tlenu wapnia równej $25 \text{ g CaO}/\text{dm}^3$. Jednakże nieznacznie gorsze efekty odnotowano, gdy dawka CaO wynosiła 15 oraz $17,5 \text{ g}/\text{dm}^3$, ChZT w odciekach po procesie wynosiło odpowiednio 1024,8 i $907,2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Ponadto wskazane dawki były znacznie mniejsze od tej, przy której uzyskano największą efektywność. Z tych względów do dalszego etapu badań wybrano dwie dawki CaO równe 15 oraz $17,5 \text{ g}/\text{dm}^3$.

Odpędzanie amoniaku

W przeprowadzonych eksperymentach odpędzania amoniaku za pomocą obydwu wyznaczonych wcześniej dawek CaO (15 oraz $17,5 \text{ g}/\text{dm}^3$) odnotowano bardzo duży stopień obniżenia zawartości azotu amonowego w odciekach po 24 godzinach trwania procesu (rys. 3). Jednakże odnotowano niewielki wpływ ilości dawki CaO po tym czasie reakcji na efektywność procesu odpędzania, który wyniósł 77 i 79% przy zastosowaniu dawek CaO odpowiednio 15 i $17,5 \text{ g}/\text{dm}^3$. Natomiast obserwowano bardzo wyraźny wpływ czasu reakcji na skuteczność usunięcia azotu amonowego z odcieków. Wydłużenie czasu reakcji z 1 godziny do 24 godzin (dawka CaO równa $15,0 \text{ g}/\text{dm}^3$) umożliwiło zwiększenie efektywności nawet od 0 do 79,4% usunięcia N-NH_4 . Odnotowano, że w pierwszych godzinach procesu efektywność procesu odpędzania była niewielka i po 1 godzinie odpędzania zawierała się w zakresie od 0 do 14%, a po 4 godzinach - od 28,6 do 31%. Ponadto w próbkach pobranych po 24 godzinach oznaczono zawartość związków organicznych (ChZT), która w przypadku obu zastosowanych dawek tlenu wapnia wynosiła $1425 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (46% obniżenia wartości ChZT).



Rys. 3. Wpływ czasu reakcji na efektywność procesu odpędzania amoniaku z odcieków

Fig. 3. Effect of reaction time on ammonia stripping efficiency

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań koagulacji odcieków przy użyciu tlenku wapnia stwierdzono, że najkorzystniejszy czas reakcji wynosił 20 minut, natomiast najkorzystniejsze dawki CaO to 15 oraz 17,5 g/dm³. Wydłużanie czasu reakcji powyżej 20 minut nie poprawiało skuteczności usuwania związków organicznych, a czasem nawet ją pogarszało. Mogło to wynikać z faktu, że zbyt długie mieszanie powodowało częściowy rozpad kłaczków oraz desorpcję związków wcześniej zasorbowanych w procesie koagulacji [12]. Natomiast istotny wpływ na skuteczność usuwania związków organicznych wywierała ilość dawki CaO. Wiązało się to z ilością wytwarzanej zawiesiny mającej właściwości sorpcyjne. Im większa dawka, tym w oczyszczanych odciekach znajdowało się więcej kłaczków sorbujących zanieczyszczenia [12].

W przypadku odpędzania amoniaku za pomocą CaO największy wpływ na efektywność usunięcia azotu amonowego miał czas reakcji, gdyż przy obu wybranych dawkach CaO (15 oraz 17,5 g/dm³) pH wynosiło 12 i powyżej. W takich warunkach azot amonowy występuje w formie amoniaku gazowego [13], który może zostać uwolniony do atmosfery. Dlatego na podstawie uzyskanych wyników badań wybrano dawkę 15 g CaO/dm³ jako najkorzystniejszą zarówno do usuwania związków organicznych z odcieków, jak i usuwania azotu amonowego. Ponadto jako najkorzystniejszy czas wybrano okres 24 godzin procesu odpędzania amoniaku.

Proponowana metoda podczyszczania jest stosunkowo prosta do realizacji, gdyż usuwanie dwóch najważniejszych zanieczyszczeń (azotu i związków organicznych) zawartych w odciekach odbywa się w ramach jednego procesu technologicznego. Jednakże instalacja taka musi być wyposażona w system dozowania mleka wapiennego, reaktor, w których będzie zachodziło oczyszczanie, oraz system ujmowania wydzielonego NH₃, który musi zostać następnie unieszkodliwiony, na przykład przez związanie amoniaku za pomocą kwasu siarkowego w formie siarczanu amonu [13].

Literatura

- [1] Kulig A. Monitoring składowisk odpadów. *Przełom Komun.* 2002;6:92-95.
- [2] Łuniewski S. Bezpieczne składowanie odpadów. Białystok: Ekon Środ; 2000.
- [3] Siedlecka E M, Downar D, Bojanowska I. Nowe przyjazne środowisku technologie składowania odpadów stałych. *Chem Inż Ekol.* 2001;8(7):731-740.
- [4] Rosik-Dulewska C. Podstawy gospodarki odpadami. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2002.
- [5] Surmacz-Górska J. Usuwanie zanieczyszczeń organicznych oraz azotu z odcieków powstających w wysypiskach odpadów komunalnych. *Zesz Nauk Polit Śl, Seria Inżynieria Środowiska.* Gliwice: 2000;44.
- [6] Bilitewski B, Hardtle G, Marek K. Podręcznik gospodarki odpadami: teoria i praktyka. Warszawa: Seidel-Przywecki; 2003.
- [7] Jędrzak A. Biologiczne przetwarzanie odpadów. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [8] Ustawa „O odpadach” z dnia 27 kwietnia 2001 r., DzU 2001, Nr 62, poz. 628.
- [9] Ustawa „Prawo wodne” z dnia 18 lipca 2001 r., DzU 2001, Nr 115, poz. 1229.
- [10] Polska Norma PN-74/C-04578/03, Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową. Metoda miareczkowa.
- [11] WTW, metodyka oznaczenia: Test amoniaku 2-150 mg N/dm³, nr 1.00683.0001.
- [12] Kowal A, Świdorska-Bróż M. Oczyszczanie wody. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1996.
- [13] Kowal A, redaktor. Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów. Wrocław: Polit Wrocław; 1996.

PRETREATMENT OF LANDFILL LEACHATE USING CaO

Faculty of Environmental Engineering and Energy, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: Pre-treatment of leachate from “young” municipal landfill by stripping ammonia with CaO was conducted. The main objective of experiments was to reduce the concentration of organic compounds and nitrogen in the leachate. The influence of CaO dosage and reaction time on COD and ammonium nitrogen removal was checked. Studies have shown that at 20 minutes of reaction (25 g/dm³ dose of CaO) a considerable high removal of organic compounds (59.3%) was achieved. However an increase of reaction time up to 60 minutes was not caused a change of COD removal efficiency. However a significant impact of CaO dose on the COD removal efficiency was observed. Increasing the CaO dose from 5 to 25 g/dm³ enabled to increase the degree of COD removal from 22.2 up to 59.3%. On the other hand in the case of ammonia nitrogen removal there was observed a significant impact of reaction time on process efficiency. Extending the reaction time from 1 to 24 hours (17.5 g/dm³ dose of CaO) made it possible to increase the efficiency of ammonia nitrogen removal from 14.3 up to 79.4%.

Keywords: landfill leachate, ammonia stripping, coagulation by CaO

Izabela PŁONKA¹, Barbara PIECZYKOLAN¹, Magdalena AMALIO-KOSEL¹
i Krzysztof LOSKA¹

METALE CIĘŻKIE W OSADACH POWSTAJĄCYCH PRZY UZDATNIANIU WODY

HEAVY METALS IN POST-COAGULATION SLUDGE FROM WATER TREATMENT

Abstrakt: Głównym źródłem zaopatrywania w wodę przeznaczoną do spożycia są wody powierzchniowe. Szacuje się, że w Polsce ok. 50% wody jest pobierane z ujęć powierzchniowych, tj. rzek, jezior i zbiorników zaporowych, z czego ok. 15% stanowią wody infiltracyjne. Aby woda mogła trafić do odbiorców, musi zostać poddana odpowiednim procesom oczyszczania. Do najczęściej stosowanych jednostkowych procesów oczyszczania wody powierzchniowej należą koagulacja i filtracja. Z tego względu w zakładach uzdatniania wody powstają głównie osady pokoagulacyjne. Osady te zawierają wszystkie zanieczyszczenia usuwane z wody surowej pobieranej do oczyszczania, w tym również metale ciężkie. W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości metali ciężkich w osadach pokoagulacyjnych powstających w dwóch zakładach uzdatniania wody: Zakładzie Produkcji Wody I (ZPW I) i Zakładzie Produkcji Wody II (ZPW II). Zakłady te różnią się stosowaną technologią oczyszczania wody oraz charakterem zbiorników wody powierzchniowej. Osady do badań pobierano w ciągu całego roku w celu określenia wpływu zmian jakości wody surowej na zawartość metali ciężkich w osadach. Oznaczenie zawartości metali ciężkich: niklu, miedzi, chromu, cynku, kadmu, ołowiu i rtęci wykonano dla zmineralizowanych próbek metodą AAS.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, osady pokoagulacyjne, oczyszczanie wody

W zakładach uzdatniania wody, które ujmują wodę surową ze zbiorników powierzchniowych, powstają osady pokoagulacyjne. Osady te zawierają wszystkie zanieczyszczenia usuwane z wody surowej, w tym również metale ciężkie. Metale ciężkie są związkami toksycznymi i szkodliwymi dla środowiska, charakteryzują się bardzo długim okresem persistencji (trwałości) w środowisku. Wprowadzone do środowiska w nim zalegają, co powoduje bioakumulację w roślinach oraz włączanie do obiegu biologicznego. Część metali ciężkich w śladowych ilościach jest niezbędna do życia, jednak ich nadmiar pociąga za sobą negatywne skutki dla zdrowia roślin, zwierząt i ludzi [1]. Wiele jest źródeł pochodzenia metali ciężkich w wodach powierzchniowych. Mogą one przedostawać się do środowiska wodnego z atmosfery w wyniku opadów deszczu lub śniegu. Innym źródłem są spływy powierzchniowe z pól i łąk, gdzie dostają się jako domieszki nawozów sztucznych i środków ochrony roślin oraz z transportu. Obecność metali ciężkich w wodach powierzchniowych warunkowana jest głównie ich rozpuszczalnością w zależności od domieszek i zanieczyszczeń w wodzie, odczynu, potencjału utleniająco-redukującego, możliwości tworzenia rozpuszczalnych kompleksów. Znajdujące się w wodzie powierzchniowej metale w bardzo dużym stopniu zostają skumulowane w osadach powstających w procesach oczyszczania tej wody. Zawartość poszczególnych pierwiastków w osadach pokoagulacyjnych może się zmieniać w zależności od rodzaju i stężenia zanieczyszczeń obecnych w oczyszczanej wodzie, w tym również od charakterystyki zbiornika, z którego jest ona ujmowana, oraz pory roku. Na zawartość metali ciężkich

¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18A, 44-100, Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: izabela.plonka@polsl.pl

w osadach ma również wpływ technologia oczyszczania wody, a w szczególności rodzaj i dawki stosowanych koagulantów [2, 3]. W osadach pokoagulacyjnych stwierdza się obecność takich metali, jak: chrom $50\div 130$ mg/kg s.m., miedź $16\div 168$ mg/kg s.m., arsen $9,2\div 32$ mg/kg s.m., cynk $91,7\div 781$ mg/kg s.m., a ponadto ołów, nikiel i rtęć [2].

Metodyka i przedmiot badań

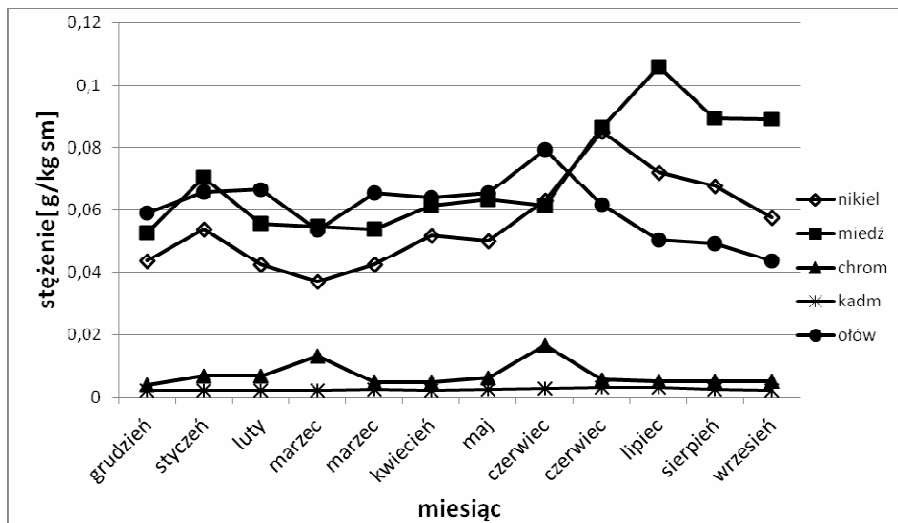
Badaniom poddano osady pokoagulacyjne pochodzące z dwóch zakładów uzdatniania wody: Zakładu Produkcji Wody I (ZPW I) i Zakładu Produkcji Wody II (ZPW II). Zakłady te różnią się stosowaną technologią oczyszczania wody oraz charakterem zbiorników powierzchniowych, z których ujmowana jest woda surowa. Zakład Produkcji Wody I (ZPW I) pobiera wodę z nieprzepływowego zbiornika powierzchniowego o pojemności 52 mln m^3 i powierzchni 712 ha. Zbiornik jest zasilany poprzez pompownię wodą z rzeki. W momencie występowania dużych stężeń zanieczyszczeń w rzece pompowanie wody do zbiornika zostaje wstrzymane. Ciąg technologiczny oczyszczania wody składa się z procesów wstępnego ozonowania, koagulacji z zastosowaniem siarczanu glinu, sedymentacji w osadnikach, filtracji na filtrach kontaktowych, ozonowania pośredniego, filtracji przez złożę węgla aktywnego oraz dezynfekcji. W procesach oczyszczania wody powstają ścieki technologiczne z oczyszczania osadników, podczas płukania filtrów kontaktowych oraz w trakcie odpowietrzania i płukania filtrów węgla aktywnego. Powstające ścieki technologiczne są oczyszczane w procesie koagulacji kontaktowej z udziałem siarczanu glinu. Oczyszczanie ścieków technologicznych prowadzi do powstawania osadów pokoagulacyjnych, które są gromadzone w zbiorniku magazynowania, a następnie mechanicznie odwadniane w prasie taśmowej [4, 5]. Z kolei Zakład Produkcji Wody II (ZPW II) pobiera wodę ze zbiornika przepływowego, zasilanego wodą z rzeki. Jest to zbiornik o długości ok. $3,5$ km, szerokości ok. 2 km i powierzchni 575 ha. Zbiornik jest dość płytki i rozległy o średniej głębokości 2 metrów. Niewielka głębokość zbiornika w stosunku do powierzchni w przypadku występowania wiatrów powoduje jego silne falowanie, co prowadzi do podniesienia osadów dennych, wywołując tym samym gwałtowne wzrosty mętności, barwy i utlenialności. Na jakość wody w zbiorniku duży wpływ mają również spływy powierzchniowe ze zlewni [6]. Woda surowa pobierana z tego zbiornika powierzchniowego jest poddawana procesom wstępnego ozonowania, koagulacji w komorach szybkiego i wolnego mieszania, sedymentacji w osadnikach lamellowych, filtracji pospiesznej na filtrach antracytowo-piaskowych, ozonowaniu pośredniemu (po filtracji pospiesznej) oraz filtracji przez złożę węgla aktywnego i końcowej dezynfekcji. Podczas produkcji wody powstają osady pokoagulacyjne w osadnikach lamellowych w ciągu oczyszczania wody surowej oraz osady pokoagulacyjne w ciągu oczyszczania popłuczyn. Proces koagulacji wody surowej wspomagany jest koagulantem Flokor 1,2 A oraz polielektrolitem. Natomiast w przypadku oczyszczania popłuczyn stosowany jest siarczan glinu. Osady pokoagulacyjne z obu ciągów są przepompowywane do zbiorników magazynowania osadów. W zbiornikach magazynowania osady te ulegają zagęszczaniu grawitacyjnemu. Następnie zagęszczony osad o uwodnieniu $98\div 99\%$ jest mechanicznie odwadniany w prasie taśmowej [7].

W badanych osadach pokoagulacyjnych po ich wysuszeniu wykonano oznaczenie zawartości następujących metali ciężkich: niklu, chromu, cynku, kadmu, ołowiu i rtęci.

Badania wykonano dla zmineralizowanych próbek techniką *absorpcyjnej spektrometrii atomowej* AAS. W celu zaobserwowania zmian zawartości metali w osadach próbki do badań pobierano w miesięcznych odstępach przez okres 10 miesięcy od grudnia do września. Oznaczenia zawartości suchej masy ogólnej osadu prowadzono zgodnie z normą PN-EN 12880 [8].

Wyniki badań i ich analiza

Badania zmian zawartości metali ciężkich w osadach pokoagulacyjnych zostały przedstawione na rysunkach 1-4.

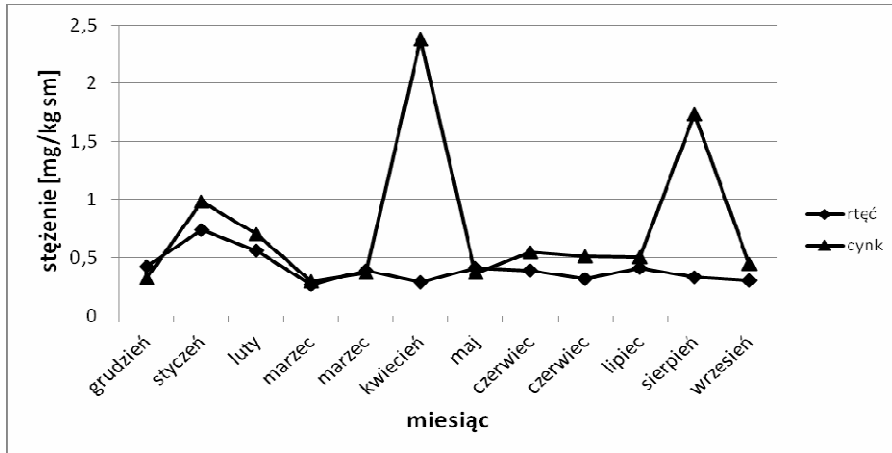


Rys. 1. Zmiany zawartości niklu, miedzi, chromu, kadmu i ołowiu w osadach pokoagulacyjnych z ZPW I

Fig. 1. Changes in the contents of nickel, mercury, chromium, cadmium and lead in post-coagulation sludge from the WTP I

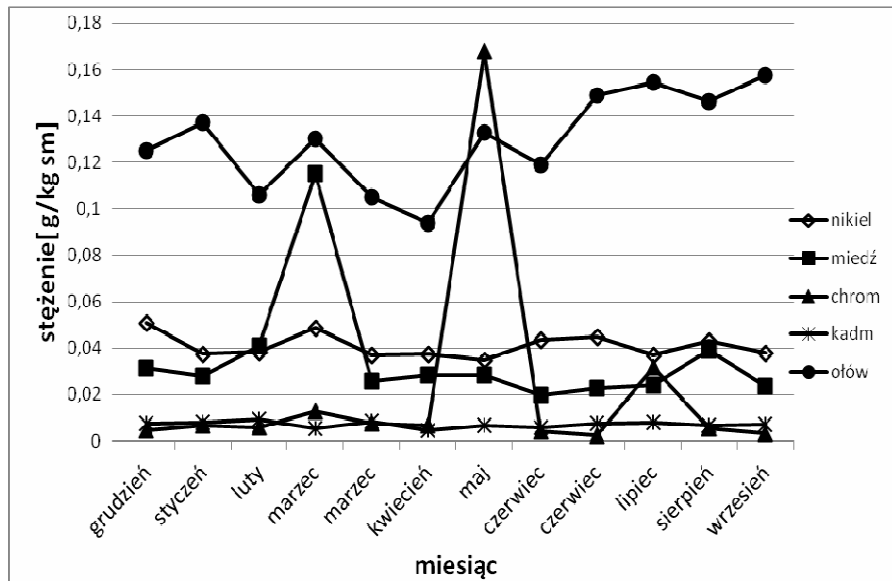
Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku osadów pokoagulacyjnych pochodzących z ZPW I zawartość kadmu i chromu w okresie badań utrzymywała się na stałym poziomie, średnio 0,00236 g/kg s.m. kadmu oraz 0,00694 g/kg s.m. chromu. Natomiast w osadach z ZPW II średnie stężenie kadmu było większe i wynosiło 0,007125 g/kg s.m., a chromu 0,0043 g/kg s.m., z wyjątkiem maja, kiedy zaobserwowano wzrost stężenia chromu do 0,1678 g/kg s.m. Z kolei zawartość pozostałych pierwiastków w osadach z ZPW I ulegała nieznacznym wahaniom: niklu $0,037 \div 0,0852$ g/kg s.m., ołowiu $0,0438 \div 0,0792$ g/kg s.m., miedzi $0,0528 \div 0,1059$ g/kg s.m., rtęci $0,271 \div 0,738$ g/kg s.m. W przypadku miedzi i niklu obserwowano systematyczny wzrost ich stężenia w okresie od marca do czerwca. Natomiast w przypadku cynku, którego średnie stężenie w tych osadach wynosiło 0,5052 g/kg s.m., zaobserwowano dwukrotny wzrost stężenia do 2,375 g/kg s.m. w kwietniu i 1,7329 g/kg s.m. w sierpniu. Osady z ZPW II oprócz kadmu i chromu charakteryzowały się miarą stałą zawartością niklu $0,0349 \div 0,0507$ g/kg s.m. Poza tym pozostałe pierwiastki ulegały znaczącym zmianom: rtęć $0,069 \div 0,463$ g/kg s.m., cynk

0,4693÷1,4247 g/kg s.m. oraz miedź 0,0195÷0,1152 g/kg s.m. (najwyższe stężenie odnotowano w marcu). Ponadto w osadach z ZPW II od kwietnia obserwowano wzrost stężenia ołowiu od 0,094 g/kg s.m., które osiągnęło największą wartość we wrześniu - 0,1575 g/kg s.m.



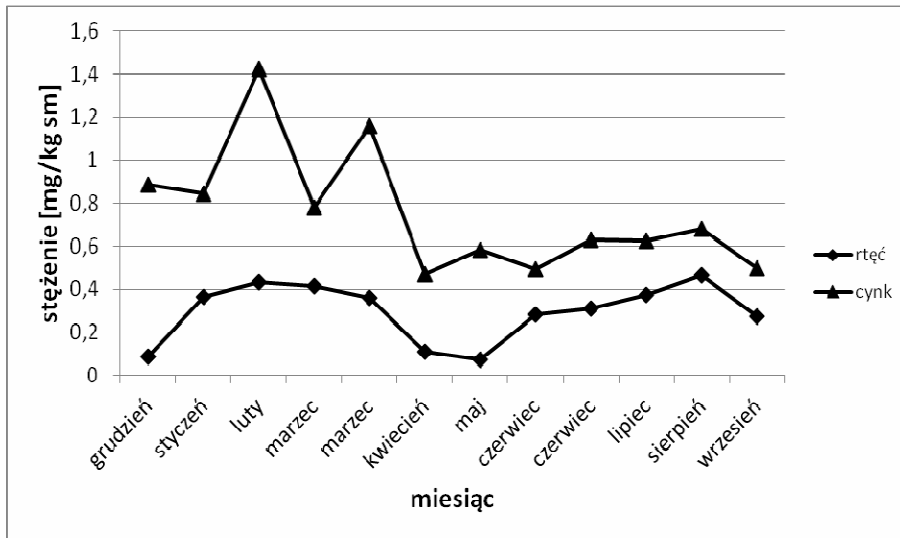
Rys. 2. Zmiany zawartości rtęci i cynku w osadach pokoagulacyjnych z ZPW I

Fig. 2. Changes in the contents of mercury, zinc in post-coagulation sludge from the WTP I



Rys. 3. Zmiany zawartości niklu, miedzi, chromu, kadmu i ołowiu w osadach pokoagulacyjnych z ZPW II

Fig. 3. Changes in the contents of nickel, mercury, chromium, cadmium and lead in post-coagulation sludge from the WTP II



Rys. 4. Zmiany zawartości rtęci i cynku w osadach pokoagulacyjnych z ZPW II

Fig. 4. Changes in the contents of mercury, zinc in post-coagulation sludge from the WTP II

Wyższe stężenie cynku może wynikać z zastosowania osadów ściekowych jako nawozu na polach uprawnych, co powoduje nagromadzenie tego pierwiastka w wierzchniej warstwie gleby, z której z czasem zostaje on wyflukany.

Podsumowanie

W osadach pokoagulacyjnych stwierdza się obecność takich metali, jak: chrom, kadm, miedź, nikiel, ołów, rtęć, cynk.

W przypadku ZPW I pobierającego wodę ze zbiornika nieprzepływowego o dużej głębokości i pojemności wszelkie okresowe zmiany związane z porą roku (takie jak opady deszczu, roztopy) w mniejszym stopniu wpływały na zmiany zawartość metali w osadach pokoagulacyjnych. Natomiast w przypadku drugiego zakładu uzdatniania wody, który pobiera wodę ze zbiornika płytkiego, przepływowego, zasilanego wodą z rzeki, zaobserwowano znaczne wahania stężeń poszczególnych pierwiastków. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki badań, można stwierdzić, że wpływ na zawartość metali ciężkich w osadach pokoagulacyjnych wywiera jakość wody surowej pobieranej do oczyszczania oraz charakter zbiornika, z którego jest ujmowana.

Badania zawartość metali ciężkich w osadach pokoagulacyjnych mogą służyć ocenie ich zanieczyszczenia.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2006-2008 jako projekt badawczy N207 051 31/2323.

Literatura

- [1] Bernacka J, Pawłowska L. Substancje potencjalnie toksyczne w osadach z komunalnych oczyszczalni ścieków. Monografia. Warszawa: Instytut Ochrony Środowiska; 2000.
- [2] Leszczyńska M. Szkodliwość osadów i popłuczyn z uzdatniania wody, Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód - zagadnienia współczesne. Sozański MM, redaktor. Poznań: Wyd Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolski; 2010:249-260.
- [3] Płonka I. Badania wpływu właściwości osadów z uzdatniania wody na ich przeróbkę, praca doktorska. Gliwice: 2008.
- [4] <http://www.gpw.katowice.pl/load.php>
- [5] Fukas-Płonka Ł, Płonka I, Płonka A, Janik M. Rozwiązanie problemu popłuczyn i osadów w Zakładzie Produkcji Wody „Dzieńkowice”. Materiały XIX Krajowej, VII Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej: „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, Poznań-Zakopane 2006, Wyd. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolski, tom II, 129-138.
- [6] Dulik A, Sadowski P, Horzela J. Efekt wdrożenia koagulanta wstępnie zhydrolizowanego na pracę ciągu technologicznego SUW Kozłowa Góra. Materiały IV Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej: „Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody”. Szczyrk, maj 2007, 91-99.
- [7] Płonka I, Płonka A, Horzela J. Odwadnialność osadów SUW Kozłowa Góra. Symposium Ogólnokrajowe: Ochrona wód, gospodarka wodna, zaopatrzenie w wodę i odprowadzenie ścieków. Hydroprezentacje IX. Ustroń 2006, 177-188.
- [8] Polski Komitet Normalizacyjny: Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody, PN-EN 12880, wrzesień 2004.

HEAVY METALS IN POST-COAGULATION SLUDGE FROM WATER TREATMENT

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The main sources of water supply for human consumption are the surface water. It is estimated that in Poland about 50% of water is collected from surface water intakes, rivers, lakes and reservoirs, of which about 15% are water infiltration. Raw water must be subjected to appropriate treatment processes before it is directed to human consumption. The most commonly treatment processes used of surface water are coagulation and filtration. Therefore, water treatment plants are precipitated post-coagulation sludge. This post-coagulation sludge contains all the pollution which is removed from treated raw water, including heavy metals. The paper presents the results of researches of contents heavy metals in post-coagulation sludge collected from two water treatment plants: Water Treatment Plant I (WTP I) and Water Treatment Plant II (WTP II). These plants differ in used water treatment technology and the nature of surface water reservoirs. Post-coagulation sludge were taken throughout the year to determine the impact of raw water quality changes on the content of heavy metals in the sludge. Determination of heavy metals: nickel, copper, chromium, zinc, cadmium, lead, mercury was made for the mineralized samples by AAS method.

Keywords: heavy metals, post-coagulation sludge, water treatment

Lidia DĄBEK¹, Ewa OZIMINA¹ i Anna PICHETA-OLEŚ¹

ZASTOSOWANIE POŁĄCZONYCH PROCESÓW SORPCJI I UTLENIANIA DO USUWANIA *p*-CHLOROFENOLU ZE ŚRODOWISKA WODNEGO

APPLICATION OF COMBINED PROCESSES OF SORPTION AND OXIDATION FOR THE REMOVAL OF *p*-CHLOROPHENOL FROM THE AQUEOUS ENVIRONMENT

Abstrakt: W prezentowanej pracy prowadzono badania nad skutecznością usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego jako symulację eliminowania ze środowiska łatwo rozpuszczalnych związków chlorowcoorganicznych, stanowiących jedno z groźniejszych zanieczyszczeń środowiska. Jako metody usuwania wybrano sorpcję, utlenianie nadtlaniem wodoru i odczynnikiem Fentona oraz symultanicznie realizowany proces sorpcji i utlenienia nadtlaniem wodoru. Wykazano, że nadtlenek wodoru nie utlenia *p*-chlorofenolu, natomiast w reakcji Fentona następuje natychmiastowy rozkład tej substancji. Stwierdzono, że sorpcja na węglu aktywnym jest skutecznym sposobem usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego. Ponadto, zużyty węgiel aktywny można z powodzeniem zregenerować poprzez utlenienie zaadsorbowanej substancji nadtlaniem wodoru lub odczynnikiem Fentona i ponownie wykorzystać jako sorbent. Jednakże proces regeneracji łączy się ze znaczną stratą węgla aktywnego na skutek jego utlenienia. Znacznie skuteczniejszym rozwiązaniem jest usuwanie *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego poprzez utlenienie odczynnikiem Fentona lub nadtlaniem wodoru w obecności węgla aktywnego. W tych warunkach ma miejsce tak proces sorpcji, jak również utlenienia substancji organicznych, zarówno w roztworze wodnym, jak i zaadsorbowanych na węglu aktywnym, co równocześnie skutkuje jego regeneracją i umożliwia ponowne wykorzystanie.

Słowa kluczowe: węgiel aktywny, utlenianie, sorpcja, nadtlenek wodoru, *p*-chlorofenol

Zanieczyszczenie środowiska związkami organicznymi jest wciąż poważnym problemem pomimo coraz bardziej restrykcyjnych norm emisji i imisji. Wynika to zarówno z dużej toksyczności tych substancji, jak, i z licznych źródeł emisji [1, 2]. Wśród szeregu zanieczyszczeń organicznych ważną grupę stanowią związki chlorowcoorganiczne, których źródłem jest wiele gałęzi przemysłu, np.: chemiczny, petrochemiczny, farmaceutyczny, papierniczy i inne, a także rolnictwo (środki ochrony roślin) i gospodarstwa domowe (środki czystości). Większość związków chlorowcoorganicznych to substancje dobrze rozpuszczalne w wodzie, a tym samym łatwo migrujące w środowisku i stanowiące istotne zagrożenie. Z tego też względu istnieje konieczność ograniczania emisji tej grupy zanieczyszczeń do środowiska. W tym kontekście szczególnie ważne jest oczyszczanie ścieków przemysłowych, w składzie których występują związki chlorowcoorganiczne.

Skuteczne i efektywne oczyszczanie ścieków przemysłowych z uwagi na ich złożony i zróżnicowany skład chemiczny wymaga stosowania i łączenia wielu metod [3, 4]. Wśród szeregu różnych rozwiązań wiele uwagi poświęca się zastosowaniu zarówno sorpcji z uwzględnieniem węgla aktywnego jako sorbentu [4-6], jak i utlenienia. W tym ostatnim przypadku dużą uwagę zwraca się na procesy utleniania z wykorzystaniem metod tzw. pogłębionego utleniania AOPs (*Advanced Oxidation Processes*), w których jako

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 725-314 Kielce, tel. 41 342 45 35, fax 41 344 29 97, email: ldabek@tu.kielce.pl

czynniki utleniające stosuje się ozon, nadtlenek wodoru oraz odczynnik Fentona w obecności lub bez udziału promieniowania UV. Cechą wspólną tych metod jest generowanie w środowisku reakcji rodników hydroksylowych, zaliczanych do najsilniejszych utleniaczy (potencjał utleniający wynosi 2,7 V) [1]. Z uwagi na to, że zarówno sorpcja, jak i utlenienie metodami AOP obok istotnych zalet, takich jak wysoka wydajność i skuteczność, mają również wady, do których zaliczyć należy np.: problem unieszkodliwiania zużytych sorbentów czy też znaczne zużycie utleniaczy i zwiększenie objętości ścieków, dlatego rozważa się możliwość połączenia obu tych procesów [5-8]. W tym przypadku usuwanie zanieczyszczeń realizowane jest jako proces dwu- lub jednoetapowy. W pierwszym przypadku usuwanie substancji obejmuje sorpcję, a następnie ich utlenienie skutkujące równoczesną regeneracją węgla aktywnego. Natomiast w drugim przypadku mówi się o symultanicznym procesie sorpcji i utlenienia związków organicznych. Rozwiązanie takie jest jak najbardziej uzasadnione, ponieważ, jak wskazują dane literaturowe [7-9], węgiel aktywny nie tylko pełni rolę sorbentu, ale również katalizuje reakcję rozkładu utleniaczy z utworzeniem rodnika hydroksylowego. Przy czym, pomimo licznych badań [7, 8, 10], nie jest jednoznacznie wyjaśnione, jak przebiega ten proces. Według jednych autorów [7], związki organiczne są najpierw adsorbowane na węglu aktywnym, a następnie utleniane, natomiast zdaniem innych badaczy [10], najistotniejsza jest katalityczna rola węgla aktywnego w reakcji tworzenia się rodników hydroksylowych w środowisku reakcji.

W prezentowanej pracy dokonano analizy porównawczej przebiegu oraz wydajności procesu usuwania z roztworu wodnego rozpuszczalnych związków chlorowcoorganicznych, na przykładzie *p*-chlorofenolu, z wykorzystaniem procesu sorpcji i utlenienia. Jako sorbent zastosowano węgiel aktywny WDex, natomiast utlenienie realizowano z wykorzystaniem nadtlenu wodoru oraz odczynnika Fentona. Badania obejmowały sorpcję *p*-chlorofenolu na węglu aktywnym, a następnie regenerację zużytego sorbentu za pomocą nadtlenu wodoru lub odczynnika Fentona i ponowne wykorzystanie zregenerowanego węgla aktywnego jako sorbentu. Wyniki tych badań porównano z wydajnością usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego w symultanicznie realizowanym procesie sorpcji i utlenienia z wykorzystaniem tych samych substancji. W tym przypadku proces prowadzono dwukrotnie z wykorzystaniem tej samej porcji węgla aktywnego.

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano handlowy węgiel aktywny WDex produkcji Gryfskand; obejmowały one:

1. Oznaczanie parametrów struktury porowatej: powierzchnia właściwa, objętość porów, kwasowość powierzchni, zdolność do dechloracji, liczbę adsorpcji jodu, liczbę metylenową, liczbę detergentową, pH wyciągu wodnego.
2. Wyznaczenie izotermy sorpcji *p*-chlorofenolu.
3. Usuwanie *p*-chlorofenolu z roztworu poprzez:
 - a) sorpcję na węglu aktywnym WDex i węglach zregenerowanych,
 - b) utlenianie: nadtlaniem wodoru i z wykorzystaniem reakcji Fentona $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:5,

- c) równoczesne przeprowadzenie procesu sorpcji i utleniania z wykorzystaniem świeżego węgla aktywnego WDex, nadtlenu wodoru i reakcji Fentona $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:5.
4. Regenerację węgla aktywnego nasyconego *p*-chlorofenolem poprzez:
 - a) utlenianie nadtlakiem wodoru zaadsorbowanej substancji,
 - b) utlenianie zaadsorbowanej substancji przy wykorzystaniu reakcji Fentona $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:5.
5. Oznaczanie stężenia *p*-chlorofenolu z wykorzystaniem chromatografu gazowego Focus GC ThermoScientific i jonów chlorkowych metodą kulometryczną.

Omówienie wyników

W prezentowanej pracy wykorzystano węgiel aktywny WDex charakteryzujący się dużą powierzchnią właściwą, wynoszącą 1050 m²/g, objętością porów 0,95 cm³/g, objętością mikroporów 0,30 cm³/g, liczbą jodową 990 mg/g, liczbą metylenową 36 cm³, liczbą detergentową 21 mg/g. Parametry te wskazują na wysokie zdolności sorpcyjne węgla aktywnego, co potwierdza jego zdolność sorpcyjną względem *p*-chlorofenolu wynosząca 150 mg/g. Ponadto węgiel ten charakteryzuje się stosunkowo niską liczbą dechloracji wynoszącą 2 cm, co wskazuje na jego dobre zdolności katalityczne dotyczące rozkładu i redukcji chloranów do jonów chlorkowych. To pośrednio wskazuje na dużą zdolność katalityczną tego węgla w reakcji rozkładu nadtlenu wodoru z utworzeniem rodników hydroksylowych.

Nasycony *p*-chlorofenolem węgiel aktywny WDex poddano regeneracji poprzez utlenienie zaadsorbowanej substancji zarówno za pomocą nadtlenu wodoru, jak również wykorzystując do tego celu odczynnik Fentona. Krokiem poprzedzającym było sprawdzenie podatności *p*-chlorofenolu na utlenienie za pomocą H₂O₂ i w reakcji Fentona. Wyniki badań wskazują, że w efekcie reakcji Fentona, w której utleniaczem jest rodnik hydroksylowy, obserwuje się natychmiastowy rozkład tej substancji. Natomiast *p*-chlorofenol nie ulega utlenieniu w obecności nadtlenu wodoru, pomimo że zapewniono optymalne warunki reakcji. Niemniej jednak z danych literaturowych [8, 11] wynika, że węgiel aktywny katalizuje rozkład H₂O₂ z utworzeniem rodników OH^{*} i wobec powyższego należało się spodziewać, że *p*-chlorofenol zaadsorbowany na węglu aktywnym powinien ulec rozkładowi zarówno w obecności odczynnika Fentona, jak i samego nadtlenu wodoru, co powinno doprowadzić do regeneracji węgla aktywnego. Skuteczność regeneracji oceniano na podstawie analizy zmian stężenia jonów chlorkowych w roztworze wodnym, pojawiających się jako efekt rozkładu *p*-chlorofenolu, jak również w oparciu o ocenę zdolności sorpcyjnych zregenerowanego węgla aktywnego. Wyniki badań wskazują, że na skutek kontaktu powierzchni węgla z zaadsorbowanym na nim *p*-chlorofenolem i roztworem utleniacza zachodzi reakcja stopniowego rozkładu *p*-chlorofenolu, czego dowodem jest rosnąca ilość jonów chlorkowych w roztworze. Po 10 minutach kontaktu ilość uwolnionych do roztworu jonów chlorkowych odpowiada 25,5% zaadsorbowanego *p*-chlorofenolu. Po 30 minutach obserwuje się 44% rozkład. Wydłużenie czasu reakcji czterokrotnie powoduje już niewielki wzrost stopnia rozkładu do ok. 48% w przypadku zastosowania jako utleniacza odczynnika Fentona. Należy zwrócić uwagę, że obserwowana wydajność rozkładu *p*-chlorofenolu zaadsorbowanego na węglu dla obu utleniaczy jest porównywalna, podczas gdy przebieg tej reakcji w roztworze ma odmienny charakter. To

świadczy, że w układzie WDex/*p*-chlorofenol/H₂O₂ generowane są analogicznie jak w reakcji Fentona rodniki OH[•] odpowiedzialne za utlenienie związków organicznych. Z drugiej strony żaden z zastosowanych utleniaczy nie zapewnia całkowitego rozkładu zaadsorbowanego *p*-chlorofenolu. Wydajności rozkładu nie poprawia ani wzrost ilości utleniacza, ani wydłużenie czasu kontaktu. Natomiast ubocznym efektem utlenienia jest znaczny ubytek masy węgla wynoszący ok. 20%.

Zregenerowane węgle aktywne ponownie zastosowano jako sorbenty do usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego. Wyniki badań wskazują, że skuteczność usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu w obecności węgla zregenerowanych WDex/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/H₂O₂ pomimo niecałkowitego rozkładu pierwotnie zaadsorbowanego *p*-chlorofenolu jest niewiele niższa w porównaniu do węgla świeżego. Oceniane zdolności sorpcyjne dla węgla zarówno po regeneracji H₂O₂, jak i odczynnikiem Fentona wynosiły ok. 105 mg/g, podczas gdy dla węgla świeżego WDex były na poziomie 132 mg/g. Ponieważ jednak sorpcja *p*-chlorofenolu jest nadal duża i zadowalająca, węgle ponownie poddano regeneracji w analogicznych warunkach jak poprzednio, a zregenerowane węgle zastosowano jako sorbenty *p*-chlorofenolu. Stwierdzono, że efektywność usuwania *p*-chlorofenolu z wykorzystaniem dwukrotnie zregenerowanych węgla jest ok. 15% niższa w porównaniu do wyników, jakie uzyskano dla węgla po pierwszej regeneracji, ale nadal wysoka, wynosząca ok. 90 mg/g, po tym samym czasie kontaktu.

Alternatywnym rozwiązaniem do usuwania związków organicznych z roztworów wodnych drogą sorpcji, a następnie regeneracji zużytych węgla i ich ponownym wykorzystaniu jako sorbentów jest usuwanie tych substancji w symultanicznym procesie sorpcji, utlenienia i regeneracji. Proces ten realizowano wprowadzając do roztworu *p*-chlorofenolu, o stężeniu identycznym jak w przypadku sorpcji, węgiel aktywny WDex i odpowiednio H₂O₂ lub odczynnik Fentona. Stężenie obu utleniaczy było takie samo jak przy regeneracji węgla. Skuteczność usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu oceniano zarówno na podstawie zmian stężenia, jak i ilości jonów Cl⁻, których obecność wskazuje na utlenienie tej substancji. Analizując otrzymane wyniki badań, stwierdzono, że w zadanych warunkach odczynnik Fentona w obecności węgla aktywnego powoduje praktycznie natychmiastową redukcję stężenia *p*-chlorofenolu w roztworze, której towarzyszy pojawienie się jonów chlorkowych w ilości stechiometrycznej, czyli całkowite utlenienie zaadsorbowanego związku. Natomiast w takich samych warunkach w obecności H₂O₂ po 10 min reakcji następuje 31% ubytek *p*-chlorofenolu (72 mg/g), z czego utlenieniu ulega 83% (na co wskazuje ilość pojawiających się w roztworze jonów chlorkowych), a pozostała część (17%) usuniętego *p*-chlorofenolu została zaadsorbowana na węglu aktywnym. Oszacowany stosunek utlenienia do sorpcji wynosi 83/17. Wydłużenie czasu reakcji do 30 min skutkuje usunięciem 91 mg/g *p*-chlorofenolu, z czego 76% uległo utlenieniu, a reszta została zaadsorbowana na węglu. Oszacowany udział sorpcji do utlenienia wzrasta w czasie i po 120 min reakcji wynosi 41%.

Węgiel aktywny pochodzący z symultanicznego procesu usuwania *p*-chlorofenolu wobec H₂O₂ ponownie wykorzystano w kolejnym procesie usuwania zaadsorbowanej substancji. Wyniki badań świadczą o tym, że skuteczność jego usuwania jest ok. 35% niższa, co można wyjaśnić częściowym zablokowaniem powierzchni węgla zaadsorbowanym i nieutlenionym *p*-chlorofenolem. Analiza przebiegu reakcji wskazuje, że

w powtórny symultaniczny procesie udział usuwania *p*-chlorofenolu poprzez sorpcję jest coraz większy i po 120 min wynosi 57%.

Wyniki badań wskazują, że sumaryczna ilość *p*-chlorofenolu usuniętego z roztworu zarówno w procesie dwukrotnej sorpcji, a następnie regeneracji węgla aktywnego nadtlakiem wodoru lub odczynnikiem Fentona, jak i w symultanicznym procesie sorpcji, utleniania i regeneracji jest porównywalna. Niemniej jednak w tym ostatnim procesie sumaryczny ubytek masy węgla jest znacznie niższy (10% wag.) niż w przypadku sorpcji, a następnie regeneracji (ubytek 20% wag. w każdym cyklu), co stwarza możliwość dłuższej eksploatacji węgla aktywnego.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują, że wybrany do badań węgiel aktywny WDeX charakteryzuje się dużą zdolnością sorpcyjną względem *p*-chlorofenolu, wynoszącą 150 mg/g. Natomiast próba rozkładu *p*-chlorofenolu za pomocą nadtlaku wodoru wykazała, że w zadanych warunkach nie następuje utlenienie tej substancji. Skuteczniejszym sposobem usuwania *p*-chlorofenolu jest zastosowanie reakcji Fentona, ale konsekwencją jest wprowadzanie do układu reakcyjnego znacznych ilości związków żelaza i obniżenie pH. Jako alternatywę zastosowano połączenie obu procesów w kolejności sorpcja, a następnie utlenienie zaadsorbowanych substancji (regeneracja węgla aktywnego) oraz sorpcji i utlenienia realizowanych symultanicznie. Stwierdzono, że węgiel aktywny po regeneracji zarówno H₂O₂, jak i odczynnikiem Fentona wykazuje zdolności sorpcyjne zbliżone do węgla świeżego. Procesowi regeneracji towarzyszy jednak znaczny ubytek masy węgla aktywnego, szczególnie na skutek działania odczynnika Fentona (ok. 20%). Natomiast wyniki badań nad usuwaniem *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego w symultanicznym procesie sorpcji i utleniania świadczą, że w pierwszym etapie reakcji dominuje proces utleniania obejmujący nie tylko rozkład *p*-chlorofenolu, ale również węgla aktywnego, na co wskazuje obecność jonów chlorkowych i znaczny ubytek masy węgla. Wraz z upływem czasu reakcji udział procesu sorpcji w usuwaniu *p*-chlorofenolu z roztworu wzrasta w stosunku do utleniania.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N N205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz badań pracy statutowej nr 2.24/5.02.

Udział w konferencji Anny Pichety-Oleś studentki studiów III stopnia jest finansowany ze środków projektu „Program Rozwojowy Potencjału Dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach: kształcenie na miarę sukcesu”, Umowa UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-02, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach PO KL, Priorytet IV, Działanie 4.1, Poddziałanie 4.1.1. Studentka pobiera stypendium naukowe współfinansowane ze środków EFS w ramach wymienionego powyżej projektu.

Literatura

- [1] Świdarska R, Czerwińska M, Kutz R. Utlenianie zanieczyszczeń organicznych za pomocą odczynnika Fentona. VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska. Zesz Nauk Polit Koszalin. 2005;22:1-12.
- [2] Wąsowski J, Piotrowska A. Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania. Ochr Środow. 2002;2:27-32.
- [3] Barbusiński K. Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru. Chemik. 2001;2:31-36.
- [4] Gupta VK, Suhas V. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. J Environ Manage. 2009;90:2313-2342.
- [5] Bansal RCh, Goyal M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton-London-New York-Singapore: Taylor & Francis Group; 2005.
- [6] Santos VP, Pereira MFR, Faria PCC, Órfão JJM. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons. J Hazard Mater. 2009;162:736-742.
- [7] Toledo LC, Silva ACB, Augusti R, Lago RM. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. Chemosphere. 2003;50(8):1049-1054.
- [8] Huang HH, Lu MC, Chen JN, Lee CT. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. Chemosphere. 2003;51(9):935-943.
- [9] Dąbek L, Ozimina E, Picheta-Oleś A. Sorptive and catalytic properties of activated carbon used for the removal of crystal violet from an aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. Ecol Chem Eng A. 2010;17(11):1423-1433.
- [10] Mourand JT, Crittenden JC, Hand DW, Perram DL, Nothakun S. Regeneration of spent adsorbents using homogeneous advanced oxidation. Water Environ Res. 1995;67(3):355-363.
- [11] Vidic RD, Suidan MT, Sorial GA, Brenner RC. Effect of molecular oxygen on adsorptive capacity and extraction efficiency of granular activated carbon for three ortho-substituted phenols. J Hazard Mater. 1994;38:373-388.

APPLICATION OF COMBINED PROCESSES OF SORPTION AND OXIDATION FOR THE REMOVAL OF *p*-CHLOROPHENOL FROM THE AQUEOUS ENVIRONMENT

Faculty of Civil and Environmental Engineering, Kielce University of Technology

Abstract: In this paper the effectiveness of removing *p*-chlorophenol from the aqueous solution as a simulation of removing highly soluble chloroorganic compounds (being one of the most dangerous pollutants) has been examined. The following processes have been selected as the removal methods: sorption, oxidation with hydrogen peroxide and Fenton reagent as well as simultaneous sorption and oxidation with hydrogen peroxide. It has been proven that the hydrogen peroxide does not oxidate *p*-chlorophenol, while in the Fenton reaction an immediate decomposition of this substance takes place. It has been established that the sorption of activated carbon is an effective method of removing *p*-chlorophenol from an aqueous solution. Additionally, the used activated carbon may be successfully regenerated by oxidating the adsorbed substance with hydrogen peroxide or Fenton reagent and used again as a sorbent. However, the discussed process leads to a substantial loss of activated carbon as a result of its oxidation. The more effective solution is removing *p*-chlorophenol from the aqueous solution by oxidation with Fenton reagent or hydrogen peroxide in the presence of activated carbon. In such conditions both sorption and oxidation of organic substances present in the aqueous solution and adsorbed on the activated carbon take place, which also leads to the regeneration of the activated carbon and allows for its further use.

Keywords: activated carbon, oxidation, sorption, hydrogen peroxide, *p*-chlorophenol

Małgorzata KOWALSKA¹, Mariusz DUDZIAK¹ i Jolanta BOHDZIEWICZ¹

KWASY HALOGENOOCTOWE - USUWANIE W BIOREAKTORZE Z POLIAMIDOWĄ, ENZYMATYCZNĄ MEMBRANĄ ULTRAFILTRACYJNĄ

HALOACETIC ACIDS - THE REMOVAL FROM WATER IN BIOREACTOR WITH POLYAMIDE ENZYMATIC ULTRAFILTRATION MEMBRAN

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań nad usuwaniem mieszaniny kwasów halogenooctowych z wody, w procesie ultrafiltracyjnej biodegradacji. Badania prowadzono w reaktorze z płaską poliamidową membraną ultrafiltracyjną, na powierzchni której unieruchomiono enzymy rozkładające HAA. Nadawę w procesie biodegradacji stanowił wodny roztwór mieszaniny pięciu HAA (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA) o stężeniu 1 mg/dm³ każdego z nich. Unieruchamiane na powierzchni membran enzymy były izolowane metodą Hagemana ze szczepów bakterii wyodrębnionych z mieszanej populacji osadu czynnego, adaptowanego do rozkładu HAA. Dominującymi w populacji rodzajami bakterii były: *Acinetobacter*, *Arthobacter*, *Pseudomonas* oraz *Bacillus*. Badania prowadzone były przy użyciu reaktora o pojemności 500 cm³, zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, pozwalającego na pracę z membraną o powierzchni 50 cm². Ich celem było wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia procesu ultrafiltracyjnej biodegradacji kwasów halogenooctowych (ciśnienie transmembranowe, liniowa prędkość przepływu, czas prowadzenia procesu) oraz dopracowanie metodyki oznaczania stężenia usuwanych ksenobiotyków metodą HPLC z wykorzystaniem ekstrakcji HAA w eterze *tert*-butyloetylowym. Optymalnym ciśnieniem okazało się $p = 0,1$ MPa i liniowa prędkość przepływu - 0,5 m/s. Przy ich zastosowaniu wydajność procesu membranowego i efektywność usuwania HAA były największe. Po 3,5-godzinnym prowadzeniu procesu w takich warunkach z wody modelowej usunięto całkowicie kwas dichlorooctowy i monobromooctowy, a po 4,5 godzinie pozostałe kwasy. Monitorowano również wydajność procesu - objętościowy strumień permeatu nie zmieniał się w czasie.

Słowa kluczowe: kwasy halogenooctowe, immobilizacja, biodegradacja, enzymatyczne membrany ultrafiltracyjne

Kwasy *halogenooctowe* (HAA) powstają przede wszystkim jako produkty uboczne podczas dezynfekcji wody w procesie chlorowania. Ich stężenia są wprost proporcjonalne do dawki używanego chloru oraz zawartości w uzdatnianej wodzie prekursorów organicznych HAA (głównie substancji humusowych) [1-3]. Według przepisów *Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska* (US EPA) z 2008 roku, suma stężeń pięciu kwasów halogenooctowych (kwasu monochlorooctowego, dichlorooctowego, trichlorooctowego, monobromooctowego i dibromooctowego) nie może być większa niż 60 mg/m³. Ponieważ HAA uznano za substancje rakotwórcze [4, 5], przewiduje się obniżenie tej wartości do 30 mg/m³ ze względu na zagrożenie zdrowia ludzi i zwierząt. Według wytycznych WHO dotyczących jakości wody do picia, dopuszczalne stężenie kwasu monochlorooctowego wynosi 20 mg/m³, dichlorooctowego 50 mg/m³, a kwasu trichlorooctowego 200 mg/m³ [6]. W polskich wymaganiach stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi i na potrzeby gospodarcze kwasy halogenooctowe obecnie nie są uwzględnione [7], choć jeszcze w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia

¹ Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 64, fax 32 237 10 47, email: malgorzata.kowalska@polsl.pl

29 marca 2007 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia, ograniczono stężenie kwasu monochlorooctowego do 30 mg/m^3 .

Cel i metodyka badań

Celem przedstawianych badań było określenie efektywności usuwania mieszaniny kwasów halogenooctowych (HAA) z wody w zintegrowanym procesie ultrafiltracja-biodegradacja. Proces ten, oparty na ultrafiltracyjnych membranach enzymatycznych (membranach z zaimmobilizowanymi na ich powierzchni enzymami rozkładającymi HAA), przebiega w temperaturze otoczenia, charakteryzuje się niską energochłonnością i niewielkimi kosztami eksploatacyjnymi. Pozwala na równoczesne obniżenie stężenia substancji toksycznych w miejscu ich powstawania oraz umożliwia doczyszczanie uzdatnianej wody z substancji makromolekularnych w procesie ultrafiltracji [8].

Zakres badań obejmował:

- otrzymanie ultrafiltracyjnych membran enzymatycznych, poprzez modyfikację chemiczną aldehydem glutarowym obojętnych suportów poliamidowych w celu otrzymania grup funkcyjnych zdolnych do utworzenia trwałego, kowalencyjnego wiązania z enzymem;
- określenie właściwości transportowo-separacyjnych membran enzymatycznych;
- ocenę przydatności wytworzonych membran enzymatycznych w procesie ultrafiltracyjnej biodegradacji roztworu kwasów halogenooctowych.

Badania prowadzono z wykorzystaniem urządzenia Labscale™ TFF System, produkcji firmy Millipore, ze zbiornikiem o pojemności 500 cm^3 , pozwalającym na pracę z modulem zawierającym membranę płaską o powierzchni 50 cm^2 .

Enzymy unieruchamiane na powierzchni membran obojętnych były izolowane metodą Hagemana ze szczepów bakterii wyodrębnionych z mieszanej populacji osadu czynnego, adaptowanego do rozkładu mieszaniny pięciu kwasów halogenooctowych o stężeniu $0,005 \text{ g/dm}^3$ każdego z nich. Dominującymi w populacji rodzajami bakterii były: *Acinetobacter*, *Arthobacter*, *Pseudomonas* oraz *Bacillus*. Nadawę w procesie ultrafiltracyjnej biodegradacji stanowił wodny roztwór mieszaniny kwasów: *monochlorooctowego* (MCAA), *dichlorooctowego* (DCAA), *trichlorooctowego* (TCAA), *monobromooctowego* (MBAA) i *dibromooctowego* (DBAA) o stężeniu 1 mg/dm^3 każdego z nich.

Membrany obojętne, będące nośnikami (suportami) w procesie immobilizacji, powinny pozwalać na trwałe związanie biokatalizatora, dając w efekcie membrany enzymatyczne, charakteryzujące się zarówno korzystnymi właściwościami separacyjnymi, jak i aktywnością katalityczną, maksymalnie zbliżoną do aktywności enzymów w stanie natywnym. Ponadto, proces unieruchamiania nie powinien pogarszać właściwości transportowych i wytrzymałościowych obojętnych suportów.

W celu trwałego związania komórek z powierzchnią membrany obojętne suporty poddano procesowi modyfikacji chemicznej. W związku z tym przez membranę obojętną filtrowano 250 cm^3 10% roztworu aldehydu glutarowego ($\text{CHO}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$), po czym membrany przemywano wodą dejonizowaną ($3 \times$ po 100 cm^3).

Immobilizację białek aktywnych na zmodyfikowanych chemicznie membranach obojętnych prowadzono, filtrując przez nie (dwukrotnie) 250 cm³ wodnego roztworu białka aktywnego pod ciśnieniem 0,05 MPa oraz liniowej prędkości przepływu - 0,25 m/s.

Właściwości transportowe membran obojętnych i enzymatycznych określano, wyznaczając zależność objętościowego strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego. W tym celu filtrowano przez nie wodę dejonizowaną, stosując ciśnienie transmembranowe zmieniane w zakresie od 0,05 do 0,25 MPa. Objętościowy strumień permeatu (J_v) obliczano ze wzoru:

$$J_v = V_v/s \cdot t \quad [\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}] \quad (1)$$

gdzie: J_v - objętościowy strumień permeatu [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$], V_v - objętość permeatu [m^3], s - powierzchnia membrany [m^2], t - czas [s].

Właściwości separacyjne membran (obojętnych i enzymatycznych) zostały wyznaczone na podstawie wyników otrzymanych podczas ich testowania roztworem dekstranu oraz wodnym roztworem mieszaniny HAA. Podobnie jak w przypadku testacji wodą dejonizowaną, stosowano zmienne ciśnienie transmembranowe (od 0,05 do 0,25 MPa) i obliczano objętościowy strumień permeatu. Stwierdzono, że membrany obojętne nie zatrzymywały żadnego z kwasów, czyli ich współczynniki retencji wynosiły zero.

Pięcioprocentowy (5%) wodny roztwór dekstranu o nominalnej masie molekularnej 200 000 (produkcji Zakładów Farmaceutycznych „Polfa” w Kutnie) filtrowano przez membrany pod ciśnieniem 0,15 MPa oraz prędkości mieszania 100 obr/min. Odbierano 10% nadawy, w permeacie i retentacie, oznaczając udziały poszczególnych mas molekularnych dekstranu za pomocą chromatografu żelowego. Na podstawie zarejestrowanych chromatogramów obliczano zawartość dekstranu w poszczególnych przedziałach mas cząsteczkowych, na które podzielony został cały strumień nadawy i permeatu. Współczynniki retencji dekstranu obliczano z zależności:

$$R = (1 - C_p/C_n) \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: C_p - stężenie składnika w permeacie, C_n - stężenie składnika w nadawie.

Obliczone wartości współczynników retencji pozwoliły na wyznaczenie przepuszczalności granicznej (cut-off) badanych membran. Charakteryzuje ona membranę poprzez wskazanie najmniejszej masy molowej wybranej substancji (w opisywanym przypadku dekstranu), ulegającej retencji w 90%. Wyznaczony cut-off dla membrany obojętnej wynosił 167,3 kDa, a dla membrany enzymatycznej - 18,6 kDa.

Na podstawie obliczonych stężeń ksenobiotyków w poszczególnych strumieniach ultrafiltracyjnych określano stopień biodegradacji HAA (B_d) [8, 9], zgodnie z zależnością:

$$B_d = 1 - (C_p \cdot V_p + C_r \cdot V_r) / C_n \cdot V_n \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie: B_d - stopień biodegradacji [%], C_p - stężenie kwasu w permeacie [mol/dm^3], C_r - stężenie kwasu w retentacie [mol/dm^3], C_n - stężenie kwasu w nadawie [mol/dm^3], V_p - objętość permeatu [dm^3], V_r - objętość retentatu, V_n - objętość nadawy.

Stężenie białka aktywnego oznaczano kolorymetryczną metodą Bradforda, polegającą na barwnej reakcji białka z odczynnikiem Bio-Rad-Protein-Assay. Korzystano ze spektrofotometru UV-VIS Carry 50 (Varian). Aktywność membran enzymatycznych określano, filtrując przez nie przy temperaturze 298 K, w czasie 10 minut, roztwór

mieszaniny kwasów o stężeniu 1 g/m^3 . Ciśnienie transmembranowe wynosiło $0,1 \text{ MPa}$, a liniowa prędkość przepływu nadawy - $0,25 \text{ m/s}$. Następnie w nadawie, permeacie i retencie oznaczano stężenie kwasów i na tej podstawie określano ilość rozłożonego w tym czasie każdego z stosowanych kwasów.

W przedstawianych badaniach do oznaczeń kwasów halogenoocetowych zastosowano metodę US EPA 552.2 [10], a chromatografię GC-MS w analizie jakościowo-ilościowej ekstraktu. Włączenie analizy GC-MS w szlak oznaczania kwasów halogenoocetowych stanowi modyfikację standardowo wykorzystywanych metod.

W celu wydzielenia kwasów halogenoocetowych do próbki wody wprowadzono $1,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, 12 g stałego Na_2SO_4 i 3 cm^3 eteru *tert*-butylometylowego i intensywnie wytrząsano przez 5 min w rozdzielaczu. Po rozdzieleniu frakcji organicznej pobierano $2,5 \text{ cm}^3$ ekstraktu do szklanej próbówki i dodawano 1 cm^3 $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ w CH_3OH . Tak przygotowaną próbkę w celu upochodnienia inkubowano przez 30 min w temperaturze 50°C . Po tym czasie do roztworu dodawano 4 cm^3 10% wodnego roztworu Na_2SO_4 i przenoszono ponownie do rozdzielacza. Po rozdzieleniu warstwę organiczną poddawano analizie GC-MS.

Do oznaczeń wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym (GC-MS, pułapka jonowa) model Saturn 2100 T, firmy Varian. Parametry oznaczenia chromatograficznego przedstawiono w tabeli 1. Analizę ilościową prowadzono zgodnie z metodą *FS* (*full scan*) w zakresie mas od 50 do 250 a.m.u .

Opracowana procedura umożliwia rozdział 5-składnikowej mieszaniny kwasów halogenoocetowych i ich oznaczenie ilościowe w wodach na poziomie stężeń od 15 do 30 mg/m^3 w zależności od związku.

Wyniki

Na efektywność procesu biodegradacji mają wpływ zarówno właściwości membrany enzymatycznej (aktywność enzymatyczna oraz charakterystyka transportowo-separacyjna), jak i parametry operacyjne ultrafiltracji. Są to: ciśnienie transmembranowe, liniowa prędkość przepływu filtrowanego medium oraz czas kontaktu ksenobiotyku z powierzchnią aktywną membrany (czas trwania procesu).

Wyniki obrazujące ilość unieruchomionego białka oraz aktywność otrzymanych membran enzymatycznych przedstawiono w tabeli 1. Uzyskane wartości są większe od otrzymanych w badaniach wstępnych [8], w których proces ultrafiltracyjnej biodegradacji prowadzono w systemie filtracji jednokierunkowej.

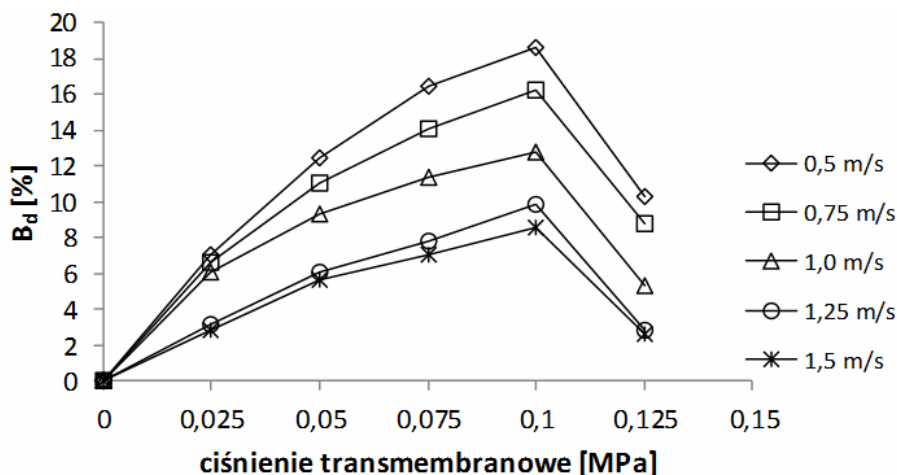
Tabela 1
Ilość unieruchomionego białka oraz aktywność membrany enzymatycznej

Enzymatic activity of the immobilized membrane

Table 1

| Ilość unieruchomionego białka [mg] | Aktywność membrany [mmol kwasu /10 min/1 cm ² pow. membrany] | | | | |
|------------------------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | MCAA | DCAA | TCAA | MBAA | DBAA |
| 24,5 | 0,0374 | 0,0372 | 0,0370 | 0,0368 | 0,0363 |

W celu wyznaczenia optymalnych wartości ciśnienia transmembranowego oraz prędkości przepływu dla procesu ultrafiltracyjnej biodegradacji przez membrany filtrowano wodny roztwór mieszaniny HAA, zmieniając ciśnienie w zakresie od 0,025 do 0,125 MPa, przyjmując różne prędkości przepływu (od 0,5 do 2 m/s). Czas trwania każdej filtracji wynosił 1 godzinę. Otrzymane zależności uzyskane dla kwasu monochlorooctowego przedstawiono na rysunku 1. W przypadku pozostałych kwasów obserwowano podobne tendencje.



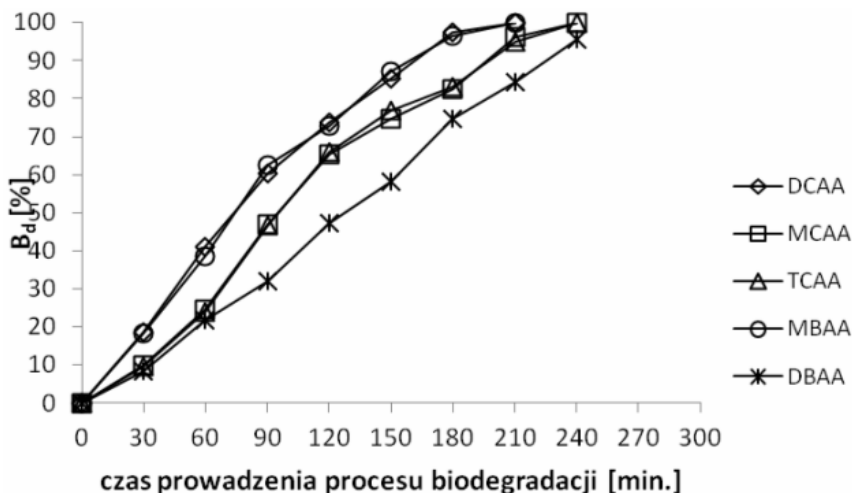
Rys. 1. Zależność stopnia biodegradacji mieszaniny HAA od ciśnienia transmembranowego i liniowej prędkości przepływu nadawy (na przykładzie kwasu monochlorooctowego)

Fig. 1. Dependence of the biodegradation degree of HAA (for example MCAA) on the transmembrane pressure and on the linear feed flow rate

Najwyższy stopień usunięcia kwasu monochlorooctowego obserwowano dla ciśnienia transmembranowego 0,1 MPa. Dla tej wartości ciśnienia i liniowej prędkości filtrowanego medium równej 0,5 m/s stopień biodegradacji kwasu wynosił 17,3%. Podobne zależności uzyskano dla pozostałych kwasów znajdujących się w mieszaninie. Zbliżone wyniki otrzymano dla tego samego ciśnienia i prędkości równej 0,75 m/s - 17,1%. W przypadku pozostałych stosowanych liniowych prędkości przepływu nadawy przez membranę usunięcie ksenobiotyków było dużo mniejsze (12,3, 8,4 i 8,2% dla prędkości 1, 1,25 i 1,5 m/s). Takie niskie wartości B_d są wynikiem zbyt krótkiego czasu kontaktu kwasów z biokatalizatorem oraz częściowym uszkodzeniem struktury molekuł unieruchomionego białka aktywnego, co skutkuje obniżeniem aktywności enzymatycznej membran. Z rysunku 1 wynika również, że liniowa prędkość przepływu nadawy 0,5 m/s to prędkość, przy zastosowaniu której uzyskane stopnie biodegradacji kwasów były najwyższe dla wszystkich badanych ciśnień transmembranowych.

Na stopień usunięcia kwasów ma przede wszystkim wpływ czas kontaktu ksenobiotyków z enzymem, czyli czas prowadzenia procesu filtracji. Filtrację wodnego roztworu mieszaniny HAA przez płaską membranę enzymatyczną prowadzono w czasie 5 godzin (rys. 2) przy zastosowaniu wyznaczonych wcześniej najkorzystniejszych

parametrów procesowych, oznaczając stopień biodegradacji poszczególnych kwasów w półgodzinnych odstępach czasu. Po 3,5-godzinnym prowadzeniu procesu w obranych warunkach procesowych z nadawy usunięto całkowicie kwas dichlorooctowy i monobromooctowy, a po 4 godzinach - kwas monochlorooctowy i trichlorooctowy. Z kolei kwas dibromooctowy usunięto po 4,5 godzinie filtracji. Wydajność procesu w czasie eksperymentu nie zmieniała się, a średnia wartość objętościowego strumienia permeatu wynosiła $3,26 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$.



Rys. 2. Zależność stopnia biodegradacji kwasów halogenooctowych od czasu prowadzenia ultrafiltracyjnej biodegradacji

Fig. 2. Dependence of the biodegradation degree of haloacetic acids on duration of ultrafiltration biodegradation

Podsumowanie

Proces ultrafiltracyjnej biodegradacji mieszaniny kwasów halogenooctowych w bioreaktorze z enzymatyczną, płaską membraną poliamidową jest skuteczną metodą usuwania HAA z wody. Najkorzystniejszymi, wyznaczonymi doświadczalnie parametrami operacyjnymi ultrafiltracyjnej biodegradacji wybranych pięciu HAA są: ciśnienie transmembranowe - 0,01 MPa oraz liniowa prędkość przepływu nadawy przez membrany - 0,5 m/s. Prowadzenie procesu z zastosowaniem optymalnych parametrów operacyjnych pozwoliło w czasie 4,5 godziny na całkowite usunięcie wszystkich badanych kwasów. Zmniejszenie wyznaczonych czasów kontaktu można uzyskać, zwiększając powierzchnię aktywną membrany, co będzie realizowane w dalszych pracach z tego zakresu, poprzez zastosowanie membran kapilarnych.

Podziękowania

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2009-2011 jako projekt badawczy nr N N523 4523 36 pt. „Biodegradacja kwasów halogenooctowych w reaktorze z enzymatycznymi membranami ultrafiltracyjnymi”.

Literatura

- [1] Dojlido JR, Zbieć E. Kwasy halogenoocetowe w wodzie do picia. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*. 1998;5:221-225.
- [2] Batterman S, Zhang L, Wang S. Quenching of chlorination disinfection by products formation in drinking water by hydrogen peroxide. *Water Res*. 2009;34(5):1652-1658.
- [3] Zbieć E, Dojlido JR. Uboczne produkty dezynfekcji wody. *Ochr Środow*. 1999;3(74):37-44.
- [4] Kucharski M, Koprowicz D. Chloroacetic acids in drinking water as ozonation and disinfection chlorine by-products. *Polish J Environ Stud*. 2007;16(2A):150-157.
- [5] Symons JM. Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. *J AWWA*. 1975;47(67):634-642.
- [6] Peters RIB, Erkelen S, Leer EWB, Glan L. The analysis of halogenated acetic acids in dutch drinking water. *Water Res*. 2008;25(4):473-477.
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *DzU*, Nr 72, 466.
- [8] Kowalska M, Bohdziewicz J. Usuwanie kwasu monobromoocetowego z zastosowaniem ultrafiltracyjnych membran enzymatycznych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*; 2008; 126-135.
- [9] Kowalska M, Bohdziewicz J. Usuwanie kwasu dichloroocetowego z wody enzymatyczną membraną ultrafiltracyjną. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2010; 132-147.
- [10] USEPA, Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection, Method 552.2, Rev. 1.0, 1995.

HALOACETIC ACIDS - THE REMOVAL FROM WATER IN BIOREACTOR WITH POLYAMIDE ENZYMATIC ULTRAFILTRATION MEMBRAN

Division of Sanitary Chemistry and Membrane Processes, Institute of Water and Wastewater Engineering
Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The results of the study focused on the removal of *halogenated acetic acids* (HAA) from water by means of the hybrid process ultrafiltration-biodegradation are presented in the article. The study was carried out in the reactor equipped with the ultrafiltration membrane, on the surface of which enzymes responsible for degradation of HAA were immobilized. The feed solution introduced to the process comprised of the mixture of five HAA (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA) of concentration 1 mg/dm³ each. Enzymes immobilized on the support were isolated according to Hageman method from bacteria separated from activated sludge adapted for HAA degradation. *Acinetobacter*, *Arthobacter*, *Pseudomonas* and *Bacillus* were dominant types of microorganisms. The study was carried out in reactor of volume 500 cm³ equipped with magnetic stirrer and the flat membrane of area 50 cm². The aim of the experiment was to determine the optimal conditions for the hybrid process ultrafiltration-biodegradation of HAA (transmembrane pressure, linear feed flow rate, length of the process). Additionally, the method of analysis of degraded xenobiotics concentration using HPLC and HAA extraction with ETBE was developed. Obtained results allowed to assign the optimal operating conditions of the hybrid ultrafiltration-biodegradation system ie transmembrane pressure 0.1 MPa and linear feed flow rate - 0.5 m/s. The highest membrane process capacity and HAA removal effectiveness were obtained under those conditions. The total removal of dichloroacetic acid and monobromoacetic acid lasted 3.5 h and 4.5 h for the rest of the investigated acids applying optimal operation parameters. The capacity of the process determined by the measurement of volumetric permeate flux did not change in time.

Keywords: halogenacetic acids, immobilization, biodegradation, ultrafiltration enzymatic membranes

Elwira TOMCZAK¹ i Dominika SZCZERKOWSKA¹

WPŁYW MODYFIKACJI CHEMICZNEJ WŁÓKNA KOKOSOWEGO NA ZDOLNOŚĆ SORPCYJNĄ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH

EFFECT OF COIR CHEMICAL MODIFICATION ON SORPTION OF SELECTED HEAVY METALS

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań adsorpcyjnego usuwania jonów metali ciężkich z roztworu wodnego. Separacja Zn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II) oraz Ni(II) była prowadzona za pomocą roślinnego sorbentu - włókien orzecha kokosowego (zakres stężeń 20÷50 mg/dm³). Określono wydajność sorpcyjną dla surowych i modyfikowanych chemicznie włókien kokosowych. Włókna aktywowano 30% roztworem H₂O₂ oraz 5% roztworem NaOH. Największą pojemność sorpcyjną wykazały włókna modyfikowane NaOH, zaś najmniejszą traktowane H₂O₂. Równowagę procesu adsorpcji dla większości jonów metali osiągnięto po około 5 h. Do opisu równowagi sorpcji badanych jonów przetestowano trzy równania: Redlicha-Petersona, Freundlicha i Langmuira. Analiza parametrów oceny statystycznej potwierdziła, że dla wszystkich przypadków uzyskano dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Otrzymane wyniki badań potwierdzają sorpcyjne właściwości włókna kokosowego w procesie usuwania metali ciężkich z wody oraz jego przydatność jako alternatywnego biosorbentu uzdatniającego wodę.

Słowa kluczowe: włókno kokosowe, modyfikacja chemiczna, równowaga sorpcyjna, metale ciężkie

Wstęp

Źródła narażenia na metale ciężkie i skażenia środowiska przeważnie dotyczą regionów nastawionych na produkcję oraz przemysł ciężki, w dużej mierze powiązane są z sektorem wydobywczym, metalurgicznym i galwanizerskim. Metale ciężkie należą do grupy związków o dużej toksyczności i persystencji w środowisku, powodowanej predyspozycją do zmian struktury chemicznej, tj. rodzaju połączeń chemicznych [1]. Geochemiczne powiązania niektórych metali powodują jednocześnie narażenie środowiska na skażenie całą grupą tych pierwiastków, np. rudy cynku często zawierają domieszki ołowiu, miedzi i kadmu [2].

Świat ożywiony stanowi przede wszystkim środowisko wodne, dlatego największe zagrożenie powodują związki o dobrej rozpuszczalności. Z łatwością przechodzą przez mechaniczne zapory, jakimi są np. ściany komórkowe, a migrując, powodują zmiany patologiczne w ich obrębie. Ilość metali, jaka może rozpuścić się w roztworze, uwarunkowana jest od wartości jego odczynu, obecności innych substancji, stężenia anionów czy organicznych i nieorganicznych ligandów chelatujących [3].

Jak podkreśla wielu autorów [4, 5], ciągły wzrost poziomów szkodliwych metali w różnych elementach środowiska stanowi problem globalny. Trudność sprawia określenie ilościowego stopnia narażenia, bowiem aktualnie brak jest danych co do oceny i rozeznania zagrożenia, a wiadomości dotyczące konsekwencji oddziaływania poszczególnych pierwiastków są fragmentaryczne.

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 88, email: tomczak@wipos.p.lodz.pl

Następstwem stosowania kapitałochłonnych metod separacji metali ciężkich jest koncentrowanie współczesnej nauki wokół pozyskiwania dostępnych i odnawialnych materiałów jonowymiennych. Nowoczesne badania podążają w kierunku wykorzystania niekonwencjonalnych ligninocelulozowych produktów i adsorbentów pochodzenia naturalnego. Przykładowe materiały to kolby kukurydzy [6], włókna banana [7], trociny [8] czy chitozan [9].

Cel i zakres badań

Celem opracowania była ocena procesu sorpcji metali ciężkich na włóknistym materiale kokosowym jako alternatywnej metody uzdatniania wody, pozwalającej na unieruchamianie szkodliwych zanieczyszczeń. Badania prowadzono na surowym i modyfikowanym chemicznie sorbencie. Wyniki doświadczalne opisano popularnymi izotermami Langmuira, Freundlicha i Redlicha-Petersona.

Sorbent

Jednym z sorbentów przyjaznych środowisku jest włókno kokosowe, czyli produkt uboczny różnych procesów obróbki owoców palmy kokosowej. Masa włóknista pochodzi z zewnętrznej części otaczającej łupinę owoców palmy kokosowej (*Cocos nucifera*). Palma ta rośnie na całym świecie w regionach tropikalnych, lecz większość wykorzystywanych włókien pochodzi z Indii i Sri Lanki. Uprawa tej rośliny ukierunkowana jest na zaspokojenie potrzeb żywnościowych.

Włókno kokosowe jest higroskopijne i ma dużą odporność na ścieranie, warunki pogodowe oraz słońca wodę. Składa się z wiązki włókien o długości 10÷35 cm i średnicy 12÷25 μm . W skład włókna wchodzi celuloza (ok. 28%), polisacharydy, hemicelulozy (38%) oraz lignina (35%), która odpowiada za odporność i sztywność [10]. Włókna wykazują zdolność do kompleksowania metali oraz adsorpcji w wyniku wymiany jonowej i procesów chemicznych, stanowiąc korzystny ekonomicznie sorbent. Cecha ta zwiększa szansę na wykorzystanie materiałów odpadkowych pochodzących z procesów przetwarzania tego roślinnego produktu.

Preparatyka sorbentu

Surowe włókno kokosowe gotowano w temperaturze 90°C i przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia zabrudzeń. Następnie cięto na włókna o długości 3÷5 cm i poddawano odpowiedniej modyfikacji chemicznej:

- K1 - włókna poddawane obróbce termicznej w wodzie w temp. 90°C
- K2 - włókna poddawane obróbce termicznej w wodzie w temp. 90°C + 30% H₂O₂ (t = 3 h, T = 25°C)
- K3 - włókna poddawane obróbce termicznej w wodzie w temp. 90°C + 30% H₂O₂ (t = 3 h, T = 90°C)
- K4 - włókna poddawane obróbce termicznej w wodzie w temp. 90°C + 5% NaOH (t = 3 h, T = 25°C)

Uzyskane próbki włókien przemywano wodą destylowaną i suszono do stałej masy.

Prowadzenie eksperymentu

Przygotowywano 5 serii roztworów wodnych o określonym stężeniu analitów ($10 \div 50 \text{ mg/dm}^3$) o ujednoczonym składzie (ZnSO_4 , CdSO_4 , CoSO_4 , CuSO_4 , NiSO_4) - Fluka, Niemcy. W przypadku roztworu wieloskładnikowego ilość każdego składnika mieszaniny była taka sama, czyli w roztworze każdy z kationów miał stężenie np. 50 mg/dm^3 . W stożkowych kolbach Erlenmeyera umieszczono po 5 g próbek i dodawano 200 cm^3 badanego roztworu ($\text{pH} = 5$). Całość wytrząsano mechanicznie w łaźni wodnej ($T = 25^\circ\text{C}$) do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. Stężenie metali ciężkich oznaczono wykorzystując technikę chromatografii jonowej IC (chromatograf jonowy ICS-1000, kolumna IonPac AS5A, Dionex).

Matematyczny opis równowagi

Znając stężenia początkowe C_0 [mg/dm^3] i chwilowe C_t [mg/dm^3] w badanych układach, z poniższego równania wyznaczano ilość zaadsorbowanych jonów:

$$q = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_t) \quad (1)$$

gdzie: q - pojemność sorpcyjna [mg/g], C_0 - stężenie początkowe jonów metali w roztworze [mg/dm^3], C_t - stężenie metalu po czasie t [mg/dm^3], m - masa sorbentu [g], V - objętość badanego roztworu [dm^3].

Do opisu eksperymentu równowagi wybrano klasyczne równia adsorpcyjne Langmuira, Freundlicha i Redlicha-Petersona.

Równanie izotermi adsorpcji teoretycznie wyprowadził Langmuir w 1916 r. Swoją popularność zawdzięcza względnie prostej formie i satysfakcjonującej zgodności wartości eksperymentalnych z teoretycznymi:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

gdzie: q_e - równowagowa ilość zaadsorbowanych jonów [mg/g], C_e - stężenie równowagowe jonów metalu [mg/dm^3], K_L , q_m - stałe w równaniu Langmuira.

Korzystając z teorii adsorpcji monowarstwowej, równowagę adsorpcji w układzie ciało stałe - ciecz można opisać empirycznym równaniem określanym mianem izotermi Freundlicha:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (3)$$

gdzie: K_F , n - stałe w równaniu Freundlicha.

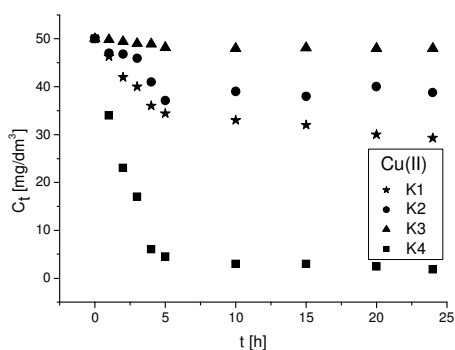
Model Redlicha-Petersona powstał z kompilacji elementów zawartych w równaniach Langmuira i Freundlicha. Powyższe zależności ujęto w postaci równania:

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + B \cdot C_e^a} \quad (4)$$

gdzie: K_{RP} , B , a - stałe w równaniu Redlicha-Petersona.

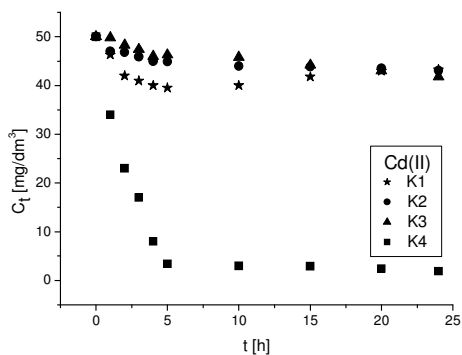
Omówienie wyników badań

Wyniki eksperymentów i obliczeń pokazano na poniższych rysunkach. Rysunki 1 i 2 przedstawiają profil zmian stężenia przykładowych jonów Cu(II) i Cd(II) względem czasu. W obydwu przypadkach najlepsze wyniki absorpcji metali uzyskano dla próbek modyfikowanych 5% NaOH (K4). Włókna surowe (K1) wykazały niższą pojemność sorpcyjną. W przypadku pozostałych dwóch modyfikacji (K2 i K3) uzyskano mniejsze wartości zaadsorbowanych jonów, nawet w porównaniu z materiałem nieobrabanym. Prawdopodobnie było to skutkiem zbyt agresywnej modyfikacji chemicznej środkiem utleniającym (H_2O_2) i działania wysokiej temperatury. Wspomniana tendencja zachowana była również dla jonów Zn(II), Ni(II) i Co(II) w całym zakresie analizowanych stężeń.



Rys. 1. Kinetyka adsorpcji Cu(II) na włóknie kokosowym K1, K2, K3, K4 ($C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$)

Fig. 1. Adsorption kinetics of Cu(II) onto coir K1, K2, K3, K4 ($C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$)

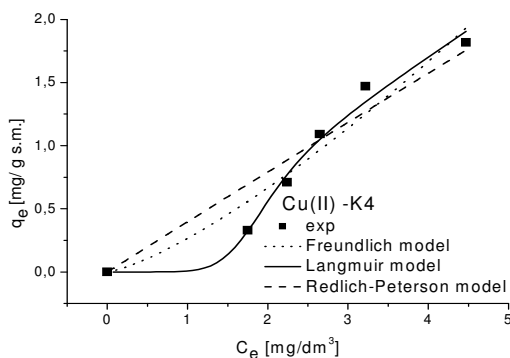


Rys. 2. Kinetyka adsorpcji Cd(II) na włóknie kokosowym K1, K2, K3, K4 ($C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$)

Fig. 2. Adsorption kinetics of Cd(II) onto coir K1, K2, K3, K4 ($C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$)

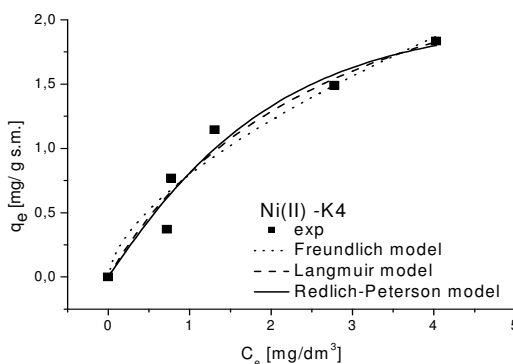
W związku z powyższym dalsze eksperymenty prowadzono dla włókien K1 i K4. Materiał K4 wykazywał porównywalną zdolność adsorpcji dla wszystkich analizowanych metali ($q_{Cu} = 1,93$ mg/g, $q_{Ni} = 1,91$ mg/g, $q_{Zn} = 1,92$ mg/g, $q_{Co} = 1,89$ mg/g, $q_{Cd} = 1,93$ mg/g).

Izoterma adsorpcji jest krzywą prezentującą zależność ilości adsorbentu zaadsorbowanego na jednostkę masy adsorbentu w stanie równowagi. W celu skorelowania danych eksperymentalnych wybrano izotermy: Freundlicha, Langmuira i Redlicha-Petersona. Rysunki 3-7 przedstawiają dopasowanie powyższych izoterm sorpcji do wyników badań.



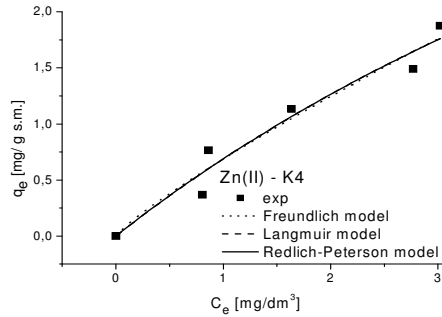
Rys. 3. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Cu(II) na K4

Fig. 3. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Cu(II) sorption onto K4

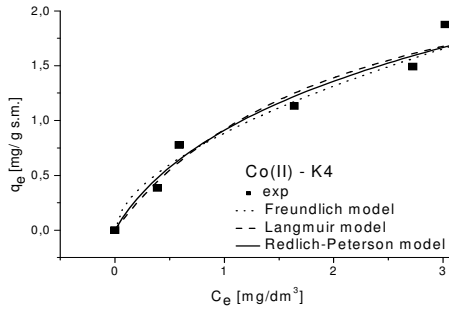


Rys. 4. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Ni(II) na K4

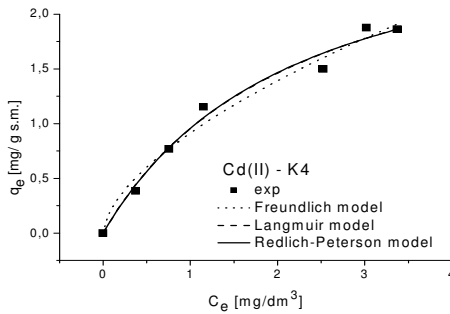
Fig. 4. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Ni(II) sorption onto K4



Rys. 5. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Zn(II) na K4
 Fig. 5. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Zn(II) sorption onto K4



Rys. 6. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Co(II) na K4
 Fig. 6. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Co(II) sorption onto K4



Rys. 7. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Cd(II) na K4
 Fig. 7. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Cd(II) sorption onto K4

Parametry charakterystyczne dla omawianych modeli prezentuje tabela 1. Analizowane modele izoterm sorpcji wykazały korelację na poziomie $R^2 = 0,912-0,988$, co świadczy o dobrym dopasowaniu zastosowanych modeli sorpcji do opisu danych doświadczalnych.

Tabela 1

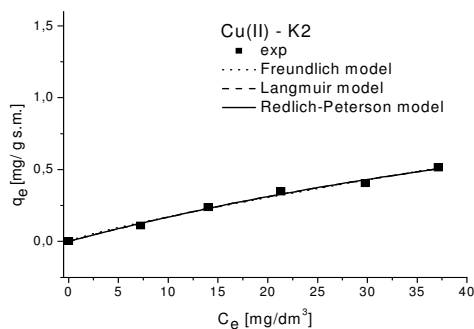
Zestawienie parametrów izoterm sorpcji Freundlicha, Langmuira i Redlicha-Petersona dla adsorpcji metali ciężkich na włóknie kokosowym K4

Table 1

Specification of Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich models of heavy metals ions sorption onto coir K4

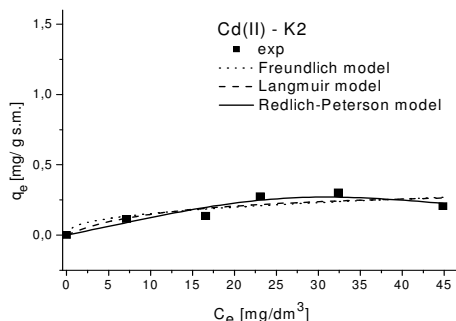
| | | Cu | Ni | Zn | Co | Cd |
|-------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Freundlich | K_F [mg/g][dm ³ /mg] ^{1/n} | 0,266 | 0,796 | 0,687 | 0,886 | 0,914 |
| | n | 1,323 | 0,613 | 0,857 | 0,568 | 0,605 |
| | R^2 | 0,944 | 0,945 | 0,956 | 0,969 | 0,981 |
| Langmuir | q_m [mg/g] | 117,6 | 3,14 | 7,683 | 2,857 | 3,109 |
| | K_L [dm ³ /mg] | 0,003 | 0,347 | 0,099 | 0,474 | 0,444 |
| | R^2 | 0,912 | 0,955 | 0,956 | 0,970 | 0,986 |
| Redlich-Peterson | K_{RP} [dm ³ /g] | 58,06 | 0,154 | 0,105 | 1,032 | 0,411 |
| | a [dm ³ /mg] ^{1/n} | -6,78 | 1,405 | 0,969 | 0,743 | 1,036 |
| | B | 0,007 | 6,076 | 7,288 | 1,796 | 3,288 |
| | R^2 | 0,988 | 0,957 | 0,956 | 0,972 | 0,986 |

Jak wspomniano, niższe wartości adsorpcji uzyskano na materiale K1. Surowe włókna najlepiej sorbowały jony miedzi ($q_{Cu} = 1,38$ mg/g), a najmniejsze powinowactwo odnotowano dla kobaltu ($q_{Co} = 0,15$ mg/g). Natomiast obróbka chemiczna H₂O₂ (K2) zdecydowanie obniżyła sorpcję wszystkich jonów, co zobrazowano na rysunkach 8 i 9. Zastosowanie nadtlenu wodoru, jako czynnika modyfikującego, spowodowało znaczne pogorszenie właściwości sorpcyjnych.



Rys. 8. Izoterm adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Cu(II) na K2

Fig. 8. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Cu(II) sorption onto K2



Rys. 9. Izotermi adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Cd(II) na K2

Fig. 9. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Cd(II) sorption onto K2

Wnioski

1. Sprawdzono cztery sposoby modyfikacji włókna kokosowego. Obróbka za pomocą H_2O_2 i NaOH miała wpłynąć na polepszenie zdolności sorpcyjnych. Jedynie modyfikacja adsorbentu 5% NaOH spowodowała zwiększenie zdolności sorpcyjnych. Zdolność sorpcji jonów metali ciężkich na włóknie K4 była znacznie większa niż dla pozostałych materiałów eksperymentalnych. Najmniejszą zdolność sorpcyjną wykazywały włókna modyfikowane H_2O_2 , dla których sorpcja zachodziła na bardzo niskim poziomie.
2. Wykazano, że włókna kokosowe odpowiednio modyfikowane są skutecznym sorbentem do usuwania metali ciężkich z roztworu wodnego i mogą być alternatywą dla droższych, konwencjonalnych adsorbentów.
3. Pojemność sorpcyjna danego materiału zależy od sposobu jego modyfikacji. Ponadto, można przypuszczać, że na mechanizmy lokowania i przenoszenia adsorbentu może mieć wpływ wieloskładnikowość mieszaniny, tj. konkurencyjność jonów w obsadzeniu miejsc aktywnych.
4. Proponowane modele Langmuira, Freundlicha i Redlicha-Petersona dobrze opisywały dane eksperymentalne w całym zakresie badanych stężeń. Podobne wnioski przedstawiono w pracy [11], dotyczącej innego materiału, zawierającego kompleks ligninocelulozowy - jakim jest łuska gryki.

Literatura

- [1] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1993.
- [2] Alloway BJ. Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [3] Alloway BJ, Ayres DC. Chemiczne podstawy zanieczyszczeń środowiska. Warszawa: WNT; 1999.
- [4] Siemiński M. Środowiskowe zagrożenia zdrowia. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [5] Manahan SE. Toksykologia środowiska aspekty chemiczne i biochemiczne. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2006.
- [6] Patel JB, Sudhakar P. Adsorption of mercury by powdered corn cobs. EJEAFCh. 2008;7(14):2735-2742.
- [7] Husin NI, Wahab A, Isa N, Boudville R. Sorption equilibrium and kinetics of oil from aqueous solution using banana pseudostem fibers. Int Conf Environ Industrial Innovation. Singapore. 2011;12:177-182.

- [8] Argun ME, Dursun S, Ozdemir C, Karatas M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust. Thermodynamics and kinetics. *J Hazard Mater.* 2007;141:77-85.
- [9] Tomczak E. Sorption equilibrium of heavy metals ions on modified chitosan beads. *Ecol Chem Eng A.* 2008;15(7):693-702.
- [10] <http://www.naturalfibres2009.org/en/fibres/coir.html>
- [11] Tomczak E, Szczerkowska D. Równowaga sorpcyjna jonów metali ciężkich na sorbentach pochodzenia roślinnego. *Inż Aparat Chem.* 2010;(1):115-116.

EFFECT OF COIR CHEMICAL MODIFICATION ON SORPTION OF SELECTED HEAVY METALS

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: The paper presents the results of removal of heavy metals ions from aqueous solution by adsorption. Zn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II) and Ni(II) were adsorbed onto lignocellulosic sorbent, a natural polymer (concentration range: 20÷50 mg/dm³). Sorption capacity was determined for raw and chemically modified coir fibres. Fibre samples activated with 30% H₂O₂ solution and 5% NaOH solution were tested. Fibres modified with sodium hydroxide have been found to have the highest sorption capacity. Samples treated with H₂O₂ have been found the least effective. The results showed that the time required to reach equilibrium for most of the metal ions was approximately 5 hours. The equilibrium sorption data for test ions were analyzed using three widely applied isotherms: Redlich-Peterson, Freundlich and Langmuir. Analysis of statistical assessment parameters confirmed that obtained a good fit to experimental data for most of cases. The test results have confirmed that coir is an efficient sorbent for the removal of heavy metals ions from water and that it may be used as an alternative biosorbent for the treatment of contaminated water.

Keywords: coir, chemical modification, sorption equilibrium, heavy metal ions

Lidia OSIEWAŁA¹, Adam SOCHA¹, Aleksandra PEREK¹ i Jacek RYNKOWSKI¹

OPTIMALIZACJA REAKCJI UNIESZKODLIWIANIA SOLI SODOWEJ KWASU *p*-METYLOBENZENOSULFONOWEGO

OPTIMIZATION OF *p*-METHYLBENZENESULFONATE DEGRADATION

Abstrakt: Związki alkilobenzenosulfonowe (ABS) wykorzystywane są w wielu procesach przemysłowych, w szczególności w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, garbarskim, galwanizatorskim oraz w chemii gospodarczej. Zużycie tych substancji w 2005 roku wyniosło 29 000 Mg w USA, 17 000 w Europie oraz 11 000 w Australii. W efekcie tak szerokiego zastosowania związki te przenikają do środowiska naturalnego, powodując jego zanieczyszczenie. Proces fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania zanieczyszczeń zawartych w wodzie w obecności jonów Cl⁻ ma wiele zalet. Dzięki generowanym rodnikom o wysokim potencjale redukcji OH[•] (2.7 V), Cl[•] (2.4 V), Cl₂^{-•} (2.1 V) toksyczne i trudno rozkładalne związki ulegają degradacji, a nawet pełnej mineralizacji. Celem pracy było wyznaczenie optymalnych parametrów procesu fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania roztworu soli sodowej kwasu *p*-metylobenzenosulfonowego. Optymalizacja parametrów procesu została wykonana z zastosowaniem planu całkowitego eksperymentu czynnikowego. Badany był wpływ trzech parametrów: natężenia prądu (I), czasu reakcji (t) oraz stężenia jonów Cl⁻. Na podstawie równania otrzymanego dla tych parametrów reakcji obliczony został stopień przemiany substratu, którego miarą była zmiana zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO). Jak wynika z wykonanych obliczeń, największy wpływ na stopień mineralizacji ma czas reakcji oraz natężenie prądu, a najmniejszy stężenie jonów Cl⁻. Całkowitą mineralizację związku uzyskano dla następujących parametrów: czas reakcji - 180 minut, natężenie prądu - 0,45 A oraz stężenie jonów Cl⁻ - 20 mmol/dm³.

Słowa kluczowe: optymalizacja, całkowity eksperyment czynnikowy, sól sodowa kwasu *p*-metylobenzenosulfonowego, fotoelektrochemiczne unieszkodliwianie

W ostatnich latach szybko rośnie produkcja związków powierzchniowo czynnych. Surfaktanty ze względu na swoje właściwości (zwilżające, dyspergujące, pianotwórcze emulgujące, piorące i myjące) znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki, takich jak: przemysł włókienniczy, papierniczy, skórzanym, metalowym, tworzyw sztucznych, górnictwo, rolnictwo, a przede wszystkim chemii gospodarczej [1]. Związki alkilobenzenosulfonowe są to substancje powierzchniowo czynne należące do klasy związków zwanych hydrotropami [2].

W ostatnim czasie pojawiło się wiele prac dotyczących unieszkodliwiania związków alkilobenzenosulfonowych, co wskazuje na duże zainteresowanie tym tematem. W ich degradacji stosowano metody pogłębionego utleniania (AOP - *Advanced Oxidation Processes*) [3-16]. Najwyższy stopień mineralizacji osiągnięto metodą utleniającą degradacji z użyciem termicznie aktywowanego nadtlenu wodoru, przy czym całkowitą mineralizację uzyskano po 80 minutach reakcji [15]. Jednakże zastosowane ostre warunki reakcji (temperatura 150°C, ciśnienie 2 MPa, stężenie nadtlenu wodoru 0,72 mol/dm³) nie pozwalają na wykorzystanie tej metody na skalę przemysłową.

Alternatywną metodą jest fotoelektrokatalityczne unieszkodliwianie w obecności jonów Cl⁻ [16]. Zapewnia ona osiągnięcie całkowitego stopnia mineralizacji po 140 minutach procesu.

¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. S. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, tel. 42 631 31 30, email: lidia.osiewala@gmail.com

Proces fotoelektrokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń zawartych w wodzie w obecności jonów Cl^- ma wiele zalet. Dzięki generowanym rodnikom o wysokim potencjale utleniania OH^* (2,7 V), Cl^* (2,4 V), Cl_2^{*-} (2,1 V) [17] toksyczne i trudno rozkładalne związki ulegają degradacji, a nawet pełnej mineralizacji. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że w odniesieniu do wielu układów metoda ta jest efektywna i ekonomiczna.

Metodyka badań

Badania fotoelektrokatalityczne prowadzone były w reaktorze wyposażonym w dwie elektrody: anodę (blaszka tytanowa pokryta tlenkami tytanu i rutenu - Ti/ TiO_2 70% - RuO_2 30%), katodę (blaszka platynowa - Pt) oraz lampę UV, emitującą promieniowanie o długości fali $\lambda = 253.7$ nm. Przedmiotem badań był detergent - sól sodowa kwasu *p*-metylobenzenosulfonowego o stężeniu 2 mmol/dm³. Do szklanego reaktora wlewano stałą objętość 160 cm³ badanego roztworu. Efektywność procesu określono na podstawie analizy zmian *ogólnego węgla organicznego* (OWO, TOC 5050A Shimadzu Organic Carbon Analyser). W celu ograniczenia ilości eksperymentów badania realizowano według planu całkowitego eksperymentu czynnikowego.

Planowanie tą metodą umożliwia kombinację wszystkich czynników występujących na poziomach wybranych do badań. Liczba doświadczeń N całkowitego eksperymentu czynnikowego wynosi:

$$N = n^k = 2^3 = 8 \quad (1)$$

gdzie: n - liczba poziomów, k - liczba czynników (zmiennych).

Eksperyment wykonuje się na dwóch poziomach dla dwóch wartości czynników minimalnych i maksymalnych. W eksperymencie realizuje się wszystkie możliwe kombinacje czynników k . Doświadczenia zrealizowane zgodnie z takim planem tworzą całkowity eksperyment czynnikowy typu 2^k . Poziomy czynników są granicami badanego przedziału wartości danego parametru technologicznego. Zatem dla dowolnego czynnika z_j :

$$z_j^0 = \frac{z_j^{\max} + z_j^{\min}}{2}, j = 1, 2, \dots, k \quad (2)$$

$$\Delta z_j = \frac{z_j^{\max} - z_j^{\min}}{2} \quad (3)$$

Punkt o współrzędnych $(z_1^0, z_2^0, \dots, z_k^0)$ nazywa się poziomem podstawowym lub punktem centralnym planu; Δz_j - wartość kroku wzdłuż osi z_j . Od układu zmiennych z_1, z_2, \dots, z_k przechodzi się do nowego bezwymiarowego układu współrzędnych, stosując następujące liniowe przekształcenia zmiennych:

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j} \quad (4)$$

W bezwymiarowym układzie współrzędnym górny poziom wartości wynosi +1, a dolny -1. Współrzędne poziomu podstawowego planu równe są 0 i odpowiadają

początkowi układu współrzędnych. Zakodowany plan można geometrycznie interpretować jako sześcian, którego ośmiu wierzchołkom odpowiada osiem punktów doświadczanych.

Równanie regresji opisujące całkowity plan czynnikowy uzupełniony współczynnikami współdziałania ma postać [18]:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5)$$

Omówienie i analiza wyników

Preparatywne unieszkodliwianie prowadzono według planu całkowitego eksperymentu czynnikowego. Eksperyment wykonano na dwóch poziomach i dla trzech zmiennych: natężenia prądu (z_1) w przedziale 0,1÷0,45 A, stężenia NaCl (z_2) 20÷50 mmol/dm³ oraz czasu reakcji (z_3) 30÷180 minut. Zakres wartości parametrów określono w niezależnych eksperymentach. Stopień przemiany substratu analizowano jako α_{owo} , obliczony na podstawie zmiany wartości *ogólnego węgla organicznego*. Plan eksperymentu zawierający zmienne w skali naturalnej i bezwymiarowej przedstawiono w tabeli 1.

Otrzymane wyniki analizowano za pomocą programu STATISTICA. Wyznaczono równanie regresji przedstawiające zależność stopnia przemiany OWO w funkcji badanych parametrów dla zmiennych standaryzowanych:

$$y_1 = 55 + 9 I + 5,2 C + 35,4 t + 0,1 IC - 0,04 It - 0,3 Ct - 4,4 ICt \quad (6)$$

Istotność współczynników przedstawionego równania regresji analizowano dla $p = 0,5$, z testu t-Studenta. Wykonano wykres Pareto (rys. 1) oraz wykluczono nieistotne czynniki (zmienne). Równanie regresji ma postać:

$$y_1 = 55 + 9 I + 5,2 C + 35,4 t - 4,4 ICt \quad (7)$$

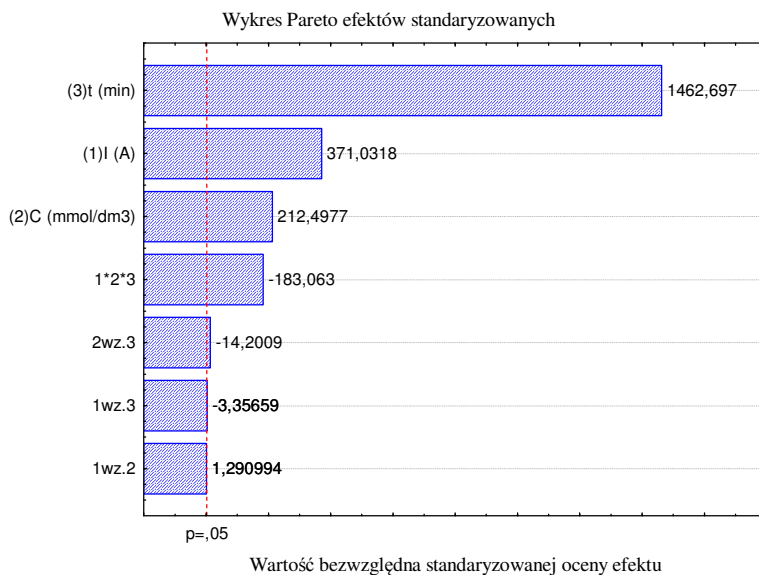
Tabela 1

Całkowity eksperyment czynnikowy 2³

Table 1

Full-factorial experiment design 2³

| Lp. | Czynniki w skali naturalnej (nieunormowane) | | | Czynniki w bezwymiarowym układzie współrzędnym | | | |
|-----|--|--------------------------------------|--------------------|---|-----------|-----------|---------------------------|
| | $z_1 - I$ [A] | $z_2 - C$ [mmol/dm ³] | $z_3 - t$ [min] | $x_1 - I$ | $x_2 - C$ | $x_3 - t$ | α_{owo} [%] |
| 1 | 0,1 | 20 | 30 | -1 | -1 | -1 | 9,5 |
| 2 | 0,45 | 20 | 30 | 1 | -1 | -1 | 18,6 |
| 3 | 0,1 | 50 | 30 | -1 | 1 | -1 | 11,5 |
| 4 | 0,45 | 50 | 30 | 1 | 1 | -1 | 38,6 |
| 5 | 0,1 | 20 | 180 | -1 | -1 | 1 | 72,2 |
| 6 | 0,45 | 20 | 180 | 1 | -1 | 1 | 98,9 |
| 7 | 0,1 | 50 | 180 | -1 | 1 | 1 | 90,6 |
| 8 | 0,45 | 50 | 180 | 1 | 1 | 1 | 99,8 |
| 9 | 0,275 | 35 | 105 | 0 | 0 | 0 | 96 |
| 10 | 0,275 | 35 | 105 | 0 | 0 | 0 | 93,2 |
| 11 | 0,275 | 35 | 105 | 0 | 0 | 0 | 91,3 |

Rys. 1. Wykres Pareto dla $p = 0,5$ z testu t-StudentaFig. 1. Pareto graph for $p = 0.5$ of t-Student test

W tabeli 2 porównano wartości stopnia przemiany OWO [%] otrzymane doświadczalnie oraz uzyskane z równia regresji (7) i obliczono błąd względny.

Tabela 2

Wartości natężenia prądu - I , stężenia NaCl - C , czasu reakcji - t , stopnia przemiany substratu - α_{owo} doświadczalnego i obliczonego z równania regresji oraz błąd względny

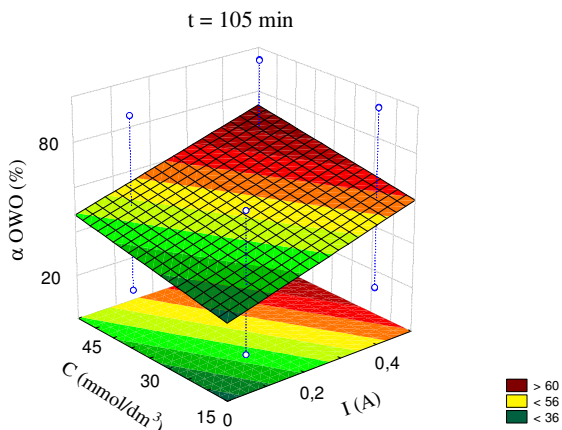
Table 2

Current intensity - I , NaCl concentration - C , reaction time - t values, mineralization - α_{roc} , experimental and calculated from regression equation and relative error

| Lp. | I [A] | C [mmol/dm ³] | t [min] | y - dośw. α_{owo} [%] | y - obl. α_{owo} [%] | Błąd wzgl. [%] |
|-----|---------|-----------------------------|-----------|--|---------------------------------------|-------------------|
| 1 | 0,1 | 20 | 30 | 9,5 | 9,8 | 3,2 |
| 2 | 0,45 | 20 | 30 | 18,6 | 19 | 2,2 |
| 3 | 0,1 | 50 | 30 | 11,5 | 11,4 | 0,9 |
| 4 | 0,45 | 50 | 30 | 38,6 | 38,2 | 1 |
| 5 | 0,1 | 20 | 180 | 72,2 | 71,8 | 0,6 |
| 6 | 0,45 | 20 | 180 | 98,9 | 98,6 | 0,3 |
| 7 | 0,1 | 50 | 180 | 90,6 | 91 | 0,4 |
| 8 | 0,45 | 50 | 180 | 99,8 | 100,2 | 0,4 |

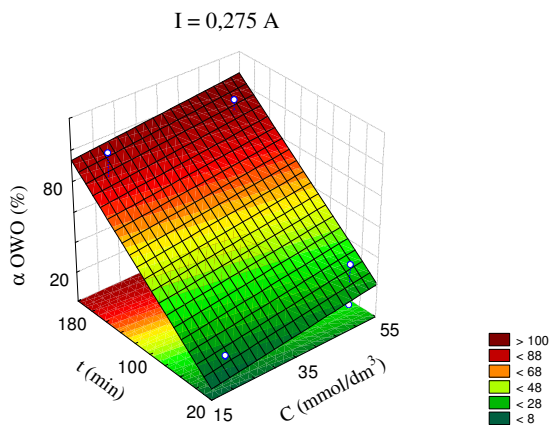
Wykonane obliczenia pozwoliły wykazać, że najistotniejszym parametrem fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania soli sodowej kwasu *p*-metylobenzenosulfonowego jest czas reakcji, a następnie natężenie prądu, natomiast najmniejszy wpływ na mineralizację substratu ma stężenie NaCl. Na rysunkach 2-4 przedstawiono zależności stopnia przemiany OWO w funkcji natężenia prądu, czasu reakcji

oraz stężenia NaCl. Maksymalny stopień przemiany (70%) dla czasu reakcji 105 minut uzyskano dla parametrów natężenia prądu 0,45 A oraz stężenia NaCl 50 mmol/dm³ (rys. 2). Całkowitą mineralizację uzyskano dla natężenia prądu 0,275 A, czasu reakcji 150 minut oraz stężenia NaCl 30 mmol/dm³ (rys. 3). Dla wartości średniej stężenia NaCl 35 mmol/dm³ i natężenia prądu 0,3 A oraz czasu reakcji 150 minut również uzyskano całkowitą mineralizację (rys. 4).



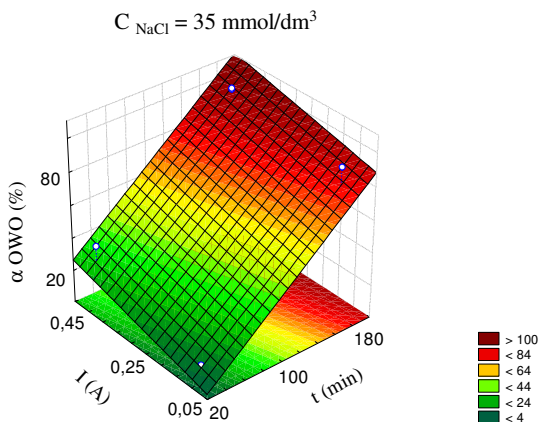
Rys. 2. Zależność stopnia przemiany α_{OWO} w funkcji natężenia prądu oraz stężenia NaCl przy stałej wartości czasu reakcji 105 minut

Fig. 2. Dependence of mineralization α_{TOC} as a function current intensity and NaCl concentration at a constant time reaction 105 minute



Rys. 3. Zależność stopnia przemiany α_{OWO} w funkcji stężenia NaCl oraz czasu reakcji przy stałej wartości natężenia prądu 0,275 A

Fig. 3. Dependence of mineralization α_{TOC} as a function of NaCl concentration and time reaction at constant current intensity 0.275 A



Rys. 4. Zależność stopnia przemiany α_{OWO} w funkcji czasu reakcji oraz natężenia prądu przy stałej wartości stężenia NaCl 35 mmol/dm³

Fig. 4. Dependence of mineralization α_{TOC} as a function of current intensity and time reaction at constant NaCl concentration 35 mmol/dm³

Wnioski

Optymalne parametry uzyskane z rozwiązania równań wyznaczonych z planu całkowitego eksperymentu czynnikowego są następujące: $t = 150$ minut, $I = 0,3$ A, $C_{\text{NaCl}} = 35$ mmol/dm³. Badany proces opisuje wielomian funkcji liniowej o współczynniku korelacji (R^2) równym 0,999. Błąd względny obliczonych i zmierzonych wartości stopnia przemiany OWO wynosi średnio około 1%.

Literatura

- [1] Adamiak W. Człowiek, Środowisko, Zagrożenie. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Polit Wrocław; 2002.
- [2] Balasubramanian D, Srinivas V, Gaikar VG, Sharma MM. J Phys Chem. 1989;93:3865-3870.
- [3] Hodgdon KT, Kaler EW. Current Opinion and Interface Sci. 2007;12:121-128. DOI: 10.1016/j.cocis.2007.06.004.
- [4] Szabo-Bardos E, Markovics O, Horvath O, Toro N, Kiss G. Water Res. 2011;45:1617-1628. DOI: 10.1016/j.watres.2010.11.045.
- [5] Mazellier P, Rachel A, Mambo V. J Photochem Photobiol A. 2004;163:389-393. DOI: 10.1016/j.photochem.2004.01.008.
- [6] Hidaka H, Ajisaka K, Horikoshi S, Oyama T, Takeuchi K, Zhao J, Serpone N. J Photochem Photobiol A. 2001;138:185-192. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00389-0.
- [7] Wang-Ping T, Ming-Chun L, Yao-Hui H. J Hazard Mater. 2008;156:421-427. DOI: 10.1016/j.hazmat.2007.12.031.
- [8] Sangchakr B, Hisanaga T, Tanaka K. J Photochem Photobiol A. 1995;85:187-190. DOI: 10.1016/1010-6030(94)03889-3.
- [9] Behar D. J Phys Chem A. 1991;95:4342-4347.
- [10] Bagyo ANM, Andayani W, Suhani ST. Radiat Phys Chemm. 2004;69:317-319. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2003.07.002.
- [11] Kimura M, Ogata Y. Bull Chem Soc Jpn. 1983;56:471-473.
- [12] Locher HH, Leisinger T, Cook AM. J Gen Appl Microbiol. 1989;135:1969-1978.
- [13] Ohtaki M, Sato H, Fujii H, Eguchi K. J Mol Cat A Chem. 2000;155:121-129. DOI: 10.1016/S1381-1169(99)00325-8.

- [14] Amano R, Tezuka M. *Water Res.* 2006;40:1857-1863. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.031.
- [15] Stoffler B, Luft G. *Chemosphere.* 1999;38:1035-1047. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00357-9.
- [16] Osiewała L, Socha A, Perek A, Rynkowski J. *Proceedings.* 2011;276-279.
- [17] Yadav P, Kulkarni MS, Shirdhonkar MB, Rao BSM. *Current Sci.* 2007;92:599-605.
- [18] Korzyński M.: *Metodyka eksperymentu: planowanie, realizacja i statystyczne opracowanie wyników eksperymentów technologicznych.* Warszawa: WNT; 2006.

OPTIMIZATION OF *p*-METHYLBENZENESULFONATE DEGRADATION

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz

Abstract: *Alkylbenzenesulfonates* (ABS) are used in many industrial processes, especially in cosmetic, pharmaceutical, tanning, electroplating industry and household chemistry. In 2005, consumption of these compounds was 29 000, 17 000 and 11 000 metric Mg in USA, Europe and Australia, respectively. Such wide application results in spread of these compounds in the environment causing its contamination. Photoelectrochemical degradation of pollutants contained in water in the presence of Cl^- ions, has many advantages. In this process, radicals like OH^\cdot (2.7 V), Cl^\cdot (2.4 V) and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ (2.1 V) are generated. They degrade and even completely mineralize toxic and hard biodegradable compounds. The aim of this work was to determine optimal parameters of photoelectrochemical degradation of sodium *p*-methylbenzenesulfonate. Optimization was carried out with the application of full-factorial experiment design. Three parameters: current intensity (I), reaction time (t) and concentration of Cl^- ions were analyzed. The equation describing an effect of these parameters on the substrate conversion, calculated as a change in *total organic carbon* (TOC), was determined. Results of the investigations prove that the reaction time and current intensity have the highest effect on the substrate mineralization. Cl^- ions concentration slightly influences the process effectiveness. Total mineralization of the substrate was achieved under the following conditions: process time - 180 min, current intensity - 0.45 A and Cl^- ions concentration - 20 mmol/dm³.

Keywords: optimization, full-factorial experiment design, sodium *p*-methylbenzenesulfonate, photoelectrochemical degradation

Tomasz OLSZOWSKI¹

KONCENTRACJE I KORELACJE WSPÓŁWYSTĘPOWANIA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH (BTEX) W POWIETRZU NA OBSZARZE WIEJSKIM

CONCENTRATIONS AND CO-OCCURRENCE OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (BTEX) IN AMBIENT AIR OF RURAL AREA

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań emisji lekkich węglowodorów aromatycznych na obszarze wiejskim. Oznaczano emisję benzenu, toluenu, etylobenzenu, *meta*-, *para*- i *orto*-kсылenu (BTEX). Do badań, jako absorbery BTEX, wykorzystano mierniki pasywne z węglem aktywnym. Mierniki eksponowano w okresie wzmożonej emisji niezorganizowanej od 15 stycznia do 14 lutego 2012 roku. Badania prowadzono w 15 punktach pomiarowych w administracyjnym obszarze miejscowości Dylaki (PL). Oznaczenia jakościowe i ilościowe wykonano przy użyciu chromatografii gazowej. Wykazano, że jakość powietrza wiejskiego jest silnie degradowana węglowodorami aromatycznymi, a poziom emisji jest o ok. 20% wyższy niż na terenach miejskich. Nie stwierdzono przekroczeń poziomu dopuszczalnego dla benzenu. Wykazano, że benzen może być znacznikiem dla pozostałych lekkich węglowodorów aromatycznych. Stwierdzono, że za emisję BTEX odpowiedzialne są dwa źródła niskiej emisji niezorganizowanej: emisja z przydomowych kotłowni oraz ruch drogowy. Podkreślono potrzebę rozwinięcia sieci monitoringu powietrza na tereny wiejskie.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenia powietrza, obszary wiejskie, mierniki pasywne, BTEX

Globalnie, lotne związki organiczne, w tym BTEX (*benzen, toluen, etylobenzen, kсылeny*), są uwalniane do środowiska głównie z biogenych źródeł naturalnych [1], jednak w skali lokalnej ich udział w środowisku znacząco zależy od źródeł antropogennych [2]. Zgodnie z danymi ESIG (*European Solvents Industry Group, Brussels*), jedynymi z głównych źródeł antropogennych są transport oraz spalanie energetyczne [3]. Publikacje podejmujące problematykę zanieczyszczeń powietrza skupiają się głównie na przedstawieniu danych dotyczących jakości powietrza na terenach zurbanizowanych i uprzemysłowionych oraz narażonych na silny wpływ oddziaływania transportu drogowego. Jednakże toksyczne oddziaływanie związków wzbogacających atmosferę ziemską, nierzadko z podobnym lub nawet większym negatywnym skutkiem, dotyka również ludzi, florę, faunę i dobra materialne w obrębie wsi [4]. W literaturze światowej artykuły omawiające wyniki badań dotyczących występowania BTEX na terenach wiejskich stanowią odsetek [2, 5-7]. W Polsce ta problematyka jest praktycznie nieporuszana.

Lekkie węglowodory aromatyczne (BTEX) należą do grupy lotnych związków organicznych. Z powodu toksycznego oddziaływania wartości dopuszczalnych stężeń w powietrzu atmosferycznym kilku z tych związków są regulowane prawnie [8]. Najbardziej toksycznym i wpływającym na stan zdrowia ludzi związkiem jest benzen, który jest związkiem o silnym oddziaływaniu kancerogennym [9]. Działania kancerogenne i/lub mutagenne przypisuje się również etylobenzenowi. Ponadto związki z grupy BTEX mogą oddziaływać niekorzystnie na układ nerwowy, oddechowy i krwionośny [10].

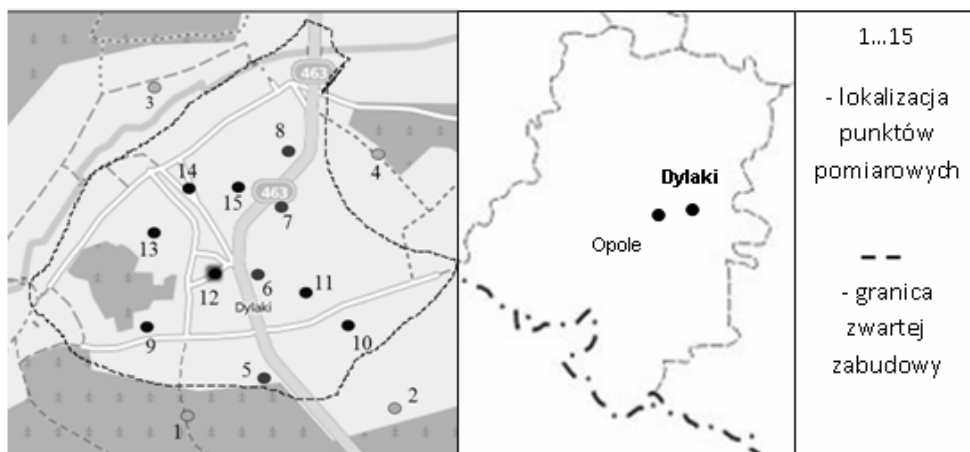
¹ Katedra Techniki Ciepłej i Aparatury Przemysłowej, Politechnika Opolska, ul. S. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, tel. 77 400 63 91, fax 77 400 61 39, email: t.olszowski@po.opole.pl

Węglowodory jednopierścieniowe, oprócz właściwości toksycznych, charakteryzują się dużym potencjałem tworzenia ozonu troposferycznego, a także biorą udział (toluen, etylobenzen, ksyleny) w kształtowaniu szkodliwych dla ludzi i ekosystemów wtórnych aerozoli organicznych [7].

Celem przeprowadzonych badań była jakościowa i ilościowa analiza BTEX, wprowadzanych do atmosfery z usytuowanych na obszarze zwartej zabudowy wiejskiej źródeł antropogennych. Celem uzupełniającym było odszukanie zależności pomiędzy badanymi związkami oraz wytypowanie stref o niekorzystnych parametrach jakości powietrza.

Metodyka i obszar badań

Badania nad jakościową i ilościową oceną BTEX prowadzono w miejscowości Dylaki (rys. 1).



Rys. 1. Mapa lokalizacji miejsca badań i usytuowania punktów pomiarowych

Fig. 1. Map of research area and measure site locations

Wieś zlokalizowana jest w południowo-zachodniej Polsce na Nizinie Śląskiej (województwo opolskie, powiat opolski, 50°43'57"N, 18°11'12"E). Najbliższe miasto (Ozimek 9,7 tys. mieszkańców) usytuowane jest 10 km na południowy wschód, zaś stolica regionu - Opole (128 tys. mieszkańców) leży ok. 30 km w kierunku zachodnim. Dylaki reprezentują typ miejscowości o zabudowie zwartej. W obrębie wsi posadowionych jest 140 budynków eksploatowanych przez ok. 1,5 tys. mieszkańców. Obecnie wieś jest typową miejscowością siedliskową.

Do badań wytypowano 15 punktów pomiarowych. Punkty 1-4 reprezentowały obszar „niezurbanizowany”, punkty 5-8 teren o intensywnym oddziaływaniu ruchu komunikacyjnego (DW 463 o natężeniu ok. 2,8 tys. pojazdów/doba), natomiast punkty 9-15 obszar zabudowy zwartej z budynkami o indywidualnym systemie zaopatrzenia w energię ciepłą. Pomiarzy prowadzono przez 30 dni, od 15 stycznia do 14 lutego 2012

roku. Wybór okresu podyktowany był wymogiem minimalizacji oddziaływania czynników biotycznych na jakość powietrza (czas ograniczonej wegetacji). Do określenia rozkładów stężeń BTEX wykorzystano mierniki pasywne, które od lat są powszechnie stosowane w detekcji zanieczyszczeń powietrza w wielu krajach zarówno przez badaczy, jak i państwowe stacje monitoringu. Przydatność i zasadność stosowania owej techniki znajduje szerokie potwierdzenie w literaturze [11]. We wszystkich punktach pomiaru mierniki (15 szt.) zamontowano na wysokości 2 m i eksponowano przez okres miesiąca. W laboratorium pozostawiono 3 mierniki w celu oznaczenia wartości dla ślepej próby. Procedurę przygotowania próbników i odczynników, procedurę desorpcji, analizy chromatograficznej oraz kalibracji i obliczeń przeprowadzono zgodnie z odpowiednimi wytycznymi [12]. Węglowodory oznaczano metodą chromatografii gazowej za pomocą chromatografu gazowego z detektorem FID (Carlo Erba). Parametry walidacyjne dla wykorzystanej metody pomiaru oraz wyniki ślepej próby przedstawiono w tabeli 1.

Parametry walidacyjne metody i wyniki ślepej próby

Tabela 1

Parameters of the method's validation and blank data

Table 1

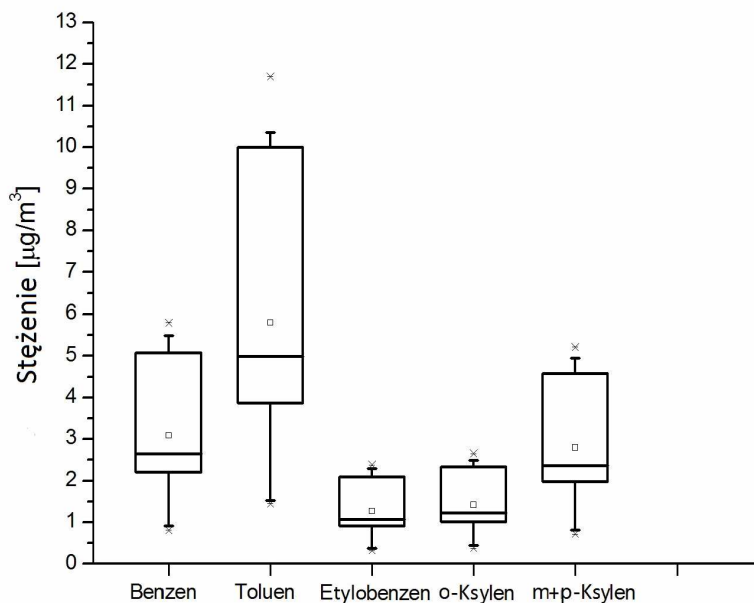
| Związek/Parametr | Benzen | Toluen | Etylobenzen | <i>m+p</i> -ksylen | <i>o</i> -ksylen |
|------------------------------------|--------|--------|-------------|--------------------|------------------|
| MDL | 0,25 | 0,25 | 0,3 | 0,37 | 0,32 |
| MLQ | 0,5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| RSD [%] | 6 | 7 | 10 | 10 | 10 |
| MA [%] | 5 | 15 | 20 | 20 | 20 |
| U [%] | 17 | 20 | 29 | 29 | 29 |
| Blank [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] | < 0,25 | 1,4 | < 0,30 | < 0,37 | < 0,32 |

Podczas ekspozycji próbników monitorowano podstawowe parametry meteorologiczne. Średnie wyniki uzyskane z przenośnej stacji meteo LB -755A wykazały, że temperatura otoczenia wynosiła $-7,9^\circ\text{C}$, ciśnienie 751 mm Hg, wilgotność 71%. Podczas okresu badawczego stwierdzono znaczną przewagę wiatrów północnych (99%), przy czym średnia prędkość poziomych mas powietrza nie przekraczała 0,3 m/s, co wydatnie ograniczyło napływ zanieczyszczeń z innych obszarów, ale również stopowało rozprzestrzenianie/rozcieńczanie się zanieczyszczeń. W drugiej połowie stycznia zaobserwowano występowanie opadu atmosferycznego w postaci śniegu (łączny przyrost pokrywy śnieżnej wyniósł 58 mm).

Rezultaty badań

Na rysunku 2 przedstawiono zestawienie wartości wyników pomiarów stężeń poszczególnych BTEX. Średnie stężenie benzenu oznaczono na poziomie $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co stanowiło niemalże 62% dopuszczalnej wartości w odniesieniu do roku kalendarzowego. W rozpatrywanym okresie podobną, choć niższą, wartość odnotowano na jedynym większym stanowisku opolskiego WIOŚ w miejscowości Januszkowice (2,7). Średnie koncentracje pozostałych związków kształtowały się na poziomie 5,8, 1,3 i $4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, odpowiednio dla toluenu, etylobenzenu i ksylenów. Podobne wyniki otrzymano na terenach wiejskich w Hiszpanii [2] i podmiejskich strefach stanu Michigan (USA) [13]. Wartości

zmierzonych stężeń BTEX nie wydają się być niepokojące. Niemniej, porównując wyniki koncentracji benzenu z Dylaków i Januszkowic z wynikami z głównych miast województwa opolskiego (pomiary WIOŚ), można zauważyć, że stężenia tego związku w obrębie zwartej zabudowy wsi są wyższe o ok. 20%. Rozpatrując rezultaty pod kątem rozkładu stężeń węglowodorów w obszarze zabudowy wiejskiej, można stwierdzić, iż maksyma występują w najbliższym sąsiedztwie dwóch głównych źródeł emisji, tj. zwartej zabudowy i szlaku komunikacyjnego (Σ BTEX $>25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Zwarta zabudowa ze sporadycznie wykorzystywaną infrastrukturą dróg dojazdowych charakteryzuje się wartościami koncentracji niemalże o połowę niższymi (Σ BTEX $>13,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Najniższe stężenia zaobserwowano na terenach otwartych wokół wsi (Σ BTEX $>4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Istotnym czynnikiem determinującym taką sytuację były warunki atmosferyczne i permanentne występowanie stanu równowagi atmosfery stałej.



Rys. 2. Wyniki pomiarów BTEX. Prostokąty pokazują rangę pomiędzy pierwszym i trzecim kwartylem. „Wąsy” wychodzące z krawędzi prostokątów oddają wartość 5 i 95 percentyla wyników. Pozioma linia wewnątrz prostokątów wyznacza wartość mediany. Kwadraty wewnątrz prostokątów podają wartość średnią. Gwiazdki oznaczają punkty oddalone od wartości mediany o więcej niż 1,5 IQR

Fig. 2. BTEX measurement's data. Boxes show the range between the 25th and 75th percentiles. The whiskers extend from the edge of the box to the 5th and 95th percentile of the data. The horizontal line inside indicates the median value. Squares indicates the average value. Stars indicates the points, which are away from the median of more than 1.5 IQR

Ogólny stosunek koncentracji B-T-E-X, obejmujący rezultaty z wszystkich punktów pomiarowych, wyniósł 2,4:4,6:1,0:3,4. Podobny efekt metrologiczny uzyskano na wiejskich terenach Hiszpanii (2,1:4,4:1:3,1) [2]. Znacznie większe różnice stosunków

stężeń B-T-E-X zaobserwowano w USA (4,2:6,1:1,0:4,0) [5] i Chinach (5,6:10,6:1,0:2,7) [6], zaś dużo mniejsze rozbieżności na obszarze wsi w Egipcie (2,3:3,0:1,0:2,6) [7]. Przy czym, jak zauważają cytowani autorzy, na wyniki spoza kontynentu europejskiego istotny wpływ miały inne źródła antropogenne (okoliczny przemysł, transport). Uzyskane współczynniki nie pokrywają się również z obserwacjami autorów, którzy, wskazując transport jako główne źródło emisji LZO (*Lotne Związki Organiczne*), uzyskali 1,9:5,3:1,0:4,2. Powyższe może wskazywać, iż otrzymane rezultaty są charakterystyczne dla obszarów wiejskich Europy, w których emisja komunikacyjna nie jest dominującym źródłem węglowodorów aromatycznych. Stosunki B-T-E-X (2,4:4,9:1,0:3,7), wyznaczone dla danych z punktów 5-8, wskazują, że ruch pojazdów silnikowych miał decydujący wpływ na koncentracje jedynie na terenach bezpośrednio przylegających do drogi. Mniejsze rozbieżności (2,2:3,9;1,0:2,7) znaleziono dla stref zwartej zabudowy mieszkalno-zagrodowej (punkty 9-15).

Stosunki poszczególnych węglowodorów są pojmowane jako indykatory źródeł emisji. Ocena stosunków T/B, *m+p*-K/B i *o*-K/B jest pomocna w ustalaniu wpływu źródeł komunikacyjnych na jakość atmosfery. Niestety, w literaturze można znaleźć wyłącznie wskaźniki charakterystyczne dla liniowych źródeł emisji. Jak podaje Khoder [7], wskaźniki T/B = 2,7, *m,p*-K/B = 1,8, *o*-K/B = 0,9 są charakterystyczne dla obszarów, gdzie dominującym źródłem jest transport drogowy. Otrzymane średnie stosunki koncentracji wymienionych związków, odpowiednio 1,88, 0,9 i 0,48, wskazują, że transport nie jest głównym determinantem wzbogacania powietrza w LZO. Wyznaczony przez innych autorów [2, 5, 7] stosunek T/B na obszarach wiejskich wynosił od 1,29 do 2,17. Przy czym niski T/B = 1,29 uzyskano na wiejskim terenie w Egipcie, gdzie nie występowały lokalne źródła emisji VOC. Parra i in. [2] znaleźli T/B = 2,17 i uzasadnili to wpływem okolicznego ruchu drogowego. W Dylakach uzyskano wartość 1,88, przy czym ruch komunikacyjny wpływał na ograniczony obszar (w punktach przy drodze uzyskano T/B = 1,96, na pozostałym obszarze zabudowanym 1,79). Tym samym w porze zimowej jako główne źródło BTEX na wsi należy upatrywać niską emisję wywodzącą się ze spalania paliw energetycznych (nie zawsze, niestety konwencjonalnych) w przydomowych kotłowniach. Potwierdza to obserwacje Schauera i in. [14], że spalania węgla kamiennego oraz drewna jest znaczącym źródłem LZO w otaczającym powietrzu.

Tabela 2

Współczynniki korelacji BTEX na obszarze wiejskim

Table 2

The BTEX correlation coefficients for rural area

| | Benzen | Toluen | Etylobenzen | <i>o</i>-ksylen | <i>m+p</i>-ksylen |
|------------------------|------------------------------|---------------|--------------------|------------------------|--------------------------|
| Benzen | | 0,87 | 0,94 | 0,93 | 0,83 |
| Toluen | | | 0,81 | 0,85 | 0,90 |
| Etylobenzen | | | | 0,90 | 0,91 |
| <i>o</i>-ksylen | Poziom istotności $p = 0,05$ | | | | 0,82 |

W tabeli 2 zaprezentowano wyniki badania związków pomiędzy badanymi zanieczyszczeniami. Znacząca pozytywna korelacja została znaleziona pomiędzy wszystkimi rozpatrywanymi związkami ($R^2 > 0,8$). Skłania to do wniosku, że w monitoringu oddziaływania antropogennych źródeł wiejskich na jakość powietrza

powinny być gromadzone i analizowane dane zawierające wyniki stężeń chociaż jednego z omawianych zanieczyszczeń. Analizując rezultaty korelacji, można stwierdzić, że benzen (sporadycznie monitorowany przez inspekcję ochrony środowiska) może być brany pod uwagę jako znacznik dla podstawowych węglowodorów aromatycznych. Najmniejszą wartość: $R^2 > 0.83$ wyznaczono dla liniowej zależności B i *m+p*-ksylenu, natomiast największą dla liniowej zależności B i E: $R^2 = 0,94$.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że troposfera przyziemna na obszarach wiejskich jest znacząco wzbogacana lekkimi węglowodorami aromatycznymi. Najwyższe stężenia występowały w strefie oddziaływania dwóch głównych źródeł. Za emisję BTEX do atmosfery odpowiedzialna jest nieorganizowana niska emisja pochodząca ze źródeł stacjonarnych (kotłownie) i ruchomych (ruch komunikacyjny). W przypadku zdywersyfikowanego pochodzenia zanieczyszczeń stosunek T/B jest niższy niż w przypadku źródeł komunikacyjnych. Na poziom imisji wpływają warunki meteorologiczne, które w rozpatrywanym przypadku nie sprzyjały rozcieńczeniu i rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń. W okresie dużego zapotrzebowania na energię ciepłą powietrze w obrębie zabudowy wsi charakteryzuje się gorszą jakością niż na terenach miast.

Nadzorowane przez WIOŚ i WSSE ciągłe pomiary węglowodorów realizowane są wyłącznie w największych miastach. Pasywne pomiary benzenu wykorzystywane przez organy monitorujące środowisko nie znajdują zastosowania we wszystkich stacjach pomiarowych. Przykładowo na Śląsku Opolskim tylko 30% stacji oznacza ten związek w troposferze przyziemnej, przy czym jakość powietrza pod kątem obecności C_6H_6 na terenach wiejskich prowadzona jest w jednej stacji. Rezultaty projektu wskazują, że sieć monitoringu powinna zostać rozszerzona.

Literatura

- [1] Watson JG, Chow JC, Fujita EM. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmos Environ.* 2001;35:1567-1584.
- [2] Parra M, González L, Elustondo D, Garrigó J, Bermejo R, Santamaría J. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *Sci Total Environ.* 2006;370:157-167. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.06.022.
- [3] Caselli M, de Gennaro G, Marzocca A, Trizio L, Tutino M. Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari. *Chemosphere.* 2010;81:306-311. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.033.
- [4] Nam KM, Selin NE, Reilly JM, Paltsev S. Measuring welfare loss caused by air pollution in Europe: ACGE analysis. *Energy Policy* 2010;38:5059-5071. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.04.034.
- [5] Pankow JF, Luo W, Bender M, et al. Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semirural to urban locations in the United States. *Atmos Environ.* 2003;37:5023-5046. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.08.006.
- [6] Guo H, Wang A, Simpson IJ, Blake DR, Yu XM, Kwoka YH, Li YS. Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China. *Atmos Environ.* 2004;38:4551-4560. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.05.004.
- [7] Khoder MI. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmos Environ.* 2007;41:554-566. DOI:10.1016/j.atmosenv.2006.08.051.
- [8] European Commission; Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. 2008.

- [9] International Agency for Research on Cancer (IARC); Overall evaluations of carcinogenicity to humans. IARC Monographs 2004;1-88.
- [10] Office of Environmental Health Hazard Assessment. Toxicity criteria database, 2009. <http://www.oehha.ca.gov>.
- [11] Krochmal D, Kalina A. Method of nitrogen oxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of passive samplers and ion chromatography. *Atmos Environ.* 1997;31:3473-3479.
- [12] Kalina A. Aromatic hydrocarbons - determination with passive sampling sorbent desorption method. *Principles and Methods of Ass Working Environ.* 2000;16:149-158.
- [13] Jia C, Batterman S, Godwin C. VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: Indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers. *Atmos Environ.* 2008;42:2083-2100. DOI:10.1016/j.atmosenv.2007.11.005.
- [14] Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR. Measurement of emission from air pollution sources. 3. C1-C32 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environ Sci Technol.* 2001;35(9):1716-1728.

CONCENTRATIONS AND CO-OCCURRENCE OF VIOLATE ORGANIC COMPOUNDS (BTEX) IN AMBIENT AIR OF RURAL AREA

Chair of Thermal Engineering and Industrial Facilities, Opole University of Technology

Abstract: This paper presents the results of research into light aromatic carbohydrates on rural area. The levels of benzene, toluene, ethyl benzene, *meta*-, *para*- and *ortho*-xylene (BTEX) were measured. The testing of used passive samplers with active carbon as the BTEX absorber. The samplers were subjected to exposition for the period from 15th of the January to 14th of the February 2012. The testing was undertaken on 15 sites of administrative border of Dylaki village (PL). The qualitative and quantitative measurements were performed by means of gas chromatography. It was showed that the quality of air was being strongly degraded with aromatic hydrocarbons and the level of the immission is about 20% higher than on urban areas. Exceedings of the permissible level were not stated for benzene. It was demonstrated, that benzene can be a indicator for remaining light aromatic hydrocarbons. It was found that two sources of low unorganized emission were responsible for BTEX emission; emission from home boiler rooms and road traffic. A need of developing the net of the monitoring of air for the countryside was emphasized.

Keywords: air pollution, rural area, passive samplers, BTEX

Stanisław KALEMBASA¹, Andrzej WYSOKIŃSKI¹, Dawid JAREMKO¹ i Maria POPEK¹

FRAKCJE KADMU W ŚWIEŻYCH I KOMPOSTOWANYCH MIESZANINACH OSADÓW ŚCIEKOWYCH Z CaO I POPIOŁAMI Z ELEKTROWNI

FRACTION OF CADMIUM IN FRESH AND COMPOSTED SEWAGE SLUDGE WITH CaO AND ASHES FROM POWER STATION ADDITION

Abstrakt: Określono wpływ mieszania osadów ściekowych z tlenkiem wapnia, popiołem z węgla brunatnego i kamiennego oraz kompostowania otrzymanych mieszanin na zawartość całkowitą i formy kadmu wydzielone sekwencyjnie. Mieszaniny osadów ściekowych z ww. komponentami zawierały najczęściej mniej kadmu niż same osady. W trakcie kompostowania stwierdzono na ogół niewielkie zwiększenie się zawartości kadmu w osadach ściekowych i ich mieszaninach ze wszystkimi komponentami. Zarówno w świeżych, jak i w kompostowanych osadach ściekowych bez dodatku i ze wszystkimi dodatkami największy udział stanowił kadm, niedający się wyekstrahować za pomocą użytych odczynników (tzw. frakcja rezydualna). W samych osadach ściekowych, a także w ich mieszaninach ze wszystkimi komponentami udział frakcji o największej mobilności (rozpuszczalnej w wodzie i wymiennej) był niewielki i nie przekraczał kilkunastu procent całkowitej zawartości opisywanego metalu ciężkiego. W trakcie kompostowania stwierdzono zmniejszenie ilości kadmu występującej we frakcji węglanowej, rozpuszczalnej w wodzie i zaadsorbowanej na tlenkach, natomiast zwiększeniu uległa ilość frakcji wymiennej i pozostałości niedającej się wyekstrahować.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, tlenek wapnia, popiół, kompostowanie, kadm

Powszechnym sposobem utylizacji osadów ściekowych w Polsce jest ich zagospodarowanie w rolnictwie jako nawozu. Sposób ten jest uzasadniony ekonomicznie ze względu na wykorzystanie znajdujących się w osadach dużych ilości substancji organicznej oraz pierwiastków biogennych wzbogacających glebę [1]. Rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych ma pewne ograniczenia ze względu na ponadnormatywną zawartość składników niepożądanych, takich jak: metale ciężkie lub skażenia sanitarne [2]. Nadmierne ilości metali ciężkich wprowadzone do gleb mogą zmniejszać ilość oraz obniżać jakość uzyskiwanych plonów, a w konsekwencji stanowić zagrożenie dla konsumentów. Ilość metali ciężkich pobieranych przez rośliny nawożone osadami ściekowymi zależy nie tylko od ich ilości wprowadzonej do gleby, ale także od działania środków i zabiegów łagodzących skutki podwyższenia zawartości tych pierwiastków. Zmniejszenie rozpuszczalności, mobilności i przyswajalności dla roślin większości metali ciężkich można uzyskać, stosując wapnowanie gleb [3]. Interesującym rozwiązaniem pod kątem fitotoksyczności metali ciężkich są procesy sanitacji osadów poprzez ich mieszanie z tlenkiem wapnia lub substancjami o dużej zawartości wapnia (głównie popiołami z elektrowni). Takie postępowanie prowadzi nie tylko do ilościowych zmian zawartości metali ciężkich, ale również może wpływać na formy, w jakich one występują [4]. Zagrożenie ekosystemów metalami ciężkimi obok oznaczania ich całkowitej zawartości winno być uzupełniane oceną ich mobilności na podstawie określenia form, w jakich występują [5].

¹ Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. B. Prusa 14, tel. 25 643 12 87, email: kalembasa@uph.edu.pl, awysoki@uph.edu.pl

Celem przeprowadzonych badań było określenie całkowitej zawartości kadmu oraz jego frakcji w świeżych i kompostowanych osadach ściekowych z dodatkiem CaO, popiołu z węgla brunatnego i kamiennego stosowanych do higienizacji osadów.

Materiał i metody badań

W badaniach wykorzystano osady ściekowe pochodzące z mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków z Siedlec (18,7% s.m.) i Łukowa (13,8% s.m.), powstałe w wyniku oczyszczania ścieków komunalnych z niewielkim udziałem ścieków przemysłowych. W procesie technologicznym oczyszczalni osady ściekowe z Siedlec w końcowym etapie ich wydzielenia i zagęszczania poddawano fermentacji metanowej i odwodnieniu na prasie taśmowej. Stabilizacja osadów ściekowych z Łukowa odbywała się w warunkach tlenowych, a nadmiar wody usuwano poprzez odwirowanie. Świeże osady ściekowe mieszano z CaO, popiołem z węgla brunatnego ($2,77 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$) lub kamiennego ($1,30 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$) w stosunku masowym 2:1 w przeliczeniu na suchą masę. Tak otrzymane mieszaniny kompostowano przez okres 2 miesięcy w temperaturze ok. 20°C . Po 30 dniach od złożenia doświadczenia mieszano komposty, a po 60 dniach pobierano próbki do badań.

Całkowitą zawartość kadmu oznaczono metodą ICP-AES w roztworach podstawowych uzyskanych po mineralizacji badanych materiałów „na sucho” w temperaturze 450°C .

Frakcje kadmu wydzieleno metodą sekwencyjną (wg Tessiera), wykorzystując do ekstrakcji kolejno: H_2O ; $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$; $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$ o pH ok. 5,0; $0,75 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ o pH 3,25; $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [6]. Ekstrakcję prowadzono przez 3 godziny w probówkach wirówkowych, następnie osad odwirowywano przez 20 minut przy prędkości obrotowej $5000 \text{ obr}\cdot\text{min}^{-1}$. Po dekantacji roztworu przed zastosowaniem kolejnego ekstrahenta fazę stałą przemywano 2-krotnie H_2O , ponownie odwirowywano i uzupełniano właściwy roztwór podstawowy. Następnie wszystkie roztwory poddano mineralizacji w H_2O_2 , odparowując roztwory podstawowe do ok. 5 cm^3 . Pozostałość po odparowaniu przeniesiono do kolb miarowych w 10% roztworze HCl i oznaczono zawartość kadmu metodą ICP-AES.

Wyniki i dyskusja

Zawartość kadmu w osadach ściekowych z Siedlec ($4,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) była blisko o 2/3 większa niż w osadach z Łukowa ($2,65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), ale w obydwu przypadkach ilość tego pierwiastka nie przekroczyła norm dopuszczających te substancje do stosowania w rolnictwie [2] (tab. 1). Po dodaniu CaO do osadów ściekowych z Siedlec i Łukowa otrzymano mieszaniny o mniejszej zawartości kadmu odpowiednio o 39,1 i 44,5%. Mieszaniny osadów ściekowych z Siedlec z popiołem z węgla brunatnego zawierały o 8,2% mniej kadmu niż same osady, natomiast zawartość tego metalu w mieszaninach osadów z Łukowa z tym popiołem była większa niż w samych osadach o 12,6%. Mieszaniny badanych osadów ściekowych z popiołem z węgla kamiennego zawierały odpowiednio o 22,3 i 16,2% mniej kadmu niż osady bez dodatku.

Po dwóch miesiącach kompostowania osadów ściekowych poddanych wcześniej metanowej fermentacji uzyskano niewielkie zwiększenie całkowitej zawartości kadmu (o 4,6%). W przypadku osadów stabilizowanych w warunkach tlenowych zwiększenie zawartości tego metalu ciężkiego w efekcie kompostowania wynosiło 6,2% (tab. 1). Świeże

i kompostowane mieszaniny obydwu osadów ściekowych z CaO, popiołem z węgla brunatnego i kamiennego zawierały najczęściej zbliżoną ilość kadmu. Wyjątek stanowiła kompostowana mieszanina osadów ściekowych z Siedlec z popiołem z węgla kamiennego zawierająca o 8,0% więcej kadmu niż przed kompostowaniem.

Tabela 1

Zawartość całkowita i frakcje kadmu w osadach ściekowych i ich mieszaninach z CaO i popiołami [mg Cd·kg⁻¹ s.m.]

Table 1
Total content and fraction of cadmium in sewage sludge and their mixtures with CaO and ashes [mg Cd·kg⁻¹ d.m.]

| Badane czynniki | | | Frakcje | | | | | | Zawartość całkowita |
|--|-----------------------|---------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| Rodzaj osadu | Rodzaj dodatku | Kompostowanie | Rozpuszczalna w wodzie | Wymieniana | Węglanowa | Tlenkowa | Organiczna | Rezydualna | |
| Osady ściekowe z Siedlec | bez dodatku | świeże kompostowane | 0,076 0,079 | 0,419 0,225 | 0,265 0,169 | 0,225 0,341 | 0,534 0,431 | 2,609 3,075 | 4,128 4,320 |
| | CaO | świeże kompostowane | 0,079 0,064 | 0,050 0,249 | 0,129 0,152 | 0,381 0,243 | 0,333 0,214 | 1,541 1,617 | 2,513 2,539 |
| | popiół 1 ² | świeże kompostowane | 0,069 0,077 | 0,282 0,374 | 0,406 0,388 | 0,090 0,119 | 0,234 0,442 | 2,707 2,452 | 3,788 3,852 |
| | popiół 2 ³ | świeże kompostowane | 0,250 0,167 | 0,519 0,740 | 0,557 0,402 | 0,096 0,083 | 0,478 0,347 | 1,308 1,726 | 3,208 3,465 |
| Osady ściekowe z Łukowa | bez dodatku | świeże kompostowane | 0,122 0,055 | 0,120 0,047 | 0,078 0,065 | 0,240 0,259 | 0,562 0,581 | 1,531 1,811 | 2,653 2,818 |
| | CaO | świeże kompostowane | 0,039 0,056 | 0,101 0,167 | 0,071 0,020 | 0,283 0,219 | 0,285 0,281 | 0,694 0,748 | 1,473 1,491 |
| | popiół 1 ² | świeże kompostowane | 0,025 0,029 | 0,198 0,446 | 0,192 0,327 | 0,151 0,090 | 0,379 0,203 | 2,042 1,955 | 2,987 3,050 |
| | popiół 2 ³ | świeże kompostowane | 0,072 0,069 | 0,326 0,295 | 0,296 0,294 | 0,148 0,101 | 0,389 0,279 | 0,992 1,159 | 2,223 2,199 |
| Średnie dla rodzaju dodatku do osadów ściekowych | bez dodatku | | 0,083 | 0,203 | 0,144 | 0,266 | 0,527 | 2,257 | 3,480 |
| | CaO | | 0,060 | 0,142 | 0,093 | 0,282 | 0,278 | 1,150 | 2,004 |
| | popiół 1 ² | | 0,050 | 0,325 | 0,328 | 0,113 | 0,315 | 2,289 | 3,419 |
| | popiół 2 ³ | | 0,140 | 0,470 | 0,387 | 0,108 | 0,373 | 1,296 | 2,774 |
| NIR _{0,05} | | | 0,009 | 0,045 | 0,042 | 0,028 | 0,050 | 0,249 | 0,361 |

popiół - ash 1² - popiół z węgla brunatnego - ash from brown coal

popiół - ash 2³ - popiół z węgla kamiennego - ash from pit coal

Średnia zawartość kadmu w kompostowanych osadach ściekowych i ich mieszaninach ze wszystkimi komponentami była nieco większa niż w tych materiałach przed kompostowaniem, ale uzyskana różnica nie była statystycznie istotna (tab. 2). Efekt niewielkiego zwiększenia zawartości kadmu w badanych materiałach organicznych

i organiczno-mineralnych w czasie kompostowania był spowodowany mineralizacją substancji organicznej w nich zawartej.

Tabela 2
Średnie całkowitej zawartości oraz frakcji kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.] w osadach ściekowych w zależności od ich rodzaju oraz kompostowania

Table 2
The average of total content and fraction of cadmium [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ d.m.] in sewage sludge for kind of sludge as well as for composting process

| Badany czynnik | | Fracje | | | | | | Zawartość całkowita |
|-------------------------|---------------------|------------------------|------------|-----------|----------|------------|------------|---------------------|
| | | Rozpuszczalna w wodzie | Wymieniana | Węglanowa | Tlenkowa | Organiczna | Rezydualna | |
| Rodzaj osadu ściekowego | z Siedlec | 0,108 | 0,357 | 0,309 | 0,197 | 0,377 | 2,129 | 3,477 |
| | z Łukowa | 0,058 | 0,213 | 0,168 | 0,187 | 0,370 | 1,367 | 2,362 |
| | NIR _{0,05} | 0,005 | 0,024 | 0,022 | n.i. | n.i. | 0,133 | 0,191 |
| Kompostowanie | osad świeży | 0,092 | 0,252 | 0,249 | 0,202 | 0,399 | 1,678 | 2,871 |
| | osad kompostowany | 0,075 | 0,318 | 0,227 | 0,182 | 0,347 | 1,818 | 2,967 |
| | NIR _{0,05} | 0,005 | 0,024 | 0,022 | 0,015 | 0,028 | 0,133 | n.i. |

n.i. - różnice pomiędzy wartościami średnimi nieistotne - differences among average unimportant

Największy udział w ogólnej zawartości kadmu w świeżych osadach ściekowych stanowiła frakcja rezydualna (tzw. pozostałość po ekstrakcji - niedająca się wyekstrahować za pomocą użytych odczynników), której ilość wynosiła 63,2% w osadach z Siedlec i 57,7% w osadach z Łukowa (tab. 1). Kolejną pod względem ilościowym była frakcja organiczna, a jej udział w osadach z Siedlec i Łukowa wynosił odpowiednio 12,9 i 21,2%. Udział frakcji o największej mobilności w środowisku, tzn. rozpuszczalnej w wodzie i wymiennej, w całkowitej zawartości kadmu wynosił kolejno 1,8 i 10,2% w osadach Siedlec oraz 4,6 i 4,5% w osadach z Łukowa. Frakcje węglanowa i tlenkowa stanowiły ogółem po 11,9% w całkowitej zawartości kadmu zarówno w osadach z Siedlec, jak i z Łukowa. Przedstawione wyniki potwierdzają tezę, że w osadach ściekowych niewielka część całkowitej zawartości metali ciężkich występuje w postaci frakcji mobilnych, lecz tworzą one najczęściej połączenia z frakcją organiczną i glinokrzemianową [7]. Jednak mobilność kadmu zawartego w osadach ściekowych jest większa w porównaniu z innymi metalami ciężkimi [8].

Po dodaniu CaO do obydwu osadów ściekowych zwiększył się procentowy udział tlenkowej frakcji kadmu (z 7,2 do 17,2%). Jednocześnie odnotowano zmniejszenie udziału frakcji rezydualnej z 60,5 do 54,2%. Po dodaniu CaO do osadów ściekowych z Siedlec uzyskano wyraźne zmniejszenie udziału frakcji wymiennej (z 10,2 do 2,0%). Odmiennie wyniki przedstawili Szymański i Janowska [9], którzy pod wpływem stabilizacji osadów wapnem uzyskali zwiększenie zawartości badanych metali ciężkich we frakcji jonowymiennej, a także wzrost tempa mineralizacji substancji organicznej prowadzący do powstawania ich form mobilnych. Udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej i organicznej nie zmienił się znacząco po dodaniu CaO do badanych osadów ściekowych. Po dodaniu popiołów z węgla brunatnego do osadów ściekowych z Siedlec zmniejszył się udział frakcji wymiennej, tlenkowej i organicznej, natomiast zwiększył się udział frakcji węglanowej i rezydualnej. W efekcie dodania tego popiołu do osadów z Łukowa

zmniejszył się udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, tlenkowej i organicznej, a zwiększył się udział frakcji wymiennej, węglanowej i rezydualnej. Po dodaniu popiołu z węgla kamiennego do osadów ściekowych z Siedlec zwiększeniu uległ udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, wymiennej i węglanowej, a zmniejszył się udział frakcji tlenkowej i rezydualnej. W mieszaninach osadów z Łukowa z popiołem z węgla kamiennego odnotowano mniejszy udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, tlenkowej, organicznej i rezydualnej, a większy udział frakcji wymiennej i węglanowej niż w samych osadach.

W wyniku kompostowania badanych organicznych i organiczno-mineralnych materiałów odpadowych uzyskano zmniejszenie udziału frakcji kadmu rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej, tlenkowej i organicznej, natomiast zwiększył się udział frakcji wymiennej i rezydualnej (tab. 2).

Wnioski

1. Dodatek popiołów z elektrowni do osadów ściekowych najczęściej prowadził do zmniejszenia zawartości kadmu w otrzymanych mieszaninach.
2. W osadach ściekowych bez dodatków, a także w ich mieszaninach z CaO i z popiołami z węgla brunatnego i kamiennego największy udział w całkowitej zawartości kadmu stanowiła frakcja rezydualna (niebędąca się wyekstrahować) i organiczna. Zawartość mobilnych form kadmu była niewielka.
3. Dodatek popiołów z elektrowni do osadów ściekowych najczęściej zwiększył udział frakcji wymiennej i węglanowej, a zmniejszył udział frakcji tlenkowej i organicznej. Udział frakcji rezydualnej w osadach ściekowych zwiększył się po dodaniu popiołu z węgla brunatnego, natomiast zmniejszył się po dodaniu popiołu z węgla kamiennego. Dodatek CaO zwiększył udział frakcji tlenkowej, a zmniejszył udział pozostałości po ekstrakcji.
4. Proces kompostowania nie wpłynął istotnie na całkowitą zawartość kadmu w samych osadach i w ich mieszaninach z CaO oraz z popiołami z węgla brunatnego i kamiennego. Zmniejszył się natomiast udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej, tlenkowej i organicznej, a zwiększył udział frakcji wymiennej i rezydualnej.

Literatura

- [1] Górecki H. Nawozy mineralno-organiczne na bazie odpadów przemysłowych i rolniczych. Prace Nauk. AE we Wrocławiu. 1998;792:134-152.
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 13 lipca 2010 roku. DzU Nr 137, poz. 924.
- [3] Gorlach E, Gambuś F. Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebie (nadmiar, szkodliwość, przeciwdziałanie). Zesz Probl Post Nauk Roln. 2000;472:275-296.
- [4] Rosik-Dulewska C. Sanitation of wastewater sludge with mineral wastes as metals speciation forms. Arch Environ Protect. 2000;26(3):29-42.
- [5] Bień J, Chlebowska-Ojrzyńska M, Zabochnicka-Świątek M. Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych. Proc ECOpole. 2011;5(1):173-178.
- [6] Szumska M, Gworek B. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. Ochr Środow Zasob Natural. 2009;41:42-63.

- [7] Obarska-Pempkowiak H, Butajło W, Staniszewski A. Możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych ze względu na zawartość metali ciężkich. W: Nowe spojrzenie na osady ściekowe - odnawialne źródła energii. Cz. I. Częstochowa: Wyd Polit Częstochow; 2003; 143-153.
- [8] Czekala J, Jakubus M. Metale ciężkie oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne integralnymi składnikami osadów ściekowych. Fol Univ Agric Stetin 200 Agric.1999;77:39-44.
- [9] Szymański K, Janowska B. Formy występowania metali ciężkich w osadach ściekowych. W: Nowe spojrzenie na osady ściekowe - odnawialne źródła energii. Cz. I. Częstochowa: Wyd Polit Częstochow; 2003;117-129.

FRACTION OF CADMIUM IN FRESH AND COMPOSTED SEWAGE SLUDGE WITH CaO AND ASHES FROM POWER STATION ADDITION

Department of Soil Science and Plant Nutrition, Siedlce University of Natural Science and Humanities

Abstract: The influence of the addition of ash from brown coal, ash from pit-coal and CaO to sewage sludge as well as the composting process of these mixtures on the content of cadmium and its fractions separated by sequential method was investigated. The mixtures of sewage sludge with all components most often contained less cadmium than sludge without additions. During the composting process the content of cadmium in sewage sludge and mixtures with all materials added to they was slightly increased. In fresh and composted sewage sludge as well as in the mixtures of sludge with calcium oxide and ashes the highest part of cadmium was determined in residual fraction. In sewage sludge and in their mixtures with all additives the part of mobile fraction (dissolvable and exchange form) was very small and not exceeded than twenty percentage of total content. The composting process caused a decrease in the content of cadmium in carbonate, adsorbed and dissolvable fractions but an increase in the exchangeable and residual fractions.

Keywords: sewage sludge, calcium oxide, ash, composting process, cadmium

Katarzyna JAROMIN¹, Anna M. GIROL² i Piotr WOŚ¹

BADANIA BIOINDYKACYJNE PROCESÓW OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW MIEJSKICH NA PRZYKŁADZIE OCZYSZCZALNI „HAJDÓW” W LUBLINIE

BIOINDICATION RESEARCHES OF THE MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT PROCESS AT THE “HAJDOW” WASTEWATER TREATMENT PLANT

Abstrakt: W kolejnych urządzeniach ciągu technologicznego oczyszczalni ścieków bytują mikroorganizmy spotykane również w naturalnych zbiornikach wodnych, gdzie badania bioindykacyjne prowadzone są od dziesięcioleci. Mikroorganizmy w komorach bioreakcji, występując w postaci osadu czynnego, tworzą biologiczny czynnik procesowy oczyszczania ścieków. Występując również na powierzchni urządzeń stykających się ze ściekami, tworzą specyficzny biofilm (pekton), który - co prawda - nie pełni funkcji procesowych tak jak osad czynny, ale podobnie jak on może spełniać funkcje obiektu używanego do celów bioindykacyjnych. Proponowana praca zawiera przegląd informacji związanych z bioindykacyjną kontrolą procesów oczyszczania ścieków oraz przykładowe wyniki badań prowadzonych na obiektach miejskiej oczyszczalni ścieków „Hajdów” w Lublinie. Badania te prowadzono, wykorzystując podczas identyfikacji organizmów często w ostatnim czasie stosowane grupy morfologiczno-funkcjonalne. Uzyskane w ten sposób wyniki mogą posłużyć podczas obliczania indeksów biocenotycznych skorelowanych z biochemicznymi wskaźnikami poziomu zanieczyszczeń, takimi jak BZT₅ czy ChZT.

Słowa kluczowe: jakość ścieków, bioindykacja, osad czynny, błona biologiczna, pekton

Technologia osadu czynnego jest obecnie powszechnie stosowana do oczyszczania ścieków miejskich. Zasada oczyszczania jest taka sama jak w przypadku tlenowych procesów samooczyszczania, zachodzących w wodach w środowisku naturalnym. Różnicą jest tworzenie za pomocą środków technicznych optymalnych warunków przebiegu procesu, zwiększając tym samym jego szybkość i skuteczność. Opisujący proces oczyszczania polega na mineralizacji zanieczyszczeń organicznych znajdujących się w ściekach przez drobnoustroje osadu czynnego w instalacjach technicznych. Zróżnicowana biocenoza osadu czynnego wykazuje zdolność do wykorzystywania różnorodnych substratów, tym samym usuwania ich ze ścieków, oraz przystosowywania się do zmieniających się warunków środowiskowych [1, 2].

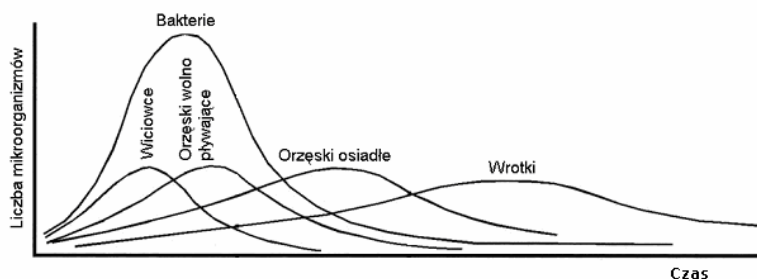
Mikroorganizmy w osadzie czynnym i błonie biologicznej

Osad czynny jest to kłaczkowata zawiesina złożona głównie z bakterii i pierwotniaków, wykorzystywana podczas procesu oczyszczania ścieków. Zanieczyszczenia organiczne absorbowane są na powierzchni kłaczków, a następnie mineralizowane na skutek procesów metabolicznych zachodzących w mikroorganizmach, a także pod wpływem egzoenzymów [2]. Metoda osadu czynnego wymaga doprowadzenia

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, Polska, tel. 81 538 43 22, email: k.m.jaromin@gmail.com

² Państwowy Uniwersytet Gospodarki Wodnej i Wykorzystania Zasobów Przyrody, ul. Soborna 11, 33000 Rivne, Ukraina

tłenu jako akceptora wodoru i substratu bioutleniania - zanieczyszczeń organicznych. Wielkość populacji poszczególnych typów bakterii w zawieszynie kłaczków zależy od jakości ścieków oraz od szybkości rozwoju zawartych w nich mikroorganizmów. Największą wadą tego procesu jest wrażliwość mikroorganizmów na związki trujące oraz inne wpływające na ich rozwój czynniki [3-5]. Początkowo podczas hodowli okresowej osadu czynnego w ściekach obecne są głównie bakterie, wiciowce oraz ameby. Z czasem pojawiają się orzęski odżywiające się bakteriami oraz orzęski drapieżne. W następnym etapie pojawiają się osiadłe formy orzęsków przyczepione do kłaczków. W etapie ostatnim rozwijają się wrotki. Opisane przemiany przedstawia rysunek 1 [1, 6].



Rys. 1. Sukcesja mikroorganizmów podczas hodowli okresowej osadu czynnego [6]

Fig. 1. Succession of activated sludge microorganisms [6]

W skład biocenozy złożów zraszanych, będących jedną z implementacji błony biologicznej, wchodzi oprócz bakterii także organizmy wyższe (wrotki, nicienie oraz larwy owadów). Cechą charakterystyczną złożów biologicznych jest pionowe zróżnicowanie ich biocenozy. Wynika to z przebiegu procesu oczyszczania spływających ścieków od góry złoża ku dołowi, z czym wiążą się zmiany w stężeniu zanieczyszczeń i napowietrzania. Zbiorowiska organizmów są więc skorelowane ze zmniejszającym się stężeniem zanieczyszczeń w ściekach podczas ich przepływu przez złożo. Na zróżnicowanie przestrzenne organizmów mają też wpływ warunki tlenowe. Największe stężenie tlenu występuje u dołu oraz w górnych partiach złoża, warunki bliskie beztlenowym powstają natomiast w głębi wypełnienia. Zawarte w ściekach trucizny są absorbowane przez błonę już w górnych jej częściach i nie mają kontaktu z organizmami żyjącymi niżej, czym powodowana jest stosunkowo duża stabilność biologiczna złoża [2, 3, 7].

Wykorzystanie mikroorganizmów czynnika procesowego do celów bioindykacyjnych

Badania opisywane w cytowanej powyżej literaturze przedmiotu potwierdzają zdolność biocenozy osadu czynnego oraz błony biologicznej do przetrwania w obecności substancji trujących, a także reagowania na ich pojawienie się w dopływie do oczyszczalni. Zwracają one uwagę na rolę pierwotniaków jako wskaźników obecności substancji trujących w systemach oczyszczania ścieków. Zmiany w zbiorowisku pierwotniaków mogą wpłynąć na sieć troficzną osadu, oddziałując w ten sposób na biologiczną wydajność oczyszczania ścieków. Dlatego też struktura zbiorowiska pierwotniaków może być wskaźnikiem warunków procesów realizowanych w oczyszczalni. W powiązaniu

z organizmami tkankowymi i bakteriami pierwotniaki tworzą mikroekosystem czuły na zmiany środowiska i często pozostają w nim gatunki najlepiej przystosowane. Stąd skład gatunkowy takich ekosystemów nie jest stały i odzwierciedla bieżące warunki panujące w bioreaktorach. Zjawisko to jest stosowane w praktyce do optymalizacji procesów wykorzystujących technologie osadu czynnego [1, 8-10].

Pierwotniaki, wśród nich orzęski, są po bakteriach najważniejszymi drobnoustrojami w procesie oczyszczania ścieków. Wywierają one stałą presję na populacje bakteryjne poprzez odżywanie się bakteriami, które pobudzane są przez to do wzmoczonych podziałów i wzrostu, a tym samym rozwoju nowych kłaczek. Poza tym orzęski przyczyniają się do klarowania ścieków, żerując na bakteriach niesflokulowanych. Eliminują również zanieczyszczenia o większych rozmiarach, przez co zmniejszają ilość materii organicznej oraz bakterii chorobotwórczych. Orzęski pełzające wydzielają ponadto śluz, pomagający w zlepianiu się w kłaczki żywej i martwej materii oraz zawiesin, przez co wspomagają proces flokulacji osadu [6, 8, 9].

Analiza mikroskopowa próbek osadu pozwala określić właściwości tego specyficznego czynnika procesu oczyszczania. Obejmuje ona oprócz wyglądu kłaczek również skład mikrofauny. Stwierdzenie dużej liczebności wiciowców i ameb, a więc pierwotniaków pionierskich, świadczy o przeciążeniu osadu i jego niedotlenieniu. Natomiast występowanie orzęsków zwykle świadczy o dobrej pracy osadu [6, 11].

Orzęski swobodnie pływające pojawiają się w osadach o małym wieku lub wysokoobciążonych. W takich warunkach następuje rozwój bakterii fakultatywnych, zaczynają dominować wiciowce oraz korzenionózki. Obserwuje się wtedy obumieranie wielu pierwotniaków i wrotków. Pojawiają się trudności z nityfikacją, zaś odpływ staje się mętny. Obecność dużej ilości korzenionózek i wiciowców, masowe występowanie bakterii pomiędzy kłaczkami, brak orzęsków i wrotków świadczyć może o nadmiernym przeciążeniu osadu substancjami organicznymi. Gdyby w osadzie czynnym nie występowały organizmy w stanie żywym, oznaczałoby to, że ze ściekami do komór bioreakcji przedostałyby się substancje trujące [1, 4, 6].

Różne gatunki pierwotniaków mogą wykazywać zmienną wrażliwość na substancje chemiczne, a ponadto czułość jednego gatunku może wahać się w zależności od rodzaju substancji szkodliwej [6].

Substancje trujące mogą dostać się do ścieków z zakładów przemysłowych albo ze splukiwanych przez wodę deszczową ulic. Do substancji tych należą najczęściej pestycydy oraz chemikalia, takie jak: benzen, fenol, związki chloru, a także metale ciężkie. Nadmierne stężenie substancji szkodliwych może spowodować śmierć mikroorganizmów wchodzących w skład osadu czynnego. Podobnie negatywny wpływ na mikroorganizmy mogą mieć nagłe zrzuty ścieków zawierające duże ilości substancji dezynfekujących oraz środków czystości, które mogą w przypadkach dużej akumulacji spowolnić lub całkowicie wyeliminować procesy biodegradacji związków organicznych zachodzące w komorach bioreakcji oczyszczalni ścieków [8, 12].

Ścieki przemysłowe, pochodzące z produkcji niektórych związków organicznych, mogą działać w osadzie czynnym inhibicyjnie na bakterie nityfikacyjne. Najbardziej szkodliwe w odniesieniu do bakterii nityfikacyjnych są ścieki pochodzące z produkcji kauczuków butadienowo-styrenowych i akrylonitrylowych, terpenów, rozpuszczalników, styrenu i emulgatorów. Ścieki te są również szkodliwe dla procesu oczyszczania z uwagi na

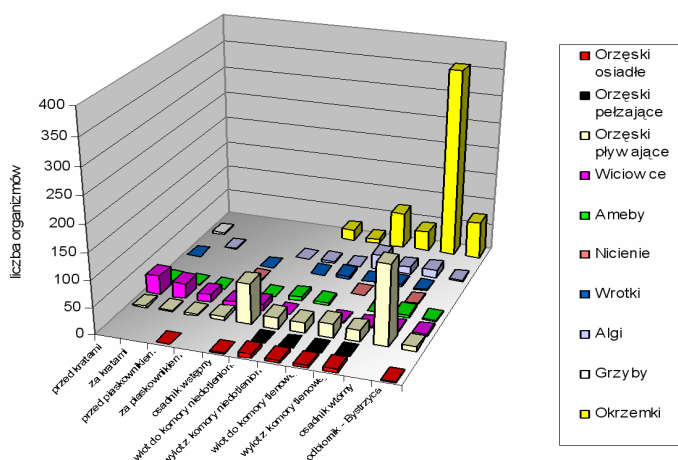
ich właściwości sedymentacyjne, zmiany w strukturze kłaczków osadu czynnego oraz trujące oddziaływanie na biocenozę osadu czynnego [8, 12, 13].

Systematycznie prowadzona analiza osadu czynnego umożliwia [7]: ocenę warunków tlenowych w komorze napowietrzania, określenie zakresu obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń, stwierdzenie wpływu substancji szkodliwych na biocenozę osadu czynnego oraz zaburzeń przebiegu procesu osadu czynnego, ustalenie przyczyny obniżonej sedymentacji i/lub przyczyn występowania piany w komorach napowietrzania czy też piany lub kożucha na powierzchni osadnika wtórnego.

Wydajna oczyszczalnia ścieków powinna mieć w komorze napowietrzania dużą gęstość mikrofauny, co najmniej 10^6 komórek w dm^3 , określony skład gatunkowy zawierający osiadłe i pływające orzęski przy braku wiciowców. Zbiorowiska organizmów powinny być zróżnicowane, czyli najlepiej takie, w których żaden gatunek nie dominuje liczbowo przy współczynniku dominacji większym niż 10%. Dzięki stałemu monitorowaniu składu gatunkowego organizmów bytujących w osadzie czynnym można przewidywać i zapobiegać niekorzystnym zjawiskom w procesie biologicznego oczyszczania ścieków, dlatego badania biocenozy osadu czynnego powinny być standardowym elementem kontroli pracy każdej nowoczesnej oczyszczalni [10, 12].

Badania bioindykacyjne w obiektach technologicznych oczyszczalni „Hajdów”

W poszczególnych obiektach i urządzeniach miejskiej oczyszczalni ścieków „Hajdów” od kilku lat prowadzone są między innymi badania bioindykacyjne dotyczące formacji błony biologicznej. Tego typu błona biologiczna pokrywa powierzchnię wszystkich elementów oczyszczalni bezpośrednio stykających się ze ściekami, stąd też bioindykacja możliwa jest dla wszystkich urządzeń - osad czynny znajduje się tylko w części biologicznej [14-16].



Rys. 2. Liczebności organizmów w próbkach pektonu pobranego w kolejnych urządzeniach ciągu technologicznego miejskiej oczyszczalni ścieków „Hajdów” [14]

Fig. 2. Abundances of microorganisms in the pepton samples taken at the devices in technological line of “Hajdów” WWTP [14]

Badany materiał biologiczny (pekton) pozwalał na wyróżnienie w swoim składzie co najmniej dziesięciu grup morfologiczno-funkcjonalnych możliwych do identyfikacji bez specjalistycznego przygotowania (rys. 2) [14, 16-19].

Jeśli identyfikacja wykonywana jest na podstawie gatunków, to oprócz znajomości kilkuset, a nawet kilku tysięcy organizmów wskaźnikowych należy zwiększyć powiększenia mikroskopu, a to wiązałoby się ze zmianą liczby pól widzenia oraz problemem zaobserwowania w polu większych pierwotniaków i wielokomórkowców. Pomiaru stałyby się w takiej sytuacji bardziej skomplikowane.

Podsumowanie i wnioski

W ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków można wyróżnić swoistego rodzaju strefy, które charakteryzują się różną liczebnością organizmów, które mogą być przyporządkowane do odpowiednich grup morfologiczno-funkcjonalnych. W związku z tym wyróżnione strefy będą cechowały się odpowiednimi wartościami wskaźników i indeksów biocenotycznych [10, 14, 16-20].

Biomonitoring wykorzystujący mikroskopową analizę pektonu pozwala dostrzec zmiany zachodzące w procesie oczyszczania ścieków bez konieczności przyporządkowywania organizmów do konkretnych gatunków, co stanowi o dużej oszczędności czasu oraz pieniędzy.

W badanym materiale stwierdzono jednoczesne występowanie od dwóch do dziewięciu z wyróżnionych grup morfologiczno-funkcjonalnych. Najwięcej stwierdzono ich w komorach tlenowych i na wylocie z oczyszczalni. Najmniej na wlocie do oczyszczalni oraz na wlocie do piaskownika.

Literatura

- [1] Klimowicz H. Znaczenie mikrofauny przy oczyszczaniu ścieków osadem czynnym. Warszawa: Zak. Wyd. Instytutu Kształtowania Środowiska; 1983.
- [2] Turoboyski L. Hydrobiologia techniczna. Warszawa: PWN; 1979.
- [3] Bobrowski M. Podstawy biologii sanitarnej. Białystok: Wyd. Ekonomia i Środowisko; 2002.
- [4] Kańska Z, Grabińska-Łoniewska A, Łębkowska M, Rzechowska E. Ćwiczenia laboratoryjne z biologii sanitarnej - część II. Warszawa: Ofic. Wyd. Polit. Warszawy; 2001.
- [5] Eikelboom DH, Buijsen HJJ. Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego. Warszawa: Wyd. Seidel-Przywecki; 1999.
- [6] Amaral AL, Pons MN, Viriver H. Survey of a wastewater treatment plant microfauna by image analysis. *Biochem Eng.* 2001;1137-1144.
- [7] Martín-Cereceda M, Serrano S, Guinea A. A comparative study of ciliated protozoa communities in activated-sludge plants. *FEMS Microbiol Ecol.* 1996;21:267-276.
- [8] Madoni P, Davoli D, Gibin G. Survey of filamentous microorganisms from bulking and foaming activated-sludge plants in Italy. *Water Res.* 1999;34:1767-1772. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00352-8.
- [9] Lee S, Basu S, Tyler CW. Ciliate populations as bio-indicators at Deer Island Treatment Plant. *Advances in Environ Res.* 2004;8:371-378. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00118-1.
- [10] Montusiewicz A, Malicki J, Łagód G, Chomczyńska M. Estimating the efficiency of wastewater treatment in activated sludge systems by biomonitoring. *Environ Eng. London: Taylor & Francis Group; 2007:47-54.*
- [11] Zhou K, Xu M, Dai J, Cao H. The microfauna communities and operational monitoring of an activated sludge plant in China. *Europ J Protistol.* 2006;42:291-295.
- [12] Nicolau A, Martins MJ, Mota M, Lima N. Effect of copper in the protistan community of activated sludge. *Chemosphere.* 2005;58:605-614. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.08.096.
- [13] Wierzbicki TL. Technologia wody i ścieków. Ćwiczenia laboratoryjne. Białystok: Wyd. Polit. Białostoc; 1996.

- [14] Łągód G, Sobczuk H. The number and size of samples required to measure the saprobe population at various pollutant concentrations in sewage. *Arch Environ Protect*. 2008;34(3):281-285.
- [15] Montusiewicz A, Chomczyńska M, Malicki J, Łągód G. Biofilm sampling for bioindication of municipal wastewater treatment. *Environmental Engineering III*. 2010:491-496. DOI: 10.1201/b10566-78.
- [16] Łągód G, Jaromin K, Kopertowska A, Plizga O, Lefanowicz A, Woś P. Bioindicative studies of pecton in selected facilities of the Hajdow Wastewater Treatment Plant - a case study. *Environmental Engineering III*. 2010: 455-461.
- [17] Plizga O, Woś P, Łągód G. Bioindication researches on pecton in chosen facilities of wastewater treatment plant "Hajdow". *Proc ECOpole*. 2010;4(1):173-179.
- [18] Łągód G, Malicki J, Chomczyńska M, Montusiewicz A. Interpretation of the results of wastewater quality biomonitoring using saprobes. *Environ Eng Sci*. 2007;24(7):873-879. DOI: 10.1089/ees.2006.0090.
- [19] Chomczyńska M, Montusiewicz A, Malicki J, Łągód G. Application of saprobes for bioindication of wastewater quality. *Environ Eng Sci*. 2009;26(2):289-295. DOI: 10.1089/ees.2007.0311.
- [20] Łągód G, Chomczyńska M, Montusiewicz A, Malicki J, Bieganski A. Proposal of measurement and visualization methods for dominance structures in the saprobe communities. *Ecol Chem Eng S*. 2009;16(3):369-377.

BIOINDICATION RESEARCHES OF THE MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT PROCESS AT THE "HAJDOW" WASTEWATER TREATMENT PLANT

¹ Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology, Poland

² National University of Water Management and Natural Resources Use, Rivne, Ukraine

Abstract: The microorganisms common in the natural watercourses, where the bioindicative measurements have been conducted for decades, reside also in the following facilities of *wastewater treatment plants* (WWTPs) technological line. In the bioreactor chambers, the microorganisms forming an active sludge create the biological process factor of sewage treatment. Microorganisms covering also the surfaces of technological devices swilled by sewage forms the specific biofilm, which is not functioning as a process factors, like an active sludge, but it can function as a suitable object for bioindicative purposes. This paper presents the review of information concerning the problem of bioindicative control of wastewater treatment processes and exemplary results of researches conducted at the technological objects of municipal WWTP "Hajdow" in Lublin, Poland. During these researches to organisms identification the recently often applied morphological-functional groups were employed. The obtained results may be applied during the calculations of biocenotic indices correlated to the indicators of pollution *eg* BOD₅ and COD.

Keywords: wastewater quality, bioindication, activated sewage sludge, biofilm, pecton

Justyna STEFANIAK¹, Agnieszka ŻELAZNA¹ i Artur PAWŁOWSKI¹

ASPEKTY ŚRODOWISKOWE ZASTOSOWANIA CHŁODZIARKI ABSORPCYJNEJ W UKŁADACH KLIMATYZACYJNYCH

ENVIRONMENTAL ASPECTS OF ABSORPTION CHILLER USAGE IN AIR CONDITIONING SYSTEMS

Abstrakt: Koncepcja rozwoju zrównoważonego, mówiąc o konieczności zapewnienia podstawowych potrzeb obecnego i przyszłych pokoleń, odnosi się m.in. do problemu dostępności i wyczerpywalności nośników energii. Coraz większy nacisk kładziony jest na zwiększenie efektywności procesów wytwarzania energii oraz jej zużycia. Istotne znaczenie ma również rozwój technologii korzystających z odnawialnych źródeł energii, których zastosowanie ma spowodować zwolnienie tempa zużycia tradycyjnych, kopalnych nośników energii. Wpływ środowiskowy technologii alternatywnych wiąże się nie tylko z samymi efektami eksploatacyjnymi. Ważne jest tu sprawdzenie potencjalnych wpływów na środowisko w całym cyklu życia danej technologii, poczynając od jej wytworzenia aż do likwidacji. W pracy przeanalizowano efekty zastosowania chłodziarki absorpcyjnej w danym układzie klimatyzacyjnym oraz koszty jej wytworzenia i użytkowania w aspekcie środowiskowym z wykorzystaniem techniki Oceny Cyklu Życia (LCA).

Słowa kluczowe: chłodziarka absorpcyjna, solarny system klimatyzacji absorpcyjnej, Ocena Cyklu Życia, LCA

W wielu krajach Unii Europejskiej w okresie letnim obserwuje się wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną. Dotyczy to szczególnie krajów o klimacie umiarkowanym [1]. Dążenie do utrzymania komfortu cieplnego w użytkowanych pomieszczeniach sprzyja zwiększaniu się liczby instalowanych systemów klimatyzacyjnych, z czego większość stanowią systemy wykorzystujące chłodziarki sprężarkowe o dużym zapotrzebowaniu na energię elektryczną. W niektórych krajach UE, np. w Hiszpanii, zapotrzebowanie energetyczne urządzeń tego typu obciąża krajowy system energetyczny do tego stopnia, że zużycie energii elektrycznej w lecie przekracza zapotrzebowanie na energię elektryczną w okresie zimowym [1].

Niestety Europa jest nadal silnie uzależniona od paliw kopalnych. W 2008 r. w Unii Europejskiej produkcja energii elektrycznej wyniosła 3 351 364 GWh. Aż 55,1% tej energii było wytwarzane w ciepłych elektrowniach węglowych, 28% w elektrowniach jądrowych, natomiast 16,9% korzystało z odnawialnych źródeł energii. W Polsce w elektrowniach węglowych produkuje się aż 95,9% energii elektrycznej (przy rocznej produkcji na poziomie 155 582 GWh) [2]. Rosnące zapotrzebowanie na tę energię oznacza zwiększenie zużycia paliw kopalnych, a co za tym idzie, wzmożoną emisję gazów cieplarnianych (GHG) [3, 4].

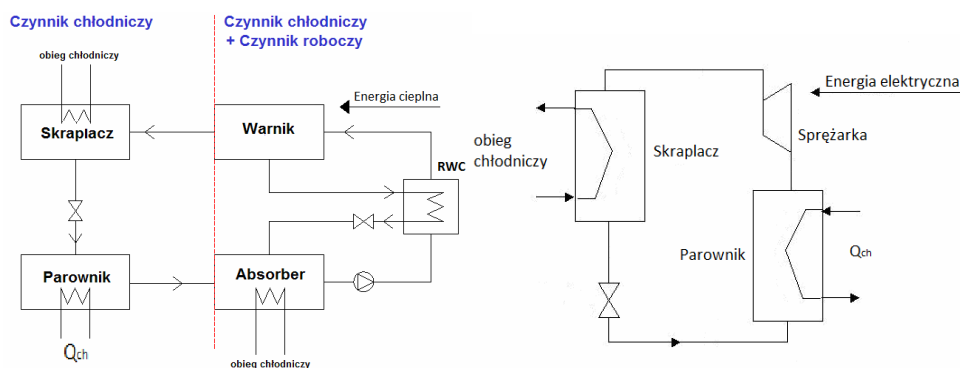
Zgodnie z koncepcją zrównoważonego rozwoju, konieczna jest ochrona naturalnych zasobów energii, która pozwoli uchronić przyszłe pokolenia przed ograniczeniem ich dostępności. Dlatego też niezmiernie ważne staje się poszukiwanie nowych rozwiązań dążących do zwiększenia efektywności wytwarzania i zużycia energii elektrycznej oraz wdrażania technologii alternatywnych. Wszystkie te działania pomagają uchronić naturalne zasoby i nośniki energii przed szybkim zużyciem [5, 6].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 538 44 06, email: J.Stefaniak@wis.pol.lublin.pl

Jedną z możliwych alternatyw dla tradycyjnych systemów klimatyzacji są systemy klimatyzacji wykorzystujące absorpcyjne urządzenia chłodnicze. Do zasilania chłodziarek absorpcyjnych wykorzystuje się energię cieplną, a ich zapotrzebowanie na energię elektryczną jest kilkadziesiąt razy mniejsze niż do urządzeń sprężarkowych.

Systemy absorpcyjne

Chłodziarki absorpcyjne są wykorzystywane w różnorodnych układach w zależności od dostępnych źródeł zasilania. Ich budowa przypomina budowę sprężarek tradycyjnych. Zasadniczą różnicą jest jednak to, że rolę tradycyjnej sprężarki zastępuje układ absorber-warnik, tworząc tzw. sprężarkę termalną [3]. Porównanie schematów sprężarek zostało przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1. Porównanie budowy chłodziarki absorpcyjnej ze sprężarką termalną (po lewej stronie) i tradycyjnej chłodziarki sprężarkowej (po prawej stronie) (opracowanie własne)

Fig. 1. Construction comparison of the absorption chiller with the thermal compressor (left) and the traditional compression chiller (right) (author's work)

Chłodziarka absorpcyjna działa z wykorzystaniem zjawiska absorpcji. W układzie pracują dwie cieczce, z których jedna, będąca czynnikiem chłodniczym, jest pochłaniana całą objętością drugiej, tj. czynnika roboczego. Czynnik roboczy, znajdujący się w absorberze, dzięki silnym właściwościom higroskopijnym pochłania parujący czynnik chłodniczy z parownika. Następnie roztwór dwóch czynników przetłaczany jest do warnika (desorbera). Pod wpływem dostarczonego ciepła w warniku dochodzi do odparowania czynnika chłodniczego. Czynnik chłodniczy trafia do skraplacza, natomiast stężony roztwór czynnika roboczego wraca do absorbera [7, 8]. W praktyce najczęściej wykorzystywane są dwa rodzaje chłodziarek absorpcyjnych: bromolitowe ($\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$) oraz amoniakalne ($\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$) [9].

Chłodziarki absorpcyjne mogą być zasilane ciepłem pochodzącym z różnych źródeł. W przypadku chłodziarek zasilanych pośrednio wykorzystuje się parę lub ciepłą wodę z bojlerów, turbin, silników lub innych źródeł. Chłodziarki zasilane bezpośrednio mają wbudowane palenisko gazu naturalnego. Coraz większym powodzeniem cieszą się technologie solarne, które do realizacji obiegu chłodniczego wykorzystują energię cieplną dostarczaną przez kolektory słoneczne. Wykorzystanie energii słonecznej do celów

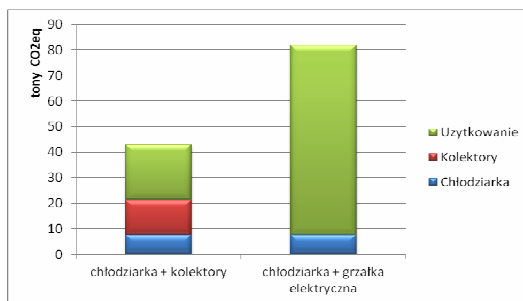
klimatyzacyjnych ma duży potencjał, bowiem największe zapotrzebowanie na chłód występuje równoległe z najwyższymi wartościami nasłonecznienia [1].

O ile *współczynnik wydajności chłodniczej* (COP) urządzeń absorpcyjnych jest mniejszy niż urządzeń tradycyjnych (dla jednostek absorpcyjnych waha się od 0,7 do 1,2, podczas gdy dla jednostek konwencjonalnych przekracza 2,0), o tyle przewagę nad chłodziarkami sprężarkowymi daje im fakt, że konsumują znacznie mniej energii elektrycznej [10]. Według niektórych producentów, chłodziarki absorpcyjne są w stanie oszczędzić do 87% elektryczności w porównaniu z tradycyjnymi systemami elektrycznymi [11].

Analiza środowiskowa

Analizę wpływu na środowisko zastosowania systemów solarnych w połączeniu z chłodziarką absorpcyjną do celów klimatyzacyjnych przeprowadzono za pomocą metodologii środowiskowej *oceny cyklu życia* (LCA) z wykorzystaniem oprogramowania SimaPro 7.2 oraz bazy danych inwentaryzacyjnych Ecoinvent 2.2. Analizowany system składał się z: chłodziarki absorpcyjnej o współczynniku COP = 0,7, 30 próżniowych kolektorów słonecznych o łącznej powierzchni absorbera 90 m² oraz sieci przewodów i armatury. System stworzony został dla sali wykładowej o kubaturze 560 m³ i rocznym zapotrzebowaniu na moc chłodniczą kształtującym się na poziomie 2274 kW. Wykorzystanie kolektorów słonecznych zapewniało pokrycie 71% mocy chłodniczej, pozostała część chłodu produkowana była za pomocą grzałki elektrycznej, zapewniającej parametry czynnika na wejściu do chłodziarki absorpcyjnej. Stworzono schemat cyklu życia opisanego systemu chłodniczego, obejmujący procesy produkcji urządzeń i armatury, ich transport, montaż i użytkowanie. W analizie pominięto kwestie zagospodarowania końcowego odpadów. Przyjęto perspektywę 30 lat użytkowania instalacji.

System chłodniczy podzielono na część związaną z urządzeniem chłodziarki absorpcyjnej oraz na zespół kolektorów i wymaganego osprzętu (przewody, pompy, armatura). W przypadku współpracy chłodziarki z kolektorami słonecznymi użytkowanie systemu związane było z pracą pomp oraz grzałki elektrycznej wykorzystywanej w okresie niedoboru energii słonecznej (chłodziarka + kolektory). System ten porównano z przypadkiem teoretycznym, w którym czynnik zasilający chłodziarkę podgrzewany jest za pomocą energii elektrycznej (chłodziarka + grzałka elektryczna).



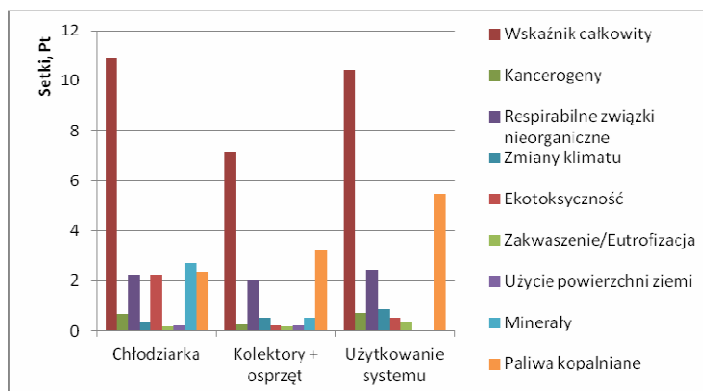
Rys. 2. Emisja ekwiwalentu CO₂ z systemów produkcji chłodu (opracowanie własne)

Fig. 2. Emissions of CO₂ equivalent from cooling systems (author's work)

Wyniki inwentaryzacji poddano analizie metodą Global Warming Potential [12, 13] w perspektywie 100 lat. Metoda ta pozwala na oszacowanie emisji ditlenku węgla oraz pozostałych prekursorów globalnego ocieplenia z analizowanych procesów. Jednostką normalizacyjną z uwagi na potencjał tworzenia efektu cieplarnianego jest $\text{kg CO}_{2\text{eq}}$, co oznacza, że według wybranej metody 1 kg pary wodnej to 4 $\text{kg CO}_{2\text{eq}}$. Wyniki przedstawiono na rysunku 2.

Widoczna jest zasadnicza różnica w ilości emisji prekursorów globalnego ocieplenia pomiędzy systemem z kolektorami (z lewej) i bez kolektorów. Zarówno w pierwszym, jak i w drugim przypadku faza użytkowania systemu stanowi największe źródło emisji spośród faz cyklu życia. System wykorzystujący kolektory słoneczne emituje jednak o prawie połowę mniej gazów cieplarnianych niż ma to miejsce w przypadku grzałki elektrycznej.

System solarny poddano dodatkowo analizie metodą EcoIndicator'99. Technika ta pozwala na określenie wpływów środowiskowych w wybranych kategoriach. Wpływ produktu na środowisko określany jest za pomocą jednostki pomocniczej, tzw. Ekopunktu (Pt). Jest to jednostka normalizacyjna, przyporządkowująca wagę poszczególnym kategoriom, co pozwala na porównanie uzyskanych wyników.



Rys. 3. Wyniki analizy systemów produkcji chłodu metodą EcoIndicator'99 (opracowanie własne)

Fig. 3. The results of cooling systems analysis carried out by EcoIndicator'99 method (author's work)

Z przedstawionych na rysunku 3 danych wynika, że główną kategorią wpływu na środowisko w cyklu życia solarnych systemów produkcji chłodu jest ciągłe zużycie paliw kopalnych. Wynika to z faktu, że udział alternatywnych źródeł energii na rynkach światowych jest ciągle mały w stosunku do paliw kopalnych, natomiast każdy proces produkcji i eksploatacji systemu wymaga nakładów energetycznych. Wysoko plasują się także kategorie ekotoksyczności, emisji respirabilnych związków nieorganicznych oraz zużycia surowców mineralnych, związane z procesami produkcyjnymi. Z perspektywy różnych kategorii wpływów środowiskowych punktem newralgicznym jest produkcja chłodziarek absorpcyjnych oraz związane z nią emisje i zużycie surowców. Świadczy to o ciągle wysokim potencjale rozwoju technologii w procesach produkcyjnych, które mogą przyczynić się do ograniczenia wpływu tych procesów na środowisko.

Wnioski

Chłodziarki absorpcyjne stanowią interesującą alternatywę dla chłodziarek konwencjonalnych. Dużą ich zaletą jest możliwość podłączenia tych urządzeń do różnych układów zasilania, w tym takich, które wykorzystują energię odnawialną.

Przeprowadzona analiza cyklu życia dwóch systemów pokazała, że największym źródłem emisji jest faza użytkowa systemów. Dlatego też kluczowe znaczenie ma dobranie odpowiedniego źródła zasilania oraz dostępność taniej energii, np. w postaci energii słonecznej.

Literatura

- [1] Gebreslassie BH, Guillen-Gosalbez G, Jimenez L, Boer D. A systematic tool for the minimization of life cycle impact of solar assisted absorption cooling system. *Energy*. 2010;35:3849-3862.
- [2] Europe's Energy Portal: <http://www.energy.eu>.
- [3] Papadopoulos AM, Oxizidis S, Kyriakis N. perspectives of solar cooling in view of the developments in the air conditioning sector. *Renewable and Sustainable Energy Rev*. 2003;7:419-438.
- [4] Izquierdo M, Moreno-Rodriguez A, Gonzalez-Gil A, Garcia-Hernandi N. Air conditioning in the region of Madrid, Spain: An approach to electricity consumption, economics and CO₂ emission. *Energy*. 2011;36:1630-1639.
- [5] Pawłowski A. Rozwój zrównoważony a inżynieria środowiska. W: Dudzińska M., Pawłowski L, redaktor. *Polska inżynieria środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Lublin: Komitet Inżynierii Środowiska; 2009;60(3):17-31.
- [6] Pawłowski A. Sustainable energy as a sine qua non condition for the achievement of sustainable development. *Problemy Ekorozwoju*. 2009;4(2):3-7.
- [7] Jones WP. *Klimatyzacja*. Warszawa: Arkady; 2001.
- [8] Pelech A. *Wentylacja i klimatyzacja - podstawy*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Polit Wrocław; 2008.
- [9] Rusowicz A. Tendencje rozwojowe urządzeń chłodniczych absorpcyjnych. XXXIX Konferencja Naukowo-Techniczna „Dni Chłodnictwa”. Poznań; 2007;283-290.
- [10] Bruno JC, Valero A, Coronas A. Performance analysis of combined microgas turbines and as fired water/LiBr absorption chillers with post-combustion. *Applied Thermal Eng*. 2005;25:87-99.
- [11] Robur: <http://www.roburcorp.com/>
- [12] Żelazna A. Ocena kosztów środowiskowych termomodernizacji na przykładzie budynku jednorodzinnego. W: *Rocznik Ochrona Środowiska. Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*, 2012;14 (w druku).
- [13] Żelazna A, Pawłowski A. The environmental analysis of insulation materials in the context of sustainable buildings. Selected papers of 8th International Conference Environmental Engineering. *Energy for Buildings*. 2011;2:825-829.

ENVIRONMENTAL ASPECTS OF ABSORPTION CHILLER USAGE IN AIR CONDITIONING SYSTEMS

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: The sustainable development concept, discussing the needs of present and future generations, is *inter alia* referring to the problem of accessibility and exhaustion of energy carriers. The growing demand for electricity and declining fossil fuel resources reduce the potential availability of energy for the future generations. Therefore, improvement of energy efficiency use and energy production is needed as well as promotion of renewable energy use leading to reduction in consumption of traditional energy carriers. The environmental impact of alternative technologies is not associated with the operational effects only. The potential environmental impacts throughout the lifecycle of the technology must be also assessed - from its manufacture to decommissioning. In this papers an assessment of the absorption chiller performance is presented and the environmental aspects of its manufacture and use are assessed with the technique of Life Cycle Assessment (LCA).

Keywords: absorption chiller, solar cooling system, Life Cycle Assessment, LCA

Lech SMOCZYŃSKI¹, Kamilla Teresa MUŃSKA¹, Bogusław PIEROŻYŃSKI¹
i Marta KOSOBUCKA¹

ELEKTROKOAGULACJA ŚCIEKÓW MODELOWYCH NA ELEKTRODACH ŻELAZNYCH

ELECTROCOAGULATION OF MODEL WASTEWATER USING IRON ELECTRODES

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych procesu elektrokoagulacji ścieków modelowych na elektrodach żelaznych. Użyte ścieki okazały się podatne na oczyszczanie elektrolityczne i tym samym, jako układ modelowy, umożliwiły prowadzenie badań aż w 7 powtórzeniach, co z kolei zapewniło bazę danych, nadającą się do wiarygodnej obróbki statystyczno-matematycznej. Oczyszczanie ścieków prowadzono w statycznych warunkach chronopotencjometrycznych, tj. przy stałym natężeniu prądu $I = 0,3$ A. Każdorazowo rejestrowano zmiany napięcia zasilania w czasie, zapewniające $I = \text{const}$. Oznaczano zmiany pH, zawiesin i mętności, ChZT oraz fosforu ogólnego w oczyszczanych ściekach. W odróżnieniu od metody wyznaczania dawki koagulantu z równania odpowiedniej paraboli dla badanego procesu elektrokoagulacji zaproponowano oryginalną, nową metodę obliczania dawki optymalnej elektrokoagulantu żelazowego z równania wielomianu III stopnia. Metoda ta, uzasadniona teoretycznie i praktycznie, umożliwiała każdorazowo bardzo precyzyjne określenie takiej dawki. Stwierdzono, że wzrost dawki elektrokoagulantu żelazowego w układzie prowadzi do zwiększenia udziału elektrokoagulacji „zamiatającej” w badanym procesie oczyszczania ścieków.

Słowa kluczowe: ścieki modelowe, dawka elektrokoagulantu żelazowego

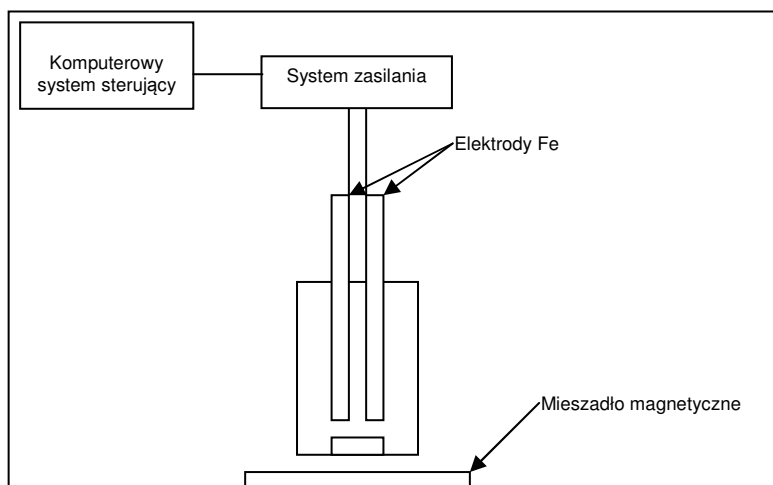
Alternatywą koagulacji chemicznej, tak wody, jak i ścieków, ciągle pozostaje elektrokoagulacja. W procesie elektrokoagulacji najczęściej stosowane są anody żelazne lub glinowe, które ulegają elektrolitycznemu rozpuszczaniu. W ten sposób do oczyszczanych ścieków lub wody wprowadzane są odpowiednie jony tych metali, spełniające dalej rolę koagulantu elektrolitycznego, w skrócie elektrokoagulantu. W wyniku elektrochemicznego wprowadzania do ścieków koagulujących jonów Fe^{2+} , samorzutnie utleniających się do Fe^{3+} , pH układu zawsze rośnie [1] wskutek tlenowej polaryzacji katody. „Tradycyjne” koagulowanie chemiczne, w rezultacie hydrolizy kationów Fe^{3+} (PIX), z kolei prowadzi zawsze do obniżenia pH [2]. W koagulowanych chemicznie oraz w elektrokoagulowanych ściekach kationy Fe^{3+} tworzą dodatnie micelle $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$, które dalej pełnią rolę koloidalnych sorbentów [3] takich zanieczyszczeń ścieków, jak: zawiesiny, związki fosforu czy substancje odpowiedzialne za ChZT.

Badania opisane w niniejszej pracy umożliwiły opracowanie nowej, oryginalnej metody ilościowej interpretacji procesu elektrokoagulacji oraz wyznaczania dawki elektrokoagulantu żelazowego. Podjęto tu również próbę wyjaśnienia mechanizmu oczyszczania ścieków modelowych elektrokoagulowanych statycznie na elektrodach żelaznych.

¹ Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, tel. 89 523 36 68, email: lechs@uwm.edu.pl

Metodyka

Badania procesu elektrokoagulacji chronopotencjometrycznej (tj. przy $I = \text{const}$) z użyciem elektrod żelaznych prowadzono z zastosowaniem aparatury, której schemat przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat zestawu aparaturowego do elektrokoagulacji ścieków

Fig. 1. Laboratory device for static electrocoagulation of wastewater

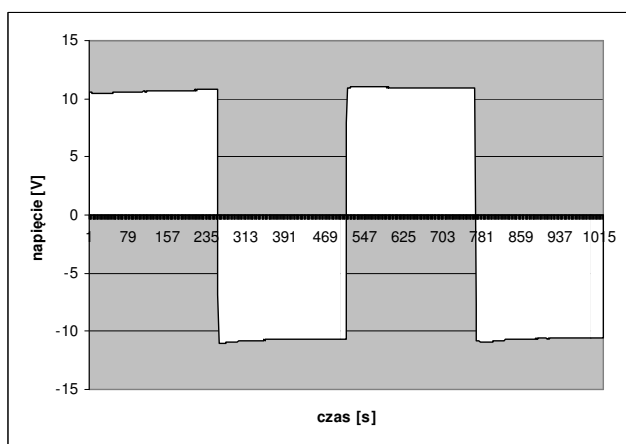
Do sześciu zlewek odmierzano dokładnie po 100 cm^3 świeżo przygotowanych ścieków modelowych zawierających bufor fosforanowy. Następnie do każdej zlewki dodawano nasyconego roztworu NaCl w ilości (na ogół 11 kropli) zapewniającej podwyższenie przewodnictwa właściwego do jednakowej wartości $\kappa \approx 4 \text{ mS}$. W celu przeprowadzenia procesu równoważnej elektrokoagulacji ścieków do wzoru Faradaya $m = k \cdot I \cdot t$ każdorazowo „wprowadzano” przewidywaną dawkę elektrokoagulantu m i w ten sposób obliczano planowany czas trwania elektrokoagulacji, zawsze przy $I = 0,3 \text{ A} = \text{const}$. Aby zwiększyć dawkę elektrokoagulantu, należało zawsze wydłużyć czas t elektrokoagulacji. Dawkowanie elektrokoagulantu glinowego przebiegało następująco: zlewka nr 1 = 512 s elektrolizy, zlewka nr 2 = 768 s, zlewka nr 3 = 1024 s itd.

Do elektrokoagulacji zastosowano dwie elektrody żelazne o wymiarach $100 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ każda. Elektrody oddalone od siebie dokładnie o 1 cm umieszczano zawsze na głębokości 5 cm w zlewce o pojemności 100 cm^3 zawierającej ścieki modelowe. Ścieki były stale mieszane za pomocą mieszadła elektromagnetycznego. Oczyszczanie ścieków prowadzono, utrzymując stałe natężenie prądu $I = 0,3 \text{ A}$ przy odpowiednim, stale rejestrowanym napięciu U . W celu okresowego „samooczyszczania” katody co 256 s [4] system sterujący automatycznie zmieniał kierunek prądu na elektrodach. Zanieczyszczona katoda stawała się rozpuszczalną anodą i dalej oczyszczała się w wyniku rozpuszczania anodowego. Komputerowo zasilano układ i sterowano procesem. Wykorzystano oryginalny zestaw aparaturowy specjalnie do tego celu zaprojektowany i skonstruowany.

Po elektrolizie próbki do analiz pobierano z nad osadu i po 30 min sedymentacji oznaczano w nich następujące parametry: pH, ChZT, fosfor ogólny, mętność i zawiesinę za pomocą standardowych metod HACH [5]. Badania elektrokoagulacyjne wykonywano zawsze w siedmiu powtórzeniach, odrzucając każdorazowo 2 największe i 2 najmniejsze wartości. Z pozostałych 3 wyników każdorazowo obliczano wartość średnią oraz odchylenie standardowe SD, które nanoszono na odpowiednich wykresach.

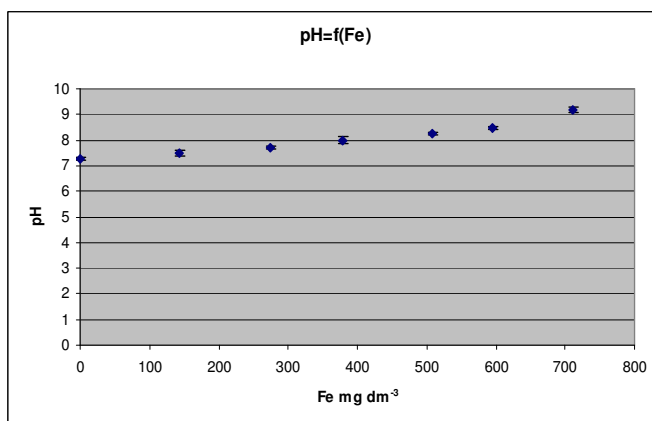
Omówienie i dyskusja wyników

Każdorazowo rejestrowano zmiany napięcia zasilającego U w czasie t zapewniające stałe $I = 0,3$ A. Na rysunku 2 zestawiono uśrednione wykresy zależności: $U = f(t)$.



Rys. 2. Zmiany napięcia w czasie zapewniające prąd $I = \text{const} = 0,3$ A

Fig. 2. Changes in voltage over time producing $I = \text{const} = 0.3$ A



Rys. 3. Zmiany pH ścieków

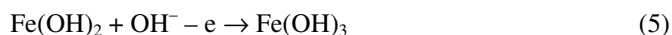
Fig. 3. Changes in wastewater pH

Z przebiegu tych zależności widać wyraźnie zmianę kierunku prądu na elektrodach co 256 s. Wartość ta została uznana za optymalną dla elektrokoagulacji w układach modelowych [4], bowiem zapewnia samooczyszczanie elektrod (katody) i minimum polaryzacyjnych strat prądowych. Każdorazowo w 256-sekundowym okresie elektrolizy napięcie zasilania nie przekraczało wartości 11 V, odpowiednio + lub –.

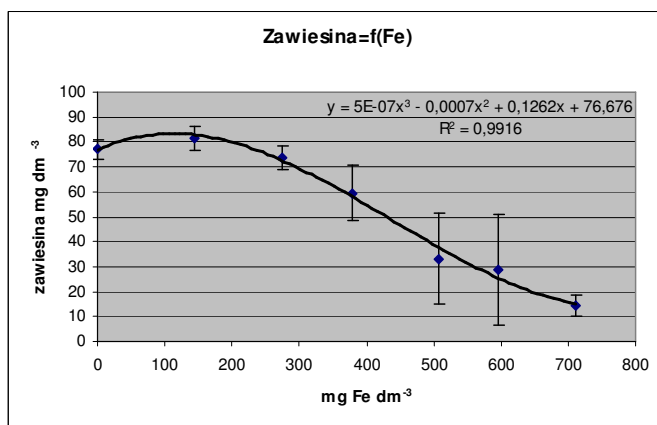
Wykres na rysunku 3 przedstawia zmiany pH ścieków podczas elektrokoagulacji z zastosowaniem elektrod Fe. Proces elektrokoagulacji zawsze prowadził do zwiększenia pH oczyszczanych ścieków do wartości ok. 9,2. Jedną z przyczyn zmian pH ścieków jest reakcja wydzielania wodoru wynikająca z procesu katodowej redukcji wody:



Ponadto w czasie elektrokoagulacji z użyciem elektrod żelaznych, przy $\text{pH} > 7$, na granicy faz zachodzą m.in. następujące reakcje:



W zależności od odczynu ścieków podczas ich elektrokoagulacji żelazo może też tworzyć następujące formy jonowe: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, które ostatecznie ulegają przemianom do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [1]. Ogólnie efektywność usuwania zanieczyszczeń zależy m.in. od odczynu ścieków oraz rodzaju jonów powstających w trakcie procesu.



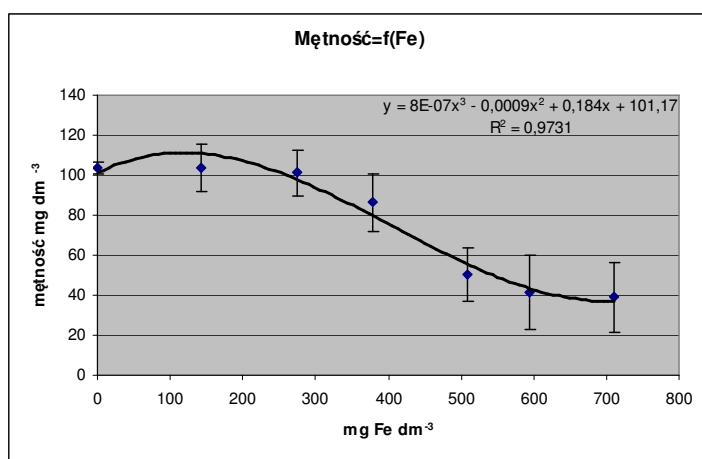
Rys. 4. Usuwanie zawiesiny ze ścieków

Fig. 4. Removal of suspended solids from wastewater

Na rysunku 4 przedstawiono usuwanie zawiesiny ze ścieków modelowych koagulowanych za pomocą elektrokoagulantu żelazowego. Dla powyższej krzywej wielomianu III stopnia punkt przegięcia przypada przy dawce elektrokoagulantu

wynoszącej $550 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wysoka wartość współczynnika determinacji $R^2 = 0,9916$ potwierdza słuszność wyboru takiego modelu matematycznego. Znaczne wartości *odchylenia standardowego* (SD) mogły wynikać z utrudnionego pobierania próbek z osadu, wynikającego z bardzo długiego czasu sedimentacji kłaczków. Niestety, zawsze niewielka część kłaczków była pobierana do analizy z próbką oczyszczonych ścieków.

Najsukuteczniejsza okazała się dawka ok. $710 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$, zapewniając niemalże 81% usunięcie zawiesiny. Jednak zastosowanie dużo niższej dawki, ok. $590 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$, zapewniało 63% efektywność, a więc w miarę zadowalającą np. w praktyce tzw. wstępnego kroku chemicznego w oczyszczalni ścieków. Użycie PIX-u w podobnych warunkach zmniejszało stężenie zawiesiny o 63% [3].

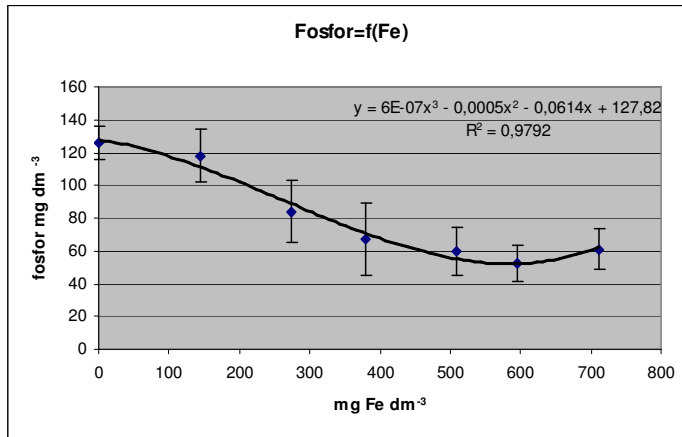


Rys. 5. Usuwanie mętności ze ścieków

Fig. 5. Removal of wastewater turbidity

Krzywa na rysunku 5 wykazuje podobieństwo w przebiegu do wyżej omawianej zależności $\text{Zawiesina} = f(\text{Fe})$. Potwierdzono tu funkcję kontrolną, jaką powszechnie pełni wartość mętności ścieków w odniesieniu do ich zawiesiny. Analogicznie jak w przypadku usuwania zawiesiny, najskuteczniejsza okazała się dawka ok. $710 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$ zapewniająca 62% usunięcie mętności. W przypadku dwóch największych dawek, tj. 590 oraz $710 \text{ mg Fe} \cdot \text{dm}^{-3}$, różnica w skuteczności wynosiła jedynie 2% na korzyść dawki większej.

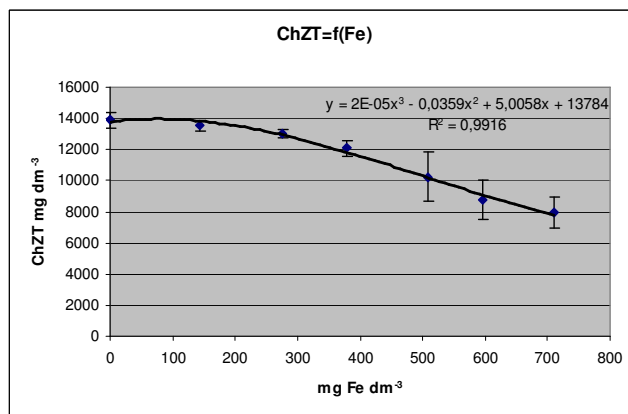
Krzywa wielomianu III stopnia na rysunku 6 przedstawia usuwanie związków fosforu ze ścieków koagulowanych za pomocą „elektrokoagulantu” żelazowego. W rezultacie procedury sedimentacyjnej stwierdzono stosunkowo wysokie wartości odchylenia standardowego. Mimo to krzywa na rysunku 6 charakteryzuje się wysokim współczynnikiem determinacji $R^2 = 0,9792$, co świadczy po raz kolejny o słuszności zastosowanego tu modelu matematycznego.



Rys. 6. Usuwanie związków fosforu ze ścieków

Fig. 6. Removal of phosphorus compounds from wastewater

Punkt przegięcia rozważanej krzywej przypadał przy dawce elektrokoagulantu wynoszącej ok. 380 mg Fe·dm⁻³, a więc znacznie niższej aniżeli wynikającej z analizy wykresów dla zawiesin i mętności. W odróżnieniu od tamtych wykresów tutaj zwiększenie dawki do 710 mg Fe·dm⁻³ nie powodowało już zmian stężenia fosforu w oczyszczanych ściekach. Można przypuszczać, iż dalsze zwiększanie dawki elektrokoagulantu powodowałoby hamowanie procesu sorpcji-koagulacji oraz nawet nieznaczną destabilizację (peptyzację) osadu poprzez jego rozpuszczanie, a tym samym niewielkie zwiększenie stężenia fosforu w roztworze nad osadem.



Rys. 7. Usuwanie związków odpowiedzialnych za ChZT

Fig. 7. Removal of substances responsible for the COD load

Najwyższe z trzech zastosowanych dawek zapewniły zbliżone usunięcie związków fosforu w granicach 51÷58% skuteczności. Istotnym dla rozważanej kwestii pozostaje fakt, iż molowa zależność Fe:P, zapewniająca usuwanie fosforu ze ścieków, większa niż 1:3, wyklucza prostą reakcję wytrącania osadu typu: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$, $\text{FePO}_4\downarrow$, $(\text{FeOH})_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$, $(\text{FeOH})_3\text{PO}_4\downarrow$ jako procesu usuwania fosforu ze ścieków w wyniku elektrokoagulacji z użyciem elektrod Fe.

Krzywa na rysunku 7 charakteryzuje się wysokim współczynnikiem $R^2 = 0,9916$ oraz w większości niskimi wartościami odchylenia standardowego. Świadczy to o podatności zastosowanych ścieków modelowych na oczyszczanie metodą elektrolityczną oraz o poprawności doboru modelu matematycznego w postaci wielomianu III stopnia.

Najkorzystniejszy rezultat usuwania związków odpowiedzialnych za ChZT uzyskano tu przy użyciu największej dawki $710 \text{ mg Fe}\cdot\text{dm}^{-3}$, osiągając 43% skuteczność. Jest to wynik lepszy niż np. przy zastosowaniu PIX-u [3], wymagający jednak zużycia 1,5-krotnie większej dawki. Wyższa skuteczność elektrokoagulantu żelazowego aniżeli PIX-u wynikała, jak zwykle dla porównań koagulacji chemicznej i elektrokoagulacji, z różnicy pH układu oraz kierunku zmian pH podczas procesu oczyszczania ścieków.

Wnioski

Zastosowane w badaniach ścieki modelowe ulegały elektrokoagulacji na elektrodach żelaznych. Wyniki oznaczeń mętności badanych ścieków każdorazowo w pełni potwierdzały wyniki oznaczeń zawiesin. Na odpowiednich wykresach przedstawiających zmiany ChZT, fosforu ogólnego, mętności i zawiesiny podczas oczyszczania ścieków oraz w obliczeniach dawki elektrokoagulantu zastosowano równanie wielomianu III stopnia. Zwiększenie dawki „elektrokoagulantu” żelazowego każdorazowo powodowało wzrost pH oczyszczanych ścieków, zmniejszając udział destabilizacji ujemnie naładowanych koloidów w procesie oczyszczania ścieków. Wraz ze wzrostem dawki elektrokoagulantu w oczyszczaniu ścieków wzrastał udział etapu koagulacji „zamiatającej”. Na podstawie wyznaczonej w badaniach zależności molowe Fe:P wykluczono reakcję wytrącania osadu fosforanów żelaza jako procesu usuwania fosforu z oczyszczanych ścieków, przyjmując założenie, iż substancje odpowiedzialne za ChZT ścieków, a także fosforany, adsorbowane są przez koloidalne micelle wodorotlenków żelaza.

Literatura

- [1] Kobyła M, Sentruk E, Bayramoglu M. Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. *J Hazard Mater.* 2006;B133:172-176. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.007.
- [2] Armirtharajah A, Mills MK. Rapid-mix design for mechanism of Alum coagulation. *J Am Water Work As.* 1982;74(4):210-216.
- [3] Smoczyński L, Dłużynska KT, Pierożyński B, Wardzyńska R, Załęska-Chróst B, Zaborowska-Piworowicz A. Mechanism of P- PO_4 removal from chemically treated wastewater. *Ecol Chem Eng A.* 2009;16(1-2):135-149.
- [4] Grøterud O, Smoczyński L. Phosphorus removal from water by electrolysis. *Water Res.* 1986;20(5):667-669.
- [5] HACH DR/2000 Spectrophotometer Handbook Procedure Manual; Hach Company; Loveland, USA: 1993.

ELECTROCOAGULATION OF MODEL WASTEWATER USING IRON ELECTRODES

Department of Chemistry, Faculty of Environmental and Agriculture
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: This paper presents the results of electrocoagulation of model wastewater using iron electrodes under laboratory conditions. The investigated wastewater was susceptible to electrolytic treatment, and the model system supported the performance of analyses in seven replications, generating a database for reliable statistical and mathematical processing. Wastewater was treated by chronopotentiometric electrocoagulation in a static system at constant current intensity $I = 0.3$ A. Changes in supply voltage for $I = \text{const}$ were registered over time. Changes in pH, turbidity, *chemical oxygen demand* (COD), suspended solids and total phosphorus concentrations in the treated wastewater were determined. A new method for determining the optimal dosage of the iron electrocoagulant was proposed by relying on the third degree polynomial function rather than the parabolic equation. The proposed method, justified theoretically and demonstrated practically, enabled precise determination of the electrocoagulant dose. An increase in the electrocoagulant dose increased the share of sweep electrocoagulation in the wastewater treatment process.

Keywords: model wastewater, dose of iron electrocoagulant

Daniel SŁYŚ¹ i Agnieszka STEC¹

ANALIZA LCC WARIANTÓW ZAGOSPODAROWANIA WÓD DESZCZOWYCH W BUDYNKU WIELORODZINNYM

A LCC ANALYSIS OF RAINWATER MANAGEMENT IN MULTI-FAMILY BUILDING

Abstrakt: Przedstawiono wyniki analizy LCC dla kilku wariantów zagospodarowania wód opadowych dla projektowanego wielorodzinnego budynku mieszkalnego. Zgodnie z metodologią określania Life Cycle Cost wykonano obliczenia w pełnym cyklu istnienia przedsięwzięcia, uwzględniając zarówno nakłady inwestycyjne, jak i koszty użytkowania oraz konserwacji. Analiza LCC została przeprowadzona dla wariantu, w którym założono, że wody opadowe z dachu zostaną odprowadzone w całości do systemu kanalizacyjnego. Natomiast w drugim wariantcie tradycyjny dach budynku został zastąpiony dachem zielonym. Tego typu obiekty dzięki swoim właściwościom retencyjnym mogą opóźnić spływ wód opadowych i redukować całkowity odpływ z powierzchni dachu, przez co zaliczane są do zrównoważonych systemów odwadniających (Sustainable Urban Drainage Systems). W trzecim przypadku zastosowano system gospodarczego wykorzystania wody deszczowej w budynku. Założono, że zmagazynowane w zbiorniku wody opadowe zostaną wykorzystane w instalacji sanitarnej do spłukiwania toalet, co pozwoli obniżyć koszty zakupu wody wodociągowej i wpłynie korzystnie na wyniki finansowe funkcjonowania obiektu mieszkalnego.

Słowa kluczowe: woda deszczowa, analiza LCC, rozwój zrównoważony

Wprowadzenie

Wody deszczowe stanowią część zasobów, które w naturalnym obiegu wody w przyrodzie zapewniają odnawialność wód powierzchniowych i podziemnych. W związku z tym wody te powinny być chronione przed degradacją i odpowiednio zagospodarowywane, zwłaszcza na terenach zurbanizowanych, gdzie w wyniku ciągłego wzrostu stopnia uszczelnienia powierzchni zdecydowana ilość wód deszczowych odprowadzana jest beзуżytecznie systemami kanalizacyjnymi do odbiorników.

Powszechnie dotychczas stosowane tradycyjne sposoby zagospodarowania wód opadowych polegające na jak najszybszym ich przejęciu i odprowadzeniu do odbiornika nie uwzględniają negatywnego oddziaływania zrzutu ścieków z przelewów burzowych oraz bezpośredniego odprowadzenia nieoczyszczonych ścieków deszczowych. Metody te mogą powodować wiele niekorzystnych skutków w środowisku naturalnym, takich jak: obniżenie poziomu wód gruntowych, przesuszenie gleb, nasilenie zjawisk powodziowych w ciekach, zanieczyszczenie i zmiany morfologiczne rzek oraz zaburzenia w ekosystemach wodnych. Ponadto w czasie intensywnych opadów, w wyniku dopływu do sieci kanalizacyjnej nadmiernych ilości wód deszczowych, mogą występować przeciążenia hydrauliczne, których skutkiem są często podtopienia terenów i budynków oraz utrudnienia w komunikacji miejskiej.

Ograniczanie i zapobieganie tym negatywnym zmianom w środowisku wymaga zmiany sposobu myślenia i właściwego podejścia do zarządzania wodami opadowymi poprzez ukierunkowanie działań na rzecz zrównoważonej gospodarki tymi wodami.

¹ Katedra Infrastruktury i Ekorozwoju, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Rzeszowska, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów, email: daniels@prz.edu.pl, stec_aga@prz.edu.pl

Ramowa Dyrektywa Wodna Unii Europejskiej, która została przetransponowana do polskiego prawa, nakazuje gospodarowanie wodami opadowymi zgodnie z filozofią rozwoju zrównoważonego [1]. Według tej filozofii, wody deszczowe powinny być zatrzymane w części lub w całości w miejscu, gdzie opad wystąpił poprzez wykorzystanie naturalnych procesów retencji powierzchniowej i podziemnej oraz infiltracji wód do gruntu. Ponadto Ustawa Prawo wodne mówi o racjonalnym i całościowym traktowaniu zasobów wodnych z uwzględnieniem ich ilości i jakości oraz o gospodarowaniu wodą w taki sposób, aby nie dopuszczać do pogorszenia stanu ekosystemów wodnych, co bez zrównoważonego gospodarowania wodami opadowymi nie jest możliwe do osiągnięcia [2].

W publikacji analizie poddano trzy warianty zagospodarowania wód deszczowych dla budynku mieszkalnego wielorodzinnego zlokalizowanego w Rzeszowie (Polska). Z punktu widzenia użytkownika budynku, przy podejmowaniu decyzji o wyborze sposobu zagospodarowania wód deszczowych, jednym z najważniejszych czynników są koszty. Ponieważ obiektem badań jest nowo powstający budynek, jako narzędzie analizy wykorzystano metodologię LCC (*Life Cycle Cost*).

Metodologia LCC

Metodologia określenia kosztów istnienia obiektu, jako tzw. kosztów całego życia lub przez całe życie (LCC), jest techniką, która umożliwia dokonanie analizy porównawczej kosztów dla wyznaczonego przedziału czasu, uwzględniając wszystkie istotne czynniki ekonomiczne, odnoszące się do początkowych nakładów kapitałowych, jak i przyszłych kosztów eksploatacyjnych. Metoda ta jest bardzo przydatna między innymi przy ocenie przedsięwzięć inwestycyjnych, gdyż dzięki porównaniu przyszłych kosztów różnych rozwiązań alternatywnych pozwala na wybór najbardziej ekonomicznego projektu.

Dla każdego z przyjętych wariantów zagospodarowania wód opadowych oraz dla przyjętego czasu trwania inwestycji LCC wyznaczono z zależności [3]:

$$LCC = K_I + \left[\sum_{t=1}^T (1+r)^{-t} \right] \cdot K_E$$

gdzie: K_I - nakłady inwestycyjne [zł], K_E - koszty eksploatacyjne [zł], T - czas trwania analizy LCC, $T = 30$ lat, r - stała stopa dyskontowa, $r = 0,05$, t - kolejny rok użytkowania obiektu [-].

Analizę LCC systemu zagospodarowania wód deszczowych przeprowadzono dla budynku wielorodzinnego o następujących parametrach:

- liczba pięter: 4,
- liczba klatek: 2,
- liczba mieszkańców: 70,
- powierzchnia dachu, $F = 455 \text{ m}^2$,
- średniodobowe zapotrzebowanie na wodę do spłukiwania toalet w budynku: $2,45 \text{ m}^3/\text{d}$.

W obliczeniach wykorzystano dane archiwalne o wysokości opadów w ciągu okresu 10 lat dla miasta Rzeszowa. Średni opad roczny w tym okresie wynosił 612 mm.

Warianty zagospodarowania wód deszczowych

Wariant I - Odprowadzenie wód opadowych z dachu budynku do sieci kanalizacyjnej

W wariantcie I założono, że wody opadowe z dachu zostaną w całości odprowadzone do istniejącej sieci kanalizacyjnej. W obliczeniach ilości spływających wód deszczowych przyjęto średni współczynnik spływu z połaci dachu $\psi = 0,8$.

Ze względu na to, że analiza kosztów inwestycji wykonywana jest pod kątem użytkownika obiektu, który nie ponosi nakładów finansowych na budowę sieci, w analizie LCC w tym przypadku uwzględniono tylko koszty eksploatacyjne, na które składają się opłaty za odprowadzenie wód opadowych do kanalizacji.

Wysokość opłaty została ustalona zgodnie z wytycznymi zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Budownictwa w sprawie określania taryf, wzoru wniosku o zatwierdzenie taryf oraz warunków rozliczeń za zbiorowe zaopatrzenie w wodę i zbiorowe odprowadzenie ścieków [4]. Według tego rozporządzenia, opłata za odprowadzenie wód opadowych ustalana jest jako iloczyn wielkości powierzchni, z której odprowadzone są wody, oraz stawki dla danej grupy odbiorców za 1 m^2 powierzchni zanieczyszczonej, o trwałej nawierzchni lub w przypadku zainstalowania urządzenia pomiarowego jest to iloczyn ilości zarejestrowanego odpływu oraz stawki dla danej grupy odbiorców za 1 m^3 zarejestrowanych wód opadowych. Dla analizowanego budynku przyjęto stawkę za 1 m^2 powierzchni dachu równą $1,1 \text{ zł/m}^2/\text{rok}$.

Wariant II - Retencja wód opadowych na dachu zielonym

W wariantcie II tradycyjny dach budynku został zastąpiony dachem zielonym ekstensywnym o grubości warstwy substratu 10 cm i roślinnością typu rozchodniki.

Tego typu obiekty dzięki swoim właściwościom retencyjnym mogą opóźnić spływ wód opadowych i zredukować całkowity odpływ z powierzchni dachu, przez co zaliczane są do zrównoważonych systemów odwadniających (*Sustainable Urban Drainage Systems*). Jak pokazują liczne badania, w zależności od typu i budowy dachu zielonego, mogą one zredukować odpływ w granicach $60\div 100\%$ [5-7]. W przywołanych badaniach brane są pod uwagę nie tylko grubość oraz układ warstw dachu i ich wpływ na retencjonowanie wody, ale również nachylenie dachu. Niemieccy badacze [8, 9] doszli do wniosku, że spadek nie ma wpływu na ilość zmagazynowanej wody. Jednak zaprzeczają temu wyniki badań uzyskane przez innych naukowców, którzy poddali analizie dachy o różnym nachyleniu [6, 10, 11].

W analizowanym wariantcie przyjęto 2% spadek dachu i układ warstw jak na rysunku 1.

W analizie LCC przyjęto koszty wykonania dachu zielonego (tab. 1) o układzie warstw jak na rysunku 1. W nakładach inwestycyjnych nie uwzględniono kosztów związanych z wykonaniem konstrukcji o zwiększonej wytrzymałości. Wynika to z faktu, że analizowany dach charakteryzuje się niewielkim ciężarem i dla budynku o powierzchni 455 m^2 nie jest wymagane wzmocnienie jego konstrukcji.

Dachy ekstensywne po okresie aklimatyzacji są stosunkowo łatwe w utrzymaniu. Przy zastosowaniu roślinności sucholubnej, jak rozchodniki, rojniki czy niektóre mchy, nie potrzebują wiele wody. W związku z tym koszty eksploatacyjne na podstawie

analiz wykonanych i eksploatowanych dachów ekstensywnych przyjęto na poziomie 1 zł/m²/rok.

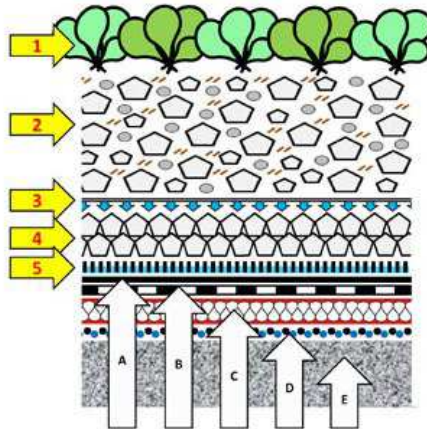
Tabela 1

Koszt wykonania 1 m² dachu zielonego ekstensywnego

Table 1

The cost of the implementation of extensive green roof

| Warstwa | Cena jednostkowa [zł/m ²] |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| Roślinność ekstensywna | 18,45 |
| Substrat dachowy 10 cm | 22,63 |
| Geowłóknina filtracyjna | 11,50 |
| Drenaż z kruszyw nasiąkliwych 5 cm | 5,23 |
| Geowłóknina chłonno-ochronna PP | 8,61 |
| Materiały razem | 66,42 |
| Koszt robocizny | 50 |
| SUMA | 116,42 |



Rys. 1. Przekrój przez warstwy analizowanego dachu: 1 - roślinność ekstensywna, 2 - substrat dachowy, 3 - geowłóknina filtracyjna, 4 - drenaż żwirowy, 5 - geowłóknina chłonno-ochronna, A - warstwa ślizgowa, B - hydroizolacja, C - termoizolacja, D - paraizolacja, E - konstrukcja nośna [12]

Fig. 1. Cross-section through the layers of the analyzed roof: 1 - extensive vegetation, 2 - growing medium, 3 - filter fabric, 4 - drainage layer, 5 - protection fabric, A - membrane, B - waterproofing membrane, C - thermal insulation, D - vapor barrier, E - supporting structure [12]

Ponadto uwzględniono koszty odprowadzania nadmiaru wód deszczowych, których dach po osiągnięciu maksymalnego poziomu nawodnienia nie był w stanie zmagazynować. Ilość tych wód została obliczona w modelu symulacyjnym na podstawie danych opadowych z okresu 10 lat. Średnia objętość odprowadzanych wód deszczowych do sieci kanalizacyjnej wynosiła 16,31 m³/rok. Koszt odprowadzenia 1 m³ wód opadowych określono na poziomie 3,0 zł/m³.

Wariant III - Wykorzystanie wody opadowej do spłukiwania toalet w budynku

Systemy gromadzące i wykorzystujące wody opadowe do podlewania ogrodów, mycia samochodów, prania czy spłukiwania toalet są od lat stosowane w wielu krajach na świecie [13-16]. W zależności od kraju, warunków klimatycznych, rodzaju budynku, w którym zainstalowany jest system wykorzystujący wody opadowe, oszczędność w zapotrzebowaniu na wodę wodociągową może sięgać nawet 60%.

Woda deszczowa do spłukiwania toalet może być wykorzystywana w budynkach mieszkalnych [17-19], w dużych obiektach sportowych [20], w obiektach uniwersyteckich [21] czy w supermarketach [22].

W Polsce systemy wykorzystujące wody opadowe do spłukiwania toalet są stosowane rzadko. Wyniki przeprowadzonych analiz nad możliwością zastosowania tych systemów w budynkach mieszkalnych przedstawiono m.in. w publikacjach [3, 23].

W analizowanym wariantcie wody opadowe z dachu zostaną odprowadzone do zbiornika zlokalizowanego w piwnicach. Na podstawie zapotrzebowania na wodę do spłukiwania toalet wyznaczono jego pojemność, $V_{zb} = 22,5 \text{ m}^3$. Woda ze zbiornika do misek ustępowych dostarczana będzie poprzez układ pompowy. W przypadku gdy ilość zmagazynowanych w zbiorniku wód deszczowych będzie niewystarczająca, to do zbiornika doprowadzona będzie woda z sieci wodociągowej.

Wyniki analizy

W każdym z wariantów w nakładach inwestycyjnych uwzględniono koszt wewnętrznej instalacji doprowadzającej wodę z sieci wodociągowej do spłukiwania toalet, który wynosił 22 500 zł. Ponadto w wariantcie II oprócz ww. kosztów w nakładach inwestycyjnych uwzględniono koszty wykonania zielonego dachu ekstensywnego (52 970 zł), a w wariantcie III koszt instalacji gospodarczej wykorzystującej wody opadowe. Określone w kosztorysie koszty inwestycyjne tego wariantu wynoszą 74 750 zł.

Z kolei w kosztach eksploatacyjnych każdego z wariantów wzięto pod uwagę koszty zakupu wody wodociągowej i odprowadzenia ścieków sanitarnych do kanalizacji. Przy obliczeniach wykorzystano następujące dane:

- cena zakupu 1 m^3 wody wodociągowej, $c_w = 3,72 \text{ zł}$;
- cena odprowadzenia 1 m^3 ścieków, $c_s = 3,11 \text{ zł}$;
- roczna ilość wody wodociągowej doprowadzanej do toalet: $894,25 \text{ m}^3$.

Tabela 2

Zestawienie kosztów analizowanych wariantów inwestycyjnych

Table 2

Summary of the cost the analyzed investment options

| Wariant zagospodarowania wód opadowych | Koszty inwestycyjne [zł] | Koszty eksploatacyjne [zł] | Koszty LCC [zł] |
|--|--------------------------|----------------------------|-----------------|
| Wariant I | 22 500 | 100 890 | 123 390 |
| Wariant II | 75 470 | 94 660 | 170 130 |
| Wariant III | 97 300 | 89 850 | 187 150 |

Natomiast w analizie kosztów użytkowania wariantu III uwzględniono koszt zakupu energii elektrycznej zużytej do pompowania wody do odbiorców ze zbiornika magazynującego wody deszczowe ($c_e = 0,55$ zł/1 kWh).

Otrzymane wyniki analizy kosztów LCC przedstawiono w tabeli 2.

Wnioski

Przeprowadzona analiza LCC różnych wariantów zagospodarowania wód deszczowych dla budynku wielorodzinnego pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- najmniejsze koszty LCC uzyskano dla wariantu, w którym wody opadowe z dachu odprowadzane bezpośrednio do sieci kanalizacyjnej. Wynika to z faktu, że w wariacie tym nie są ponoszone dodatkowe nakłady inwestycyjne, tak jak ma to miejsce w wariantach II i III. Jednak koszty eksploatacyjne w tym przypadku były największe;
- zastosowanie wariantów II i III dla przedmiotowego budynku nie jest obecnie opłacalne, zatem za ich wdrożeniem muszą przemawiać kryteria niefinansowe, np. kryteria ochrony środowiska. Koszty eksploatacyjne są tylko nieznacznie niższe w stosunku do wariantu I, co nie rekompensuje poniesionych nakładów inwestycyjnych;
- wdrożenie systemu gospodarczego wykorzystania wody deszczowej w analizowanym budynku jest najkosztowniejsze, a oszczędności wynikające z zastąpienia wody wodociągowej wodą deszczową są niskie i nie wpływają na podniesienie rentowności tej inwestycji;
- biorąc pod uwagę kryterium środowiskowe, zagospodarowanie wód opadowych w wariantach II i III ogranicza ilość wód odprowadzanych do kanalizacji, co korzystnie wpływa na odbiornik, którym najczęściej są wody powierzchniowe. Ponadto dachy zielone pochłaniają ditlenek węgla, wydzielają tlen, zatrzymują kurz i inne zanieczyszczenia;
- wariant II może wpłynąć również na poprawę ekonomiki użytkowania budynku. Dachy zielone dzięki swoim właściwościom termoizolacyjnym korzystnie oddziałują na mikroklimat w budynku. W lecie zapobiegają przegrzaniu, a zimą ograniczają straty ciepła, przez co wpływają na obniżenie kosztów ponoszonych na ogrzewanie budynku lub jego chłodzenie. Ponadto przeprowadzone za granicą badania pokazują, że dachy zielone są dwukrotnie trwalsze w stosunku do tradycyjnych pokryć dachowych.

Literatura

- [1] Ramowa Dyrektywa Wodna Unii Europejskiej, 2000/60/WE.
- [2] Ustawa Prawo wodne. DzU 2001, 115, 1229 (wraz z późniejszymi zmianami).
- [3] Słyś D, Bewszko T. LCC analysis of rainwater utilization system in multi-family residential buildings. Arch Environ Protect. 2010;36:107-118.
- [4] Rozporządzenie Ministra Budownictwa w sprawie określania taryf, wzoru wniosku o zatwierdzenie taryf oraz warunków rozliczeń za zbiorowe zaopatrzenie w wodę i zbiorowe odprowadzenie ścieków. DzU 2006, 127, 886.
- [5] Moran A, Hunt B, Jennings G. A North Carolina field study to evaluate green roof runoff quantity, runoff quality and plant growth. Proc 2nd North American Green Roof Conference: Greening Rooftops for Sustainable Communities, Portland, June 2-4, 2004. Toronto: The Cardinal Group; 2004;446-460.

- [6] VanWoert ND, Rowe DB, Andresen JA, Rugh CL, Fernandez RT, Xiao L. Green roof stormwater retention: effects of roof surface, slope and media depth. *J Environ Qual.* 2005;34(3):1036-1044.
- [7] DeNardo JC, Jarrett AR, Manbeck HB, Beattie DJ, Berghage RD. Stormwater mitigation and surface temperature reduction by green roofs. *Trans ASABE.* 2005;48(4):1491-1496.
- [8] Liesecke HJ. Extensive begrünung bei 5 dachneigung. *Stadt und Grün.* 1999;48(5):337-346.
- [9] Schade C. Wasserrückhaltung und Abflußbeiwerte bei dünn-schichtigen extensivbegrünungen. *Stadt und Grün.* 2000;49(2):95-100.
- [10] Villarreal EL, Bengtsson L. Response of a Sedum green roof to individual rain events. *Ecol Eng.* 2005;25(1):1-7.
- [11] Getter K, Rowe B, Andresen J. Quantifying the effect of slope on extensive green roof stormwater retention. *Ecol Eng.* 2007;31:225-231.
- [12] www.dachzielone.pl
- [13] Furumai H. Rainwater and reclaimed wastewater for sustainable urban water use. *Phys Chem Earth.* 2008;33:340-346.
- [14] Jones M, Hunt W. Performance of rainwater harvesting systems in the southeastern United States *Resour Conserv Recy.* 2010;54:623-629.
- [15] Coombes P. Rainwater Tanks Revisited: New opportunities for urban water cycle management. Australia: The University of Newcastle; 2003.
- [16] Ghisi E, Tavares D, Rocha V. Rainwater harvesting In petrol stations In Brasilia: Potential for notable water savings and investment feasibility analysis. *Resour Conserv Recy.* 2009;54:79-85.
- [17] Fewkes A. The use of rainwater for WC flushing: the field testing of a collection system. *Build Environ.* 1999;34:765-772.
- [18] Ghisi E. Potential for potable water savings by using rainwater in the residential sector of Brazil. *Build Environ.* 2006;41:1544-1550.
- [19] Ghisi E, Oliveira S. Potential for potable water savings by combining the use of rainwater and greywater in houses in southern Brazil. *Build Environ.* 2007;42:1731-1742.
- [20] Zaizen M, Urakawa T, Matsumoto Y, Takai H. The collection of rainwater from dome stadiums in Japan. *Urban Water.* 1999;1:355-359.
- [21] Appan A. A dual-mode system for harnessing roofwater for non-potable uses. *Urban Water.* 1999;1:317-321.
- [22] Chilton J, Maidment G, Marriott D, Francis A, Tobias G. Case study of a rainwater recovery system in a commercial building with a large roof. *Urban Water.* 1999;1:345-354.
- [23] Słyś D. Potential of rainwater utilization in residential housing in Poland. *Water Environ J.* 2009;23:318-325. DOI: 10.1111/j.1747-6593.2008.00159.x

A LCC ANALYSIS OF RAINWATER MANAGEMENT IN MULTI-FAMILY BUILDING

Faculty of Civil and Environmental Engineering, Department of Infrastructure and Sustainable Development
Rzeszow University of Technology

Abstract: The paper presents results of the *Life Cycle Cost* (LCC) analysis carried out for several variants of rainfall water management in a newly designed multi-family dwelling house. According to the LCC methodology, calculations were performed for the whole undertaking life cycle with both investment outlays and operation/maintenance costs taken into account. The LCC analysis was carried out, in particular, for a variant assuming that the rainwater collected from the roof will be entirely discharged to the sewage system. On the other hand, the second variant provided for replacement of traditional building roof with a green one. Facilities of that type, thanks to their retention properties, may delay runoff of rainwater and reduce the overall quantity of water discharged from roof surface and therefore can be classified as *Sustainable Urban Drainage Systems*. In the third case considered, rainwater is to be utilised in the building. It was assumed that precipitation water will be stored in a tank and used in the sanitary water supply system for flushing toilets, thus reducing the overall tap water purchase costs.

Keywords: rainwater, LCC analysis, sustainable development

Varia

Invitation for ECOpole'12 Conference

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 21st annual Central European Conference ECOpole'12, which will be held in 11-13 X 2012 (Thursday-Saturday) at the Conference Center „Rzemieslnik” in Zakopane, PL.

The Conference Programme includes oral presentations and posters and will be divided into five sections:

- **SI Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring**
- **SII Environment Friendly Production and Use of Energy**
- **SIII Risk, Crisis and Security Management**
- **SIV Forum of Young Scientists and Environmental Education in Chemistry**
- **SV Impact of Environment Pollution on Food and Human Health**

The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

- abstracts on the CD-ROM (0.5 page of A4 paper sheet format)
- extended Abstracts (4-6 pages) in the semi-annual journal *Proceedings of ECOpole*
- full papers will be published in successive issues of the *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.) ser. A or S.

Additional information one could find on Conference website

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **31st August 2012** and for the Extended Abstracts: **1st October 2012**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2012**) on the Conference website.

The papers must be prepared according to the Guide for Authors on Submission of Manuscripts to the Journals.

The Conference fee is 450 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 280 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the Extended Abstract (4-8 pages) of his/her contribution (deadline is on **15.08.2012**), and a recommendation of his/her Professor. Fees transferred after **10th September 2012** are 10% higher.

At the Reception Desk each participant will obtain abstracts of the Conference contributions as well as the Conference Programme recorded on electronic media (the Programme will be also published on the ECOpole'12 website).

After the ECOpole'12 Conference it will be possible to publish electronic version of presented contributions (oral presentations as well as posters) on this site.

Further information is available from:

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek

Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'12 Conference

University of Opole

email: Maria.Waclawek@o2.pl

and mrajfur@o2.pl

phone: +48 77 455 91 49 and +48 77 401 60 42

fax +48 77 401 60 51

Conference series

1. 1992 Monitoring'92 Opole
2. 1993 Monitoring'93 Turawa
3. 1994 Monitoring'94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole'95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole'96 Kędzierzyn Koźle
6. 1997 EKO-Opole'97 Duszniki Zdrój
7. 1998 CEC ECOpole'98 Kędzierzyn Koźle
8. 1999 CEC ECOpole'99 Duszniki Zdrój
9. 2000 CEC ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 CEC ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 CEC ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 CEC ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 CEC ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 CEC ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 CEC ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 CEC ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 CEC ECOpole'08 Piechowice
18. 2009 CEC ECOpole'09 Piechowice
19. 2010 CEC ECOpole'10 Piechowice
20. 2011 CEC ECOpole'11 Zakopane

 REGISTRATION FORM for the ECOpole' 12 CONFERENCE

Surname and First Name

Scientific Title/Position

Affiliation

Address

Phone/fax email

Authors and title of presentation

.....

.....

.....

KIND OF PRESENTATION

YES NO

| | | |
|---------------------------|--|--|
| Oral | | |
| Poster | | |
| Taking part in discussion | | |

ACCOMODATION

| 10/11 X | | 11/12 X | | 12/13 X | |
|---------|----|---------|----|---------|----|
| Yes | No | Yes | No | Yes | No |

MEALS

| Date | Breakfast | Lunch | Dinner |
|------|-----------|-------|--------|
| 10 X | --- | --- | |
| 11 X | | | |
| 12 X | | | |
| 13 X | | | --- |

✂

ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI
ECOpole'12
W DNIACH 11-13 X 2012
SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM



Będzie to **dwudziesta pierwsza z rzędu** konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Odbędzie się ona w Ośrodku Konferencyjno-Wypoczynkowym „Rzemieślnik” w Zakopanem. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'12 będą zgrupowane w pięciu Sekcjach:

- **SI Chemiczne substancje w środowisku przyrodniczym oraz ich monitoring**
- **SII Odnawialne źródła energii i jej oszczędne pozyskiwanie oraz użytkowanie**
- **SIII Zarządzanie środowiskiem w warunkach kryzysowych**
- **SIV Forum Młodych (FM) i Edukacja prośrodowiskowa**
- **SV Wpływ zanieczyszczeń środowiska oraz żywności na zdrowie ludzi**

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

- abstraktów (0,5 strony formatu A4) na CD-ROM-ie;
- rozszerzonych streszczeń o objętości 4-8 stron w półroczniku *Proceedings of ECOpole*;
- artykułów: w abstraktowanych czasopismach: *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna (Ecol. Chem. Eng.)* ser. A i S oraz w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa) planowanych wystąpień upływa w dniu 31 sierpnia 2012 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 31 lipca 2012 r. na tej stronie. Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w języku polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopismach *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które są dostępne

w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i zagranicą. Zalecenia te są również umieszczone na stronie internetowej Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej

tchie.uni.opole.pl

Po konferencji zostaną wydane 4-8-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2012** r. Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej. Koszt uczestnictwa w całej konferencji wynosi 1500 zł (w tym 23% VAT) i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i wyżywienia oraz materiałów konferencyjnych. Jest możliwość udziału tylko w jednym wybranym przez siebie dniu, wówczas opłata wyniesie 1100 zł i będzie upoważniała do uzyskania wszystkich materiałów konferencyjnych, jednego noclegu i trzech posiłków (śniadanie, obiad, kolacja). Opłata dla magistrantów i doktorantów oraz młodych doktorów biorących aktywny udział w Forum Młodych może być zmniejszona do 900 zł (w tym 23% VAT) przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: rozszerzone streszczenia (4-8 stron) swoich wystąpień (do **15.08.2012** r.). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego.

Opłaty wnoszone po **10 września 2012** r. są większe o 10% od kwot podanych powyżej. Wszystkie wpłaty powinny być dokonane na konto Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej w Banku Śląskim:

BSK O/Opole Nr 65 1050 1504 1000 0005 0044 3825

i mieć dopisek ECOpole'12 oraz nazwisko uczestnika konferencji.

Wszystkie streszczenia oraz program konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także umieszczony na tej stronie.

Po konferencji będzie możliwość opublikowania elektronicznej wersji prezentowanego wystąpienia (wykładu, a także posteru) na stronie internetowej konferencji.

Zgłoszenia na Konferencję należy przysyłać z wykorzystaniem formularza zgłoszeniowego.

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'12

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

Maria.Waclawek@o2.pl lub mrajfur@o2.pl
tel. 77 401 60 42
tel. 77 455 91 49
fax 77 401 60 51

ZGŁASZAM UCZESTNICTWO W KONFERENCJI ECOpole'12
(prosimy o wypełnienie zgłoszenia drukowanymi literami)

Nazwisko i imię

Tytuł (stopień) naukowy/stanowisko

Miejsce pracy

Adres

tel./fax, email

Dane instytucji (nazwa, adres, NIP), dla której ma być wystawiona faktura:

.....

.....

.....

.....

RODZAJ PRZEWIDYWANEGO WYSTĄPIENIA

| | TAK | NIE |
|-----------------|-----|-----|
| Referat | | |
| Poster | | |
| Głos w dyskusji | | |

TYTUŁ WYSTĄPIENIA

.....

.....

.....

ZAMAWIAM NOCLEG

| 10/11 X | | 11/12 X | | 12/13 X | |
|---------|-----|---------|-----|---------|-----|
| TAK | NIE | TAK | NIE | TAK | NIE |

ZAMAWIAM POSIŁKI

| Data | Śniadanie | Obiad | Kolacja |
|------|-----------|-------|---------|
| 10 X | --- | --- | |
| 11 X | | | |
| 12 X | | | |
| 13 X | | | --- |

✂

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

Professor Maria Waclawek
Editor-in-Chief
Proceedings of ECOpole
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, Poland
phone +48 77 401 60 42, fax +48 77 455 91 49
email: maria.waclawek@o2.pl

should be sent by email to the Editorial Office Secretariat - mrajfur@o2.pl

Manuscripts should be submitted in the **MS Word format** as a standard document (.doc).

The Editor assumes, that an author submitting a paper for publication has been authorised to do that. It is understood that the paper submitted to be original and unpublished work, and is not being considered for publication by another journal. After printing, the copyright of the paper is transferred to *Society for Ecological Chemistry and Engineering (Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej)*.

In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers published in the most recent issues of *Proc. ECOpole* (tchie.uni.opole.pl). Papers submitted are supposed to be written in English or Polish and should include the title, an abstract and keywords in both languages. The manuscript should contain also text, figures, tables and reference list.

Generally, a standard scientific paper is divided into:

- Introduction: you present the subject of your paper clearly, indicate the scope of the subject, present state of knowledge on the paper subject and the goals of your paper;
- Main text (usually divided into: Experimental - you describe methods used; Results and Discussion);
- Conclusions: you summarize your paper;
- References.

The first page should include the author's (authors') given name(s) without titles or scientific degrees like Prof., Ph.D., etc., their affiliations, phone and fax numbers and their email addresses however, with the corresponding author marked by an asterisk.

It is urged to follow the units recommended by the *Système Internationale d'Unites* (SI). Graph axis labels and table captions must include the quantity units.

Symbols recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (Pure Appl Chem. 1979;51:1-41) are to be followed. Graphics (drawings, plots) should also be supplied in the form of digital vector-type files, eg CorelDraw, Excel, Inkscape or at least in a bitmap format (TIF, JPG). Tables should be numbered. They should have brief titles and column headings. The equations should be numbered in round brackets.

Authors should provide complete, correct and properly structured references. If the article/book has **DOI number**, the author should include it in the references. DOIs are very easy to find. Most

publishers, if they have them, place them at the top of the article front page. Please keep in mind that the DOI number will automatically makes the active link.

References cited chronologically should follow the examples given below:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and cosolvents for NAPL remediation. A technology practices manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts '2001 Year of Natural Products Research'. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.
- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. Chemosphere. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. J Chem Phys. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Simeonov D, Spasov L, Simeonova P. Statistical calibration of model solution of analytes. Ecol Chem Eng S. Forthcoming 2012.

Please remember that every sign in the references counts.

All publications cited in the text should be presented in a list of References.

Journal titles should follow the Chem. Abstr. Service recommended abbreviations.

Receipt of a paper submitted for publication will be acknowledged by email. If no acknowledgement has been received, please check it with the Editorial Office by email, fax, letter or phone.

In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office.

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

Praca przeznaczona do druku w czasopiśmie *Proceedings of ECOpole* powinna być przesłana na adres Redakcji:

Profesor Maria Waclawek
Redakcja
Proceedings of ECOpole
Uniwersytet Opolski
ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole
tel. 77 401 60 42, fax 77 455 91 49
email: maria.waclawek@o2.pl

w postaci cyfrowej w formacie Microsoft Word (ver. XP dla Windows) emailem (mrajfur@o2.pl)

Redakcja przyjmuje, że autor, przysyłając artykuł do druku, w ten sposób oświadcza, że jest upoważniony do tego, oraz zapewnia, że artykuł ten jest oryginalny i nie był wcześniej drukowany gdzie indziej i nie jest wysłany do druku gdzie indziej oraz że po jego wydrukowaniu copyright do tego artykułu uzyskuje Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej. W przygotowaniu manuskryptu należy przede wszystkim wzorować się na postaci artykułów w możliwie najnowszych zeszytach *Proceedings of ECOpole*. Prace przesyłane do publikacji winny być napisane w języku angielskim lub polskim oraz zaopatrzone w abstrakty oraz słowa kluczowe w obydwu tych językach. Zalecamy, aby artykuł zawierał adresy i emaile oraz numery telefonów i faksów wszystkich autorów danej pracy.

Usilnie prosimy o stosowanie układu jednostek SI. Zwracamy uwagę, że osie wykresów oraz główki tabel powinny bezwzględnie zawierać jednostki stosownej wielkości. W przypadku artykułów pisanych po polsku podpisy tabel i rysunków powinny być podane w językach polskim i angielskim.

Polecamy symbolikę zalecaną przez PTChem (Symbole i terminologia wielkości i jednostek stosowanych w chemii fizycznej. Wrocław: Ossolineum; 1989; Pure Appl Chem. 1979;51:1-41).

Materiał graficzny (rysunki, wykresy), obok wersji na papierze, powinien również być dostarczony w postaci cyfrowych plików wektorowych, np. za pomocą programów: CorelDRAW wersja 9.0, Grafer dla Windows lub przynajmniej bitowe (TIF, JPG, PCX, BMP).

Przypisy i tabele, podobnie jak rysunki, zapisujemy jako osobne pliki.

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Lowe DF, Oubre CL, Ward CH. Surfactants and cosolvents for NAPL remediation. A technology practices manual. Boca Raton: Lewis Publishers; 1999.
- [2] Fasino CR, Carino M, Bombelli F. Oxidant profile of soy standardized extract. In: Rubin R, Stryger CS, editors. Joint Meeting 2001 - Book Abstracts '2001 Year of Natural Products Research'. New York: Harper and Row; 2001.
- [3] Wosiński S. Effect of composition and processing conditions of ceramic and polymer composites on the electric field shielding ability [PhD Thesis]. Poznań: Poznan University of Technology; 2010.
- [4] Trapido M, Kulik N, Veressinina Y, Munter R. Water Sci Technol. 2009;60:1795-1801. DOI: 10.2166/wst.2009.585.

- [5] Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C. *Chemosphere*. 2007;67:832-838. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.064.
- [6] Hakala M, Nygård K, Manninen S, Huitari S, Buslaps T, Nilsson A, et al. *J Chem Phys*. 2006;125:084504-1-7. DOI: 10.1063/1.2273627.
- [7] Simeonov D, Spasov L, Simeonova P. Statistical calibration of model solution of analytes. *Ecol Chem Eng S*. Forthcoming 2012.

Tytuły czasopism należy skracać zgodnie z zasadami przyjętymi przez amerykańską *Chemical Abstracts Service*, a w przypadku polskich publikacji niepodawanych przez CAS należy stosować skrót zgodnie z zaleceniami Biblioteki Narodowej. Autor może, jeżeli uważa to za wskazane, podawać też tytuł cytowanych artykułów z czasopism oraz numer zeszytu danego woluminu (w nawiasie, po numerze woluminu).

Redakcja potwierdza emailem otrzymanie artykułu do druku. W przypadku braku potwierdzenia prosimy o interwencję: emailem, faksem, listem lub telefonicznie.

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

Zdzisława Tasarz

Lucyna Żyła

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda

Druk: „Drukarnia Smolarski”, Józef Smolarski
ul. Sandomierska 1, 45-326 Opole
Nakład: 350 egz. + 5 nadb. aut.