

Agnieszka MONTUSIEWICZ¹

WPŁYW BIOAUGMENTACJI NA UWALNIANIE BIOGENÓW W PROCESIE BEZTLENOWEJ STABILIZACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

IMPACT OF BIOAUGMENTATION ON NUTRIENT RELEASE IN ANAEROBIC DIGESTION OF SEWAGE SLUDGE

Abstrakt: Beztlenowa stabilizacja osadów ściekowych jest powszechnie stosowana jako metoda ich przeróbki w oczyszczalniach ścieków komunalnych. W wyniku beztlenowego rozkładu substancji organicznych zachodzi uwalnianie azotu amonowego i fosforu fosforanowego do wód osadowych, zawracanych następnie do bioreaktorów oczyszczających ścieki. Może to skutkować przeciążeniem osadu czynnego, a w efekcie - obniżeniem sprawności usuwania związków biogenych i wzrostem kosztów oczyszczania. Prezentowana praca dotyczy badań nad wpływem bioaugmentacji na uwalnianie związków biogenych podczas fermentacji metanowej osadów ściekowych. Bioaugmentację prowadzono z wykorzystaniem dwóch dawek komercyjnego preparatu Arkea[®], odpowiednio 9 i 13% w stosunku objętościowym. W oparciu o stężenia azotu amonowego i fosforu fosforanowego wyznaczono wartości współczynników uwalniania w układzie bioaugmentowanej fermentacji osadów ściekowych oraz w układzie, w którym bioaugmentacji nie prowadzono. Z uzyskanych danych wynika, że uwalnianie związków biogenych do wód osadowych występowało w obu badanych układach, jednak wyższe wartości otrzymano w układzie z bioaugmentacją. W przypadku układu wspomaganego biopreparatem współczynnik amonifikacji wyniósł 4,8 oraz 4,6, odpowiednio dla dawki Arkea[®] 9 i 13%, natomiast dla osadów ściekowych był nieco niższy - 4,5. Analogiczny trend wystąpił w przypadku fosforu fosforanowego. Współczynnik uwalniania fosforanów w obecności 9 i 13% preparatu Arkea[®] osiągnął wartość odpowiednio 1,2 oraz 1,3, a w układzie bez dodatku biopreparatu 1,1. Bioaugmentacja nie wpłynęła jednak istotnie na uwalnianie związków biogenych w procesie beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych, a stężenia biogenów w wodach pofermentacyjnych nie wzrosły w porównaniu z osadami ściekowymi.

Słowa kluczowe: bioaugmentacja, beztlenowa stabilizacja, osady ściekowe, amonifikacja, uwalnianie fosforanów

Wstęp

Beztlenowa stabilizacja jest powszechnie stosowana w oczyszczalniach ścieków komunalnych obsługujących średnie i duże jednostki osadnicze jako metoda zapewniająca efektywne wytwarzanie energii z osadów ściekowych [1]. Produktem przemian fermentacji metanowej jest biogaz stanowiący nośnik energii oraz odpady pofermentacyjne, które przy spełnieniu określonych wymogów mogą być poddawane recyklingowi organicznemu [2]. W ostatnim dziesięcioleciu uwaga badaczy skupiona była głównie na zagadnieniach intensyfikacji wytwarzania biogazu. W tym zakresie można wskazać cztery kierunki badawcze. Pierwszy z nich dotyczył wstępnej obróbki osadów poprzedzającej ich beztlenowy rozkład. Wykazano, że zastosowanie jednej z metod lub połączonych metod - mechanicznej, termicznej, chemicznej lub biologicznej - prowadzi do dezintegracji osadów, a w efekcie do zwiększenia ich biodegradowalności [3-8]. Kierunek drugi związany był z zastosowaniem dwustopniowych układów fermentacji o zróżnicowanych warunkach środowiskowych, np. wydzielenia fazy kwaśnej w I stopniu lub stosowania fermentacji

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel. 81 53 84 325, email: a.montusiewicz@wis.pol.lublin.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

dwustopniowej o zmiennej temperaturze faz [9]. Kolejny obszar badań stanowiła współfermentacja dwu- lub wielosubstratowa, zapewniająca intensyfikację produkcji biogazu z osadów ściekowych bez konieczności rozbudowy istniejących obiektów [10-12].

Do najnowszych trendów należy zaliczyć wspomaganie procesu fermentacji poprzez bioaugmentację. Bioaugmentacja to praktyka wprowadzania wyspecjalizowanych szczepów mikroorganizmów rodzimych lub allochtonicznych do gruntu, wód podziemnych lub bioreaktorów w celu zwiększenia aktywności systemu. W systemach beztlenowych była stosowana, by zapewnić wzrost szybkości przemian metabolicznych, rozkład związków złożeń, intensyfikację metanogenezy oraz zwiększenie szybkości rozkładu związków organicznych opornych na biodegradację, a także by skrócić okres rozruchu reaktorów i fazę adaptacji mikroorganizmów w warunkach ekspozycji na działanie czynników toksycznych [13-16]. Najnowsze doniesienia wskazują na zastosowanie tej praktyki jako strategii postępowania w warunkach inhibicji amoniakiem [17].

Wyspecjalizowane szczepy do bioaugmentacji można uzyskać poprzez hodowlę w warunkach laboratoryjnych połączoną z selekcją szczepów, stosując hodowlę *in-situ*, wykorzystującą rodzime konsorcja metanogenów, lub kupując produkty komercyjne (biopreparaty) przeznaczone do określonych zastosowań [13, 15, 18]. Z uwagi na aspekty praktyczne preparaty komercyjne wykazują szereg zalet. Są łatwe w pozyskaniu, magazynowaniu i dozowaniu, dostępne zazwyczaj w postaci roztworów, co zapewnia utrzymanie stałego stężenia mikroorganizmów dostarczanych do systemu, a ponadto mogą zawierać enzymy przyspieszające anaerobowy rozkład biopolimerów oraz mikroskładniki kluczowe dla procesów beztlenowych (Fe, Ni, Cu, Mn, Zn, Se i Mo). Wadą stosowania preparatów komercyjnych w badaniach jest brak możliwości przedstawienia szczegółowej charakterystyki chemicznej i mikrobiologicznej z uwagi na ochronę patentową. Mimo wspomnianego ograniczenia, badania z użyciem preparatów komercyjnych powinny być prowadzone, gdyż takie preparaty są najczęściej stosowane w praktyce.

Beztlenowy rozkład materii organicznej zawierającej azot i fosfor jest nierozzerwalnie związany z uwalnianiem związków biogenych do wód osadowych (pofermentacyjnych). W oczyszczalniach komunalnych stosujących fermentację wody te są zawracane i kierowane do głównego ciągu technologicznego celem ich dalszego oczyszczania. Natężenie przepływu strumienia wód pofermentacyjnych jest wprawdzie stosunkowo niskie w porównaniu z głównym strumieniem oczyszczanych ścieków, jednak z uwagi na wysoki ładunek związków biogenych mogą one stanowić 10-30% obciążenia bioreaktora ładunkiem azotu oraz 10-80% obciążenia ładunkiem fosforu [19]. Wysokie stężenie związków biogenych w wodach pofermentacyjnych może prowadzić do przeciążenia osadu czynnego, a w efekcie do obniżenia sprawności usuwania związków biogenych oraz wzrostu kosztów oczyszczania. Z drugiej strony najnowsze trendy technologiczne wskazują na istotną rolę procesów beztlenowych dla ochrony zasobów i recyklingu materiałowego (odzysku biogenów z odpadów) [20].

Prezentowana praca dotyczy badań nad wpływem bioaugmentacji na uwalnianie związków biogenych podczas fermentacji metanowej osadów ściekowych. Bioaugmentację prowadzono z wykorzystaniem dwóch dawek komercyjnego preparatu Arkea®.

Material i metody

W badaniach substratem były osady ściekowe zagęszczone (wstępny i nadmierny), pobierane raz w tygodniu z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych w Puławach. Po przewiezieniu do laboratorium sporządzano mieszaninę, zachowując proporcję udziałów objętościowych osadu wstępnego do nadmiernego 60:40. Całość homogenizowano, cedzono za pomocą sita o wielkości prześwitów 5 mm i przelewano do pojemników. Tak przygotowane próbki przechowywano w chłodziarce laboratoryjnej w temperaturze 4°C. Na godzinę przed podaniem wsadu do reaktora próbki pozostawiano w temperaturze pokojowej. Skład chemiczny osadów mieszanych (dane z okresu rocznego) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Charakterystyka chemiczna osadów ściekowych mieszanych

Sewage sludge (SS) composition

Table 1

Wskaźnik	Jednostka	Wartość średnia	Granice przedziału ufności, $\alpha = 0,05$
ChZT	[g · m ⁻³]	43 316	40 990/45 642
ChZT _{rozp}	[g · m ⁻³]	1806	1047/2565
Lotne kwasy tłuszczowe (LKT)	[g · m ⁻³]	1091	604/1578
Odczyn pH		6,77	6,65/6,89
Zasadowość	[g · m ⁻³]	837	740/934
Sucha masa (sm)	[g · m ⁻³]	37,6	36,1/39,1
Substancje organiczne (smo)	[g · m ⁻³]	29,0	27,8/30,2
Azot ogólny N _{og}	[g · m ⁻³]	2103	1885/2321
Azot amonowy N-NH ₄ ⁺	[g · m ⁻³]	126	96/156
Fosfor ogólny P _{og}	[g · m ⁻³]	337	306/368
Fosfor fosforanowy P-PO ₄ ³⁻	[g · m ⁻³]	119	104/134

Do bioaugmentacji wykorzystano roztwór komercyjnego biopreparatu firmy ArchaeaSolutions Inc., zawierającego mikroorganizmy z domeny Archaea. Z uwagi na ochronę patentową szczegółowa charakterystyka składu biopreparatu nie może być przedstawiona. Roztwór biopreparatu przygotowywano w sposób ciągły według procedury producenta. Średnia zawartość suchej masy wynosiła 0,47 g · kg⁻¹, a zawartość związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem smo - 0,042 g · kg⁻¹. Stężenia związków biogenych w roztworze kształtowały się na poziomie co najmniej trzy rzędy wielkości niższym w porównaniu z osadami ściekowymi.

Badania procesu fermentacji prowadzono w trzech reaktorach mezofilowych (35 ± 1°C) o objętości czynnej 40 dm³ (każdy), w systemie quasi-przepływowym. Reaktory pracowały w warunkach pełnego wymieszania (mieszadło mechaniczne z prędkością obrotową 50 min⁻¹). Instalacja biogazu obejmowała przewody biogazu, zbiornik wyrównawczy ciśnienia, przepływomierz masowy z automatyczną rejestracją danych (Aalborg, USA) oraz osprzęt, w tym króciec z membraną gumową do poboru próbek gazu. Stanowisko badawcze uzupełniała pompa perystaltyczna oraz zbiorniki do zasilania substratem i odbioru osadów prefermentowanych.

Eksperymenty prowadzono w trzech reaktorach, równoległe przez okres 90 dni. Faza początkowa, trwająca 30 dni, zapewniała adaptację mikroorganizmów do warunków pracy

reaktora, właściwa faza pomiarowa obejmowała każdorazowo okres 60 dni. Inoculum stanowił osad przefermentowany z komór fermentacyjnych oczyszczalni ścieków komunalnych w Puławach. Reaktory zasilano raz na dobę mieszaniną osadów ściekowych lub ich mieszaniną z dodatkiem biopreparatu. Szczegółową charakterystykę wsadu oraz warunków operacyjnych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Charakterystyka wsadu i warunków operacyjnych

Table 2

Feed composition and operational regime

Wyszczególnienie	Reaktor	Rodzaj wsadu/ proporcja objętościowa komponentów	Objętość wsadu	HRT	Obciążenie hydrauliczne reaktora
			[dm ³]	[d]	[d ⁻¹]
Seria R1	R1	OS (osady ściekowe)	2,0	20	0,05
Seria R2	R2	OS + Arkea [®] / 91:9 v/v	2,0 + 0,2	18,2	0,055
Seria R3	R3	OS + Arkea [®] / 87:13 v/v	2,0 + 0,3	17,4	0,058

Skład osadów badano raz w tygodniu bezpośrednio po ich dostarczeniu do laboratorium i wymieszaniu. W osadach mieszanych analizowano następujące wskaźniki: chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), zawartość suchej masy osadów (sm), zawartość substancji organicznych (smo), azot ogólny (N_{og}) oraz fosfor ogólny (P_{og}). W supernatancie określano stężenie rozpuszczonych związków organicznych (jako ChZT_{rozp}), lotne kwasy tłuszczowe (LKT), azot amonowy (N-NH₄⁺), azot azotanowy (N-NO₃⁻) i fosfor fosforanowy (P-PO₄³⁻), oznaczano także zasadowość i odczyn. Próbkę supernatantu otrzymywano, poddając osady odwirowaniu z prędkością obrotową 4000 min⁻¹ w czasie 30 minut. Wynik oznaczenia podawano jako średnią z trzech powtórzeń. Skład biopreparatu badano raz w tygodniu z wykorzystaniem procedury jak dla próbek osadów. Skład odpadów pofermentacyjnych oznaczano dwa razy w tygodniu z wykorzystaniem procedury jak dla osadów.

Większość analiz wykonywano zgodnie z procedurami podanymi w Polskich Normach. Do oznaczania azotu amonowego, azotu azotanowego oraz fosforu fosforanowego wykorzystano metody analityczne firmy FOSS. Zastosowano trójkanałowy system wstrzykowej analizy przepływowej FIASTAR 5000 wyposażony w automatyczny podajnik próbek 5027. Oznaczenie azotu amonowego wykonywano zgodnie z normą EN ISO 11732, azotu azotanowego(III) i (V) zgodnie z normą ISO 13395, a fosforu fosforanowego według ISO/FDIS 15681-1.

Do oceny zdolności uwalniania związków biogenych wykorzystano współczynniki amonifikacji f_{N-NH_4} i uwalniania fosforanów f_{P-PO_4} . Współczynnik amonifikacji zdefiniowano jako proporcję ładunku azotu amonowego zawartego w supernatancie osadów przefermentowanych do ładunku N-NH₄⁺ w supernatancie wsadu zasilającego reaktor:

$$f_{N-NH_4} = \frac{s_{odp}^{N-NH_4} \cdot Q_{odp}}{s_{dop}^{N-NH_4} \cdot Q_{dop}}$$

gdzie: $s_{dop}^{N-NH_4}$ - stężenie azotu amonowego w supernatancie wsadu [$g \cdot m^{-3}$],
 $s_{odp}^{N-NH_4}$ - stężenie azotu amonowego w supernatancie osadów przefermentowanych [$g \cdot m^{-3}$],
 Q_{dop} - dobowa objętość wsadu zasilającego [$m^3 \cdot d^{-1}$] oraz Q_{odp} - dobowa objętość osadów odprowadzanych z reaktora [$m^3 \cdot d^{-1}$].

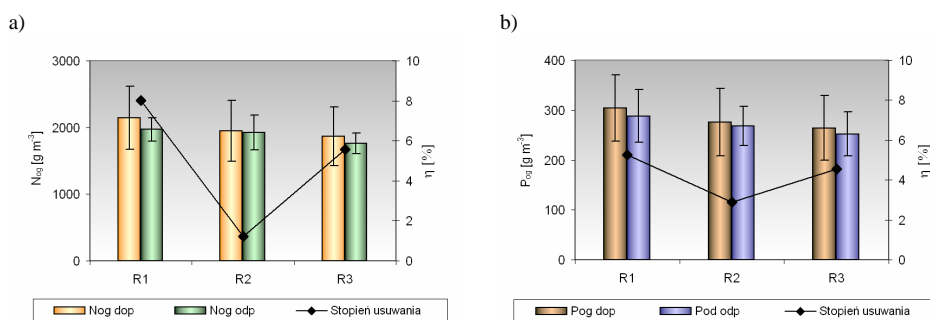
Analogicznie, w oparciu o ładunki zdefiniowano współczynnik uwalniania fosforanów:

$$f_{P-PO_4} = \frac{s_{odp}^{P-PO_4} \cdot Q_{odp}}{s_{dop}^{P-PO_4} \cdot Q_{dop}}$$

Analizę statystyczną przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania Statsoft Statistica (wersja 10), wykorzystując test t-Studenta.

Wyniki i dyskusja

Średnie wartości stężeń azotu ogólnego i fosforu ogólnego we wsadzie i osadach przefermentowanych pokazano na rysunku 1. Na rysunku 2 przedstawiono średnie stężenia azotu amonowego i fosforu fosforanowego w supernatancie wsadu i osadów przefermentowanych. Wprowadzenie biopreparatu skutkowało obniżeniem stężenia azotu ogólnego (N_{og}) i amonowego ($N-NH_4^+$), a także fosforu ogólnego (P_{og}) i fosforanów ($P-PO_4^{3-}$) we wsadzie. Spadek stężeń był tym większy, im wyższa była dawka biopreparatu, i w przypadku wszystkich wymienionych wskaźników wyniósł 10 oraz 15%, odpowiednio dla dawki 9 i 13 % Arkea[®] v/v. Po procesie fermentacji stężenia N_{og} i P_{og} obniżyły się o kilka procent w porównaniu ze wsadem. Odpady pofermentacyjne w eksperymentach z bioaugmentacją (serie R2 i R3) wykazywały niższe stężenie N_{og} i P_{og} w porównaniu z kontrolą (seria R1), ale różnica nie była statystycznie istotna (rys. 1).

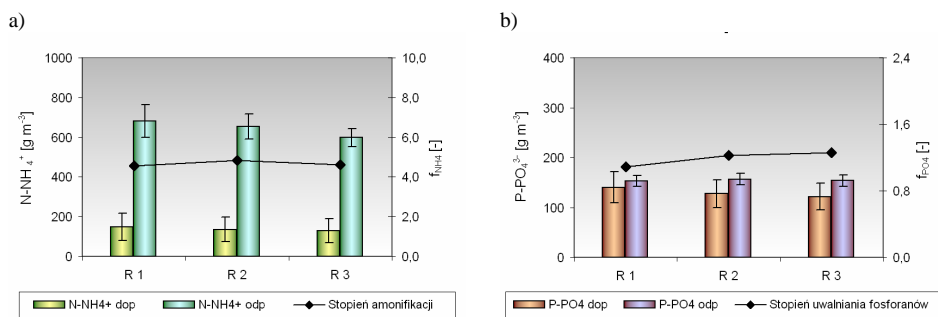


Rys. 1. Stężenie azotu ogólnego i fosforu ogólnego we wsadzie i osadach przefermentowanych (wartości średnie) oraz stopień ich usuwania η : a) N_{og} , b) P_{og} (granice przedziału ufności $\alpha = 0,05$)

Fig. 1. Concentrations of total nitrogen and total phosphorus in feed and digest (mean values are given), and the removal efficiency: a) N_{og} , b) P_{og} (confidence interval limits $\alpha = 0.05$)

Wprowadzenie biopreparatu spowodowało również spadek stężenia azotu amonowego we wsadzie w porównaniu z próbą kontrolną. W obecności Arkea[®] średnie stężenie $N-NH_4^+$

wyniosło 136 i 130 g m⁻³ (serie R2 i R3), natomiast dla osadów ściekowych było większe - 149 g · m⁻³ (seria R1). Analogicznie, stężenie fosforu fosforanowego w obecności biopreparatu osiągnęło wartość 127 i 122 g · m⁻³, podczas gdy dla osadów ściekowych - 140 g · m⁻³ (rys. 2). Z uzyskanych danych wynika, że dodatek biopreparatu powodował rozcieńczenie wsadu, gdyż obniżał stężenia wszystkich badanych form związków biogennych.



Rys. 2. Stężenie związków biogennych we wsadzie zasilającym i osadach przefermentowanych (wartości średnie) oraz współczynnik amonifikacji i współczynnik uwalniania fosforanów: a) N-NH₄⁺, b) P-PO₄³⁻ (granice przedziału ufności $\alpha = 0,05$)

Fig. 2. Nutrient concentrations in feed and digest (mean values are given) and nutrient release factors: a) N-NH₄⁺, b) P-PO₄³⁻ (confidence interval limits $\alpha = 0.05$)

W wyniku fermentacji związki organiczne zawierające azot i fosfor ulegały hydrolizie i rozkładowi, co prowadziło do uwalniania biogenów do wód pofermentacyjnych. Wzrost stężenia azotu amonowego, jaki odnotowano we wszystkich seriach, był skutkiem amonifikacji. W eksperymentach z bioaugmentacją mimo skrócenia czasu fermentacji z 20 d do 18,2 oraz 17,4 d uzyskano wyższe wartości współczynnika f_{N-NH_4} 4,8 oraz 4,6 (odpowiednio w obecności 9 i 13% Arkea[®]) w porównaniu z osadami ściekowymi (4,5), ale różnica nie była istotna statystycznie. Analogiczny trend wystąpił w przypadku fosforu fosforanowego. Wartości f_{P-PO_4} kształtowały się na poziomie 1,2 oraz 1,3 w seriach bioaugmentowanych oraz 1,1 w serii bez bioaugmentacji. Oznacza to, że zarówno podczas fermentacji bioaugmentowanej, jak i niebioaugmentowanej azot amonowy uwalniany był do wód pofermentacyjnych w znacznym stopniu, natomiast fosfor fosforanowy jedynie w stopniu niewielkim. Podobne rezultaty autorka uzyskała, prowadząc badania nad bioaugmentacją procesu współfermentacji osadów ściekowych i odcieków ze składowisk odpadów o długim wieku, jakkolwiek wartości współczynników amonifikacji kształtowały się na wyższym poziomie [21].

Z uzyskanych danych wynika, że dodatek biopreparatu przyczyniał się do wzrostu stopnia uwalniania biogenów, prawdopodobnie z uwagi na zwiększoną szybkość przemian metabolicznych, co potwierdziły badania kinetyki (dane niepublikowane). Wyjaśnienie to jest zgodne z ustaleniami Durana i in. [13], dotyczącymi intensyfikacji metanogenezy na skutek wzrostu szybkości hydrolizy i aktywności mikroorganizmów rodzimych dzięki enzymom syntetyzowanym przez mikroorganizmy egzogenne wprowadzane podczas

bioaugmentacji. Wzrost stopnia uwalniania biogenów nie przekładał się jednak na wzrost stężeń N-NH_4^+ i P-PO_4^{3-} w wodach pofermentacyjnych, prawdopodobnie z uwagi na niższe stężenia wskaźników we wsadzie z udziałem biopreparatu. W przypadku azotu amonowego stężenie w wodach pofermentacyjnych obniżyło się z poziomu $682 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (w eksperymencie bez bioaugmentacji) do wartości 654 i $598 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ w seriach z dodatkiem 9 i 13% Arkea[®], natomiast stężenie ortofosforanów kształtowało się na zbliżonym poziomie 153 , 156 oraz $154 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (odpowiednio w seriach R1, R2 oraz R3). Obserwowane stężenia azotu amonowego w osadach po mezofilowej fermentacji były porównywalne z wartościami przedstawionymi przez Songa i in. [22], natomiast znacznie wyższe stężenia uzyskano w badaniach własnych w przypadku fosforu fosforanowego. Odnotowana różnica składu wód pofermentacyjnych wynikała prawdopodobnie z odmiennej technologii oczyszczania ścieków (np. braku biologicznej defosfatacji), a w konsekwencji - innej charakterystyki osadów poddawanych beztlenowej stabilizacji.

Podsumowanie i wnioski

Bioaugmentacja procesu fermentacji osadów ściekowych przyczyniała się do wzrostu stopnia uwalniania biogenów, prawdopodobnie z uwagi na zwiększoną szybkość przemian metabolicznych, nie był to jednak wzrost istotny.

Jakość wód pofermentacyjnych nie uległa pogorszeniu, co jest korzystne technologicznie i pozwala ograniczyć koszty ewentualnego podczyszczania.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2011-2013 jako projekt badawczy 7405/B/T02/2011/40.

Literatura

- [1] Appels L, Lauwers J, Degève J, Helsen L, Lievens B, Willems K, et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renew Sust Energy Rev.* 2011;15:4295-4301. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.121.
- [2] Dyrektywa 2008/98/WE w sprawie odpadów. *Dz.Urz. UE L 312 z 22.11.2008.* <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:32008L0098>.
- [3] Xie RJ, Xing YJ, Ghani YA, Ooi K, Ng SW. Full-scale demonstration of an ultrasonic disintegration technology in enhancing anaerobic digestion of mixed primary and thickened secondary sewage sludge. *J Environ Eng Sci.* 2007;6:533-541. DOI: 10.1139/S07-013.
- [4] Jan TW, Adav SS, Lee DJ, Wu RM, Su A, Tay J-H. Hydrogen fermentation and methane production from sludge with pretreatments. *Energ Fuel.* 2008;22:98-102. DOI: 10.1021/ef700278j.
- [5] Machnicka A, Gröbel K, Suschka J. The use of hydrodynamic disintegration as a means to improve anaerobic digestion of activated sludge. *Water SA.* 2009;35(1):129-132. <http://www.ajol.info/index.php/wsa/article/viewFile/76715/67154>.
- [6] Kim D-H, Jeong E, Oh S-E, Shin H-S. Combined (alkaline + ultrasonic) pretreatment effect on sewage sludge disintegration. *Water Res.* 2010;44(10):3093-3100. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.032.
- [7] Salsabil MR, Laurent J, Casellas M, Dagot C. Techno-economic evaluation of thermal treatment, ozonation and sonification for the reduction of wastewater biomass volume before aerobic or anaerobic digestion. *J Hazard Mater.* 2010;174:323-333. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.054.
- [8] Zhang Y, Zhang P, Zhang G, Ma W, Wu H, Ma B. Sewage sludge disintegration by combined treatment of alkaline + high pressure homogenization. *Bioresour Technol.* 2012;123:514-519. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.07.078.

- [9] Kabouris JC, Tezel U, Pavlostathis SG, Engelmann M, Dulaney JA, Todd AC, et al. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of municipal sludge and fat, oil, and grease. *Water Environ Res.* 2009;81(5):476-485. DOI: 10.2175/106143008X357192.
- [10] Alatraste-Mondragón F, Samar P, Cox HHJ, Ahring BK, Iranpour R. Anaerobic codigestion of municipal, farm, and industrial organic wastes: a survey of recent literature. *Water Environ Res.* 2006;78:607-636. DOI: 10.2175/106143006X111673.
- [11] Nielfa A, Cano R, Pérez A, Fdez-Polanco M. Co-digestion of municipal sewage sludge and solid waste: Modelling of carbohydrate, lipid and protein content influence. *Waste Manage Res.* 2015;33:241-249. DOI: 10.1177/0734242X15572181.
- [12] Mata-Alvarez J, Dosta J, Romero-Guiza MS, Fonoll X, Peces M, Astals S. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew Sust Energ Rev.* 2014;36:412-427. DOI: 10.1016/j.rser.2014.04.039.
- [13] Duran, M, Tepe N, Yurtsever D, Punzi VL, Bruno C, Mehta RJ. Bioaugmenting anaerobic digestion of biosolids with selected strains of *Bacillus*, *Pseudomonas*, and *Actinomyces* species for increased methanogenesis and odor control. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2006;73:960-966. DOI: 10.1007/s00253-006-0548-6.
- [14] Tepe N, Yurtsever D, Mehta RJ, Bruno C, Punzi VL, Duran M. Odor control during post-digestion processing of biosolids through bioaugmentation of anaerobic digestion. *Water Sci Technol.* 2008;57:589-594. DOI: 10.2166/wst.2008.008.
- [15] Schauer-Gimenez A, Zitomer D, Maki J, Struble C. Bioaugmentation for improved recovery of anaerobic digesters after toxicant exposure. *Water Res.* 2010;44:3555-3564. DOI: 10.1016/j.watres.2010.03.037.
- [16] Tale VP, Maki JS, Zitomer DH. Bioaugmentation of overloaded anaerobic digesters restores function and archaeal community. *Water Res.* 2015;70:138-147. DOI: 10.1016/j.watres.2014.11.037.
- [17] Fotidis IA, Karakashev D, Agelidakis I. Bioaugmentation with an acetate-oxidising consortium as a tool to tackle ammonia inhibition of anaerobic digestion. *Bioresour Technol.* 2013;146:57-62. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.041.
- [18] Singer AC, van der Gast CJ, Thompson IP. Perspectives and vision for strain selection in bioaugmentation. *Trends Biotechnol.* 2005;23(2):74-77. DOI: 10.1016/j.tibtech.2004.12.012.
- [19] van Loosdrecht MCM, Salem S. Biological treatment of sludge digester liquids. *Water Sci Technol.* 2006; 53:11-20. DOI: 10.2166/wst.2006.401.
- [20] Batstone DJ, Virdis B. The role of anaerobic digestion in the emerging energy economy. *Curr Opin Biotechnol.* 2014;27:142-149. DOI: 10.1016/j.copbio.2014.01.013.
- [21] Montusiewicz A, Lebiocka M, Szaja A. Variability of nutrients in co-digestion of sewage sludge and old landfill leachate. In: *Environmental Engineering IV*. Pawłowski A, Dudzińska MR, Pawłowski L, editors. London: CRC Press; 2013:225-230. DOI: 10.1201/b14894-37.
- [22] Song Y-C, Kwon S-J, Woo J-H. Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic and thermophilic digestion of sewage sludge. *Water Res.* 2004;38:1653-1662. DOI: 10.1016/j.watres.2003.12.019.

IMPACT OF BIOAUGMENTATION ON NUTRIENT RELEASE IN ANAEROBIC DIGESTION OF SEWAGE SLUDGE

Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

Abstract: In municipal wastewater treatment plants anaerobic digestion has commonly been applied for sludge treatment. It is known that the process results in a high release of the nitrogen and phosphorus compounds. Their recirculation with the rejected supernatant to the bioreactor treating wastewater could lead to its overloading, thus diminishing the nutrient removal efficiency and increasing the cost of the total treatment. In the present study the influence of bioaugmentation on the nutrient release was examined in anaerobic digestion of sewage sludge. The bioaugmentation consisted in adding two doses of commercial product Arkea[®], 9 and 13% v/v, respectively. Based on the concentration of ammonia nitrogen and phosphate phosphorus, release factors were determined for bioaugmented and non-bioaugmented experiments. The results indicated that nutrient release was confirmed in both systems, although it significantly differed for the compounds investigated. Applying bioaugmentation, a little higher values were achieved as compared to anaerobic digestion of sewage sludge. Release factors for ammonia nitrogen were 4.8 and 4.6 in the presence of 9 and 13% Arkea[®] v/v, respectively, whereas for sewage sludge it was 4.5. With regard to phosphate phosphorus, minor values were obtained. Applying 9 and 13% of Arkea[®], release factors were found to be 1.2 and 1.3, respectively, whereas in the system without bioaugmentation it was only 1.1. An essential effect of bioaugmentation on nutrient release in anaerobic digestion of sewage sludge did not occur.

Keywords: bioaugmentation, anaerobic digestion, sewage sludge, ammonification, release of phosphates

Agnieszka OCIEPA-KUBICKA¹

WYKORZYSTANIE BIOMASY W PRZEDSIĘBIORSTWACH ENERGETYCZNYCH

THE USE OF BIOMASS IN ENERGY COMPANIES

Abstrakt: W artykule przedstawiono zapotrzebowanie na biomasę, jej potencjał oraz kierunki wykorzystania. Scharakteryzowano biomasę jako surowiec energetyczny. Wskazano źródła biomasy i jej właściwości z uwzględnieniem zalet i wad wykorzystania biomasy w energetyce. Przedstawiono technologie wykorzystania biomasy w energetyce. Zasygnalizowano podstawowe problemy technologiczne i organizacyjne stosowania biomasy w przedsiębiorstwach energetycznych. W artykule wskazano również przykładowe inwestycje energetyczne oparte na biomase. Na podstawie „Prognozy zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku” przedstawiono przewidywane zapotrzebowanie na energię w Polsce oraz szacowane zużycie biomasy do produkcji energii elektrycznej w kolejnych latach.

Słowa kluczowe: biomasa, energia odnawialna, przedsiębiorstwo energetyczne

Wstęp

Spalanie węgla powoduje znaczne pogorszenie jakości powietrza poprzez emisje toksycznych substancji, takich jak między innymi CO₂, SO₂, NO_x, szkodliwych pyłów oraz metali ciężkich, np. rtęci i kadmu. Dytlenek węgla powstający w wyniku spalania węgla stanowi największy składnik światowej emisji gazów cieplarnianych, a więc ma on poważny wpływ na klimat. Z tego względu obecnie jednym z najtrudniejszych do rozwiązania problemów ochrony środowiska jest nadmierna emisja gazów cieplarnianych. Kraje członkowskie Unii Europejskiej mają do 2020 roku zmniejszyć średnio o 20% ogólne zapotrzebowanie na energię, o 20% zmniejszyć emisję gazów cieplarnianych i o 20% zwiększyć wykorzystywanie odnawialnych zasobów energii. Problemem w Polsce jest ciągle zbyt niski udział energii ze źródeł odnawialnych w ogólnym bilansie energetycznym. Biomasa stanowi trzecie co do wielkości na świecie naturalne źródło energii [1, 2]. W związku z powyższym w kolejnych latach zgodnie z wymogami stawianymi przez Unię Europejską w naszym kraju musi wzrosnąć udział energii odnawialnej w ogólnym bilansie energetycznym, m.in. poprzez wykorzystanie biomasy [3].

Według definicji Unii Europejskiej, biomasa oznacza podatne na rozkład biologiczny frakcje produktów, odpady i pozostałości przemysłu rolnego (z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i pokrewnych branż łącznie z rybołówstwem oraz akwakulturą (uprawa roślin i zwierząt w wodzie), jak również podatne na rozkład biologiczny frakcje odpadów przemysłowych i miejskich [4]. Biomasę można podzielić ze względu na energetyczne wykorzystanie jej na stałą, ciekłą i gazową (tab. 1).

¹ Zakład Rozwoju Regionalnego, Wydział Zarządzania, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19B, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 03 95, tel./fax 34 361 38 76, email: agnieszkaociepa22@wp.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

Systematyka energetycznego wykorzystania biomasy [5]

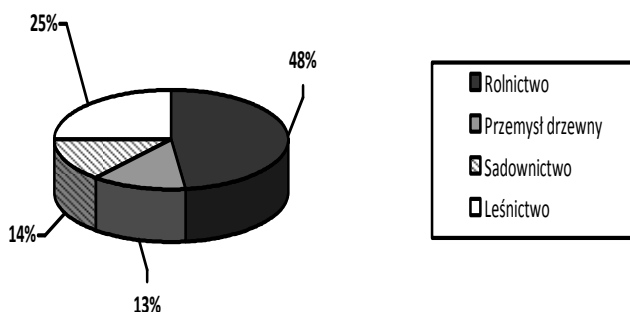
Tabela 1

Taxonomy browser use of biomass energy [5]

Table 1

Biomasa		
stała	gazowa	ciepła
<ul style="list-style-type: none"> - biomasa leśna, ogrodowa - odpady z przemysłu drzewnego i papierniczego - odpady z przemysłu spożywczego - słoma i inne odpady rolnicze - torf, osady ściekowe odwodnione - rośliny energetyczne 	<ul style="list-style-type: none"> - gaz wysypiskowy i rolniczy - biogaz z oczyszczalni ścieków - gaz drzewny - biogaz z fermentacji odpadów przetwórstwa spożywczego 	<ul style="list-style-type: none"> - biodiesel - paliwo rzepakowe - etanol - metanol - paliwa płynne z drewna

W Polsce obecnie pozyskuje się biomasę stałą głównie z rolnictwa, leśnictwa, sadownictwa i przemysłu drzewnego (rys. 1). Jednak, według „Krajowego planu działania w zakresie odnawialnych źródeł energii”, rolnictwo powinno w perspektywie 2020 r. dostarczać biomasę dla elektroenergetyki, ciepłownictwa i chłodnictwa oraz dla produkcji bioetanolu i biodiesla. Sformułowane w KPD zapotrzebowanie wymagałoby zagospodarowania na produkcję biomasy 3,78 mln ha gruntów ornych [6-8].



Rys. 1. Struktura pozyskania biomasy w Polsce [9]

Fig. 1. The structure of the acquisition of biomass in Poland [9]

Zalety i wady biomasy

Spalanie biomasy jest uważane za korzystniejsze dla środowiska niż spalanie paliw kopalnych, ponieważ [10-12]:

- zmniejszona jest emisja zanieczyszczeń w stosunku do spalania paliw stałych,
- zagospodarowuje się odpady produkcyjne przemysłu leśnego i rolnego, utylizuje odpady komunalne,
- z biomasy można wytworzyć wiele form energii od ciepła do ogrzewania, po paliwo dla samochodu,
- spalanie biomasy pozostawia małe ilości popiołu,
- biomasa jest stała w przeciwieństwie do nieprzewidywalnej energii wiatru czy słońca,
- zasoby biomasy są dostępne na całym świecie,
- jest zapewniona dostawa surowca z kraju (w przeciwieństwie do importu ropy i gazu),
- istnieje możliwość uzyskania dochodu przy nadprodukcji żywności,

- daje nowe miejsca pracy (głównie na wsi),
- powoduje zmniejszenie emisji CO₂ z paliw nieodnawialnych, który (w przeciwieństwie do CO₂ z biomasy) może zwiększać efekt cieplarniany,
- decentralizacja produkcji energii (bezpieczeństwo energetyczne)
- uprawy na cele energetyczne pozwalają też zagospodarować nieużytki rolne i rekultywować tereny przemysłowe,
- zasoby biomasy mogą być magazynowane i wykorzystywane w zależności od potrzeb, a ich transport i magazynowanie nie pociąga za sobą takich zagrożeń dla środowiska, jak transport czy magazynowanie ropy naftowej bądź gazu ziemnego.

Oprócz wielu zalet należy zwrócić uwagę też na pewne wady biomasy jako paliwa [13-15], np:

- mała gęstość surowca, utrudniająca jego transport, magazynowanie i dozowanie,
- szeroki przedział wilgotności biomasy, utrudniający jej przygotowanie do wykorzystania w celach energetycznych,
- mniejsza w stosunku do paliw kopalnych wartość energetyczna surowca,
- spalanie paliw, także biopaliw, powoduje wydzielanie tlenków azotu,
- spalanie biomasy zawierającej pestycydy powoduje powstanie związków o toksycznym działaniu, które dostają się do powietrza,
- duże uprawy roślin energetycznych zmniejszają bioróżnorodność,
- niektóre odpady są dostępne tylko sezonowo.

Charakterystyka energetyczna biomasy

Porównując właściwości węgla kamiennego stosowanego w energetyce i biomasy, należy stwierdzić, że jakościowo podstawowy skład pierwiastkowy jest taki sam. Różnice wynikają m.in. z wyższej zawartości popiołu z węgla w stosunku do biomasy czy też większej wilgotności biomasy (tab. 2) [16].

Tabela 2

Porównanie właściwości biomasy i węgla jako paliw [17]

Table 2

Comparison of the properties of biomass and coal as fuels [17]

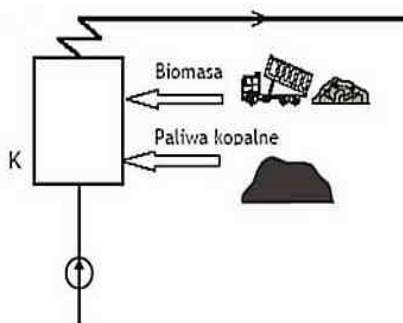
Właściwości	Biomasa	Węgiel
Ciepło spalania [GJ/Mg]	17,5 rośliny trawiaste 20,0 drzewa	23-25
Gęstość [kg/m ³]	100 słoma 150 zrębki wierzby 500 twarde drewno	800 węgiel brunatny 1330 węgiel kamienny
Zawartość wilgoci [%]	8-20 rośliny trawiaste 30-60 drewno	10-70 węgiel brunatny 2-12 węgiel kamienny
Gęstość energetyczna [GJ/m ³]	3,2 zrębki 12,0 pelety z drzewa 0,7 pocięta słoma 8,0 pelety ze słomy	ok. 22-25
Zawartość siarki [% wag.]	0,01-0,1	0,5-5,0
Zawartość popiołu [% wag.]	0,4-2,0 z dużą zawartością fosforu i potasu	5-20 z dużą zawartością fosforu i potasu

Technologie współspalania biomasy

Współspalanie biomasy z węglem należy uznać obecnie za efektywny i atrakcyjny finansowo sposób wykorzystania biomasy do produkcji energii elektrycznej. W elektrowniach i elektrociepłowniach biomasę spala się na dwa sposoby [18-20]:

- 1) współspalanie bezpośrednie, kiedy do procesu spalania doprowadzany jest osobno strumień węgla i biomasy lub gotowa mieszanka węgla i biomasy (tzw. mieszane paliwo wtórne);
 - 2) współspalanie pośrednie realizowane jest w 2 przypadkach:
 - biomasa spalana jest w tzw. przedpalenisku, zaś energia cieplna powstających spalin wykorzystywana jest w głównej komorze spalania,
 - biomasa jest zgazowywana w gazogeneratorze, a powstający gaz jest doprowadzany do komory spalania, gdzie jest spalany w palnikach gazowych.
- Należy podkreślić, iż efektywność procesu współspalania zależy m.in. od [21]:
- udziału biomasy w mieszance paliwowej,
 - dobrego wymieszania składników przed spalaniem (mieszanka paliwowa powinna być dopasowana do danego typu kotła),
 - zastosowania odpowiednich rozwiązań technicznych instalacji energetycznych.

Obecnie najczęściej stosuje się bezpośrednie współspalanie biomasy. Takie spalanie realizowane jest na skalę przemysłową w kilkunastu krajowych elektrowniach i elektrociepłowniach.



Rys. 2. Uproszczony schemat jednostki realizującej współspalanie bezpośrednie [5]

Fig. 2. Simplified scheme for the executing unit co-incineration direct [5]

Spalonym paliwem jest głównie biomasa drzewna (w postaci trocin, zrębków, pyłu) oraz biogaz. Współspalanie rozdrobnionej biomasy z węglem posiada wiele zalet w porównaniu ze spalaniem tych paliw oddzielnie: prawie natychmiastowe wykorzystanie biomasy w dużej skali (duże kotły), proces spalania jest stabilizowany przez spalanie węgla, niższe emisje SO_2 , NO_x , CO_2 (w części odnoszącej się do paliw kopalnych), elastyczność kotła i brak zależności produkcji energii elektrycznej od dostępności biomasy (problemy logistyczne), co jest korzystne dla operatora systemu energetycznego (np. w porównaniu z energią wiatru) [22, 23]. Cały czas jednak bada się nowe, jeszcze efektywniejsze technologie, które może w przyszłości zastąpią współspalanie,

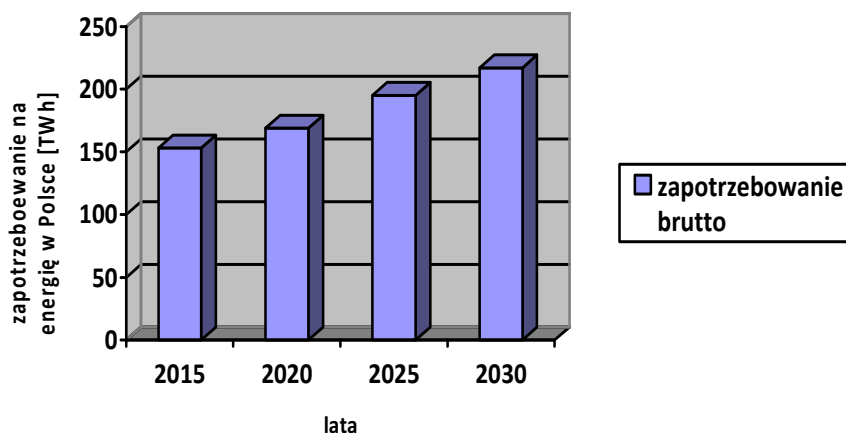
np. zgazowanie w połączeniu z układami gazowo-parowymi, a także wykorzystanie gazu lub etanolu z biomasy do zasilania wysokosprawnych ogniw paliwowych [24, 25].

Problemy technologiczne i organizacyjne przy współpalaniu biomasy

Ze względu na odmienne od węgla właściwości fizykochemiczne, m.in. gęstość nasypowa biomasy jest mniejsza (tab. 2) od węgla, bardzo ważne jest, aby procesy transportu, rozładunku i składowania przebiegały w prawidłowy sposób. Nieprawidłowości mogą doprowadzić m.in. do zawilgocenia biomasy i pogorszenia jej właściwości czy też zapleśnienia. Należy wziąć pod uwagę, iż magazyny, zadaszenia muszą być dużo większe niż w przypadku składowania węgla. W przypadku składowania biomasy na dużych hałdach może dojść do zagrożenia pożarowego (biomasa może ulec samozapłonowi). Dlatego też obszar, na którym składowana jest biomasa, należy szczególnie monitorować. Konieczne jest zainstalowanie urządzeń wykrywających i powiadamiających o pożarze, urządzeń gaśniczych itp. Przy wykorzystaniu biomasy pojawiają się również bariery technologiczne. Biomasa musi być odpowiednio przygotowana, rozdrobniona, szczególnie przy zastosowaniu kotłów pyłowych. W związku z większą plastycznością biomasy niż węgla może ona odkładać się w postaci osadów w kotłach, co obniża ich sprawność. Siarka i chlor, uwalniane podczas termicznej przemiany biomasy, mogą być przyczyną korozji wysokotemperaturowej [26, 27].

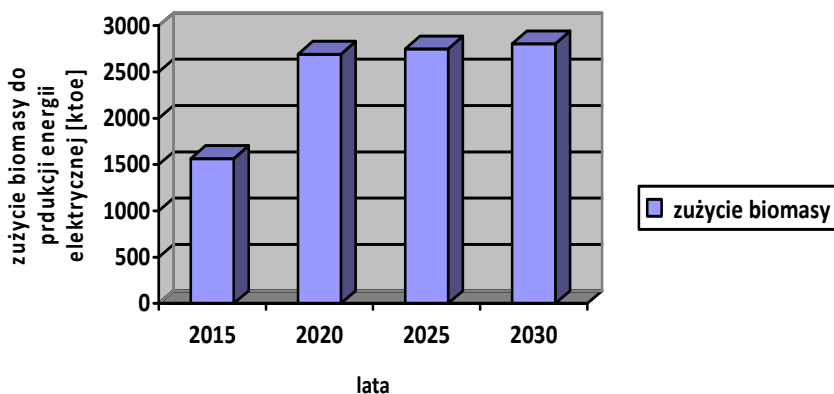
Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku

Zapotrzebowanie na energię będzie w kolejnych latach rosnąć (rys. 3). Zgodnie z „Prognozą zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku”, zużycie biomasy na cele energetyczne w 2015 roku ma wynosić do 1566 ktoe (*kilotonne of oil equivalent*), a w roku 2030 szacuje się, że będzie wynosić 2805 ktoe (rys. 4).



Rys. 3. Prognoza zapotrzebowania na energię w Polsce [28]

Fig. 3. Forecast energy demand in Poland [28]



Rys. 4. Prognozowane zużycie biomasy do produkcji energii elektrycznej (łącznie z kogeneracją) [28]

Fig. 4. The projected consumption of biomass for the production of electricity (including cogeneration) [28]

Fiński koncern energetyczny Fortum należy do największych producentów i dystrybutorów prądu w krajach nordyckich, jest też czwartym co do wielkości producentem ciepła na świecie. Poza Finlandią, Szwecją i Norwegią inwestycje koncernu ulokowane są w Polsce. Fortum współspala biomasę w nowoczesnej elektrociepłowni w Częstochowie. W lipcu 2012 roku w elektrociepłowni w Częstochowie wykorzystano 19,5 tys. Mg biomasy (8 tys. Mg to zrębki leśne, a 11,5 tys. Mg - biomasa pochodzenia rolniczego). Elektrociepłownia w kolejnych latach chce zwiększać udział biomasy we współspalaniu. Biomasa ma być również jednym z głównych paliw wykorzystywanych w nowej elektrociepłowni Fortum w Zabrze. Według wstępnych założeń, udział biomasy w produkcji energii elektrycznej i ciepła w nowym zakładzie docelowo ma wynieść nawet 50%. W Połańcu (woj. świętokrzyskie) działa największa na świecie elektrownia na biomasę o mocy 205 MW.

Większość biomasy pochodzi z lokalnych źródeł. Miejscowe firmy zainwestowały w logistykę całego przedsięwzięcia, tj. magazyny i transport. Również w dwóch warszawskich elektrociepłowniach jest wykorzystywana biomasa. Rocznie spalane jest ok. 140 tys. Mg „zielonego paliwa”. W elektrociepłowniach tych stosuje się zrębki drzewne, pozostałości przemysłu rolno-spożywczego oraz biomasę z upraw energetycznych. Elektrociepłownie EDF Polska Oddział I w Krakowie, EDF Polska Oddział Wybrzeże, Kogeneracja oraz EDF Polska Oddział w Rybniku od dawna już modernizowały swoje urządzenia produkcyjne, przystosowując je do współspalania, a EDF Paliwa przygotował i wdrożył zakupy biomasy dla całej Grupy EDF w Polsce. Liczne elektrownie i elektrociepłownie cały czas modernizują, budują nowe moce oparte na biomasie, np. Elektrociepłownia Jaworzno III, Elektrociepłownia Tychy, Stalowa Wola. Działania podejmowane przez elektrociepłownie związane z możliwością współspalania węgla z biomasą pozwoliły na redukcję emisji CO₂ [29, 30].

Podsumowanie i wnioski

Polska musi sprostać wymogom ochrony środowiska, wynikającym ze zobowiązań i umów międzynarodowych. Dlatego też musi następować wzrost ilości wytwarzanej energii ze źródeł odnawialnych, m.in. z biomasy.

Wytwarzanie energii z biomasy niewątpliwie z uwagi na ograniczenie emisji szkodliwych gazów i pyłów przyczynia się do zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Ponadto zapewni bezpieczeństwo energetyczne oraz oszczędne i racjonalne użytkowanie paliw i energii. Pozwoli to również na wzrost zatrudnienia w danym terenie poprzez zagospodarowanie gruntów rolnych pod produkcję roślin energetycznych oraz powstawanie nowych przedsiębiorstw energetycznych. W Polsce z roku na rok wzrasta liczba działających elektrowni i elektrociepłowni opartych o biomasę. Należy jednak podkreślić, że biomasa jako paliwo oprócz wielu zalet ma też pewne wady, które należy uwzględnić w trakcie projektowania i eksploatacji przedsiębiorstw spalających lub współspalających biomasę.

Podziękowania

Praca została sfinansowana w ramach BS/MN-625/301/2014/P.

Literatura

- [1] Bernedes G, Hoogwijk M, Van den Broek R. The contribution of biomass in the future global energy supply a review of 17 studies. *Biomass Bioen.* 2003;(25):1-28. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00185-X.
- [2] Erisson K, Nilsson LJ. Assessment of the potential biomass a supply in Europe using resources focused approach. *Biomass Bioen.* 2006;30:1-15. DOI: 10.1016/j.biombioe.2005.09.001.
- [3] Kościak B, redaktor. *Rośliny energetyczne*. Lublin: Wyd. AR w Lublinie; 2003.
- [4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywę 2001/77/WE oraz 2003/30/WE (Dz.Urz L140, 05/06/2009 P. 0016-0062).
- [5] Lewandowski WM. *Proekologiczne odnawialne źródła energii*. Warszawa: WNT; 2008.
- [6] Grzybek A. *Kierunki wykorzystania biomasy na cele energetyczne*. Energia odnawialna na Pomorzu Zachodnim. Szczecin: Wyd Hogben; 2003: 277-288. <http://www.e-czytelnia.abrys.pl/?mod=tekst&id=3129>.
- [7] Kus J, Faber A. *Produkcja roślinna na cele energetyczne a racjonalne wykorzystanie rolniczej przestrzeni produkcyjnej*. Polski. Mat. I Kongresu Nauk Rolniczych Nauka - Praktyce. Puławy: Wyd IUNG; 2009; 63-77.
- [8] Wiśniewski G, redaktor. *Określenie potencjału energetycznego regionów Polski w zakresie odnawialnych źródeł energii - wnioski dla Regionalnych Programów Operacyjnych na okres programowania 2014-2020*. Warszawa: Wyd Ministerstwo Rozwoju Regionalnego; grudzień 2011:50.
- [9] www.min-pan.krakow.pl.
- [10] Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuel. *Progr En Combust Sci.* 2004;30(2):219-230. DOI: 10.1016/j.pecs.2003.10.004.
- [11] Bakhareva A. Biomasa - rozwijający się rynek. *Czysta Energia.* 2008;10(84):24-26. <http://www.e-czytelnia.abrys.pl/index.php?mod=tekst&id=9059>.
- [12] Gutowska AE. *Biomasa jako surowiec energetyczny*. W: *Energia odnawialna jak z niej korzystać?* Białystok: Wyd Polska Fund Rozw Reg; 2007. http://www.paze.pl/pliki/energia_odnawialna_jak_z_niej_korzystac.pdf.
- [13] www.czysta-energia.ovh.org.
- [14] <http://www.energetykacieplna.pl/>.
- [15] www.biomasa.org.
- [16] Ściążko M, Zuwała J, Pronobis M. Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową. *Energet Ekol.* 2006;(3):206-220.

- [17] Rybak W. Spalanie i współspalanie biopaliw stałych. Wrocław: Ofic Wyd Politechniki Wrocławskiej; 2006.
- [18] Nussbaumer T. Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. *Energy Fuels*. 2003 - ACS Publications. 2003;17(6):1510/21-23. DOI: 10.1021/ef030031q.
- [19] Baxter L. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel*. 2005;84(10):1295-1302. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.09.023.
- [20] www.zielonaenergia.eco.pl.
- [21] Nowak W, Sekret R, Szymanek A, Szymanek P. Aspekty techniczno-ekonomiczne wykorzystania biomasy jako współpaliwa dla węgla kamiennego. *Ochr Pow Probl Odpadów*. 2004;2:46-54.
- [22] Igliński B, Buczkowki R, Cichosz M. *Technologie bioenergetyczne*. Toruń: Wyd. Nauk. Uniwersytetu Mikołaja Kopernika; 2009.
- [23] Golec T. Współspalanie biomasy w kotłach energetycznych. *Energetyka*. 2004;7-8:3. http://www.rynek-energii-elektrycznej.cire.pl/pliki/2/energetyka_pub.pdf.
- [24] Golec T, Lewtak R, Świątkowski B, Glot B. Współspalanie biomasy z węglem. *Czysta En*. 2010;9:26-29.
- [25] Wilk RK, Pilis P. Experimental investigation of biomass gasification in a fixed bed gasifier. *Archiv Combustion*. 2008;28(1-2):45-55. <http://archcomb.itc.pw.edu.pl/volume-28-no-1-2-2008/experimental-investigation-of-biomass-gasification-in-a-fixed-bed-gasifier-pp-45-5>.
- [26] Karcz H, Grabowicz M, Szczepaniak S, Komorowski W, Zamyślony J. Wady i zalety spalania biomasy w kotłach energetycznych. *Nowa En*. 2010;3:4.
- [27] Biedrzycka A. Instalacje do współspalania - w trakcie testowania - węgiel z biomasa. *Energia Gigawat*. 2004:7-8. <http://www.gigawat.net.pl/archiwum/index.php/article/articleview/375/1/43/index.html>.
- [28] Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku (zał. 2) do Polityki Energetycznej Polski do 2030 roku. <http://www.mg.gov.pl/Bezpieczenstwo+gospodarcze/Energetyka/Polityka+energetyczna>.
- [29] [Pieniadze.gazeta.pl/Gospodarka/1,123717,8642096,Cieplo_sieciowe_to_jeden_z_najbardziej_przyjaznych.htm](http://pieniadze.gazeta.pl/Gospodarka/1,123717,8642096,Cieplo_sieciowe_to_jeden_z_najbardziej_przyjaznych.htm).
- [30] <http://polska.edf.com/edf-w-polsce/zakupy-wygl-a-i-biomasy-52537.html>.

THE USE OF BIOMASS IN ENERGY COMPANIES

Department of Regional Development, Faculty of Management, Czestochowa University of Technology

Abstract: The article presents the demand potential of biomass and directions for its use. Characterized biomass as an energy resource. Identified sources of biomass and its properties, taking into account the advantages and disadvantages of the use of biomass for energy. Outlines the problems of technological and organizational use of biomass in energy companies. The paper presents the use of biomass technologies in the energy sector. The article indicates examples of energy projects based on biomass. On the basis of the "Forecasts of demand for fuel and energy by 2030" shows the expected energy demand in Poland and the estimated consumption of biomass for electricity production in the coming years.

Keywords: biomass, renewable energy, energy company

Aleksandra SAŁATA¹ i Łukasz BĄK¹

OCENA EKOTOKSYKOLOGICZNA OSADÓW Z KANALIZACJI DESZCZOWEJ

ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF CHEMICAL CONTAMINANTS IN STORMWATER SEDIMENTS

Abstrakt: Zanieczyszczenia ściśle związane z cząstkami zawieszin transportowanych poprzez wody opadowe mogą generować zarówno problemy jakościowe, jak i ilościowe w ekosystemie wodnym. Dlatego też istnieje potrzeba wykonywania oceny ekologicznej osadów pochodzących z kanalizacji deszczowej. Jest to tym bardziej ważne, iż obecnie nie ma żadnych regulacji i wymogów prawnych dotyczących konieczności analizy osadów, przede wszystkim pod kątem zawartości niebezpiecznych substancji, przed ich okresowym usuwaniem z elementów systemu kanalizacji. W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki oceny ekologicznej dla związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz wybranych metali ciężkich zawartych w osadach pochodzących z trzech zbiorników miejskiej kanalizacji deszczowej miasta Kielce. Celem badań, oprócz wykonania analiz chemicznych, było również określenie zależności pomiędzy poziomem wybranych zanieczyszczeń a charakterem i usytuowaniem zlewni. Wyniki analiz odniesiono do dopuszczalnych zakresów stężeń wybranych substancji niebezpiecznych zamieszczonych w rozporządzeniach krajowych, a także do wskaźników ekologicznych zgodnych z praktyką międzynarodową dotyczącą osadów. Według regulacji krajowych, wyniki wskazały na umiarkowane zanieczyszczenie. Natomiast w przypadku progowych wskaźników ekologicznych dla związków z grupy WWA zanieczyszczenie osadów nawet kilkunastokrotnie przekracza wartości dopuszczalne.

Słowa kluczowe: osady deszczowe, WWA, metale ciężkie, zanieczyszczenia

Migracja zanieczyszczeń z wodami opadowymi występuje w fazie opadu atmosferycznego, spływu po powierzchni zlewni i podczas przepływu przez sieć kanalizacji deszczowej. Ścieki deszczowe pochodzące z terenów zurbanizowanych mają więc zróżnicowany skład i mogą stanowić źródło wielu niebezpiecznych związków chemicznych [1-3]. Zanieczyszczenia najczęściej akumulowane są na cząstkach stałych o różnorodnych wymiarach. Osady powstają w wyniku sedymentacji zawieszin mineralnych i organicznych pochodzących z erozji, a także składników wytrącających się z wody. W osadach wodnych zatrzymywana jest większość potencjalnie szkodliwych metali i związków organicznych trafiających do wód powierzchniowych wraz ze ściekami przemysłowymi, komunalnymi czy też deszczowymi. Do metali najczęściej przyczyniających się do zanieczyszczenia osadów należą: cynk, chrom, miedź, nikiel, ołów i kadm. W osadach zatrzymywane są również trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO), takie jak: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle (PCB). Zanieczyszczone osady mogą szkodliwie oddziaływać na organizmy żywe oraz negatywnie wpływać na jakość środowiska wód powierzchniowych. Część szkodliwych składników zawartych w osadach może ulegać ponownej translokacji do wody w następstwie procesów chemicznych i biochemicznych przebiegających w osadach, jak również mechanicznego poruszenia na skutek naturalnych procesów [4].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 34 24 374, email: l.bak@tu.kielce.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

Określenia jakości osadów pochodzących z kanalizacji deszczowej oraz ich wpływu na środowisko naturalne dokonuje się, najczęściej przyjmując kryteria umożliwiające ocenę stopnia zanieczyszczenia osadów według Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [5]. Dodatkowo można wykorzystywać kryteria geochemiczne dla osadów powstających w ekosystemie wodnym. Badania geochemiczne osadów dennych jezior i rzek, wykonywane w ramach programu Państwowego Monitoringu Środowiska, obecnie są powszechnie wykorzystywane do oceny zanieczyszczenia środowiska wód powierzchniowych [6, 7]. Mając na uwadze ogromny wpływ zakumulowanych w osadach substancji niebezpiecznych na środowisko naturalne, coraz częściej odnosi się wyniki analiz do parametrów ekotoksykologicznych, które określają zakres oddziaływania zanieczyszczeń na organizmy żywe rezydujące w środowisku wodnym. Parametr TEL (*threshold effects level*) określa górną granicę zakresu stężeń zanieczyszczeń, poniżej której negatywny wpływ na organizmy wodne występuje dość rzadko. Parametr PEL (*probable effects level*) definiowany jest jako dolna granica stężeń zanieczyszczeń, których negatywny wpływ na organizmy żywe może być znaczny [8].

W artykule przedstawiono wyniki analiz osadów z kanalizacji deszczowej ze zlewni zlokalizowanych na terenie miasta Kielce. Do oceny ich oddziaływania na środowisko naturalne wykorzystano krajowe standardy geochemiczne, a także wskaźniki ekotoksykologiczne PEL i TEL.

Materiał i metody badań

Miejsce poboru próbek

Analizie fizykochemicznej poddano osady pobrane ze zbiorników oczyszczalni wód deszczowych zlokalizowanych w obrębie miasta Kielce. Do badań wytypowano trzy obiekty różniące się budową, czasem eksploatacji, a także sposobem użytkowania i zagospodarowania zlewni, co przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Charakterystyka obiektów wytypowanych do badań

Table 1
Catchments selected for research

Dane wyjściowe	Zbiorniki wytypowane do analiz		
	P _{IE}	W _{IT}	J _{ES}
Rok oddania do użytku	1992	2003	2001
Typ zbiornika	otwarty	otwarty	zamknięty
Powierzchnia całkowita zlewni [ha]	804,6	132,0	383,9
Zabudowa mieszkaniowa [%]	63	89	33
Tereny przemysłowe [%]	9	0	65
Łąki, pola orne [%]	27	0	0
Lasy [%]	1	0	1
Tereny zielone [%]	0	11	1

P_{IE} - zbiornik otwarty przy ulicy Piekoszowskiej, W_{IT} - zbiornik otwarty przy ulicy Witosa, J_{ES} - zbiornik podziemny przy ulicy Jesionowej

Pobór próbek osadów z obiektów kanalizacji deszczowej

Próbki osadów pobrano w okresie zimowym, zgodnie z obowiązującą metodyką [9], z komór osadników oczyszczalni wód deszczowych przy użyciu specjalistycznego próbnika firmy Eijkelkamp. Ilość próbek pobranych do analizy w każdym przypadku określono indywidualnie w zależności od wielkości obiektu, jego charakteru oraz zastosowanych rozwiązań konstrukcyjnych. Bezpośrednio po pobraniu próbki podzielono na dwie partie. W pierwszej określono skład granulometryczny materiału, a drugą część homogenizowano i poddawano analizom fizykochemicznym.

Przebieg analiz fizykochemicznych osadów z kanalizacji deszczowej

Badania fizykochemiczne osadów obejmowały analizy odczynu, suchej pozostałości i zawartości wody, udziału materii organicznej i mineralnej. Powyższe parametry określano według obowiązujących standardów [10, 11]. Ponadto dla każdej próbki osadów wykonano analizę składu uziarnienia. Dla osadów z kanalizacji deszczowej zbadano również poziom zanieczyszczeń chemicznych, w tym wybranych metali ciężkich oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Analiza granulometryczna

Badanie składu granulometrycznego wykonano, stosując metodę dyfrakcji laserowej (DL) na mokro z użyciem aparatu Mastersizer 3000 firmy Malvern.

Analiza metali ciężkich

Próbki osadów z kanalizacji deszczowej wysuszono do stałej masy w suszarce elektrycznej w temperaturze 105°C i przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm. W ten sposób usunięto z próbek duże elementy, takie jak liści, kamienie. Uzyskany w ten sposób materiał wykazywał dużą jednorodność. Następnie próbki ponownie suszono w suszarce do uzyskania stałej masy i ostrożnie roztarto w moździerzu klasycznym. Przygotowane próbki o masie 0,5 g poddano mineralizacji w kwasie azotowym(V) z zastosowaniem mineralizatora mikrofalowego z niepulsacyjnym sposobem dostarczania energii (Multiwave 3000, Anton Paar). Zawartość wybranych metali ciężkich: kadmu, miedzi, chromu, niklu, ołowiu i cynku oznaczono metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym przy użyciu aparatu ICP Optima 8000 Perkin Elmer, korzystając z certyfikowanych wzorców wielopierwiastkowych firmy Perkin Elmer.

Analiza wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Próbki osadów o masie 1 g zostały wyekstrahowane w dichlorometanie przy równoczesnym użyciu deuterowanych wzorców wewnętrznych (naftalen d-8, benzo(a)antracen d-12). Ekstrakty oczyszczano na kolumnkach krzemionkowych do fazy stałej (SPE) w aparacie J. Baker i odparowano do finalnej objętości 1 cm³. Analizy prowadzono z użyciem chromatografu gazowego z detekcją mas (GC-MS, Focus DSQ Single Quadrupole). Sumaryczna zawartość szesnastu związków z grupy WWA (Σ WWA₁₆): naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren,

dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen i indeno(1,2,3-c,d)piren była określona ilościowo w osadach pochodzących z kanalizacji deszczowej według wskazanej metodyki [12].

Wszystkie wyniki zostały wyrażone w przeliczeniu na kilogram suchej masy osadu.

Wyniki i dyskusja

Analiza parametrów fizykochemicznych osadów wykazała, że osady pobrane ze wszystkich zbiorników wytypowanych do badań miały lekko alkaliczny odczyn, oscylujący w granicach wartości pH równej 7,5. W przypadku osadnika oznaczonego jako P_{IE} osady miały luźną konsystencję z widocznymi elementami pozostałości roślinnych i zwierzęcych. Charakteryzowały się one dużym uwodnieniem rzędu 65%, natomiast osady ze zbiornika W_{IT} i J_{ES} stanowiły zwartą formę, a ich uwodnienie wynosiło od 40 do 68%. Z analizy krzywych uziarnienia wynika, że osady różniły się pod kątem składu granulometrycznego. Różnice te najprawdopodobniej wynikają z położenia i zagospodarowania zlewni. W przypadku dużej powierzchni zlewni obiektu P_{IE} (804,6 ha), gdzie jedną trzecią stanowią użytki rolne, łąki i nieużytki, udział frakcji pyłowo-iłowej o średnicach cząstek poniżej 0,063 mm kształtował się na poziomie 68%. W skład pozostałych frakcji wchodziły piaski drobne oraz szczątki roślinne. Zlewnia W_{IT} to typowo zurbanizowany obszar. W osadach z tego obiektu frakcja pyłowo-iłowa stanowiła już tylko 7%, natomiast pozostały materiał to piaski. Osady pobrane ze zbiornika J_{ES}, czyli ze zlewni o charakterze przemysłowym, posiadały najbardziej zróżnicowany skład. Udział frakcji pyłowej został określony na poziomie 16%, udział frakcji piaskowej na poziomie 79% oraz frakcji żwirowej na poziomie 5%. Przy czym należy zauważyć, że cząstki o charakterze piasków i żwirów najczęściej występują u wlotu do zbiornika, a osady pobrane u wylotu składają się przeważnie z frakcji najdrobniejszych [13, 14].

W celu określenia poziomu zanieczyszczeń osadów wykonano oznaczenia zawartości wybranych metali ciężkich (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb i Zn) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Wyniki badań odniesiono do kryteriów geochemicznych określających klasy czystości osadów wodnych, a także do wartości progowych przedstawionych w rozporządzeniu ministra środowiska oraz do wskaźników ekotoksykologicznych. W przypadku parametrów geochemicznych rezultaty odnosi się do wartości charakteryzujących tak zwane tło geochemiczne, a więc do warunków naturalnych, które nie uwzględniają działalności antropogenicznej. Wartości przekraczające ten poziom oceniane są w trzystopniowej skali (klasa I - osady słabo zanieczyszczone, klasa II - osady miernie zanieczyszczone, klasa III - osady zanieczyszczone). Osad został oceniony jako zanieczyszczony nawet w przypadku, gdy przekroczenie zawartości dopuszczalnej stwierdzono tylko dla jednego. Ta sama reguła dotyczy też pozostałych kryteriów.

Klasyfikację geochemiczną dla wybranych metali ciężkich przedstawiono w tabeli 2. Z danych tych wynika, że najniższe stężenia zanotowano w przypadku kadmu. Dla zbiorników P_{IE} oraz J_{ES} znajdowały się one na granicy wykrywalności bądź tła geochemicznego, jedynie w przypadku zbiornika W_{IT} wartości stężeń tego pierwiastka wahały się w granicach 1,024-4,021 mg·kg⁻¹, co świadczy o słabym zanieczyszczeniu badanych osadów tym pierwiastkiem. Natomiast najwyższe stężenia zaobserwowano dla cynku w osadach pochodzących ze zbiornika W_{IT}, gdzie wartości mieściły się w zakresie

267,120-369,360 mg·kg⁻¹, co stanowi o przypisaniu osadów do klasy drugiej. Pozostałe wartości stężeń badanych pierwiastków wskazały na zaklasyfikowanie materiału badawczego jako słabo zanieczyszczonego. Przekroczenie tła geochemicznego zanotowano więc dla wszystkich metali z wyjątkiem kadmu.

Wyniki geochemicznej oceny osadów z kanalizacji deszczowej

Tabela 2

Table 2

Geochemical assessment of stormwater sediments

Pierwiastek	Zbiornik P _{IE}	Zbiornik W _{IT}	Zbiornik J _{ES}
Cd	tło geochemiczne	klasa I	tło geochemiczne
Cu	klasa I	klasa I	klasa I
Cr	klasa I	klasa I	klasa I
Ni	klasa I	klasa I	klasa I
Pb	klasa I	klasa I	klasa I
Zn	klasa I	klasa II	klasa I

Według krajowych regulacji, czyli RMS w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, pobrane osady nie były zanieczyszczone pod kątem metali ciężkich ani związków z grupy WWA. Wartości stężeń poszczególnych zanieczyszczeń mieściły się w dopuszczalnych zakresach, nie powodując tym samym zagrożenia względem środowiska naturalnego ze strony osadów deszczowych.

Według oceny jakości wykonanej zgodnie z kryterium ekotoksykologicznym (głównie wskaźnika PEL), osady pobrane z trzech różnych zbiorników są szkodliwe dla środowiska naturalnego, a przede wszystkim mają negatywny wpływ na organizmy żywe. Najbardziej zanieczyszczonym zbiornikiem okazał się obiekt J_{ES}. We wszystkich zbiornikach przekroczone po kilkanaście wskaźników na dwadzieścia wziętych pod uwagę. Przy czym tylko dwa wskaźniki dotyczą metali ciężkich, gdzie przekroczone zostało dopuszczalne stężenie dla ołowiu we wszystkich badanych próbkach o wartość od 5 do 50% oraz przekroczona została wartość stężenia cynku o 18% w osadniku W_{IT}. Pozostałe przekroczenia stężeń dotyczyły natomiast związków z grupy WWA. Sumaryczne stężenie $\sum WWA_{16}$ zostało przewyższone trzykrotnie w osadach ze zbiorników P_{IE} i J_{ES}, a w zbiorniku W_{IT} prawie dwukrotnie, co świadczy o znacznej ekspozycji środowiska na działanie tych związków. Rozpatrując przypadki pojedynczych węglowodorów, można zauważyć nawet dziesięciokrotne przekroczenia standardów PEL. Przy czym należy podkreślić, że związki aromatyczne najczęściej akumulowane są przez frakcję organiczną osadów. W każdym opisanym powyżej przypadku poziom materii organicznej, odpowiadający za sorpcję zanieczyszczeń organicznych, wynosił około 10%, stąd również podobne wartości stężenia sumarycznego związków z grupy WWA.

Podsumowanie i wnioski

Wyniki powyższych badań osadów pochodzących z oczyszczalni wód deszczowych wskazują na istotne różnice w określaniu stopnia zagrożenia dla środowiska naturalnego wynikającego z dużej tendencji do akumulacji zanieczyszczeń chemicznych w osadach. Różnice przede wszystkim wynikają z trudności w interpretacji współczesnych regulacji prawnych oraz standardów dotyczących osadów. Osady wybrane do badań laboratoryjnych

cechowały się lekko alkalicznym odczynem, dużym uwodnieniem oraz różnorodnym składem granulometrycznym, co ściśle koresponduje z położeniem i zagospodarowaniem zlewni.

Analizy chemiczne osadów potwierdziły obecność metali ciężkich, takich jak miedź, chrom, nikiel, ołów i cynk, a także wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w każdym z rozpatrywanych obiektów. Wyniki badań odniesiono do wartości dopuszczalnych stężeń zawartych w rozporządzeniu ministra środowiska i stwierdzono, że wartości te mieszczą się w zakresie wytycznych standardów. Z punktu widzenia norm krajowych osady deszczowe nie stanowią istotnego zagrożenia dla środowiska naturalnego. Poddając wyniki badań kryteriom geochemicznym oraz kryteriom ekotoksykologicznym, stwierdzono, że osady wykazują nadmierną zawartość metali ciężkich oraz mogą negatywnie wpływać na organizmy wodne poprzez kilkukrotne przekroczenia ich stężeń, a także stężeń trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Podziękowania

Praca została wykonana jako część projektu badawczego nr N N305 299040 finansowanego poprzez Narodowe Centrum Nauki - umowa nr 2990/B/P01/2011/40.

Literatura

- [1] Królikowska J, Królikowski A. Wody opadowe. Odprowadzanie, zagospodarowanie, podczyszczanie i wykorzystanie. Warszawa: Wydawnictwo Seidel-Przywecki; 2012.
- [2] Hvitved-Jacobsen T, Yousef YA. *Studies Environ Sci.* 1991;44:165-208. DOI: 10.1016/S0166-116(08)70083-9.
- [3] Operat wodnoprawny na odprowadzanie wód opadowych i roztopowych oczyszczonych na oczyszczalni „Jarząbek”. Kielce: 2007.
- [4] Stan środowiska w województwie świętokrzyskim w latach 2009-2010. Raport opracowany w Wojewódzkim Inspektoracie Ochrony Środowiska w Kielcach pod kierunkiem Małgorzaty Janiszewskiej. Kielce: Biblioteka Monitoringu Środowiska; 2011.
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. DzU 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [6] Bojakowska I, Gliwicz T, Małecka K. Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003-2005. Warszawa: Inspekcja Ochrony Środowiska; 2006.
- [7] Bojakowska I, Sokołowska G. Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przeł Geolog.* 1998;46(1):49-54.
- [8] MacDonald DD. Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Volume 1 - Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines. Florida: Florida Department of Environmental Protection Office of Water Policy; 1994.
- [9] PN-EN ISO 5667-15:2009. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 15: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami osadów ściekowych i osadów dennych.
- [10] PN-EN 12176:2004. Oznaczanie wartości pH. Charakterystyka osadów ściekowych.
- [11] PN-78/C-04541. Woda i ścieki. Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych.
- [12] PN-EN 15527:2008. Charakteryzowanie odpadów - Oznaczanie policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) w odpadach z użyciem chromatografii gazowej z detektorem masowym (GC/MS).
- [13] Marsalek J, Marsalek PM. *Water Sci Technol.* 1997;36(8):117-122. DOI: 10.1016/S0273-1223(97)00610-0.
- [14] Królikowski A, Garbarczyk K, Gwoździej-Mazur J, Butarewicz A. Osady powstające w obiektach kanalizacji deszczowej. Monografia 35. Lublin: PAN; 2005.

ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF CHEMICAL CONTAMINANTS IN STORMWATER SEDIMENTS

Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Power Engineering, Kielce University of Technology

Abstract: Contaminants bounded to suspended solids transported by stormwater poses quantity and quality problems to water ecosystem. Therefore, an ecological risk assessment is necessary. Currently, there are no recommendations in polish law that stormwater sediments should be tested for hazardous substances prior to its removal. Ecological evaluation was performed for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals in the sediments of 3 stormwater sedimentation tanks located in urban catchment areas of Kielce city. The purpose this study were to analyze sediment for chemical contaminants and demonstrate the relationship between contaminants levels and physical attributes of the catchment, including land use, drainage area, age of catchment and impervious surface in watershed. Levels of PAHs and heavy metals in stormwater sediments were then compared to Polish regulations and established ecological screening values to determine their potential risk to environment. The results of the current study suggest that stormwater sediments are moderately contaminated with PAHs and heavy metals according to domestic regulations and highly contaminated according to ecological benchmarks exceeded several times.

Keywords: stormwater sediments, PAHs, heavy metals, contamination

Jakub SKUT¹, Krystyna HOFFMANN¹, Józef HOFFMANN¹, Jakub ZMUDA¹
i Aleksandra PIETRZAK¹

BADANIE DOSTĘPNOŚCI WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH Z PRODUKTÓW ROZKŁADU SUROWCÓW FOSFOROWYCH TECHNIKĄ PAPR

ASSESSMENT OF AVAILABILITY OF SELECTED HEAVY METALS IN THE PHOSPHATE ROCK DISSOLUTION PRODUCTS USING PAPR TECHNIQUE

Abstrakt: Celem pracy była ocena wpływu stopnia normy stechiometrycznej PAPR (η_{PAPR}) na zawartość wybranych metali ciężkich: kadmu (Cd) oraz cynku (Zn) w produktach nawozowych otrzymany technika PAPR. Dokonano także oceny zależności pomiędzy rodzajem zastosowanego kwasu mineralnego w reakcji rozkładu surowca fosforowego a zawartością wybranych zanieczyszczeń w produktach nawozowych typu PAPR. Testy przeprowadzono dla produktów nawozowych otrzymanych w modułowym reaktorze laboratoryjnym typu Atlas (Syrris Ltd.) poprzez rozkład fosforytów: Zin (lokalizacja: Izrael) i Maroko II (lokalizacja: Maroko) z zastosowaniem kwasów fosforowego (H_3PO_4) lub siarkowego (H_2SO_4). Na potrzeby zaplanowanych badań wykorzystano procedurę oceny zawartości w produktach nawozowych PAPR przyswajalnych dla roślin form metali ciężkich w oparciu o ekstrakcję w 1 M HCl. Otrzymane wyniki odniesiono do całkowitej zawartości danego pierwiastka w surowcu fosforowym. Oznaczenia metali ciężkich dokonano metodą voltamperometryczną. Aparaturę pomiarową stanowiła elektroda rtęciowa Metrohm 663 VA Stand (wyposażona w elektrodę odniesienia Ag/AgCl oraz elektrodę pomocniczą z węgla szklistego), sprzężona z potencjostatem Autolab PGSTAT12. Zawartość metali ciężkich wchodzących w skład nawozów fosforowych otrzymany technika PAPR jest ściśle uzależniona od zastosowanej wartości η_{PAPR} , a rodzaj zastosowanego w reakcji rozkładu kwasu bezpośrednio wpływa na skład pierwiastkowy produktu nawozowego.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, kadm, cynk, fosforyty częściowo rozłożone

Stosowanie nawozów, w tym fosforowych, jest jedynym czynnikiem uzupełniającym deficyty związków odżywczych występujących w glebie, wynikających z prowadzonych działań rolniczych. Jednak ich długotrwałe stosowanie może wpływać znacznie na akumulację metali ciężkich w glebie. Związane jest to z ich występowaniem w złożach fosforytu - podstawowego surowca mineralnego używanego do wytwarzania nawozów fosforowych. W zależności od zastosowanego procesu technologicznego stężenie metali ciężkich różni się w końcowym preparacie. W przypadku produkcji superfosfatu prostego (SSP), gdzie do rozkładu struktury apatytowej stosowana jest stechiometryczna ilość kwasu siarkowego, potencjalnie całość metali ciężkich zawartych w surowcu fosforowym będzie występowała w nawozie [1]. Metale ciężkie zakumulowane w biomasie roślin po przedostaniu się do łańcucha pokarmowego zwierząt już w niewielkich stężeniach mogą powodować wiele schorzeń, np. kadm powoduje odwapnienie i deformację kości oraz zanik mięśni [2, 3]. W tym względzie alternatywą dla konwencjonalnego SSP, posiadającą korzystniejszy profil ekologiczny i ekonomiczny, wydają się być fosforyty częściowo rozłożone (PAPR - *partially acidulated phosphate rocks*). Celem pracy była ocena wpływu

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel./fax 71 320 29 94/328 29 40, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

stopnia normy stechiometrycznej PAPR (η_{PAPR}) na zawartość wybranych metali ciężkich: kadmu (Cd) oraz cynku (Zn) w produktach nawozowych otrzymany technika PAPR.

Materiały i metody

Nawozy fosforowe otrzymane techniką PAPR z użyciem kwasu siarkowego oraz ortofosforowego, na bazie fosforytów „Maroko II” z Afryki Północnej (MAR) oraz „Zin” z Izraela (ZIN), otrzymywane były w ramach projektu badawczego nr NN209213138 realizowanego w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych zgodnie z procedurą opisaną we wcześniejszych źródłach literaturowych [4-6]. W tabeli 1 przedstawiono dokładną charakterystykę preparatów nawozowych typu PAPR.

Tabela 1
Charakterystyka produktów nawozowych otrzymanych techniką PAPR

Table 1
Properties of fertilizer products obtained by PAPR technique

Typ	A		B		C		D			
Numer	1		2		3		4		5	
η_{PAPR}	0,1		0,3		0,5		0,7		1,0	
Fosforyt	MAR		ZIN		MAR		ZIN			
Uziarnienie fosforytu	125-630 μm									
Rodzaj kwasu mineralnego	H_2SO_4					H_3PO_4				
Stężenie kwasu mineralnego C_p [% mas.]	70					75				
Temperatura kwasu [$^{\circ}\text{C}$]	50									

Tabela 2
Parametry aparatury pomiarowej

Table 2
Parameters of measuring instrument

Zastosowana aparatura		Potencjostat AUTOLAB PGSTAT12 firmy Eco Chemie	
		Kroplowa elektroda rtęciowa 663 VA Stand firmy Metrohm	
Metoda		DPV - różnicowa pulsowa voltamperometria	
Jon oznaczanego metalu ciężkiego		Cd^{2+}	Zn^{2+}
Elektrolit		HCl 5% mas. (dla Zn dodatkowo $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1M) do pH ok. 4)	
Stężenie elektrolitu [M]		0,1	0,1
Rozmiar kropli rtęci		1 (najmniejsza - o powierzchni w przybliżeniu 0,25 mm^2)	
Przygotowanie	Dozowanie azotu [s]	240	240
	Mieszanie: kondycjonowanie	Wyłączone	Wyłączone
	Potencjał depozycji [V]	-0,9	-1,25
	Czas depozycji [s]	120	120
	Mieszadło: depozycja	Wyłączone	Wyłączone
	Czas uzyskania równowagi [s]	5	5
Pomiar	Elektroda po pomiarze	Wyłączona	Wyłączona
	Czas modulacji [s]	0,04	0,04
	Czas interwału [s]	0,54	0,54
Potencjały	Potencjał początkowy [V]	-0,9	-1,25
	Potencjał końcowy [V]	-0,25	-0,85
	Potencjał krokowy [V]	0,00405	0,00405
	Amplituda modulacji [V]	0,04995	0,04995

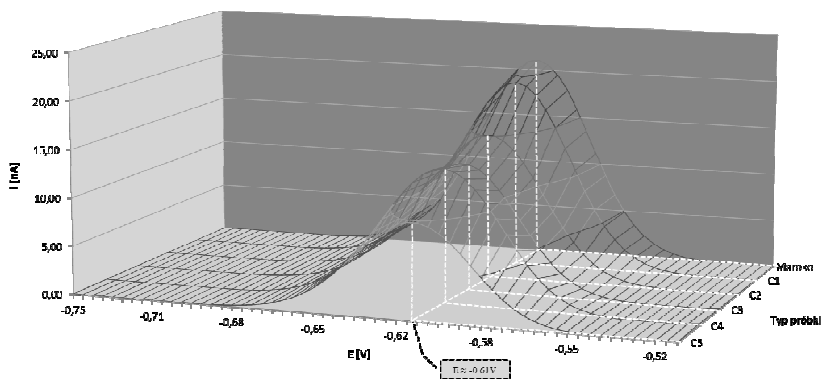
Parametry aparatury pomiarowej zastosowanej do woltamperometrycznego oznaczania zawartości wybranych metali ciężkich: Cd oraz Zn w produktach nawozowych otrzymanych techniką PAPR przedstawiono w tabeli 2.

Produkty nawozowe typu PAPR poddano w pierwszym etapie ekstrakcji przyswajalnych dla roślin form metali ciężkich w 1 M roztworze HCl wg Rinkisa [7]. Następnie analizowaną próbkę o pojemności 25 cm³, zawierającą roztwór elektrolitu, odtleniono strumieniem azotu i po określonym czasie uruchamiano pomiar, zgodnie z ustawieniami programu GPES ver. 4.9. Optymalne parametry oznaczenia woltamperometrycznego ustawiono wg metody opracowanej przez Kjuusa [8]. Z otrzymanych krzywych woltamperometrycznych odczytano potencjał redukcji jonów metali [V] oraz wysokość pików [A] (wysokości odczytywano po korekcji linii bazowej). Na podstawie wysokości pików wyznaczono stężenie metali, które następnie odniesiono do całkowitej zawartości danego pierwiastka w surowcu fosforowym. Dla każdego z jonów: Cd²⁺, Zn²⁺ sporządzono krzywe kalibracyjne, stosując roztwory wzorcowe. W celu łatwej konwersji odczytów woltamperometrycznych na stężenie wybranego jonu mikroelementu stosowano regresję liniową lub wykres logarytmu stężenia w funkcji potencjału.

Wyniki

W tabeli 3 przedstawiono zawartość Cd, Zn w produktach nawozowych typu PAPR oraz ich poziom aplikacji do gleby.

Zawartość przyswajalnych form kadmu Cd dla wszystkich serii preparatów PAPR maleje wraz ze wzrostem wartości η_{PAPR} , przy czym różnice wartości (pomiędzy $\eta_{PAPR} = 0,1-1,0$) koncentracji metali ciężkich w analizowanych próbkach, jak również ich poziomu aplikacji w glebie na jednostkę fosforu [mg/kg P] były wyższe w przypadku nawozów PAPR wytworzonych z zastosowaniem H₃PO₄. Dla Zn tylko w przypadku preparatów PAPR pochodzących z rozkładu kwasem siarkowym zaobserwowano tendencję przeciwną.



Rys. 1. Krzywe woltamperometryczne otrzymane w oznaczeniach Cd

Fig. 1. Voltammetric curves obtained in Cd analyses

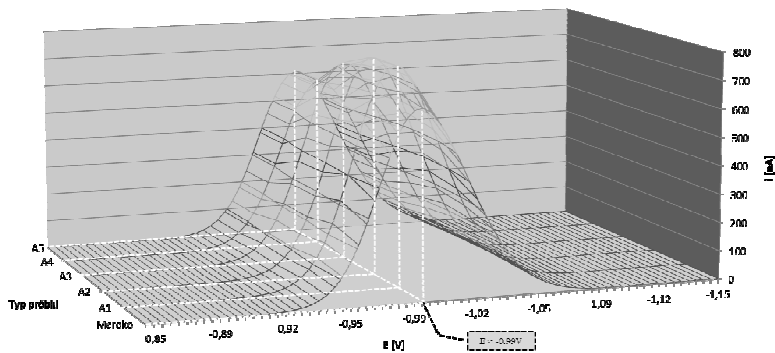
Tabela 3

Zawartość Cd, Zn w produktach nawozowych typu PAPR oraz poziom ich aplikacji do gleby

Table 3

Concentration of Cd, Zn in PAPR-type fertilizer products and their levels of application into the soil

Typ próbki	η_{PAPR}	Zawartość metali ciężkich [µg/g]		Aplikacja metali ciężkich do gleby [mg/kg P]	
		Cd	Zn	Cd	Zn
A1	0,1	29,7	725,7	222,0	5423,4
A2	0,3	26,2	858,2	235,2	7705,0
A3	0,5	29,5	848,1	274,6	7893,2
A4	0,7	21,5	783,3	214,4	7810,3
A5	1	26,1	667,2	289,4	7396,9
B1	0,1	12,9	322,3	100,2	2504,0
B2	0,3	< 1	402,2	< 1	3231,7
B3	0,5	< 1	416,1	< 1	3951,9
B4	0,7	< 1	351,1	< 1	3237,4
B5	1	8,8	344,9	100,0	3920,6
C1	0,1	27,6	745,1	168,6	4550,8
C2	0,3	21,2	783,6	119,4	4412,5
C3	0,5	18,6	716,1	94,6	3641,4
C4	0,7	19,7	770,8	105,7	4134,1
C5	1	13,8	657,7	64,4	3070,5
D1	0,1	16,6	449,6	107,7	2916,2
D2	0,3	15,3	266,3	89,7	1561,9
D3	0,5	8,9	264,8	42,1	1251,3
D4	0,7	7,8	264,8	32,4	1100,1
D5	1	6,4	343,7	25,4	1366,6
MAR - surowy	-	29,7	725,7	-	-
ZIN - surowy	-	12,7	333,4	-	-
MAR - całkowity	-	31,9	1165,7	-	-
ZIN - całkowity	-	21,7	1016,8	-	-



Rys. 2. Krzywe voltamperometryczne otrzymane w oznaczeniach Zn

Fig. 2. Voltammetric curves obtained in Zn analyses

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wykresy przebiegu zmian natężenia [A] w funkcji potencjału [V] dla przykładowych serii produktów PAPR wraz z próbką referencyjną, którą

stanowił surowy fosforyt Maroko ekstrahowany w tym samym układzie co pozostałe próbki nawozowe. Zaprezentowane krzywe dotyczą pierwiastków Cd oraz Zn.

Wnioski

Zawartość metali ciężkich wchodzących w skład nawozów fosforowych otrzymywanych techniką PAPR jest ściśle uzależniona od zastosowanej wartości η_{PAPR} , a rodzaj zastosowanego w reakcji rozkładu kwasu bezpośrednio wpływa na skład pierwiastkowy produktu nawozowego. W przypadku nawozów PAPR na bazie H_3PO_4 wprowadzenie do matrycy produktu dodatkowej puli P_2O_5 wraz z H_3PO_4 powoduje występowanie w produkcie końcowym mniejszego udziału frakcji zanieczyszczającej, pochodzącej bezpośrednio z fosforytu, który jest kluczowym czynnikiem wpływającym na skażenie nawozów fosforowych, w tym również typu PAPR, metalami ciężkimi.

Na podstawie zaobserwowanych trendów można wnioskować, że zastosowanie mieszaniny kwasów $H_2SO_4 + H_3PO_4$ byłoby zabiegiem najbardziej uzasadnionym w procesie produkcji nawozów techniką PAPR, ponieważ gwarantowałoby zachowanie równowagi pomiędzy odpowiednią zawartością przyswajalnych form fosforanów oraz ilością metali ciężkich wnoszonych do gleby na jednostkę P.

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. S40647.

Literatura

- [1] Mortvedl J. J Fert Res. 1996;43:55-61. DOI: 10.1007/BF00747683.
- [2] Järup L. Br Med Bull. 2003;68:167-182. DOI: 10.1093/bmb/ldg032.
- [3] López Carnelo LG, Ratto de Miguez S, Marbán L. Sci Total Environ. 1997;204:245-250. DOI: 10.1016/S0048-9697(97)00187-3.
- [4] Skut J, Hoffmann K, Hoffmann J. Pol J Chem Tech. 2012;14:77-82. DOI: 10.2478/v10026-012-0088-z.
- [5] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2011;90:792-797.
- [6] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2012;91:1000-1006.
- [7] Zawartka L, Huszcza-Ciołkowska G, Szumska E. Comm Soil Sci Plant Anal. 1999;30:635-643. DOI: 10.1080/00103629909370233.
- [8] Kjus BE. Fresenius' Zeitschrift anal Chem. 1985;322:577-580. DOI: 10.1007/BF00464591.

ASSESSMENT OF AVAILABILITY OF SELECTED HEAVY METALS IN THE PHOSPHATE ROCK DISSOLUTION PRODUCTS USING PAPR TECHNIQUE

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: The aim of this study was to assess the impact of the degree of the PAPR stoichiometric norm (η_{PAPR}) on the content of heavy metals: cadmium (Cd) and zinc (Zn) in the fertilizer products produced by PAPR technique. Moreover, the correlation between the type of mineral acid used in the phosphate rock dissolution reaction, and the content of impurities in the selected type of PAPR-type fertilizer products was investigated. The tests were conducted for fertilizers obtained in the Atlas modular laboratory reactor (Syrris Ltd.) by phosphate rock acidulation: Zin (location: Israel) and Morocco II (Location: Morocco) using phosphoric acid (H_3PO_4) or sulfuric acid (H_2SO_4). For the purposes of the planned studies the procedure for analysis of available form of

heavy metals was applied on the basis of extraction in 1M HCl. The results were compared to the total content of the particular element in the phosphate rock. Determination of heavy metals was carried out using voltammetric method. Measuring apparatus was consisted of a mercury electrode Metrohm 663 VA Stand (equipped with a reference electrode Ag/AgCl and the glassy carbon counter electrode) coupled with a potentiostat Autolab PGSTAT12. The content of heavy metals contained in the phosphate fertilizers produced by PAPR technique strongly depends on the applied η_{PAPR} values, and the type of acid used in the dissolution reaction directly affects the elemental composition of the fertilizer product.

Keywords: heavy metals, cadmium, zinc, partially acidulated phosphate rocks

Karina SNOCHOWSKA¹, Michał TYLMAN¹ i Władysław KAMIŃSKI¹

ODZYSKIWANIE ETANOLU Z NISKOSTĘŻONYCH ROZTWORÓW WODNYCH ZA POMOCĄ KONTAKTORÓW MEMBRANOWYCH Z UDZIAŁEM CIECZY JONOWEJ

ETHANOL RECOVERY FROM LOW-CONCENTRATION AQUEOUS SOLUTION USING MEMBRANE CONTACTORS WITH IONIC LIQUIDS

Abstrakt: Odzyskiwanie alkoholu z rozcieńczonych roztworów wodnych jest procesem wysoko energochłonnym. W celu obniżenia kosztów do zatężania rozcieńczonych roztworów alkoholi wykorzystuje się procesy membranowe, między innymi ekstrakcję membranową. W pracy przedstawiono wyniki badań procesu zatężania rozcieńczonych wodnych roztworów etanolu w kontaktorze membranowym z zastosowaniem cieczy jonowej. W przeprowadzonych eksperymentach wykorzystano kontaktor membranowy z mikroporowatymi membranami kapilarnymi stanowiącymi barierę między roztworem surowym a ekstrahentem, a jednocześnie zapewniającymi dużą powierzchnię wymiany masy. W procesie jako ekstrahenta użyto cieczy jonowej wykazującej selektywność w stosunku do etanolu. Omówiono wyniki badań procesu zatężania roztworów etanolu o stężeniach od 1 do 5% masowych i natężeniach przepływu nadawy zmieniających w zakresie 1-8 dm³/h.

Słowa kluczowe: kontaktor membranowy, ciecz jonowa, ekstrakcja membranowa

Proces odzyskiwania alkoholu z rozcieńczonych roztworów odznacza się wysokim zużyciem energii. Jest to przyczyną poszukiwania nowych metod oraz urządzeń pozwalających na prowadzenie tego procesu z większą wydajnością, często z wykorzystaniem innowacyjnych technologii. Koncepcją dla ulepszenia tego procesu jest wykorzystanie wymienników masy, które będą charakteryzowały się większą powierzchnią wymiany niż w przypadku konwencjonalnie stosowanej aparatury. Istotnym aspektem projektowym jest także minimalizacja zajmowanej powierzchni użytkowej oraz ilości zużywanych mediów. Poprawę efektywności procesu ekstrakcji można uzyskać przez dobór bardziej selektywnych ekstrahentów. Obecnie trwają badania nad wykorzystaniem kontaktorów membranowych z użyciem cieczy jonowych jako ekstrahentów. Połączenie unikatowych właściwości cieczy jonowych oraz kontaktorowych modułów wymiany masy stanowi obiecującą perspektywę dla podniesienia sprawności tego procesu.

Kontaktory membranowe są to urządzenia umożliwiające wymianę masy w układach ciecz/ciecz lub gaz/ciecz bez dyspersji jednej fazy w drugiej. Zasadniczym elementem kontaktora jest membrana umieszczona w obudowie. Istnieje wiele typów kontaktorów membranowych w zależności od ich budowy oraz kierunku przepływu płynów. W zależności od kierunku przepływu wyróżnia się kontaktory membranowe o przepływie: współprądowym, krzyżowym oraz przeciwprądowym. Ponadto kontaktory membranowe mogą różnić się rodzajem oraz geometrią zastosowanej membrany. Stosuje się zarówno membrany płaskie, jak i membrany w formie rurek kapilarnych (*hollow fiber*) [1, 2].

Membrany mogą być wykonane z polimeru lub ceramiki. Rodzaj membrany jest uzależniony od rodzaju procesu, jaki ma być prowadzony. W zależności od materiału,

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 92, email: karina.snochowska@wipos.p.lodz.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

z którego są wykonane membrany, mogą różnić się parametrami fizykochemicznymi, zwilżalnością, geometrią membrany oraz średnicą porów, a także porowatością. W kontaktorach membranowych często wykorzystuje się membrany porowate o średnicach porów od 0,05 do 1 μm [3-6]. Najczęściej stosuje się hydrofobowe, porowate membrany polimerowe. Wykorzystuje się je ze względu na dużą porowatość, powszechną dostępność oraz niską cenę. W tabeli 1 przedstawiono najczęściej stosowane materiały polimerowe wykorzystywane do produkcji membran porowatych [7]. Jako kontaktory stosuje się również membrany ceramiczne, które odznaczają się znacznie większą odpornością termiczną niż membrany polimerowe. Membrany ceramiczne mogą mieć charakter zarówno hydrofilowy, jak i hydrofobowy.

Tabela 1

Najczęściej stosowane materiały do produkcji membran [7]

Table 1

Materials most often used for membrane production [7]

Material	Symbol	Średnica wewnętrzna / zewnętrzna [μm]	Porowatość [%]
Politetrafluoroetylen	PTFE	1000 / 2000	0,50
Politetrafluoroetylen	PTFE	1000 / 1700	0,40
Polietylen	PE	482 / 706	0,82
Polipropylen	PP	600 / 1000	0,79
Polipropylen	PP	270 / 300	0,30
Polypropylene	PP	244 / 300	0,35
Polifluorek winylidenu	PVDF	300 / 514	0,7
Polisulfon	PS	200 / 400	-
Polieterosulfon	PES	460 / 850	-

W kontaktorze z membraną kapilarną jeden z płynów przepływa przez kapilarę, podczas gdy drugi płynie po jej zewnętrznej stronie. W porach membrany zachodzi wymiana masy pomiędzy fazami. Porowata membrana stanowi barierę pomiędzy fazami, dzięki czemu względne szybkości przepływu płynów są niezależne od siebie, eliminuje to niekorzystne zjawiska, takie jak: pienienie czy porywanie kropeł (typowe w konwencjonalnych wymiennikach masy). Porowata membrana dzięki swojej budowie zapewnia dużą powierzchnię wymiany masy w stosunku do objętości urządzenia, co pozwala na minimalizację rozmiarów aparatury przy jednoczesnym zachowaniu wydajności procesu. Budowa moduła kontaktora membranowego powoduje, że są to urządzenia łatwe w konserwacji oraz naprawie [8-11]. Obecnie jest kilka typów kontaktorów membranowych, które są stosowane komercyjnie zamiast konwencjonalnej aparatury, są to między innymi: skrubery membranowe, destylatory (stosowane do destylacji osmotycznej), ekstraktory, emulsyfikatory, membrany z unieruchomionym nośnikiem (SLM) i wiele innych. W tabeli 2 przedstawiono przykłady kontaktorów membranowych, które zastąpiły dawniej stosowane urządzenia [12].

Aktualnie prowadzone są badania nad nowymi rozwiązaniami z zastosowaniem kontaktorów membranowych. Nową koncepcją dla wykorzystania kontaktorów membranowych jest ich użycie w połączeniu z cieczą jonową.

Ciecze jonowe (IL) są to sole organiczne zwykle o niskiej temperaturze topnienia (poniżej 100°C). IL o temperaturze topnienia poniżej 20°C nazywane są

niskotemperaturowymi cieczami jonowymi (ang. RTILs - *Room Temperature Ionic Liquids*). Składają się one z organicznego kationu oraz anionu, który może być zarówno organiczny, jak i nieorganiczny. Właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych zależą od ich budowy, a zatem, zmieniając długość łańcucha kationu lub zmieniając rodzaj anionu, można uzyskać IL o odmiennych właściwościach. Dostępna ilość kombinacji kation/anion wynosi 10^{18} , co pozwala na zaprojektowanie IL o pożądanych właściwościach. Niska prężność par, stabilność termiczna oraz zdolność do rozpuszczania zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych to kluczowe właściwości pozwalające na zastosowanie IL w wielu procesach membranowych. Ponadto niepalność, nietoksyczność, a także selektywność tych związków w przeważającej większości przypadków poszerza spektrum ich zastosowania. Wyjątkowe właściwości sprawiają, że IL coraz częściej są przedmiotem badań nad wykorzystaniem ich w procesach przemysłowych. Przykładem może być usuwanie gazów kwaśnych z gazów pochodzących ze spalania paliw kopalnych (takich jak węgiel). Najczęściej stosuje się w tym przypadku membrany wspomagane cieczą jonową SILMs (ang. *Supported Ionic Liquid Membranes*). IL jest w membranie SILM wykorzystywana jako medium transmembranowe, wspomagające selektywny transport składnika [13-16].

Tabela 2

Kontaktory membranowe i odpowiadające im konwencjonalne wymienniki masy [12]

Table 2

Membrane contactors and the respective conventional mass exchangers [12]

Konwencjonalny wymiennik	Zastępujące je moduły membranowe	Faza	Siła napędowa w procesie z kontaktoem membranowym
Kolumny wypełnione i barbotażowe	Skrubery membranowe	Gaz/ciecz lub ciecz/ciecz	Gradient stężeń
Kolumny wypełnione, osadniki mieszalnikowe, urządzenia odśrodkowe	Ekstraktory membranowe	Gaz/ciecz lub ciecz/ciecz	Gradient stężeń
Kolumny wypełnione i barbotażowe, osadniki mieszalnikowe, urządzenia odśrodkowe	Wspomagane membrany ciekłe (SLM)	Ciecz/ciecz	Ciśnienie cząstkowe / gradient stężeń
Kolumny destylacyjne	Destylacja membranowa i osmotyczna	Ciecz/ciecz	Gradient ciśnień cząstkowych
Wysokociśnieniowe homogenizatory	Emulsyfikatory membranowe	Ciecz/ciecz	Gradient ciśnień

Pierwsze badania zastosowania cieczy jonowych w kontaktorach membranowych dotyczyły absorpcji składników z gazów spalinowych. Zespół badaczy pod kierownictwem Albo [17] zbadał absorpcję gazów spalinowych (takich jak CO_2 i SO_2) pochodzących ze spalania węgla z wykorzystaniem kontaktora membranowego z polipropylenową hydrofobową membraną kapilarną oraz cieczą jonową etylosiarczanem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym ($[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$). W trakcie badań przepuszczano strumień gazu po zewnętrznej stronie membrany w kontaktorze membranowym, natomiast w wewnętrznej stronie membrany płynął płyn absorpcyjny - ciecz jonowa. Udowodniono, że jest

możliwość wykorzystania cieczy jonowej jako medium absorpcyjnego zamiast konwencjonalnie stosowanych lotnych związków organicznych (VOC).

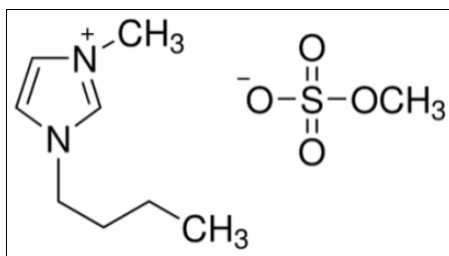
Luis i in. [18] porównali wyniki Albo i in. [17], stosując hydrofilową membranę ceramiczną z Al_2O_3 . Badania przeprowadzono, wykorzystując membranę polimerową, przy czym ciecz jonowa przepływała w środku kapilarnej membrany, podczas gdy gaz przepuszczany był po jej zewnętrznej stronie. Porównano wykorzystanie tej samej cieczy jonowej ([EMIM][EtSO₄]) z konwencjonalnie stosowanym rozpuszczalnikiem (N,N-dimetyloanilina). W tym przypadku uzyskano nieco gorszy wynik dla stosowanej membrany ceramicznej i cieczy jonowej, jednakże należy uwzględnić, że nakłady ekonomiczne przy wykorzystaniu cieczy jonowej, zamiast lotnego rozpuszczalnika organicznego, są mniejsze ze względu na proces regeneracji cieczy absorpcyjnej, którą była IL o prężności pary bliskiej zero.

Lepsze wyniki absorpcji CO_2 uzyskano dla membrany polimerowej z uwagi na jej hydrofobowy charakter. Ponadto membrany polimerowe cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich dostępność na rynku oraz niską cenę w porównaniu do membran ceramicznych [17, 18].

Wykorzystanie cieczy jonowych oraz kontaktorów membranowych stanowi dobrą perspektywę także dla przemysłu petrochemicznego. Rozdział mieszaniny propylen/propan z uwagi na fizykochemiczne podobieństwa tych substancji jest skomplikowany. Aktualnie do rozdziału tej mieszaniny stosuje niskotemperaturową destylację, która jest procesem bardzo kosztownym. Won i in. [19] wykazali, że jony Ag^+ mogą tworzyć odwracalne kompleksy z olefinami. Dlatego zbadano proces rozdziału tej mieszaniny w wyniku procesu absorpcji propylenu z wykorzystaniem kompleksu cieczy jonowej tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ([BMIM][BF₄]) oraz kationów Ag^+ . Do badań wykorzystano kontaktor membranowy oraz półokresowy mieszalnik. Ponadto zbadano wpływ różnych parametrów procesu, takich jak typ rozpuszczalnika (ciecz jonowa lub wodny roztwór), skład gazu zasilającego oraz stężenie soli srebra. Potwierdzono także wpływ kompleksu cieczy jonowej i jonów Ag^+ na zwiększenie absorpcji propanu w przypadku kontaktora membranowego. W tym przypadku proces absorpcji następuje szybciej z uwagi na dużą powierzchnię kontaktu. Dowodzi to, że przyszłe próby optymalizacji procesu absorpcji propylenu z wykorzystaniem cieczy jonowych i kontaktorów membranowych mogą przynieść poprawę wydajności tych modułów [20].

Materialy

W eksperymencie wykorzystano ciecz jonową [BMIM][MeSO₄] o czystości 99,7% (metylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy), dostarczoną przez Sigma Aldrich, i wykorzystano jako ciecz ekstrakcyjną. Rysunek 1 ilustruje strukturę użytej cieczy jonowej. Wykorzystano także etanol o czystości 99,6% (Stanlab). W badaniach stosowano również porowatą membranę kapilarną wykonaną z polipropylenu dostarczoną przez firmę Polymem. Polipropylenowa membrana posiada następujące właściwości: średnica wewnętrzna 200 mm, zewnętrzna 300 mm, grubość ścianki 100 mm. Kontaktor membranowy zawierał siedem membran kapilarnych o całkowitej powierzchni 0,086 m².



Rys. 1. Struktura cieczy jonowej metylosiarczanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego

Fig. 1. Structure of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate ionic liquid

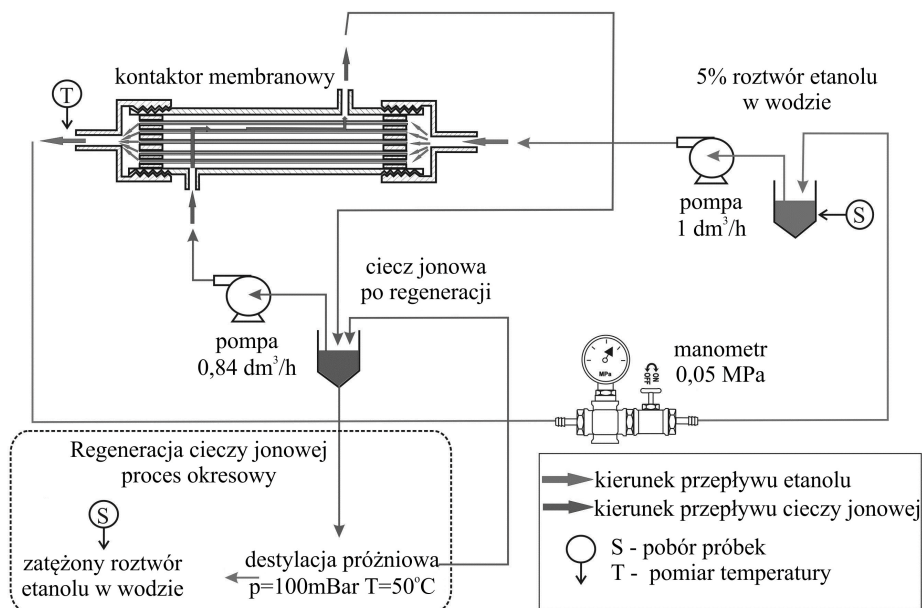
Ciecz jonowa została wybrana na podstawie danych literaturowych dotyczących powinowactwa IL do alkoholu etylowego.

Stanowisko badawcze i przebieg eksperymentów

Do badań odzyskiwania etanolu z rozcieńczonych roztworów wodnych zaprojektowano aparaturę składającą się z dwóch części. Pierwszą z nich stanowi moduł wymiany masy - kontaktor membranowy z membraną w formie rurek kapilarnych. Drugą część aparatury służy do regeneracji cieczy jonowej. Etap ten obejmuje oddestylowanie cieczy jonowej w celu ponownego wykorzystania jej w procesie. Do destylacji cieczy jonowej wykorzystano wyparkę próżniową IKA RV10 w połączeniu z łaźnią wodną IKA HB10. Zaprojektowany kontaktor membranowy jest zbudowany z modułu zewnętrznego - obudowy wraz z króćcami dolotowymi oraz wewnętrznego z membraną kapilarną oraz systemem uszczelnień. Obudowa kontaktora membranowego została wykonana ze stali nierdzewnej 316L. Schemat aparatury do procesu odzyskiwania etanolu przedstawiono na rysunku 2.

Głównym elementem stanowiska badawczego był przeciwprądowy kontaktor membranowy z polipropylenową membraną w formie rurek kapilarnych. Eksperyment przeprowadzono dla różnych stężeń roztworu zasilającego (1-5% masowych) i natężenia przepływu nadawy (1, 4 i 8 dm³/h). Pomiarów dokonano przy wartości ciśnienia nadawy równej 0,05 MPa. Ilość nadawy (roztworu etanolu) w każdym procesie była taka sama i wynosiła 500 g. W procesie wykorzystano ciecz jonową (metylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy). Do każdego eksperymentu wykorzystano 200 g cieczy jonowej. Czas prowadzenia eksperymentu wyniósł 60 minut.

IL podawana była za pomocą pompy z wydajnością 0,84 dm³/h do przestrzeni międzyrurkowej (*shell side*), podczas gdy roztwór alkoholu płynął w przeciwprądzie wewnątrz kapilar (*lumen side*) z założonym natężeniem objętościowym pod ciśnieniem 0,05 MPa. Roztwór alkoholu płynął w obiegu zamkniętym. Zatężanie alkoholu następuje dzięki większej zdolności cieczy jonowej do rozpuszczania alkoholu niż wody. Następnie IL po zakończeniu procesu poddawana była regeneracji na wyparce próżniowej przez 120 minut. IL była ogrzewana do temperatury 50°C i następnie pod ciśnieniem 100 mbar następowała destylacja składników lotnych (zatężonego roztworu wodnego alkoholu). Po tym etapie ciecz jonowa mogła być ponownie wykorzystana w procesie.



Rys. 2. Schemat aparatury do zateżniania etanolu z wodnych roztworów z wykorzystaniem kontaktora membranowego i cieczy jonowej

Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for ethanol concentration from aqueous solutions using a membrane contactor and ionic liquid

Interpretacja wyników badań

W celu uzyskania odpowiedniej dokładności pomiarów każdy eksperyment został powtórzony trzykrotnie. Uśrednione wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 3. Efektywność procesu ekstrakcji E oceniono, wykorzystując współczynnik zdefiniowany równaniem (1), który jest stosunkiem stężenia molowego etanolu w ekstrakcie C_{m_E} odniesionego do stężenia molowego etanolu w nadawie C_{m_F}

$$E = \frac{C_{m_E}}{C_{m_F}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Wyższe molowe stężenie etanolu w nadawie powoduje spadek efektywności procesu ekstrakcji. Ponadto zaobserwowano nieznaczne zwiększenie efektywności procesu ekstrakcji wraz ze wzrostem natężenia przepływu nadawy. Zmianę efektywności w zależności od stężenia etanolu w nadawie pokazują rysunek 3.

Efektywność procesu ekstrakcji była największa w przypadku procesu zateżniania roztworu etanolu o stężeniu 1% wag. i wynosiła 17-20%. Dla wszystkich przypadków zaobserwowano niewielki wzrost stężenia etanolu w ekstrakcie wraz ze wzrostem natężenia przepływu nadawy. Na rysunku 4 przedstawiono zmianę stężenia etanolu w ekstrakcie w zależności od natężenia przepływu nadawy i stężenia etanolu. Na podstawie tego rysunku można stwierdzić, że im wyższe stężenie etanolu w nadawie, tym wyższe stężenie w ekstrakcie.

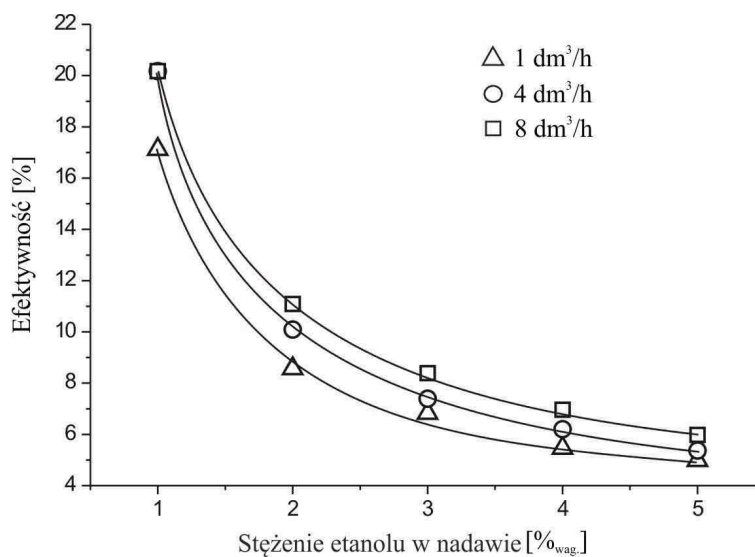
Wyniki badań dla różnych prędkości przepływu etanolu w nadawie i różnych stężeń nadawy

Tabela 3

Table 3

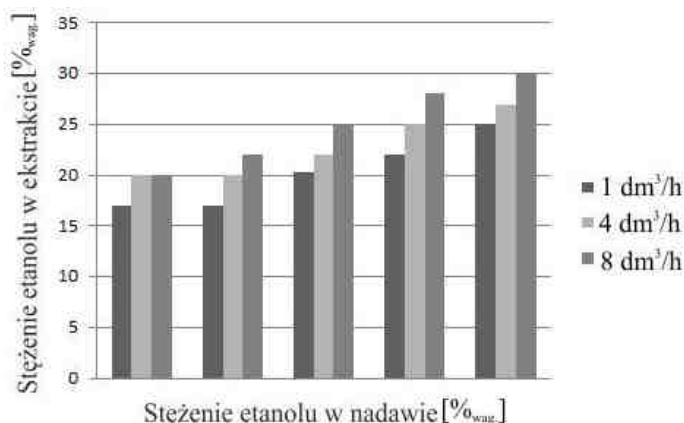
Results for various ethanol flow rates in the feed and various feed concentrations

Stężenie etanolu w nadawie [% wag.]	Molowe stężenie etanolu w nadawie [mol/dm ³]	Natężenie przepływu nadawy [dm ³ /h]	Molowe stężenie etanolu w ekstrakcji [mol/dm ³]	Stężenie etanolu w ekstrakcji [% wag.]	Efektywność procesu ekstrakcji [%]
1	0,17	1	2,91	16,99	17,12
		4	3,43	20,03	20,18
		8	3,43	20,03	20,18
2	0,34	1	2,91	16,99	8,56
		4	3,43	20,03	10,09
		8	3,77	22,01	11,09
3	0,51	1	3,48	20,32	6,82
		4	3,77	22,01	7,39
		8	4,28	24,99	8,39
4	0,69	1	3,77	22,01	5,46
		4	4,28	24,99	6,20
		8	4,80	28,03	6,96
5	0,86	1	4,28	24,99	4,98
		4	4,62	26,98	5,37
		8	5,14	30,01	5,98



Rys. 3. Wpływ stężenia etanolu w nadawie na efektywność ekstrakcji dla różnych natężeń przepływu nadawy

Fig. 3. Ethanol concentration in the feed vs. extraction efficiency for various feed flow rates



Rys. 4. Zależność stężenia etanolu w ekstrakcie od natężenia przepływu nadawy dla różnych wartości stężenia etanolu w nadawie

Fig. 4. Ethanol concentration in the distillate vs. feed flow rate for various ethanol concentrations in the feed

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono:

1. Odzyskiwanie etanolu z rozcieńczonych roztworów wodnych za pomocą kontaktorów membranowych i cieczy jonowej jest możliwe z akceptowalną wydajnością.
2. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń uzyskano stężenie etanolu 30% wag. z początkowego stężenia (w nadawie) wynoszącego 5% wag.
3. Dla wszystkich przypadków zaobserwowano wzrost stężenia etanolu w ekstrakcie oraz wzrost efektywności procesu ekstrakcji wraz ze wzrostem natężenia przepływu nadawy.

Literatura

- [1] Yang M, Cussler E. Designing hollow-fiber contactors. *AIChE J.* 2004;32(11):1910-1916. DOI: 10.1002/aic.690321117.
- [2] Drioli E, Giorno L. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 1st ed. Kidlington, United Kingdom: Elsevier B.V.; 2010; 311-337.
- [3] Gabelman A, Hwang S. Hollow fiber membrane contactors. *J Membr Sci.* 1999;159(1-2):61-106. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00040-X.
- [4] Kreulen H, Versteeg GF, Smolders CA, van Swaaij WPM. Microporous hollow fibre membrane modules as gas-liquid. Part 1. Physical mass transfer in highly viscous liquids. *J Membr Sci.* 1993;78:197-216. DOI: 10.1016/0376-7388(93)80001-E.
- [5] Drioli E, Curcio E. Membrane engineering for process intensification: a perspective. *J Chem Technol Biotechnol B.* 2007;82(3):223-227. DOI: 10.1002/jctb.1650.
- [6] Wickramasinghe SR, Semmens MJ, Cussler EL. Mass transfer in various hollow fiber geometrie. *J Membr Sci.* 1992;69(3):235-250. DOI: 10.1016/0376-7388(92)80042-1.
- [7] Mansourizadeh A, Ismail A. Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: A review. *J Hazard Mater.* 2009;171(1-3):38-53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.026.
- [8] De Montigny D, Tontiwachwuthikul P. Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors. *Ind Eng Chem Res.* 2005;44(15):5726-5732. DOI: 10.1021/ie040264k.
- [9] Simons K, Nijmeijer K, Wessling M. Gas-liquid membrane contactors for CO₂ removal. *J Membr Sci.* 2009;340:1-2:214-220. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.05.035.

- [10] Drioli E, Curcio E. State of the art and recent progresses in membrane contactors. *Chem Eng Res Design*. 2005;83(3):223-23. DOI: 10.1205/cherd.04203.
- [11] Drioli E, Curcio E. Membrane distillation and related operations - A review. *Sep Purif ReV B*. 2005;34(1):35-86. DOI:10.1081/SPM-200054951.
- [12] Drioli E, Criscuoli A, Curcio E. Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities, Membrane Sci Technol Series 11, 1st ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier B.V.; 2006;5-31.
- [13] Noble R, Gin D. Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes. *J Membrane Sci*. 2011;369(1-2):1-4. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.075.
- [14] Dhanalakshmi J, Sai PST, Balakrishnan AR. Study of ionic liquids as entrainers for the separation of methyl acetate-methanol and ethyl acetate-ethanol systems using the COSMO-RS model. *Ind Eng Chem Res*. 2013;52:16396-16405. DOI: 10.1021/ie402854k.
- [15] Han D, Ho Row KH. Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*. 2010;15:2405-2426. DOI: 10.3390/molecules15042405.
- [16] Kamiński W, Rdzanek P. Immobilisation of ionic liquid (IL) on a flat pervaporation membrane. *Monographs of the Environmental Engineering Committee Polish Acad of Sci*. 2014;118:21-30.
- [17] Albo J, Luis P, Irabien A. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using different membrane contactors. *Desalin Water Treat*. 2011;27(1-3):54-59. DOI: 10/5004/dwt.2011.2050.
- [18] Luis P, Garea A, Irabien A. Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids. *J Membrane Sci*. 2009;330(1-2):80-89. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.12.046.
- [19] Won J, Kim DB, Kang YS, Choi DK, Kim HS, Kim CK, et al. An ab initio study of ionic liquid silver complexes as carriers in facilitated olefin transport membranes. *J Membr Sci*. 2005;260(1-2):37-44. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.03.040.
- [20] Ortiz A, Gorri D, Irabien A, Ortiz I. Separation of propylene/propane mixtures using Ag⁺-RTIL solutions. Evaluation and comparison of the performance of gas-liquid contactors. *J Membrane Sci*. 2010;360(1-2):130-141. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.05.013.

ETHANOL RECOVERY FROM LOW-CONCENTRATION AQUEOUS SOLUTION USING MEMBRANE CONTACTORS WITH IONIC LIQUIDS

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: Recovery of alcohol from diluted aqueous solutions is a highly energy-intensive process. In order to reduce the costs of concentration of alcohols, membrane processes (including membrane extraction) are used. This paper reports the results of ethanol concentration from diluted water solutions using a membrane contactor with ionic liquid. The studies were performed using a membrane contactor with microporous capillary membranes. The membrane is a barrier between the raw and the extractant solution, also providing a large mass transfer area. In the process ionic liquids having different selectivity to ethanol as extractant were used. Results were obtained for concentration of ethanol solutions in the range of 1 to 5 wt.% and for the different feed flow rates ranges from 1 to 8 dm³/h.

Keywords: membrane contactor, ionic liquid, membrane extraction

Włodzimierz SZCZEPANIAK¹, Monika ZABŁOCKA-MALICKA², Amelia ZIELIŃSKA¹
i Piotr RUTKOWSKI²

ZGAZOWANIE ODPADÓW KABLI ELEKTRYCZNYCH W ATMOSFERZE PARY WODNEJ

STEAM GASIFICATION OF WASTE ELECTRICAL CABLES

Abstrakt: Postęp technologiczny i stale zmieniające się trendy użytkowania produktów elektrycznych i elektronicznych przyczyniają się do powstawania coraz większej ilości tego typu odpadów. Zużyte kable i przewody elektryczne stanowią istotną ich część. Złożona budowa kabli (wielodrutowe żyły, otoczone opłotem i powłoką) decyduje o trudnościach w racjonalnej gospodarce nimi. Materiałami żył przewodzących są przede wszystkim miedź i aluminium, a osłonami polichlorek winylu oraz polietylen. Istotny jest odzysk tych materiałów, przede wszystkim metali. Odzysk tworzyw sztucznych, choć również może być prowadzony, wydaje się mieć w tym przypadku mniejsze znaczenie. W pracy zastosowano metodę przekształcania odpadów kabla, polegającą na allotermicznym zgazowaniu w atmosferze czystej pary wodnej próbki wielożyłowego kabla miedzianego, przeznaczonego do transmisji danych. Strumień pary z produktami pirolizy/zgazowania kierowano, w celu zmniejszenia zawartości substancji smolistych, na złożo granulatu wapienno-glinokrzemianowego o potencjalnych właściwościach katalitycznych. Stosowano nadmiar pary, a jej kondensacja służyła wstępnemu oczyszczeniu strumienia gazowego z resztek substancji smolistych i części chlorowodoru. Otrzymano trzy produkty: fazę gazową, fazę wodną (tzw. „kondensat”) oraz, w reaktorze, stałą pozostałość w ilości 52,3% wyjściowej masy próbki. W pozostałości tej wyróżniono część mineralną, tj. wizualnie ciemny, kruchy spiek drobnych ziaren oraz elementy metaliczne o budowie materiału wyjściowego - opłotu miedzianego i pojedynczych żył miedzianych (tzw. „skretek”). Wykonano analizy chromatograficzne kondensatu wodnego i osadów zatrzymanych w układzie chłodniczym. Określono zawartość jonów chlorkowych bezpośrednio w kondensacie, w roztworach po ługowaniu wodą złoża katalitycznego oraz w roztworze po ługowaniu maty ognioodpornej, oddzielającej złożo katalityczne od uszczelnienia reaktora. Stwierdzono, że w elementach tych zatrzymane zostało około 49% oszacowanej zawartości chloru w oryginalnej próbce. W trakcie eksperymentu z próbki kabla całkowicie zostały usunięte składniki organiczne (włącznie z węglami pirolitycznymi), a pozostałość składała się w 93,7% z metalicznej miedzi.

Słowa kluczowe: kable elektryczne, piroliza, zgazowanie odpadów kabli

Wprowadzenie

Kable, nazwane tutaj elektrycznymi, stanowią obszerną grupę produktów o charakterystycznych cechach: (1) postaci, którą określić można jako liniową, (2) składzie materiałowym, obejmującym metale (głównie miedź i aluminium jako przewodniki) oraz tworzywa sztuczne (głównie polichlorek winylu i polietylen do formowania osłon i izolacji), (3) przeznaczeniu, do przesyłu energii elektrycznej i transmisji danych. Właśnie przeznaczenie stanowi o ich powszechności i zróżnicowaniu. Jako odpad są interesującym źródłem przede wszystkim metali (miedź, co stwarza problemy tzw. rabunkowego odzysku), mogą być także źródłem wtórnych tworzyw sztucznych. Rozbudowana metodyka tego typu recyklingu została przedstawiona w opracowaniu [1]. Procesy takie mogą być powiązane z pirolizą i gazyfikacją wybranych frakcji tworzyw w celu pozyskania gazu,

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, tel. 71 320 24 49, email: wlodzimierz.szczepaniak@pwr.edu.pl

² Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

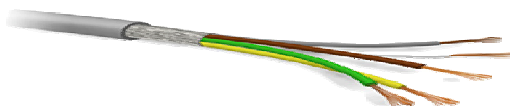
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

również bogatego w wodór [2]. Przetwarzanie odpadów elektronicznych, jednej z ważniejszych grup odpadów zawierających kable, jest obszernie omawiane w literaturze, a procesy termiczne są traktowane priorytetowo [3-8]. Wykorzystanie pary wodnej w odniesieniu do odpadów elektronicznych rozważane było przede wszystkim dla stanów nadkrytycznych [9, 10]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki eksperymentu zgazowania oryginalnych fragmentów wielożyłowego kabla, pozyskanego ze złomowanego urządzenia elektronicznego. Zgazowanie wykonano w atmosferze czystej pary wodnej pod ciśnieniem atmosferycznym, a jego celem był odzysk metali, także ocena ilości oraz rodzaju kondensujących z nadmiarem pary wodnej połączeń organicznych. Ideę takiego zgazowania przedstawiono w opracowaniu [11].

Materiały

Przewód elektryczny

Przedmiotem poddanym zgazowaniu był kabel elektryczny nieznanego pochodzenia typu LiYCY (rys. 1). Kabel charakteryzował się złożoną budową. Składał się z 5 wielodrutowych, ocynowanych giętkich żył, będących skrętkami drutów miedzianych (około 25% wag.), których izolacje wykonano z kolorowego polwinitu (około 17% wag.). Żyły dodatkowo były otoczone taśmą poliestrową (około 1% wag.) i oplotem z siatki miedzianej (około 24% wag.). Powłokę kabla wykonano z polwinitu oponowego (około 32% wag.).



Rys. 1. Kabel elektryczny typu LiYCY

Fig. 1. Electrical cable of LiYCY type

Tego typu przewody przeznaczone są do zastosowań specjalnych, przede wszystkim do obwodów sterowania sygnalizacją. Wykorzystywane są także w technice pomiarowej oraz do transmisji danych w instalacjach elektroniki przemysłowej i automatyki.

Materiał katalityczny

Elementy katalityczne wykonano z gliny z lokalnego złoża w powiecie dzierzoniowskim oraz węglań wapnia (cz.d.a. POCh). Glinę wysuszone w temperaturze otoczenia i zmielono do uziarnienia poniżej 0,25 mm. Pylistą glinę i węgiel wapnia wymieszano z glikolem polietylenowym (ROTH 600, średnia masa molowa 57-630 g/mol) oraz wodą w proporcjach wagowych 21:52:11:16, następnie zhomogenizowano. Z plastycznego surowca formowano granule o średnicy 10 mm, które suszono przez 24 godziny w temperaturze 120°C. Po wysuszeniu wypalono je w piecu w warunkach utleniających poprzez ogrzewanie do 950°C przez 9 godzin, wygrzewanie w tej temperaturze przez 3 godziny i swobodne, kilkugodzinne chłodzenie do temperatury otoczenia. Suszeniu i wypalaniu towarzyszyły ubytki masy, odpowiednio 16 i 46%.

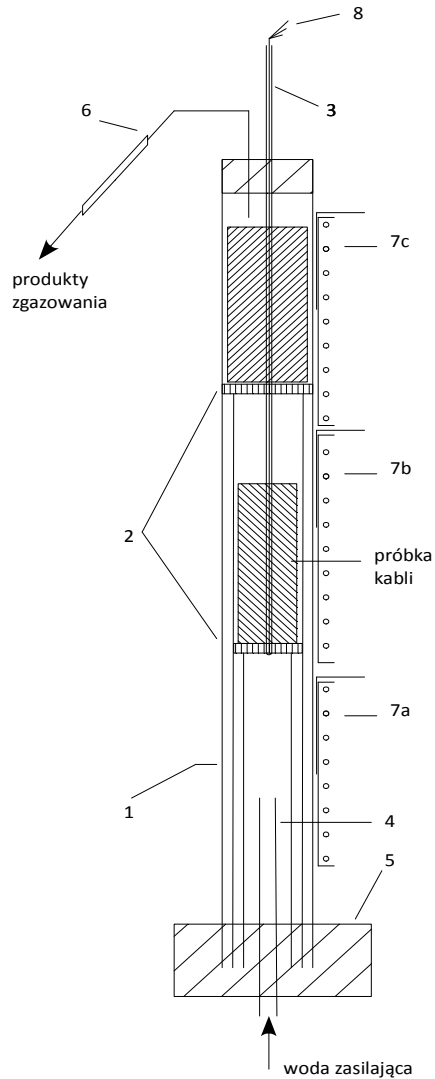
Preparatykę oparto na procedurze podanej w pracy [12]. Finalny produkt był glinokrzemianem o zbliżonej zawartości glinu i krzemu (odpowiednio 9,0 i 11,6% wag.) z dużym udziałem wapnia (21% wag.). Domieszki żelaza i magnezu wynosiły odpowiednio 2,2 i 1,4% wag. Mała powierzchnia S_{BET} przygotowanego katalizatora (około 1 m²/g) charakterystyczna jest dla makroporowatych ciał stałych i pozostaje w korelacji z wynikami przeprowadzonej analizy porozymetrycznej, wykazującej dominujący udział makroporów, tj. w zakresie promieni powyżej 0,05 μm. Druga, mniejsza populacja porów pojawia się w obszarze poniżej 0,05 μm, tj. mezoporów. Charakterystyczną cechą elementów katalitycznych było to, że przygotowano je z prostych, łatwo dostępnych, lokalnych surowców, metodą typową dla wytwarzania ceramiki.

Reaktor kwarcowy i laboratoryjny układ eksperymentalny

Proces zgazowania parą wodną próbki przewodów elektrycznych prowadzono w prostym reaktorze (rys. 2) złożonym z trzech rur kwarcowych o różnych średnicach ($\varphi_{zew.}$: 22, 30 i 38 mm) i długościach (odpowiednio $h = 500, 750$ i 1000 mm) włożonych „jedna w drugą” od najkrótszej (najmniejszej średnicy) do najdłuższej (o największej średnicy) - (1). Na zakończeniach dwóch wewnętrznych rur umieszczono przekładki perforowane (2) ze stali żaroodpornej podtrzymujące: dolna - próbkę przewodów elektrycznych, górna - usypowe złożo katalizatora (o wysokości około 10 cm) i warstwę maty ceramicznej (podpora dla masy uszczelniającej reaktor). Centrycznie we wnętrzu reaktora umieszczono osłonkę dla trzech termopar rejestrujących (3), opierającą się o dolną przekładkę. Od dołu reaktora (w rurę o najmniejszej średnicy) wprowadzono lancę kwarcową (4), doprowadzającą parę wodną pod zgazowywane złożo próbki przewodów. W dolnej części reaktora zastosowano zamknięcie wodne (5). Gaz z reaktora odprowadzano szklaną końcówką zatopioną w termoodpornej masie silikonowej i wprowadzano do chłodnicy Liebiga (6). Fazy skondensowane (woda i kondensujące produkty organiczne) gromadzono w odbieralniku. Reaktor ogrzewano trójstrefowo (trzy oporowe piece rurowe, ogrzewające: dolny - doprowadzaną wodę (7a), środkowy - złożo zgazowywanej próbki (7b), górny - złożo katalityczne (7c)). Piecami, górnym i środkowym, sterowano za pomocą dwóch regulatorów temperatury (odpowiednio typu RE31 i RE15), natomiast piec dolny zasilano z autotransformatora. Jako sterujących użyto termopar rodzaju K, umieszczonych pomiędzy reaktorem i ścianami wewnętrznymi pieców (w połowie ich wysokości). Odrębne trzy termopary pomiarowe (typ K) (8), połączone z rejestratorem temperatury (Apar, AR 206/8), rozmieszczono we wnętrzu reaktora (w kwarcowej osłonce) w następujący sposób: pierwsza - w dolnej warstwie złoża zgazowywanej próbki, druga - w górnej części próbki przewodów i trzecia - w złożu katalitycznym.

Uszczelniony układ przed procesem przepłukiwano argonem w temperaturze otoczenia przez 1 godzinę. Następnie uruchamiano ogrzewanie pieców: górnego - złożo katalizatora (temperatura docelowa 900°C, szybkość narostu 20°C/min) i środkowego - złożo zgazowywanej próbki (temperatura pośrednia 650°C, szybkość narostu 2,5°C/min). Po osiągnięciu w dolnej części zgazowywanej próbki temperatury około 40°C (w górnej części około 70°C, obie temperatury wskazywane przez termopary rejestrujące) rozpoczynano ogrzewanie dolnego pieca i zasilanie parą wodną (temperatura dolnego pieca około 650°C).

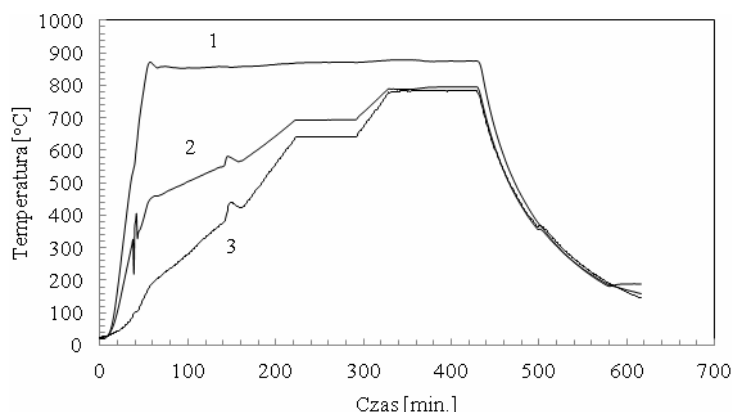
Wodę zasilającą podawano z szybkością $0,59 \text{ cm}^3/\text{min}$ za pomocą pompy perystaltycznej. Gdy w dolnej warstwie materiału poddawanego zgazowaniu osiągnięto temperaturę około 640°C , próbkę ogrzewano dalej aż do temperatury 800°C , teraz z większą szybkością - $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Po osiągnięciu temperatury około 780°C w złożu zgazowywanej próbki proces prowadzono jeszcze przez 2 godziny, do prawie całkowitego zaniku wydzielania się fazy gazowej. Profile temperaturowe zarejestrowane dla opisanych wyżej trzech punktów pomiarowych przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 2. Reaktor kwarcowy - opis w tekście

Fig. 2. Quartz reactor - details in the text

Po zakończeniu eksperymentu piec górny i środkowy szybko chłodzono (około 20°C/min), tak aby w złożu katalizatora osiągnąć temperaturę około 190°C, a w złożu próbki - około 125°C (co miało na celu uniknięcie zawilgocenia materiałów we wnętrzu reaktora). Równolegle chłodzono (bezwładnie) również piec dolny, odpowiadający za zasilanie parą wodną. Dozowanie wody wyłączono, gdy oba złoża, reakcyjne i katalizatora, osiągnęły temperaturę około 400°C.

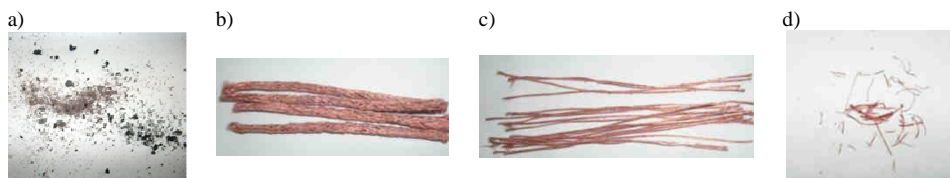


Rys. 3. Profile temperaturowe zarejestrowane podczas procesu zgazowania próbki przewodu elektrycznego w atmosferze pary wodnej: 1 - złożo katalizatora, 2 - górna warstwa zgazowywanej próbki, 3 - dolna warstwa zgazowywanej próbki

Fig. 3. Temperature profiles of electronic cable sample steam gasification run: 1- temperature of the catalyst bed, 2 - temperature of the upper layer of gasified sample, 3 - temperature of the lower layer of gasified sample

Opis produktów i bilans materiałowy

W wyniku zastosowania opisanej wyżej procedury otrzymuje się produkty w trzech fazach: gazowej, kondensującej wodnej oraz stałą pozostałość. Bezbarwny **gaz** procesowy (o zmiennym zapachu, od bezwonnoego do dość ostrego „organicznego” i charakterystycznego dla siarkowodoru) wydzieliał się przez cały czas trwania eksperymentu, choć z różną intensywnością (maksymalna w zakresie temperatur około 210-280°C). Jego palność stwierdzono w temperaturze około 230°C.



Rys. 4. Wygląd frakcji stałej pozostałości po procesie zgazowania próbki kabla w atmosferze pary wodnej: a) tzw. pozostałość „mineralna”, b) oplot miedziany, c) skrętka miedziana, d) złomki skrętki miedzianej

Fig. 4. Appearance of the solid residue after steam gasification process of the cable sample: a) “mineral” residue, b) cooper multiwire structure, c) cooper grid shielding, d) pieces of cooper grid shielding

W **kondensacie** (początek skraplania około 120°C), początkowo bezbarwnym i klarownym, obserwowano w końcowej fazie procesu brązowe „oczka” olejowe na powierzchni (zanikające przy dłuższym przechowywaniu) oraz brunatnobrązowy osad na ściankach i dnie odbieralnika (z tendencją do aglomeracji). Roztwór miał barwę lekko różową i dość intensywny „organiczny” zapach (przede wszystkim podobny do zapachu naftalenu) i pH kwaśne (około 1,0). W **pozostałości** (w fazie stałej) rozróżniono część „mineralną” w postaci szaroczarne proszku (0,5991 g) (rys. 4a), miejscami lekko spieczonego i zaróżowionego, oraz część metaliczną (Cu) o właściwościach materiału wyjściowego (w szczególności wydzielono trzy frakcje: zewnętrzny opłot - 4,2611 g (rys. 4b), żyły/skrętki wewnętrzne - 4,5822 g (rys. 4c) i drobne złomki skrętek - 0,0268 g (rys. 4d)). Materiałowy bilans masowy próbki przewodów poddanych zgazowaniu zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Bilans masowy próbki przewodu elektrycznego poddanego procesowi zgazowania

Table 1

Mass balance of the gasified electronic cable sample

	Wsad	Stała pozostałość	Ubytek masy	Udziały w stałej pozostałości	
				Frakcja „mineralna”	Metal (Cu)
masa [g]	18,0912	9,4692	8,622	0,5991	8,8701
udział [% wag.]	100	2,3	47,7	6,3	93,7

Wyniki analiz chemicznych

Wykonano badanie składu chemicznego frakcji kondensujących i określono zawartość związków organicznych w kondensacie (kondensatach). Do analizy chromatograficznej GC-MS przygotowano następujące próbki: KCa1 - pusta kolba odbieralnikowa z osadami/smołami na ściankach (po przesączeniu kondensatu), KCa2 - przesączony kondensat (wodny), KCaS - osady na sączku zatrzymane przy sączeniu kondensatu i KCaW - osady/smoły z chłodnicy Liebiga. Próbki ekstrahowano eterem dietylowym (cz.d.a. POCh). Ekstrakty (1 mm³ roztworu) analizowano za pomocą chromatografu gazowego HP6890, wyposażonego w detektor masowy HP5973, kolumnę kapilarną HP1701 (30 m x 0,25 mm z 14%-cyanopropylphenyl-86%-dimethyl-siloxanowym polimerem o grubości 0,25 µm). Gazem nośnym był wysokiej czystości hel.

Tabela 2

Wyniki analizy chromatograficznej GC-MS związków organicznych frakcji kondensujących z procesu zgazowania próbki kabla

Table 2

Results of GC-MS analysis of organic compounds from steam gasification of the cable sample, identified in condensing fractions

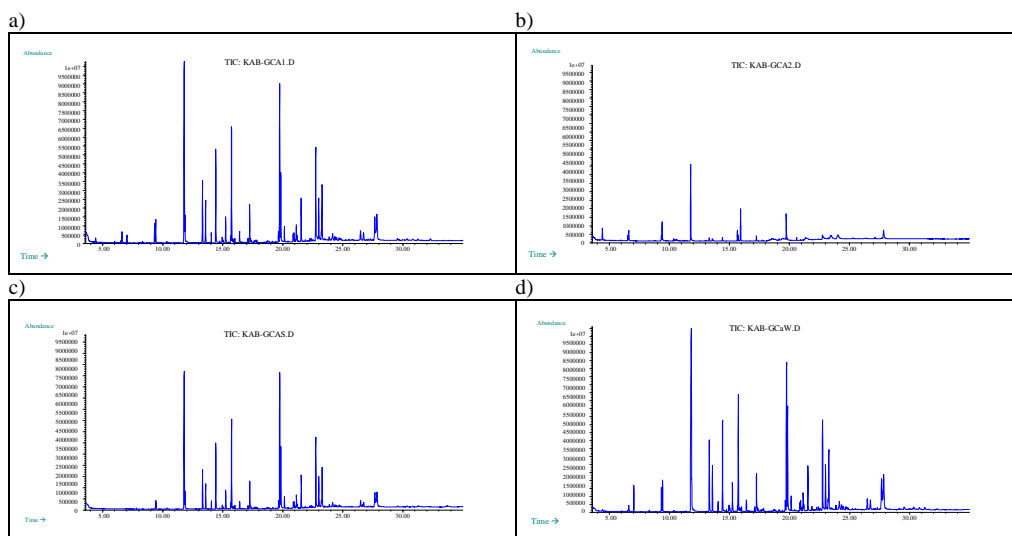
	Nazwa związku	CAS	KCa1	KCa2	KCaS	KCaW
			masa [mg]			
1	Toluen	000108-88-3	0,12	0,32	0,00	0,06
2	Etynylobenzen	000536-74-3	0,04	0,10	0,00	0,03
3	Styren	000100-42-5	0,26	0,24	0,00	0,16
4	2-Metylostyren	000611-15-4	0,02	0,00	0,00	0,03
5	Inden	000095-13-6	0,45	0,11	0,14	0,74

	Nazwa związku	CAS	masa [mg]			
			KCa1	KCa2	KCaS	KCaW
6	Dodekan	000112-40-3	0,02	0,04	0,02	0,02
7	Naftalen	000091-20-3	24,72	3,11	10,38	58,79
8	2-metylnaftalen	000091-57-6	2,31	0,07	1,18	3,36
9	1-metylnaftalen	000090-12-0	1,29	0,04	0,66	1,76
10	2-winylnaftalen	000827-54-3	4,11	0,08	2,36	5,33
11	2,7-dimetylnaftalen	000582-16-1	0,04	0,00	0,02	0,05
12	1,7-dimetylnaftalen	000575-37-1	0,13	0,00	0,09	0,16
13	Bifenyle	000259-79-0	0,10	0,00	0,06	0,12
14	1-winylnaftalen	000827-54-3	0,71	0,00	0,49	0,94
15	Acenaftylen	000208-96-8	5,44	0,11	3,44	6,99
16	Difenylometan	000101-81-5	0,07	0,00	0,05	0,09
17	Acenaften	000083-32-9	0,06	0,66	0,04	0,07
18	Dibenzofuran	000132-64-9	0,21	0,00	0,15	0,26
19	3-metylo-1,1'-bifenyl	000643-93-6	0,03	0,00	0,00	0,03
20	1H-Benzonaften	000203-80-5	0,07	0,00	0,06	0,09
21	Fluore	000086-73-7	1,75	0,19	1,30	2,07
22	4-etylo-1,1'-bifenyl	002350-89-2	0,06	0,00	0,06	0,07
23	2-metylo-9H-fluore	001430-97-3	0,03	0,00	0,00	0,04
24	Dibenzotiofen	000132-65-0	0,07	0,46	0,05	0,06
25	9H-fluore-9-on	000486-25-9	0,43	0,13	0,32	0,47
26	Fenantren	000085-01-8	11,95	1,10	9,37	13,53
27	Antracen	000120-12-7	3,57	0,15	3,20	7,68
28	1-(fenylometryleno)-1H-inden	005394-86-5	0,52	0,00	0,42	0,58
29	1-metyloantracen	000610-48-0	0,28	0,00	0,21	0,35
30	2-metyloantracen	000613-12-7	0,34	0,00	0,26	0,43
31	3-metylofenantren	000832-71-3	0,12	0,00	0,09	0,19
32	2-fenylnaftalen	000612-94-2	1,81	0,00	1,38	2,22
33	1H-Benzonaften-1-on	000548-39-0	0,11	0,00	0,06	0,23
34	9,10-Antracenodion	000084-65-1	0,09	0,00	0,00	0,10
35	1-fenylnaftalen	000612-94-2	0,16	0,00	0,08	0,19
36	Piren	000129-00-0	5,45	0,22	3,51	6,73
37	Fluoranten	000206-44-0	2,10	0,11	1,42	2,57
38	Benzo[b]nafto[2,3-d]furan	000243-42-5	0,24	0,00	0,09	0,16
39	1,4-difenylobenzen	000092-94-4	0,14	0,59	0,00	0,16
40	11H-Benzo[b]fluore	000243-17-4	0,63	0,00	0,36	0,83
41	2-metylopiren	003442-78-2	0,33	0,00	0,18	0,42
42	1-metylopiren	002381-21-7	0,25	0,00	0,13	0,30
43	Benzo[a]antracen	000056-55-3	0,12	0,00	0,06	0,13
44	Cyclopenta[cd]piren	027208-37-3	0,35	0,00	0,23	0,52
45	1,2'-Binaftalen	004325-74-0	0,08	0,00	0,06	0,10
46	Trifenylen (1,2,3,4-dibenzonaftalen)	000217-59-4	1,17	0,00	0,69	1,86
47	Chryzen	000218-01-9	1,96	0,51	1,10	3,01
48	7H-Benzo[de]antracen-7-on	000082-05-3	0,12	0,00	0,07	0,18
49	2,2'-Binaftalen	000612-78-2	0,09	0,00	0,00	0,19

Kolumnę wygrzewano w 40°C przez 3 minuty, a następnie zwiększano jej temperaturę do 250°C z szybkością 10°C/min i utrzymywano w tej temperaturze przez kolejne 10 minut. Czulość masowa aparatu wynosiła 15-400 jednostek. Identyfikację organicznych połączeń wykonano z pomocą bazy NIST. Wyniki analizy jakościowej i ilościowej

związków organicznych przedstawiono w tabeli 2 (przykładowe chromatogramy zamieszczono na rysunku 5).

Wykonano również oznaczenia zawartości jonów chlorkowych metodą Mohra w roztworach po ługowaniu wodą złoża katalizatora, maty ognioodpornej podtrzymującej silikonowe uszczelnienie reaktora oraz w kondensacie. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 5. Chromatogramy próbek: a) KCa1 - pusta kolba odbieralnikowa z osadami smół na ściankach (po przesączeniu kondensatu), b) KCa2 - przesączony kondensat (wodny), c) KCaS - osady na sączku zatrzymane przy sączeniu kondensatu, d) KCaW - osady smół z chłodnicy Liebiga

Fig. 5. Chromatograms of samples: a) KCa1 - empty flask with deposits of tars on the walls (after filtering of condensate), b) the filtered condensate (aqueous), c) deposits on the filter retained during filtering of condensate, d) KCaW - deposits of tars from the Liebig cooler

Tabela 3

Wyniki oznaczeń zawartości jonów chlorkowych w roztworach po ługowaniu wodą złoża katalizacyjnego i maty ogniotrwałej oraz w kondensacie (V_r - objętość roztworu, V_p - objętość próbki do analizy)

Table 3

The results of chloride ions analysis in solutions after leaching of the catalytic bed and refractory ceramic fiber as well as in the aqueous condensate (V_r - volume of solution, V_p - volume of the sample)

Opis	V_r [cm ³]	pH	V_p [cm ³]	V_{AgNO_3} [cm ³]	m_{Cl^-} [mg]
Roztwór po ługowaniu katalizatora	200	~ 9-10	25,00	21,25	603
Roztwór po ługowaniu maty	200	~ 5-6		0,80	23
Kondensat	250	~ 1		17,05	604
				Suma	1230

Jak już wspomniano, głównym celem przeprowadzonego eksperymentu zgazowania próbki kabla elektrycznego w atmosferze pary wodnej była przede wszystkim demonstracja

możliwości odzysku oryginalnych, metalicznych elementów (w formie żył wielodrutowych - skrętek drutu miedzianego oraz oplotu miedzianego), a także identyfikacja (jakościowa i ilościowa) indywidualnych organicznych pojawiających się w części chłodniczej układu (chłodnica i kondensat wodny).

W przypadku termicznego przetwarzania odpadów zawierających PCV (polichlorek winylu) zasadniczą uciążliwość stanowi emisja chlorowodoru. W opisanym przypadku jego źródłem był polwinit miękki - materiał izolacji żył oraz powłoki kabla. Można przyjąć, że tworzywo zawiera mniej więcej 50% PCV i 40% plastyfikatorów (zmiękczaczy, głównie ftalanów (np. ftalan di-2-etyloheksylu; DEHP), 2-4% stabilizatorów (np. stearyniany Cd, Zn, Sn, Pb lub karboksylany Za, Ca) oraz substancje smarne, wypełniacze (węglan wapnia, dolomit, talk, kreda, mączka kwarcowa) i barwniki jako reszta. Oznaczenia zawartości jonów chlorkowych w roztworach po ługowaniu wodą złoża katalitycznego oraz maty ceramicznej, a także w wodnym kondensacie podprocesowym wskazują, iż w przeprowadzonym eksperymencie „wychwycono” 49% chlorowodoru (przyjmując, że zawartości chloru w PCV wynosi 56,8% wag.). Problem pełnego bilansu chloru z uwzględnieniem wysokotemperaturowych równowag z udziałem soli chlorkowych (ustalenie form chlorkowych metali), zastosowanie elementów katalitycznych niezawierających chlorkujących się tlenków oraz modyfikacja układu badawczego pod kątem efektywności usuwania/zatrzymywania HCl (modyfikacja chłodnicy, dodatkowe mycie gazu, ewentualnie pochłanianie na wypełnieniach o charakterze alkalicznym) będą przedmiotem dalszych prac. Na podstawie przedstawionych wyników analizy chromatograficznej (GC MS) zawartości związków organicznych (sumarycznie 252,5 mg) oraz założeń dotyczących składu polwinitu (w tym: średnia zawartość węgla w węglowodorach - 90,0%, zawartość C w PCV - 38,4%, zawartość C w plastyfikatorze typu DEHP - 73,8%) oszacowano, że stopień konwersji węgla do fazy gazowej wyniósł 94,7%. Ubytek masy zgazowywanego materiału określony po eksperymencie oraz bilans masowy stałej pozostałości poprocesowej w odniesieniu do deklarowanego składu przetwarzanego odpadu wskazuje, że poza prawie całkowitym rozkładem PCV i plastyfikatora przekształceniu termicznemu ulegać mogą w warunkach procesu również pozostałe składniki polwinitu (reakcje pomiędzy mineralnymi składnikami faz stałych, rozkład węglanów (wypełniaczy), rozkład innych połączeń organicznych jak stabilizatory). Błąd bilansu miedzi mieści się w 2,5%, co uznać można za błąd eksperymentu.

Wnioski

Złożona, wielowarstwowa struktura kabla LiYCY metal/tworzywo sztuczne (polichlorek winylu) może być efektywnie zgazowana w atmosferze pary wodnej do bezwęglowej pozostałości złożonej z nienaruszonych elementów metalowych (miedzi) i niewielkiej ilości niemetalicznej pozostałości. W trakcie eksperymentu konwersja produktów organicznych zgazowania wspomagana była przez złożo katalityczne granul przygotowanych z naturalnej, lokalnej gliny i węglany wapnia. W efekcie uzyskano prawie 95% przejścia węgla zawartego w oryginalnym materiale do niekondensujących w warunkach normalnych form. Stwierdzono również, że około 50% chloru uwolnione zostało ze strefy zgazowania oryginalnego materiału i zatrzymane zostało w kondensacie nadmiaru pary wodnej oraz złożu katalitycznym.

Literatura

- [1] Boss A. Recycling of electrical cables - With focus on mechanical recycling of polymers. A project funded by Vinnova, Swerea IVF- Report 21813; 2014.
- [2] Kantarelis E, Donaj P, Yang W, Zabaniotou A. J Hazard Mater. 2009;167:675-684. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.036.
- [3] Rubin RS, Soares de Castro MA, Brandão D, Schalch V, Ometto AR. J Clean Prod. 2014;64:297-305. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.07.051.
- [4] Cui J, Zhang L. J Hazard Mater. 2008;158:228-256. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.
- [5] Yang X, Sun L, Xiang J, Hu S, Su S. Waste Manage. 2013;33:462-473. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.07.025.
- [6] Williams PT. Waste Biomass Valor. 2010;1:107-120. DOI: 10.1007/s12649-009-9003-0.
- [7] Moltó J, Egea S, Conesa JA, Font R. Waste Manage. 2011;31:2546-2552. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.07.028.
- [8] Molto J, Font R, Galvez A, Conesa JA. J Anal Appl Pyrol. 2009;84:68-78. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.10.023.
- [9] Xiu F-R, Qi Y, Zhang F-S. Waste Manage. 2013;33:1251-1257. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.01.023.
- [10] Xing M, Zhang F-S. Chem Eng J. 2013;219:131-136. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.066.
- [11] Szczepaniak W, Zabłocka-Malicka M, Zielińska A, Mońka P. Successive, High Temperature Processing of Waste in Oxygen-Free Environment, In: Manczarski P, editor. Integrated Waste Management. Poznań; 2013;661-678.
- [12] Miao Y, Xue J, Xia F, Yin X, Wu C. Biomass Bioenerg. 2010;34:1855-1860. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.07.019.

STEAM GASIFICATION OF WASTE ELECTRICAL CABLES

Institute of Environmental Protection Engineering, Wrocław University of Technology

Abstract: Technological progress and permanent evolution of electronic and electrical appliances use are responsible for increasing volume of EE-type waste. Waste electrical cables are the large part of these wastes. Frequently cable is not a simple wire with insulation but a complex multiwire structure with various insulations and shields. Important is recovery of these materials, particularly metals. Recovery of plastics seems less critical. Allothermal gasification under undiluted steam of waste multiwire copper cable (for electronic signals transmission) has been presented in this paper. The mixture of steam and pyrolytic gas was directed to the bed of aluminosilica-lime pellets for catalytic support of chemical equilibration. The excess of steam was used and condensation of this excess enabled removal of residue tars and part of hydrogen chloride. There were three products of gasification process: gaseous phase, aqueous phase (“*condensate*”) and, inside of the reactor, solid residue with mass of 52.3% of initial mass of the sample. This residue was composed of “*mineral*” part, *ie* dark, porous, sintered powder and metallic elements of original form - copper multiwire structures and copper grid shielding. Aqueous phase and deposits from cooling system were analyzed by GC (gaseous chromatography). Moreover, concentration of chloride ions was determined in condensate, catalytic bed and mineral fiber separating catalytic bed from reactor sealing. It was found that 49% of estimated amount of chlorine in the original sample was captured in these elements. Any plastic components (also carbonaceous residue) were removed from the sample during the experiment and the solid residue had 93.7% of metallic copper.

Keywords: electrical cables, pyrolysis, gasification of waste electrical cables

Anna SZELĄG-SIKORA¹, Marcin NIEMIEC¹, Michał CUIPAŁ¹ i Jakub SIKORA¹

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA NAWOZÓW WOLNODZIAŁAJĄCYCH W INTEGROWANEJ UPRAWIE SELERA KORZENIOWEGO

THE USAGE POSSIBILITIES OF SLOW-RELEASE FERTILIZERS IN THE INTEGRATED PRODUCTION OF CELERIAC

Abstrakt: Celem pracy było określenie przydatności nawozów wolnodziałających do optymalizacji efektywności produkcji selera korzeniowego w warunkach integrowanej produkcji. Doświadczenie założono na glebie o składzie granulometrycznym gliny średniej. Rośliną testową był seler korzeniowy odmiany Diamant. Do nawożenia użyto nawozu wolnodziałającego o zawartości składników nawozowych N - 18%, P - P₂O₅ - 5% i K - K₂O - 11%, saletry amonowej, superfosfatu potrójnego granulowanego oraz soli potasowej. Doświadczenie obejmowało 13 poziomów nawożenia i obiekt kontrolny. Doświadczenie założono 2.05.2012, rośliny zebrano 29.10.2012. Czynnikiem doświadczenia było zróżnicowane nawożenie. Uprawę oraz ochronę roślin prowadzono w oparciu o metodykę integrowanej produkcji selera korzeniowego. Zastosowano nawozy konwencjonalne (superfosfat, sól potasowa oraz saletra amonowa) oraz kombinacje nawozów konwencjonalnych z nawozów o spowolnionym uwalnianiu składników. We wszystkich poziomach nawożenia zastosowano nawożenie fosforowe, potasowe oraz mikroelementowe w ilości odpowiadającej zapotrzebowaniu roślin przy założonej wielkości plonu na poziomie 50 Mg · ha⁻¹. Doświadczenie obejmowało 13 poziomów nawożenia i obiekt kontrolny. Na podstawie wyników przeprowadzonych doświadczeń obliczono wskaźniki obrazujące efektywność nawożenia azotowego: efektywność agronomiczną, współczynnik produktywności, efektywność fizjologiczną, efektywność odzysku oraz efektywność usunięcia. Plon roślin w obiekcie kontrolnym wynosił 32,1 Mg · ha⁻¹. Nawożenie w ilości 200 kg agrobłenu i pełnej dawki fosforu i potasu spowodowało zwiększenie plonowania o ponad 13 Mg. Największy plon, wynoszący 55,8 Mg · ha⁻¹, uzyskano w obiekcie z dodatkiem 400 kg agrobłenu i pełnej dawki fosforu i potasu. Najbardziej optymalne wartości wskaźników efektywności nawożenia uzyskano w obiektach z dodatkiem nawozu wolnodziałającego w ilości 200 i 400 kg · ha⁻¹. Największy plon uzyskano w obiekcie nawożonym nawozami tradycyjnymi w ilości 150 kg N oraz pełnej dawki fosforu i potasu. Obliczone wskaźniki efektywności nawożenia sugerują, że optymalizacja nawożenia z udziałem nawozów wolnodziałających może kilkakrotnie poprawić efektywność nawożenia w stosunku do integrowanych metod produkcji z wykorzystaniem nawozów konwencjonalnych. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że optymalizacja nawożenia w warunkach intensywnej produkcji może ograniczyć ilość rozpraszanych w środowisku składników nawet o 50% przy utrzymaniu wysokich plonów roślin.

Słowa kluczowe: produkcja integrowana, nawożenie mineralne, efektywność produkcji

Wprowadzenie

Zwiększanie wydajności w pierwotnej produkcji rolniczej zawsze jest związane z nadmierną eksploatacją zasobów środowiska (degradacja zasobów wodnych, gleby, emisja gazów cieplarnianych, zmniejszanie bioróżnorodności siedlisk), nie tylko agroekosystemów, ale także siedlisk graniczących z nimi [1, 2]. Rolnictwo jest dziedziną działalności ściśle związaną z naturalnymi ekosystemami, wykorzystującą ich naturalny potencjał. Jest on determinowany specyficznymi warunkami siedliskowymi (klimatem, ilością i rozkładem w czasie, zasobami wodnymi, zasobami glebowymi), a szczególnie ich

¹ Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, ul. Balicka 116b, 30-149 Kraków, tel. 12 662 46 18, email: Anna.Szelag-Sikora@ur.krakow.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

potencjałem produkcyjnym oraz odpornością na różne formy degradacji. W związku z tak dużą dywersyfikacją uwarunkowań tworzących nisze dla rozwoju rolnictwa rodzaj działalności powinien być w tym zakresie ważny szczególnie w obszarze intensyfikacji produkcji oraz jej rodzaju. Świadomość negatywnego oddziaływania rolnictwa na środowisko wymusiła na współczesnej cywilizacji poszukiwanie technologii produkcji rolniczej, które pozwalają utrzymać wysoką produktywność agroekosystemów przy ograniczonym wpływie na środowisko naturalne. Oddziaływanie rolnictwa na środowisko jest wielokierunkowe, dlatego też ograniczanie jego wpływu powinno dotyczyć wszystkich aspektów produkcji. Dotyczy to przede wszystkim optymalizacji nawożenia, użycia środków ochrony roślin oraz projektowania agrotechniki w celu zmniejszenia energochłonności produkcji. Efektem wyżej wymienionych zabiegów jest produkcja żywności o wysokiej jakości pod względem składu chemicznego oraz parametrów technologicznych. Aby uzyskać zadowalające rezultaty, należy brać pod uwagę zarówno abiotyczne, jak i biotyczne parametry agroekosystemu, a także możliwości produkcyjne uprawianych roślin [3]. Odpowiedzią na potrzebę optymalizacji produkcji rolniczej są systemy jakości w produkcji, które polegają na projektowaniu technologii produkcji opartych na zrównoważonej eksploatacji zasobów środowiska. W zależności od uwarunkowań gospodarczych lub społecznych technologie te przyjmują różny poziom intensyfikacji [4]. Najbardziej skrajne formy gospodarowania w głównej mierze nastawione na realizację aspektów środowiskowych oraz ideologicznych to rolnictwo ekologiczne lub gospodarowanie w ramach realizacji programów rolno-środowiskowych we wspólnej polityce rolnej Unii Europejskiej [5]. Najczęściej stosowane systemy produkcji pierwotnej łączące aspekty produkcyjne i środowiskowe to GLOBAL G.A.P., EURO G.A.P., LOCAL G.A.P. oraz integrowana produkcja. Ideą tych systemów jest produkcja żywności, wykorzystująca w sposób zrównoważony postęp techniczny i biologiczny w uprawie, ochronie roślin i nawożeniu przy uwzględnieniu oddziaływania na środowisko i zdrowie ludzi. Aspekt środowiskowy, zdrowotny oraz ekonomiczny jest tak samo ważny [6]. Zmiany w podejściu do produkcji żywności opartej na ograniczeniu rabunkowej eksploatacji zasobów środowiska wiążą się jednak, przynajmniej w początkowym okresie, z koniecznością ponoszenia większych kosztów produkcji oraz zaangażowaniem w produkcję bardziej wykwalifikowanego personelu [7]. Rolnicy, którzy chcą skutecznie wdrażać system integrowanej produkcji, muszą wykazywać się wszechstronną wiedzą z zakresu biologii, chemii, rolnictwa, agrotechniki, ekologii oraz klimatologii. Właściwe podejście do produkcji wykorzystującej omawiany system wymaga ciągłego śledzenia nowinek z zakresu badań naukowych oraz z praktyki rolniczej dotyczących technik ochrony roślin oraz nawożenia [8]. W początkowym okresie wdrażania systemu integrowanej produkcji może dojść do zmniejszenia plonowania roślin przez niewłaściwe zastosowanie nawozów oraz niewystarczającej ochrony roślin [9]. Wdrażanie systemu integrowanej produkcji w rolnictwie wiąże się zatem z koniecznością wsparcia dla producentów, zarówno instytucjonalnego, jak i finansowego. Rynek produktów żywnościowych będzie w przyszłości wymuszał wdrażanie przez producentów systemów jakości, które będą gwarantowały, że produkty te zostały wytworzone z wykorzystaniem technologii ograniczającej negatywny wpływ na środowisko, a ich jakość będzie lepsza w porównaniu do technologii konwencjonalnych. Nie należy się jednak spodziewać, że ten proces będzie postępował dynamicznie ze względu na konieczność zaakceptowania przez

konsumenta obowiązku ponoszenia kosztów ekstensyfikacji produkcji. W tym czasie nauki rolnicze i związana z nimi praktyka doświadczalna powinny uzbroić rolnictwo w technologie uprawy i ochrony roślin, które będą gwarantowały sukces produkcyjny, a w szerszej perspektywie czasowej także i lepsze efekty ekonomiczne [10, 11]. Ogólne zasady gospodarowania zgodne z ideologią integrowanej produkcji są zawarte w aktach prawnych Unii Europejskiej [12-14]. Polskie akty prawne regulujące systemy integrowanej produkcji reguluje Ustawa o ochronie roślin z dnia 18 grudnia 2003 r. (DzU 2008 r., Nr 133, poz. 849 ze zm.) oraz Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 16 grudnia 2010 r. w sprawie integrowanej produkcji (DzU z 2010 r., Nr 256, poz. 1722) i Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 16 grudnia 2010 r. w sprawie szkoleń w zakresie ochrony roślin (DzU Nr 256, poz. 1721). Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 2009/128/WE z dnia 21.10.2009, rolnicy zostają zobligowani do prowadzenia od dnia 1.01.2014 r. agrotechnologii zgodnej z zasadami integrowanej uprawy [15]. Niniejsza dyrektywa ustala ramy dla osiągnięcia zrównoważonego wykorzystania pestycydów poprzez zmniejszenie zagrożenia związanego z użyciem pestycydów i wpływu ich aplikowania na zdrowie ludzi i na środowisko, a także poprzez zachęcanie do stosowania integrowanej ochrony roślin oraz alternatywnych podejść i technik, takich jak niechemiczne alternatywy dla pestycydów [16].

Celem przeprowadzonych badań było określenie przydatności stosowania nawozów wolnodziałających w nawożeniu selera korzeniowego w warunkach integrowanej produkcji.

Material i metody

Doświadczenie założono na glebie o składzie granulometrycznym gliny średniej. Przedplonem dla roślin badawczych były ogórki gruntowe. Jesienią 2011 r. zastosowano nawożenie organiczne (obornik mieszaný) w ilości $35 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$. W uprawie ogórka stosowano nawożenie mineralne w pełnej dawce, charakterystycznej dla upraw intensywnych. Rośliną testową był seler korzeniowy (*Apium graveolens* L.) odmiany Diamant F1. Doświadczenie założono 2.05.2012 r. Rośliny zebrano 29.10.2012 r. Rośliny uprawiano w rozstawie $50 \times 30 \text{ cm}$, z rozsady przygotowanej w komórkowych tacach VEFI. Czynnikiem doświadczenia było zróżnicowane nawożenie. Uprawę oraz ochronę roślin prowadzono w oparciu o metodykę integrowanej produkcji. W związku z brakiem opracowania metodyki integrowanej produkcji selera przez Głównego Inspektora Ochrony Roślin i Nasiennictwa system produkcji opracowano w oparciu o ramowe zasady integrowanej produkcji roślin. Seler jest rośliną o dużych wymaganiach pokarmowych glebowych i wodnych [17]. W związku z tym doświadczenie zlokalizowano na glebie charakteryzującej się właściwościami odpowiadającymi wymaganiom tej rośliny, a uprawa była nawadniana do optymalnej wilgotności w celu wyeliminowania wpływu stresu wodnego na wynik doświadczeń. Przed założeniem doświadczenia wykonano analizy właściwości fizykochemicznych i chemicznych gleby, na której założono doświadczenie. W glebie oznaczono: odczyn, skład granulometryczny, zawartość materii organicznej, zawartość azotu mineralnego oraz azotu Kjeldahla, zawartość przyswajalnych form: P, K, Mg, Ca, Na oraz pozostałych makroelementów, a także mikroelementów.

W doświadczeniu użyto nawozu o spowolnionym uwalnianiu składników, o składzie NPK [%] 18-05-10+4CaO+2MgO - nawóz o spowolnionym uwalnianiu składników pokarmowych 3-4 miesiące, saletrę amonową, superfosfat potrójny oraz sól potasową 60%. Doświadczenie obejmowało 9 poziomów nawożenia opartego na zasadach integrowanej produkcji roślin, obiekt kontrolny bez nawożenia oraz obiekt nawożony w sposób standardowy w intensywnej uprawie selera w rejonie prowadzenia badań. Nawóz o spowolnionym uwalnianiu składników był aplikowany punktowo pod każdą roślinę w czasie sadzenia. Nawozy fosforowe i potasowe w całości zastosowano przedsięwzięcie, natomiast saletrę amonową rozdzielono na 3 dawki: 50% dawki zastosowano przed sadzeniem roślin, 40% po sadzeniu w rozbiu na dwie dawki pogłównne. Termin nawożenia pogłównego dobrano na podstawie obserwacji warunków meteorologicznych oraz monitoringu kondycji roślin. Pierwszą dawkę pogłówną zastosowano w II połowie czerwca, natomiast drugą dawkę w połowie sierpnia. Schemat doświadczenia przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Schemat doświadczenia

Table 1

Experiment design

Numer obiektu	Agroblen	Saletra amonowa	Superfosfat potrójny	Sól potasowa	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
					[kg nawozu · ha ⁻¹]		
Kontrola	0						
1	200	-	87	163	36	50	120
2	400	-	65	122	72	50	120
3	500	-	54	108	90	50	120
4	600	-	43	90	108	50	120
6	800	-	21	53	144	50	120
8	200	218	87	163	130	50	120
9	300	165	76	145	130	50	120
10	400	112	65	127	130	50	120
11	-	441	244	325	150	112	195
12	-	588	326	433	200	150	260

Analiza wyników

Doświadczenie było prowadzone w 4 powtórzeniach metodą bloków losowanych. Doświadczenie założono na glebie o składzie granulometrycznym gliny średniej o odczynie mierzonym w KCl na poziomie 6,7. Zawartość materii organicznej wynosiła 4,69% (tab. 2). Na glebie, na której realizowano doświadczenie, od 10 lat prowadzona jest intensywna produkcja warzywnicza.

Tabela 2

Wybrane właściwości gleby użytej do doświadczeń

Table 2

Selected properties of the soil used for experiments

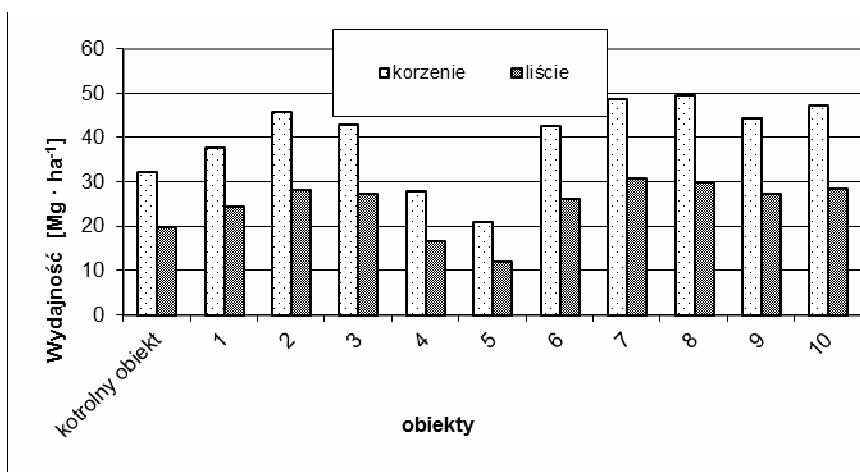
pH w H ₂ O	pH w KCl	[%]		[mg · kg ⁻¹]				
		N ogólny	C org	N min	P	K	Mg	Ca
7,01	6,65	0,324	4,69	347	147,8	478,5	212,5	1240

W integrowanej uprawie roślin wszystkie dawki nawozów organicznych i mineralnych ustala się na podstawie potrzeb pokarmowych roślin, oczekiwanego plonu, rodzaju gleby, jej zasobności w składniki pokarmowe i miejsca w płodozmianie. Szczególną uwagę należy zwrócić na wykorzystanie nawozów organicznych jako podstawowego źródła próchnicy glebowej i składników pokarmowych dla roślin. Przy niskim poziomie nawożenia organicznego oraz intensywnym nawożeniu mineralnym może dochodzić do sytuacji, w której okresowo w ekosystemie glebowym znajduje się większa ilość dysocjowanych jonów składników nawozowych. Wpływa to niekorzystnie na biologię gleby oraz plonowanie roślin poprzez nagłe zmiany ilości dostępnych składników pokarmowych oraz zmiany zasolenia gleby [18]. Można temu przeciwdziałać, zwiększając ilość dawek stosowanych nawozów, jednak generuje to większe nakłady energetyczne oraz nakłady pracy, co obniża rentowność produkcji oraz zwiększa negatywny wpływ nawożenia na środowisko poprzez koszty produkcji, w tym nawożenia, zagrożenie okresowo większej podaży składników dla roślin oraz większego zasolenia gleby [1, 19]. Skutkuje to większą ilością składników nawozowych rozpraszanych do środowiska, zmniejszeniem stopnia ich wykorzystania przez rośliny. Optymalna zawartość składników pokarmowych w glebie dla selera korzeniowego wynosi: 80-100 mg N mineralny \cdot kg⁻¹; 50-60 mg P \cdot kg⁻¹; 150-200 mg K \cdot kg⁻¹; 50-60 mg Mg \cdot kg⁻¹ i 800-100 mg Ca \cdot kg⁻¹. Wymagania pokarmowe selera korzeniowego, czyli ilość składników pobranych z plonem dla wytworzenia 1 Mg świeżej masy plonu głównego: 7 kg (N) azotu, 2,5 kg (P₂O₅) fosforu, 7 kg (K₂O) potasu i 1,6 kg (MgO) magnezu i 5 kg CaO [badania własne niepublikowane]. Obliczono wymagania pokarmowe roślin przy założonym plonie 45 Mg \cdot ha⁻¹, które wynoszą: 315 kg N, 112 kg P₂O₅, 315 kg K₂O, 72 kg MgO i 225 kg CaO. Potrzeby nawozowe obliczono w oparciu o zawartość przyswajalnych form pierwiastków w glebie, nawożenie organiczne oraz potrzeby pokarmowe roślin, a także na podstawie historii pola, zgodnie z wytycznymi metodyk integrowanej produkcji. Potrzeby nawozowe N, P₂O₅, K₂O określono na poziomie odpowiednio: 130, 50 i 120 kg. Przy projektowaniu systemu nawożenia założono ujemny bilans głównych składników nawozowych ze względu na wysoką zawartość ich przyswajalnych form w glebie (tab. 2). W glebach intensywnie użytkowanych rolniczo, szczególnie w produkcji warzywniczej, często obserwuje się bardzo wysokie zawartości składników pokarmowych roślin. Zbilansowane nawożenie ma na celu ograniczenie strat pierwiastków rozpraszanych w środowisku przy utrzymaniu wielkości plonów na odpowiednim poziomie. Wykorzystane w doświadczeniu nawozy spełniają normy zawarte w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 1997 r. [20].

Skuteczność działań w zakresie optymalizacji produkcji rolniczej może być ewaluowana za pomocą określonych wskaźników. Wskaźniki, które określają sprawność systemów rolniczych, odnoszą się do aspektów środowiskowych, produkcyjnych oraz ekonomicznych. Wskaźniki te mogą być użytecznym narzędziem agregującym wszystkie wyżej wymienione aspekty, pozwalającym ocenić system rolniczy w perspektywie długiego czasu oraz wskazać producentom, że innowacje w produkcji mogą przynosić im korzyści materialne [1, 21, 22].

W przeprowadzonym doświadczeniu, we wszystkich wariantach nawożenia, z wyjątkiem obiektów 10 i 11, w których zastosowano dawki konwencjonalne, zastosowano dawki fosforu i potasu odpowiadające zapotrzebowaniu nawozowemu,

obliczonemu według założeń integrowanej produkcji. Poszczególne obiekty różniły się formą zastosowanego nawożenia. W przypadku nawożenia azotowego czynnikiem zmiennym była forma i dawka tego składnika. Plon korzeni uzyskany w obiekcie kontrolnym kształtował się na poziomie $32,14 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$. Ze względu na zastosowane jesienią poprzedniego roku nawożenie organiczne oraz dużą zasobność gleby w składniki pokarmowe nie zaobserwowano mocnej reakcji roślin na rodzaj nawożenia. Nawożenie w ilości 200 kg nawozu wolnodziałającego oraz pełnej dawki fosforu i potasu spowodowało zwiększenie plonowania o ponad 5 Mg . Największy plon świeżej masy korzeni, wynoszący $49,72 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$, uzyskano w wariancie nawożenia opartego na kombinacji nawożenia nawozami tradycyjnymi i wolnodziałającymi, zgodnym z zasadami integrowanej produkcji. W wariancie z nawożeniem konwencjonalnym, na poziomie $200 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$, fosforu w dawce $150 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ha}^{-1}$ i potasu w dawce $260 \text{ kg K}_2\text{O} \cdot \text{ha}^{-1}$, uzyskano nieco mniejsze plony w porównaniu z 8 wariantem nawożenia. Podobne zależności obserwowano w przypadku analizy plonu liści, przy czym zauważono zmniejszanie się udziału liści w ilości biomasy ogółem w miarę zwiększania dodatku nawozu wolnodziałającego, jednak zaobserwowane różnice nie były istotne statystycznie.



Rys. 1. Plon części nadziemnych oraz korzeni świeżej masy selera

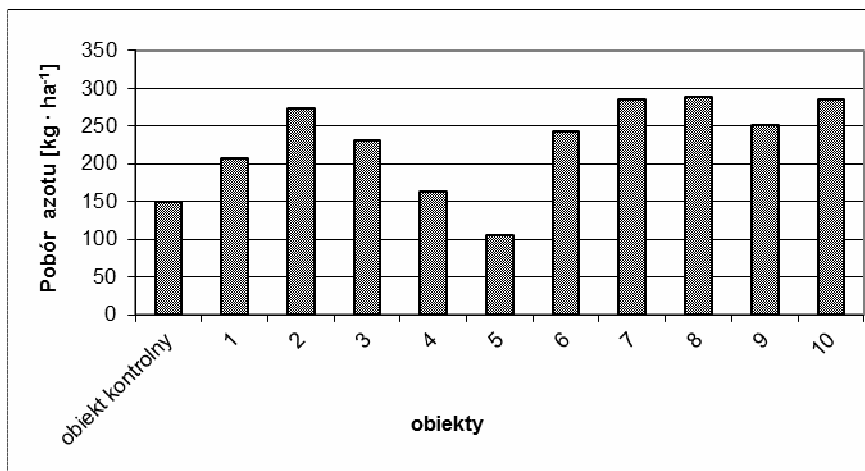
Fig. 1. The yield of celery aboveground and roots in the successive objects of experiment

Zwiększanie do pewnego stopnia dawki nawozu wolnodziałającego zastosowanego pod korzeń wpływało na wzrost plonowania roślin. Pozytywny efekt plonotwórczy obserwowano w obiektach, w których zastosowano 200 i 400 kg nawozu wolnodziałającego pod korzenie roślin. Dalsze zwiększanie dawki nawozu skutkowało obniżaniem poziomu plonowania roślin. Efekt inhibicji plonowania związany był z gorszymi warunkami wzrostu w początkowej fazie rozwoju, spowodowanymi większym zasoleniem roztworu glebowego. Najlepszy efekt plonotwórczy uzyskano przy poziomie nawożenia opartym o analizę zgodną z zasadami integrowanej produkcji z wykorzystaniem łączonego stosowania nawozów wolnodziałających oraz tradycyjnych. Zwiększanie dawki

nawozu wolnodziałającego do ilości od 200 do 400 kg · ha⁻¹ przy zachowaniu tej samej dawki użytych składników spowodowało zwiększenie plonowania roślin z 42,7 do 49,7 Mg · ha⁻¹ świeżej masy korzeni. Nawożenie z użyciem nawozów wolnodziałających może prowadzić do poprawy efektywności nawożenia i zmniejszenia ilości rozpraszanych pierwiastków w środowisku. W uprawie selera, obok plonu, istotna jest również jego jakość. Jednym z parametrów określających jakość plonów selera jest masa jednostkowa korzenia. Zbyt duże różnice wielkości nie są wskazane ze względów marketingowych. W przeprowadzonym doświadczeniu średnia masa korzenia wynosiła 616,1 g i wahała się w granicach od 193,1 do 981,9 g. Względne odchylenie standardowe masy korzenia w poszczególnych obiektach badawczych wynosiło od 14,14 do 61,03%. Najmniejsze różnice masy korzeni wewnątrz obiektów stwierdzono w obiekcie kontrolnym oraz w uprawie w systemie konwencjonalnym. Stosowanie nawożenia pod korzeń pogarszało jakość technologiczną plonu. Przy dodatku nawozu na poziomie 60 kg · ha⁻¹ współczynnik zmienności wyniósł 50%, natomiast przy najwyższej dawce nawozu wolnodziałającego zwiększył się on do ponad 60%. Wyniki uzyskane w niniejszym doświadczeniu sugerują poszukiwanie innej metody aplikacji nawozów w celu wyeliminowania bezpośredniego, negatywnego ich oddziaływania na rośliny.

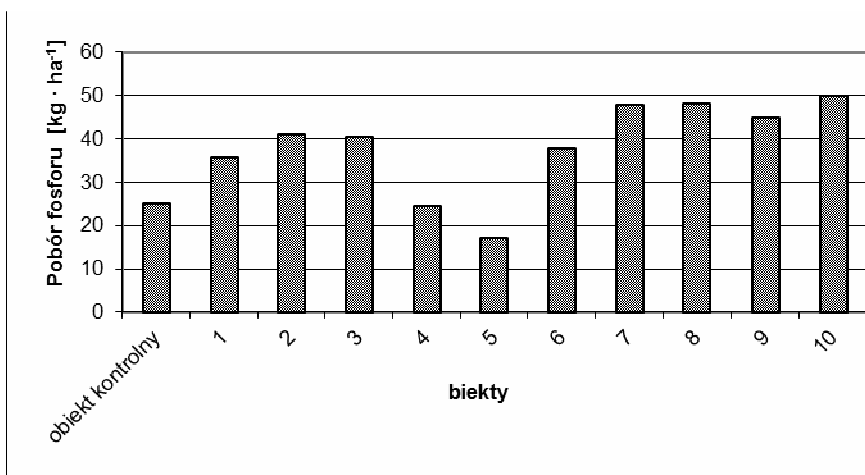
Całkowite pobranie składników pokarmowych (NPK) z obiektu kontrolnego nawożonego tylko obornikiem wynosiło odpowiednio 150,4; 25,1 i 192,2 kg · ha⁻¹ (rys. 2-4). Zwiększenie nawożenia spowodowało większe pobranie składników nawozowych, co było związane z większą produkcją biomasy oraz wyższym poziomem akumulacji pierwiastków nawozowych. Zwiększenie ilości nawozu wolnodziałającego powyżej 400 kg skutkowało obniżeniem pobierania składników pokarmowych z gleby, co związane było ze zmniejszeniem produkcji biomasy oraz obserwowanym zaburzeniem stosunków ilościowych badanych pierwiastków w roślinach. Największy pobór składników pokarmowych zanotowano w obiekcie z kombinacją nawożenia nawozami wolnodziałającymi oraz tradycyjnymi z największym udziałem nawozów wolnodziałających w wariancie 8, w którym zastosowano największy udział nawożenia z użyciem nawozu o spowolnionym uwalnianiu składników. Rośliny z tego obiektu pobrały 298 kg N, 48 kg P i 389 kg K · ha⁻¹. W tym obiekcie zastosowano ilość NPK odpowiednio 65, 40 i 36% w formie nawozu wolnodziałającego. W wariancie 6, w którym zastosowano o połowę mniejszą ilość składników w formie nawozu wolnodziałającego, rośliny pobrały o około 20% mniej składników nawozowych. Gleba, na której założono doświadczenie, charakteryzowała się dużą zasobnością w dostępne dla roślin składniki pokarmowe. Nawożenie organiczne jesienią poprzedniego roku oraz dobra kultura rolna sugerowały, że reakcja roślin na nawożenie nie będzie silna. Całkowita ilość przyswajalnych form pierwiastków (NPK) w przeliczeniu na czysty składnik na powierzchni 1 ha wynosiła odpowiednio 1043, 443 i 1435 kg · ha⁻¹. Wdrażanie metod uprawy i nawożenia, które pozwolą na dobre wykorzystanie zasobów glebowych, wpisuje się w ideologiczną podstawę integrowanej produkcji, co pozwoli poprawiać rentowność produkcji. W doświadczeniu zastosowano mniejsze niż to wynika z zapotrzebowania roślin w celu optymalizacji gospodarowania składnikami pokarmowymi. Na podstawie wyników analiz zasobności gleby zmniejszono dawki nawożenia podstawowymi pierwiastkami nawozowymi. Dzięki optymalizacji nawożenia oraz wykorzystaniu nawozów ze spowolnionym uwalnianiem składników uzyskano efekty produkcyjne na poziomie

intensywnej produkcji przy nawożeniu zredukowanym prawie o połowę. Pomimo większych kosztów zakupu nawozów wolnodziałających uzyskano zadowalające efekty w postaci zwiększonej efektywności nawożenia i ograniczenia rozproszenia składników w środowisku. Wdrażanie systemu zrównoważonego rolnictwa z udziałem wysoko wyspecjalizowanych nawozów może być jednak problematyczne ze względu na zbyt małą wiedzę rolników na temat biologicznych i środowiskowych aspektów produkcji rolnej oraz brak uniwersalizmu wykorzystywanych technologii produkcji [23, 24].



Rys. 2. Pobranie azotu przez biomasę selera w poszczególnych wariantach doświadczenia

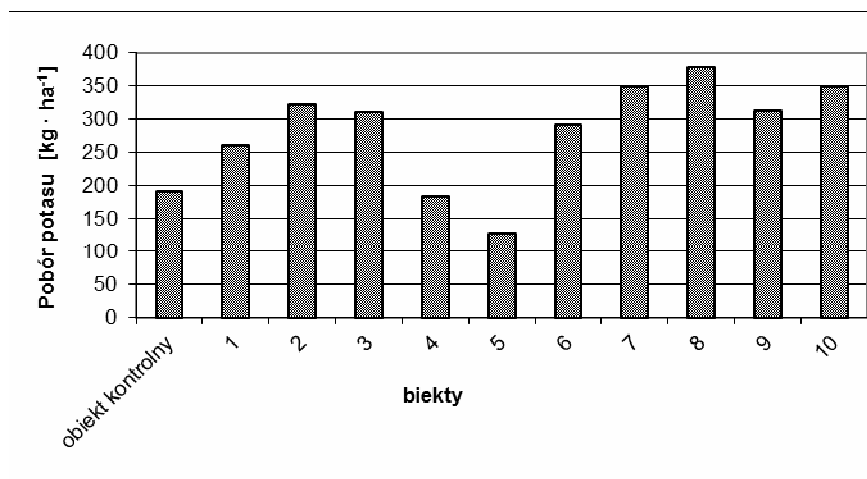
Fig. 2. Nitrogen uptake by celery in the successive objects of experiment



Rys. 3. Pobranie fosforu przez biomasę selera w poszczególnych wariantach doświadczenia

Fig. 3. Phosphorus uptake by celery in the successive objects of experiment

Uzyskanych wyników nie można odnieść do produkcji na obszarach nieirygowanych oraz na glebach o małych zawartościach składników pokarmowych lub niewłaściwym pH. Wdrożenie integrowanej produkcji, pomimo korzyści, które wynikają z ideologicznych założeń, jest na obecnym etapie wiedzy ryzykowne, niemniej jednak należy prowadzić badania w tym zakresie w celu uzbrajania rolnictwa w technologie bezpieczne dla producenta, a zarazem ograniczające wpływ rolnictwa na środowisko.



Rys. 4. Pobranie potasu przez biomasę selera w poszczególnych wariantach doświadczenia

Fig. 4. Potassium uptake by celery in the successive objects of experiment

Wnioski

1. W warunkach gleb o wysokiej zawartości składników pokarmowych wdrażanie zasad integrowanej produkcji pozwala na uzyskanie wysokich plonów przy zmniejszeniu stosowania nawożenia mineralnego.
2. Wdrażanie integrowanego nawożenia może zwiększyć efektywność wykorzystania składników nawozowych wprowadzanych z nawożeniem mineralnym.
3. Wykorzystanie nawozów wolnodziałających w technologiach nawożenia może stanowić alternatywę dla konwencjonalnych metod produkcji dzięki możliwości uzyskiwania lepszej efektywności, co przekłada się na zmniejszenie oddziaływania produkcji rolniczej na środowisko przez zmniejszenie dyspersji składników pokarmowych.

Literatura

- [1] Alluvione F, Moretti B, Sacco D, Grignani C. EUE (energy use efficiency) of cropping systems for a sustainable agriculture. *Energy*. 2011;36:4468-4481. DOI: 10.1016/j.energy.2011.03.075.
- [2] Tuomisto HL, Hodge ID, Riordan P, Macdonald DW. Exploring a safe operating approach to weighting in life cycle impact assessment e a case study of organic, conventional and integrated farming systems. *J Clean Prod*. 2012;37:147-153. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.06.025.
- [3] Helander CA, Delin K. Ecological arable farming systems. *Eur J Agron*. 2005;21:297-314. DOI: 10.1016/S1161-0301(03)00089-3.

- [4] Mzoughi N. Farmer Evaluation of farming systems according to valuation indices developed within a European network on integrated adoption of integrated crop protection and organic farming: Do moral and social concerns matter? *Ecol Econ.* 2011;70:536-545. DOI: 10.1016/j.ecolecon.2011.03.016.
- [5] Musshoff, O, Hirschauer N. Adoption of organic farming in Germany and Austria: an integrative dynamic investment perspective. *Agric Econ.* 2008;39:135-145. DOI: 10.1111/j.1574-0862.2008.00321.x.
- [6] Reitz SR, Kund GS, Carson WG, Phillips PA, Trumble JT. Economics of reducing insecticide use on celery through low-input pest management strategies. *Agr Ecosyst Environ.* 1999;73(3):185-197. DOI: 10.1016/S0167-8809(99)00016-X.
- [7] Trumble JT, Carson WG, Kund GS. Economics and environmental impact of a sustainable integrated pest management program in celery. *J Econ Entomol.* 1997;90:139-146. DOI: 10.1093/jee/90.1.139.
- [8] Perini A, Susi A. Developing a decision support system for integrated production in agriculture. *Environ Modell Soft.* 2004;19:821-829. DOI: 10.1016/j.envsoft.2003.03.001.
- [9] Mézière D, Lucas P, Granger S, Colbach N. Does Integrated Weed Management affect the risk of crop diseases? A simulation case study with blackgrass weed and take-all disease. *Eur J Agron.* 2013;47:33-43. DOI: 10.1016/j.eja.2013.01.007.
- [10] Chikowo R, Faloya V, Petit S, Munier-Jolain NM. Integrated Weed Management systems allow reduced reliance on herbicides and long-term weed control. *Agr Ecosyst Environ.* 2009;132:237-242. DOI: 10.1016/j.agee.2009.04.009
- [11] Nendel C. Evaluation of Best Management Practices for N fertilisation in regional field vegetable production with a small-scale simulation model. *Eur J Agron.* 2009;30(2):110-118. DOI: 10.1016/j.eja.2008.08.003.
- [12] Council Regulation (EC) No 1698/2005 of 20 September 2005. On support for rural development by the European Agricultural Fund for Rural Development (EAFRD) (Acts Office EU L 277 of 21.10.2005., P. 1, as amended. d.).
- [13] Council Regulation EEC 2078/92 of 30 June 1992. On agricultural production methods compatible with the requirements of environmental protection and landscape.
- [14] Council Regulation (EC) No 1257/1999 of 17 May 1999. On support for rural development by the European Agricultural Guidance and Guarantee Fund (EAGGF) and amending and repealing certain regulations.
- [16] Srivastava RC, Singhandhupe RB, Mohanty RK. Integrated farming approach for runoff recycling systems in humid plateau areas of eastern India. *Agr Water Manage.* 2004;64:197-212. DOI: 10.1016/S0378-3774(03)00208-7.
- [15] Directive of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009. 2009/128 / EC establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides.
- [17] Biczak R, Herman B, Rychter P. Wpływ nawożenia azotem, fosforem i potasem na plonowanie i wartość biologiczną selera naciowego. Część I. Plon i skład mineralny warzyw. *Proc ECOpole.* 2011;5(1):161-171.
- [18] Soumaré M, Tack FMG, Verloo MG. Effects of a municipal solid waste compost and mineral fertilization on plant growth in two tropical agricultural soils of Mali. *Bioresour Technol.* 2003;86:15-20. DOI: 10.1016/S0960-8524(02)00133-5.
- [19] Oenem O, Witzke HP, Klimont Z, Lesschen JP, Velthof GL. Integrated assessment of promising measures to decrease nitrogen losses from agriculture in EU-27. *Agr Ecosyst Environ.* 2009;133:280-288. DOI: 10.1016/j.agee.2009.04.025.
- [20] Directive of the European Parliament and of the Council of 24 November 1997. 76/116 / EEC amending Directive 76/116 / EEC, 80/876 / EEC, 89/284 / EEC and 89/530 / EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to for fertilizers.
- [21] Bailey AP, Basford WD, Penlington N, Park JR, Keatinge JDH, Rehman T. A comparison of energy use in conventional and integrated arable farming systems in the UK. *Agr Ecosyst Environ.* 2003;97(1-3):241-253. DOI: 10.1016/S0167-8809(03)00115-4.
- [22] Halberg N, Verschuur G, Goodlass G. Farm level environmental indicators; are they useful? An overview of green accounting systems for European farms. *Agr Ecosyst Environ.* 2005;105(1-2):195-212. DOI: 10.1016/j.agee.2004.04.003.
- [23] He J, Wang J, He D, Dong J, Wang Y. The design and implementation of an integrated optimal fertilization decision support system. *Math Comput Modell.* 2011;54(3-4):116-174. DOI: 10.1016/j.mcm.2010.11.050.
- [24] Chaves B, De Neve S, Boeckx P, Berko C, Van Cleemput O, Hofman G. Manipulating the N release from ¹⁵N labelled celery residues by using straw and vinasses. *Soil Biol Bioch.* 2006;38(8):2244-2254. DOI: 10.1016/j.soilbio.2006.01.023.

THE USAGE POSSIBILITIES OF SLOW-RELEASE FERTILIZERS IN THE INTEGRATED PRODUCTION OF CELERIAC

Institute of Agricultural Engineering and Computer Science, University of Agriculture in Krakow

Abstract: The aim of the research was to estimate the usage possibilities of slow-release fertilizers in the process of effectiveness optimization of celeriac production within the system of integrated production. The granulometric composition of the soil where the experiment was set up equalled the composition of medium plasticity clay. The test was carried out with the use of 'Diamant' celeriac. A slow-release fertilizer, the components of which amounted to N - 18%, P - P₂O₅ - 5% and K - K₂O - 11%, ammonium nitrate, granular triple superphosphate and potassium salt, was used in the fertilization process. The experiment, set up on May 5, 2012, concerned 13 levels of soil fertilization and a checkpoint. Yield was collected on October 29, 2012. The factor of the experiment was diverse fertilizing. Both the cultivation and the protection of plants were conducted with regard to the methodology of integrated production of celeriac. The plants were given treatment with conventional fertilizers (such as superphosphate, potassium salt and ammonium nitrate) and with a combinations of convantional fertilizers with slow-release fertilizers. Phosphorus, potassium and microelements were used at all levels of fertilization, in the amount required for the fertilization of plants with the predicted crop size of 50 Mg · ha⁻¹. The experiment concerned 13 levels of soil fertilization and a checkpoint. On the basis of the results obtained, the indicators of nitrogen fertilizing effectiveness were calculated and they included: agronomic effectiveness, productivity indicator, physiological effectiveness, recycling effectiveness and elimination effectiveness. The crop at the checkpoint was 32.1 Mg · ha⁻¹. Fertilizing with 200 kilograms of agrobolen and a full dose of phosphorus and potassium resulted in yield increase of over 13 Mg. The highest yield, amounting to 55.8 Mg · ha⁻¹, was obtained with the use of 400 kilograms of agrobolen and a full dose of phosphorus and potassium. The fertilization effectiveness indicator values were most optimal on the areas where the slow-release fertilizer was added in the amount of 200 and 400 kg · ha⁻¹. The highest yield was obtained on the area fertilized with conventional fertilizers in the amount of 150 kilograms of N and a full dose of phosphorus and potassium. The calculated fertilization effectiveness indicators show that the optimization of the fertilization process with the use of slow-release fertilizers may increase fertilization effectiveness several times as compared to the integrated production methods with the use of conventional fertilizers. The results of the research prove that the optimization of the fertilization process in intensive farming may decrease the amount of components diffused in the environment by 50 per cent, while retaining high yield.

Keywords: integrated production, mineral fertilization, production effectiveness

Anna ŚWIERCZYŃSKA¹ i Jolanta BOHDZIEWICZ¹

MODYFIKACJA CYKLU PRACY SEKWENCYJNEGO BIOREAKTORA MEMBRANOWEGO PODCZAS OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

MODIFICATION WORK CYCLE PHASES DURATION OF TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER IN THE SEQUENTIAL MEMBRANE BIOREACTOR

Abstrakt: Celem badań było ustalenie najkorzystniejszego czasu prowadzenia faz w cyklu pracy sekwencyjnego bioreaktora membranowego w procesie współoczyszczania ścieków przemysłowych, wpływającego na zmniejszenie głównie stężenia fosforu fosforanowego. Układ badawczy składał się z bioreaktora membranowego z zainstalowanym wewnątrz modulem membranowym oraz zbiornika uśredniającego. Udział odcieków wynosił 10% obj. Osad nadmierny na bieżąco usuwano z reaktora SBR w celu utrzymania stałego stężenia na poziomie 3,5 g/dm³. Obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło 0,06 g ChZT/g s.m. d, a stężenie tlenu kształtowało się na poziomie 3 mg/dm³. Bioreaktor membranowy pracował w dwóch cyklach na dobę. Faza mieszania z napełnianiem trwała 4 h, napowietrzanie 7 h, sedimentacja 30 min, odprowadzenie sklarowanych ścieków 30 min. Następnie po 4 tygodniach pracy w tych warunkach zmodyfikowano cykl pracy sekwencyjnego bioreaktora membranowego poprzez skrócenie ich przebiegu oraz wprowadzenie dodatkowych dwóch faz - denitryfikacji i nityfikacji. Czas prowadzenia poszczególnych faz pracy bioreaktora był następujący: napełnianie wynosiło 10 min z równoczesnym mieszaniem, trwającym łącznie 3 h, napowietrzanie 4 h, mieszanie 1 h, napowietrzanie 3 h, sedimentacja 30 min i dekantacja oczyszczonych ścieków 30 min. Analizując otrzymane wyniki, wykazano poprawę efektywności współoczyszczania badanej mieszaniny ścieków po wprowadzeniu zmian w cyklach pracy bioreaktora membranowego. Wprowadzone zmiany czasów poszczególnych faz procesowych reaktora MSBR spowodowały obniżenie stężenia P-PO₄³⁻ z 4,8 do wartości 2,9 mg/dm³.

Słowa kluczowe: ścieki z przemysłu mleczarskiego, odcieki składowiskowe, SBR, bioreaktor membranowy

Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych najczęściej są współoczyszczane w oczyszczalniach miejskich ze ściekami komunalnymi, rzadziej natomiast w miejscu powstawania. Wysokie stężenie zawartych w nich substancji organicznych również o charakterze toksycznym, zmienny w czasie eksploatacji składowiska skład chemiczny odcieków oraz ich ilość powodują, że ich unieszkodliwienie jest zdecydowanie trudniejsze w porównaniu z oczyszczaniem ścieków komunalnych [1, 2]. Odcieki najczęściej oczyszczane są w systemach biologicznych wykorzystujących zarówno procesy beztlenowe, jak i tlenowe [2]. W świetle danych literaturowych wyraźnie widać, że najczęściej stosowanym rozwiązaniem w biologicznym oczyszczaniu odcieków jest użycie sekwencyjnego reaktora biologicznego [3-5]. Tak więc zastosowanie bioreaktora membranowego pracującego w systemie SBR niesie szereg zalet. Biologiczne oczyszczanie odcieków w bioreaktorach porcjowych typu SBR jest korzystniejsze z uwagi na to, że posiada możliwość dostosowywania konfiguracji systemu i sposobu działania do zarówno krótkoterminowych, dziennych czy długookresowych zmian obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń. Istnieje możliwość wprowadzenia wielu modyfikacji technologicznych

¹ Zakład Chemii Środowiska i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, email: jolanta.bohdziewicz@polsl.pl, anna.swierczynska@polsl.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

w czasie ich eksploatacji, jak zmiany czasu trwania poszczególnych faz czy długości trwania cyklu. Istotną również w tym przypadku jest możliwość wyeliminowania z klasycznego układu technologicznego oczyszczania odcieków metodą osadu czynnego osadnika wtórnego, a co za tym idzie - zmniejszenie kubatury oczyszczalni. Istnieje również możliwość stosowania w bioreaktorze membranowym wysokich stężeń osadu czynnego, co łączy się ze zwiększeniem przepustowości oczyszczalni [3-8].

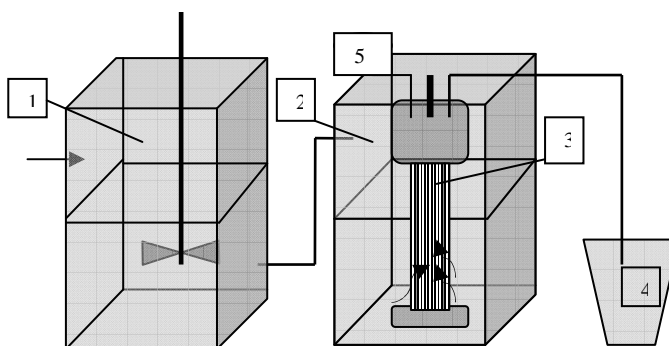
Substrat i metodyka badań

Substratem badań były odcieki pochodzące ze składowiska odpadów komunalnych oraz ścieki z przemysłu mleczarskiego. Biologicznemu współocyszczaniu poddawano ścieki mleczarskie z 10% obj. udziałem odcieków składowiskowych. Stężenia poszczególnych zanieczyszczeń charakteryzujące te ścieki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Charakterystyka fizykochemiczna ścieków mleczarskich, odcieków składowiskowych i ich mieszaniny

Table 1
Characteristic of landfill leachates, dairy wastewaters and wastewaters co-treated in membrane bioreactor

Parametr	Jednostka	Odcieki	Ścieki mleczarskie	Ścieki mleczarskie + 10% obj. odcieków
ChZT		3055	13 040	11 200
BZT ₅		160	3800	3500
N _{cat.}	[mg/dm ³]	690,0	68,0	104,0
N-NH ₄ ⁺		675,0	9,0	57,0
N-NO ₃ ⁻		2,9	45,0	41,0
P-PO ₄ ³⁻		28,1	36,8	39,0
pH	[-]	8,20	9,10	8,8
Przewodnictwo	[mS/cm]	12,94	4,20	4,70



Rys. 1. Schemat układu badawczego: 1 - zbiornik ścieków surowych, 2 - komora tlenowa, 3 - kapilarny moduł membranowy, 4 - zbiornik ścieków oczyszczonych, 5 - manometr

Fig. 1. The scheme of the experimental set-up: 1 - raw wastewater tank, 2 - aerobic-anaerobic chamber, 3 - capillary membrane module, 4 - purified wastewater tank, 5 - manometer

Układ badawczy składał się ze zbiornika uśredniającego, bioreaktora membranowego z zainstalowanym wewnątrz ultrafiltracyjnym modułem kapilarnym oraz zbiornika ścieków

oczyszczonych. Objętość komory reakcyjnej wynosiła 20 dm³. Układ badawczy był całkowicie zautomatyzowany. W komorze reakcyjnej i w zbiorniku uśredniającym zainstalowane były czujniki poziomu ścieków. Oczyszczone biologicznie ścieki wskutek wytworzonego w module membranowym podciśnienia przepływały przez ściany kapilar do ich wnętrza i były odprowadzane do zbiornika ścieków oczyszczonych. Membrany wykonane były z PES (polieterosulfonu) o cut-off 80 kDa, a powierzchnia filtracyjna wynosiła 0,4 m². Schemat układu badawczego pokazano na rysunku 1.

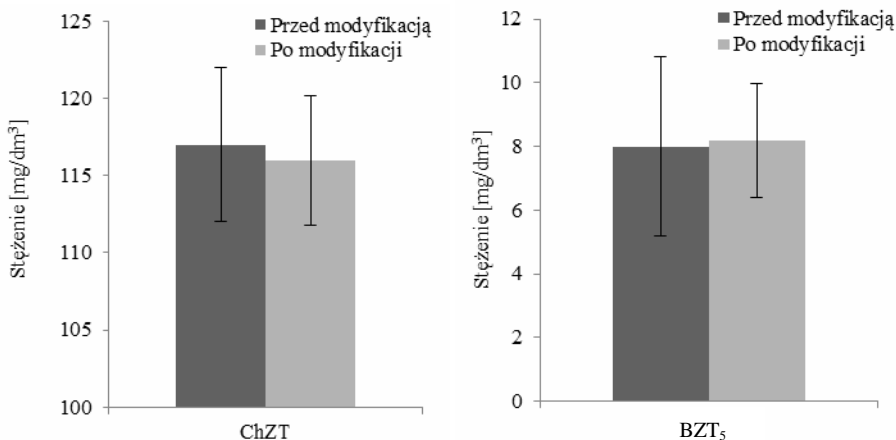
Przeprowadzone badania polegały na modyfikacji faz w cyklu pracy bioreaktora membranowego. Głównie ze względu na uzyskany niski stopień usunięcia fosforu postanowiono zmodyfikować cykl pracy MSBR poprzez skrócenie czasu trwania aktualnych faz pracy i dołożenie kolejnych dwóch faz denitryfikacji i nityfikacji. Badania rozpoczęto od zaadaptowania mikroorganizmów osadu czynnego do biodegradacji zanieczyszczeń znajdujących się w współoczyszczanych ściekach. W pierwszym etapie badań czas trwania poszczególnych faz wynosił: napełnianie (10 min) z równoczesnym mieszaniem 4 h, napowietrzanie: 7 h, sedymentacja i dekantacja oczyszczonych ścieków: 1 h. Czas trwania poszczególnych faz pracy zmodyfikowano następująco: napełnianie (10 min) z równoczesnym mieszaniem 3 h, napowietrzanie: 4 h, mieszanie: 1 h, napowietrzanie: 3 h, sedymentacja i dekantacja oczyszczonych ścieków: 1 h. Osad nadmierny był na bieżąco usuwany z reaktora MSBR w celu utrzymania stałego stężenia na poziomie 3,5 g/dm³. Obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło 0,06 g ChZT/g s.m. d, a stężenie tlenu kształtowało się na poziomie 3 mg/dm³. Wiek osadu wynosił 20 dob. Kryterium oceny stopnia oczyszczania ścieków w każdym etapie badań była zmiana wartości wskaźników charakteryzujących ścieki surowe poddawane oczyszczaniu i oczyszczone. Wykonano następujące oznaczenia: odczyn, ChZT, BZT₅, stężenia fosforu fosforanowego, azotu azotanowego oraz amonowego.

Omówienie wyników badań

W przeprowadzonych badaniach w pierwszym etapie pracy MSBR dopływające ścieki zawierały znaczne ilości azotu azotanowego i amonowego, co mogło utrudniać ich defosfatację w beztlenowej części cyklu. W mieszaniu ścieków dopływających do bioreaktora mogą również występować niezidentyfikowane substancje, które są inhibitorami procesu defosfatacji. Dlatego też w celu zwiększenia efektywności usuwania fosforanów postanowiono zmodyfikować cykl pracy reaktora MSBR, wprowadzając zmianę czasu prowadzenia faz tlenowo-beztlenowych.

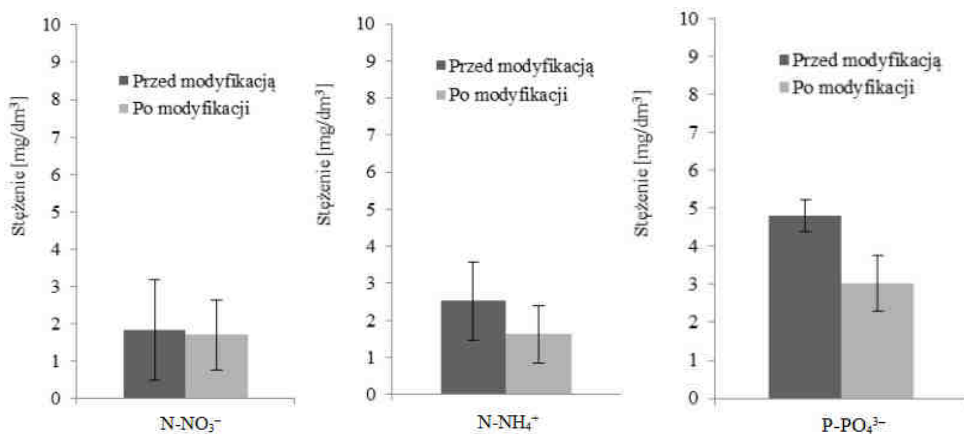
Na rysunku 2 zilustrowano zależność zmiany stężenia związków organicznych w oczyszczanych ściekach od czasu prowadzenia procesu przed i po modyfikacji poszczególnych faz w cyklu pracy reaktora MSBR.

Biorąc pod uwagę stężenia związków organicznych w oczyszczanych ściekach, nie zaobserwowano ich zmian ze względu na wprowadzenie modyfikacji systemu pracy MSBR. ChZT i BZT₅ podczas całego okresu prowadzenia badań kształtowało się na niezmiennym poziomie nieprzekraczającym wartości normowanych i wynoszącym średnio 117 i 8 mg/dm³.



Rys. 2. Zależność zmiany stężenia związków organicznych we współoczyszczanych ściekach od modyfikacji faz w cyklu pracy sekwencyjnego bioreaktora membranowego

Fig. 2. Change of organic compounds concentration wastewater co-treatment the based of modification work cycle phases in the sequential membrane bioreactor



Rys. 3. Zależność zmiany stężenia związków biogennych przed i po modyfikacji faz w cyklu pracy sekwencyjnego bioreaktora membranowego

Fig. 3. Change of biogenic elements concentration wastewater co-treatment the based of modification work cycle phases in the sequential membrane bioreactor

Analizując otrzymane wyniki badań dotyczące stężenia poszczególnych związków biogennych we współoczyszczanych ściekach, zauważono poprawę efektywności oczyszczania po wprowadzeniu zmian w cyklu pracy bioreaktora membranowego. Stwierdzono, że efektywność wzrastała z czasem prowadzenia procesu. Otrzymane wyniki badań zamieszczono na rysunku 3. Wprowadzone słupki błędów na poszczególnych

wykresach przedstawiają zmiany wartości stężeń badanych parametrów podczas całego okresu prowadzenia biologicznego oczyszczania w stałych warunkach.

W przypadku stężenia azotu amonowego podczas całego czasu prowadzenia procesu zaobserwowano wahanie się jego wartości w zakresie od 1,0 do 3,9 mg/dm³. Jednakże mniejsze stężenie tego parametru zaobserwowano po wprowadzeniu modyfikacji w cyklu pracy sekwencyjnego bioreaktora membranowego, które wynosiło średnio 1,6 mg/dm³. Natomiast wartość stężenia azotu azotanowego utrzymywała się w obu przypadkach na tym samym poziomie i jednakowo była zmienna w zakresie 0,8-2,0 mg/dm³. Stężenie azotu całkowitego w oczyszczanych ściekach uległo zaś obniżeniu i kształtowało się na początku prowadzenia procesu na poziomie 14 mg/dm³, a po wprowadzeniu dodatkowych faz beztlenowo-tlenowych obniżyło się do wartości około 7 mg/dm³ i na takim poziomie pozostało.

Zmiany w systemie pracy MSBR dokonano głównie ze względu na zbyt wysokie stężenie fosforu fosforanowego w odpływie z bioreaktora, które kształtowało się na tym etapie prowadzenia badań na poziomie 4,8 mg/dm³. Wprowadzone zmiany czasów poszczególnych faz procesowych reaktora MSBR spowodowały obniżenie stężenia P-PO₄³⁻ do wartości 2,9 mg/dm³, jednakże w dalszym ciągu przekroczona była dopuszczalna zawartość fosforu określona w Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2009 r. (P_{og} = 2 mg/dm³) [9]. W związku z tym należałoby poszukać innych rozwiązań, takich jak np. skrócenie wieku osadu w bioreaktorze. Powodem może być także toksyczny wpływ odcieków składowiskowych na osad czynny, co może niekorzystnie wpływać na proces defosfatacji. Ewentualnie można byłoby zastosować strącanie chemiczne fosforu jako dodatkowy proces jednostkowy stosowany okresowo lub w przypadku obserwowanej zmiany parametrów ścieków dopływających. Technologia chemicznego strącania fosforu jest powszechnie stosowana w oczyszczalniach komunalnych i stanowi uzupełnienie procesów biologicznych, zwiększając stopień usunięcia fosforu przy stosunkowo niskich kosztach inwestycyjnych i łatwym wdrożeniu [10].

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników wysunięto następujące wnioski:

1. Stwierdzono, że zastosowana modyfikacja faz w cyklu pracy reaktora MSBR nie wpłynęła na poprawę stopnia obniżenia stężenia związków organicznych w oczyszczanych ściekach.
2. Nie zaobserwowano znacznych zmian stężenia azotu amonowego i azotanowego w odpływie z bioreaktora, jednakże efektywność usuwania azotu całkowitego wzrosła o 50%.
3. Wprowadzone zmiany czasów poszczególnych faz procesowych reaktora MSBR spowodowały obniżenie stężenia fosforu fosforanowego z 4,8 mg/dm³ do wartości 2,9 mg/dm³, jednakże w dalszym ciągu przekroczona była dopuszczalna zawartość fosforu określona w RMŚ.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2011-2013 jako projekt badawczy promotorski nr N N523 738740.

Literatura

- [1] Rosik-Dulewska C. Podstawy gospodarki odpadami. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [2] Szyk J. Ocieki ze składowisk odpadów komunalnych. Warszawa: Wyd Nauk Gabriel Borowski; 2003.
- [3] Diamadopoulos E, Samaras P, Dabou X, Sakellaropoulos GP. Combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in a sequencing batch reactor. *Water Sci Technol.* 1997;36(2-3):61-68. DOI: 10.1016/S0273-1223(97)00370-3.
- [4] Laitinen N, Luonsi A, Vilen J. Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor. *Desalination.* 2006;19:86-91. DOI: 10.1016/j.desal.2015.08.012.
- [5] Sun H, Yang Q, Peng Y, Shi X, Wang S, Zhang S. Advanced landfill treatment using a two-stage UASB 0 SBR system at low temperature. *J Environ Sci.* 2010;22(4):481-485. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60133-9.
- [6] Judd S. The status of membrane bioreactor technology. *Trends Biotechnol.* 2007;26(2):109-116, DOI: 10.1016/j.tibtech.2007.11.005.
- [7] Naz Ahmed F, Lan CQ. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. *Desalination.* 2012;287:41-54. DOI: 10.1016/j.desal.2011.12.012.
- [8] Bodzek M, Bohdziewicz J, Konieczny K. Techniki membranowe w ochronie środowiska. Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 1997.
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
- [10] Klaczyński E. Oczyszczalnia ścieków - chemiczne usuwanie fosforu. *Wodociągi - Kanalizacja.* 2013;2:108.

MODIFICATION WORK CYCLE PHASES DURATION OF TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER IN THE SEQUENTIAL MEMBRANE BIOREACTOR

Division of Environmental Chemistry and Membrane Processes, Institute of Water and Wastewater Treatment
Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The aim of presented study which was associated with modification of the various work cycle phases duration in the membrane bioreactor, was to reduce the concentration of phosphate phosphorus during the leachate co-treatment with dairy wastewater. The experimental set-up was comprised of the membrane bioreactor equipped with the immersed membrane module installed inside the reactor chamber, and the equalization tank. During the co-treatment experiment performance the excessive activated sludge was constantly removed from the membrane bioreactor in order to keep its concentration at 3.5 g/dm^3 . The load of the sludge with the contaminants was equal to $0.06 \text{ g COD/g d.m. d.}$ The concentration of oxygen was equal to 3 mg/dm^3 . The share of the leachates in the co-treated mixture was equal to 10% vol. The membrane bioreactor worked as the sequential biological reactor, in two cycles per day. Duration of each phase was equal as follows: filling - 10 mins - with concurrent mixing phase lasting for 4 hrs, aeration phase - 1 hr, sedimentation - 30 mins and removal from purified wastewater - 30 mins. After 4 weeks under these conditions, the modification of the sequential membrane bioreactor's work cycle was made. Duration of particular phases was shortened and two phases of denitrification and nitrification were introduced. Work cycle phases were modified as follows: filling - 10 mins - with concurrent mixing phase lasting for 3 hrs, aeration phase - 4 hrs, mixing phase - 1 hr, aeration phase - 3 hrs, sedimentation - 30 mins and removal from purified wastewater - 30 mins. Based on research, it was found that the change in membrane bioreactors' work cycle affect effectiveness of treated mixture. Alteration of MSBR reactor particular phases duration caused reduction of concentration of P-PO_4^{3-} from 4.8 to 2.9 mg/dm^3 .

Keywords: dairy wastewater, landfill leachate, SBR, membrane bioreactor

Paweł ŚWISŁOWSKI¹, Małgorzata RAJFUR² i Andrzej KŁOS²

BIOMONITORING AKTYWNY RZEKI CZARNEJ KONECKIEJ (WOJ. ŚWIĘTOKRZYSKIE) Z WYKORZYSTANIEM GLONÓW *Palmaria palmata*

ACTIVE BIOMONITORING OF THE CZARNA KONECKA RIVER (THE ŚWIĘTOKRZYSKIE PROVINCE) USING *Palmaria palmata* ALGAE

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań był aktywny biomonitoring 10 km odcinka rzeki Czarnej Koneckiej, przepływającej przez miejscowości: Stąporków - Janów - Wąsosz (woj. świętokrzyskie). Do badań wykorzystano glony morskie *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr. Po okresie ekspozycji w glonach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) oznaczono stężenia metali ciężkich: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb. Wyznaczone współczynniki akumulacji względnej (RAF) wskazują na niejednorodne zanieczyszczenie wód badanymi metalami. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają dobre właściwości akumulacyjne glonów *Palmaria palmata*.

Słowa kluczowe: glony *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr, metale ciężkie, rzeka Czarna Konecka, biomonitoring aktywny, współczynnik akumulacji względnej RAF

Ekosystemy wodne są czułe na zmiany fizykochemiczne zachodzące w biotopie. Do monitorowania niektórych z tych zmian, m.in. stężenia metali ciężkich, wykorzystywane są biomonitory i bioindykatory; organizmy, które wskazują na mierzalne zmiany morfologiczne, anatomiczne i fizjologiczne [1]. Organizmy te, aby mogły być wykorzystane jako skuteczny wskaźnik poziomu zanieczyszczenia, muszą spełniać określone kryteria. Powinny m.in. charakteryzować się względnie osiadłym trybem życia, szerokim rozpowszechnieniem geograficznym, łatwością identyfikacji oraz prostym pozyskaniem materiału badawczego, stosunkowo dużą tolerancją w stosunku do badanych zanieczyszczeń i występowaniem statystycznie istotnych korelacji pomiędzy stężeniem analitu w organizmach oraz w wodzie, w której bytują [2].

Dane literaturowe potwierdzają, że glony charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi oraz dużymi zdolnościami przystosowawczymi do zróżnicowanych warunków środowiskowych [3, 4]. Biomasa pobrana z wód o dużym stężeniu metali ciężkich charakteryzuje się większymi stężeniami tych analitów w swoich strukturach w porównaniu do biomasy pobranej z wód niezanieczyszczonych. Autorzy wykazują, że glony są czułym bioczułnikiem, wrażliwym m.in. na sezonowe zmiany stężeń analitów w ekosystemach wodnych.

Glony, ze względu na ich liczne występowanie w bardzo zróżnicowanych warunkach środowiskowych, stają się coraz bardziej popularnymi biomonitorami [5].

Badania biomonitoringowe z wykorzystaniem glonów prowadzone były m.in. w Polsce (Duże Jezioro Turawskie, rzeka Odra) [6, 7], Republice Czeskiej (rzeka Dyja) [8], Federacji Rosyjskiej (12 rzek Półwyspu Kolskiego, rzeka Jenisej na Syberii,

¹ Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole

² Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 50, email: mrajfur@o2.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

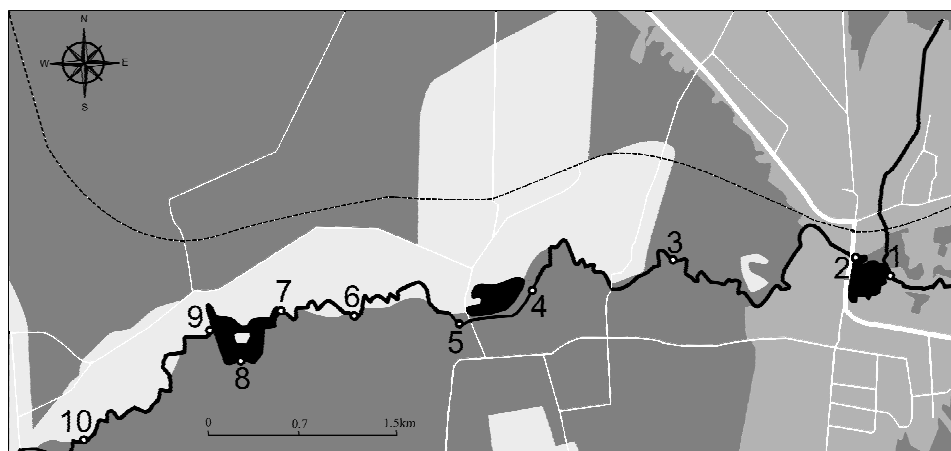
jezioro Bajkał) [9-11], Szkocji (jezioro w paśmie gór Lochnagar) [12], Grecji (delta rzeki Evros) [13] i w Argentynie (jeziora w Andach: Nahuel Huapi, Gutierrez i Moscardi) [14].

Wykorzystane w badaniach glony morskie *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr rosną przytwierdzone do skał u wybrzeży Atlantyku i Pacyfiku. Można je znaleźć w strefie płytwów do głębokości 20 m. Dzięki prostocie i małym kosztom ich pozyskania glony te mogą być wykorzystane w biomonitoringu aktywnym, polegającym na ekspozycji biosorbentu w badanych akwenach w celu oceny przyrostów zasorbowanych zanieczyszczeń [15].

Celem przeprowadzonych badań było wykorzystanie glonów morskich *Palmaria palmata* w biomonitoringu aktywnym rzeki Czarnej Koneckiej (województwo świętokrzyskie). W próbkach glonów oznaczano stężenia metali ciężkich: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb. Wyznaczono także współczynniki akumulacji względnej *RAF*, określające przyrost stężeń tych analitów w badanych próbkach po okresie ekspozycji. Celowość tej metody wynika z braku możliwości bezpośrednich oznaczeń niektórych metali ciężkich w wodach powierzchniowych wieloma metodami analitycznymi, m.in. metodą FAAS.

Materiały i metody

Biomonitoringiem objęto odcinek rzeki Czarnej Koneckiej o długości około 10 km, od Stąporkowa do Wąsoszy. Badanie prowadzono w marcu 2014 r. Miejsca ekspozycji próbek glonów *Palmaria palmata* zaznaczono na mapie (rys. 1).



Rys. 1. Miejsca ekspozycji próbek glonów *Palmaria palmata*

Fig. 1. Places of the exposure of the *Palmaria palmata* alga samples

Reprezentatywne (uśrednione) próbki glonów o masie 0,4 g umieszczano w perforowanych pojemnikach polietylenowych i ekspozowano w rzece przez 50 minut w miejscach zaznaczonych na mapie (rys. 1). Próbki zanurzano w odległości około 1 m od linii brzegowej. Po ekspozycji próbki glonów przepłukiwano wodą zdemineralizowaną, suszono, a następnie mineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF. Do oznaczania metali ciężkich (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb) wykorzystano

absorpcyjny spektrometr atomowy w wersji płomieniowej (FAAS) typu iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA.

Stężenia metali naturalnie zakumulowanych w suchej masie (s.m.) glonów *Palmaria palmata* wynosiły: $c_{Mn,0} = 33,0 \pm 6,0$ mg/kg s.m.; $c_{Fe,0} = 288 \pm 21$ mg/kg s.m.; $c_{Cu,0} = 3,31 \pm 0,83$ mg/kg s.m.; $c_{Zn,0} = 21,4 \pm 3,2$ mg/kg s.m.; $c_{Cd,0} \leq 0,81$ mg/kg s.m.; $c_{Pb,0} \leq 4,38$ mg/kg s.m.

Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [16]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Tabela 1
Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm³]

The instrumental detection limits (*IDL*) and instrumental quantification limits (*IQL*) for the spectrometer iCE 3500 [mg/dm³]

Metal	<i>IDL</i>	<i>IQL</i>
Mn	0,0016	0,020
Fe	0,0043	0,050
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,010
Cd	0,0028	0,013
Pb	0,0130	0,070

Tabela 2
Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analitów w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

Table 2
Comparison of measured and certified concentrations in BCR-414 *plankton* and in BCR-482 *lichen*

Metal	BCR-414 <i>plankton</i>		AAS		<i>Dev.**</i>
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD*	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Mn	299	12	284	13	-5,0
Fe	1,85	0,19	1,79	0,20	-3,2
Cu	29,5	1,3	28,4	1,6	-3,7
Zn	112	3	107	3	-4,5
Cd	0,383	0,014	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	3,97	0,19	3,75	0,21	-5,5
Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		<i>Dev.**</i>
	Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD *	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Mn	33,0	0,5	31,7	0,68	-3,9
Fe	804	160	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5
Cd	0,56	0,02	0,53	0,03	-5,3
Pb	40,9	1,4	38,2	1,0	-6,6

* - odchylenie standardowe; ** - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym 100% · (c_z - c_c)/c_c; n.d. - nie oznaczano

W tabeli 2 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez Institute for Reference Materials and Measurements, Belgia.

Wyniki i ich analiza

W tabeli 3 przedstawiono stężenia oznaczanych metali ciężkich w próbkach glonów *Palmaria palmata* eksponowanych w wodach rzeki Czarnej Koneckiej.

Tabela 3

Wyniki pomiarów stężeń metali ciężkich [mg/kg s.m.] w próbkach glonów po ekspozycji

Table 3

The measurement results of concentrations of heavy metals [mg/kg d.m.] in the algae samples

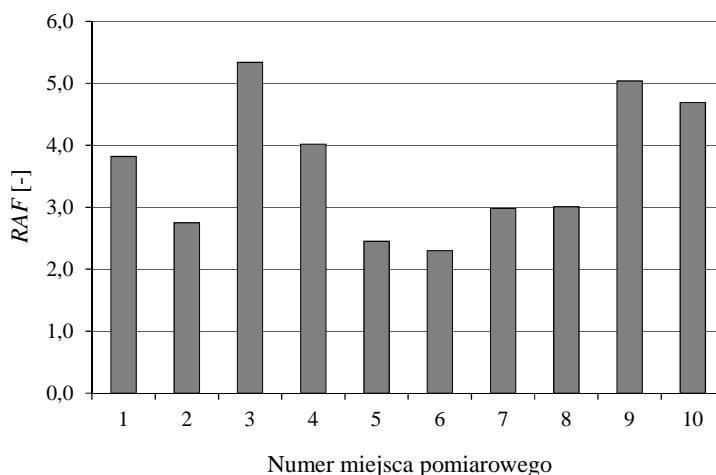
Parametr	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb
Średnia	82,2	181	4,17	34,6	< 0,81	< 5,24
Minimum	52,1	104	3,88	27,1		< 4,38
Maksimum	121	218	4,83	46,0		6,09
±SD	24	29	0,26	5,32		-

W celu oceny przyrostów stężeń metali ciężkich w badanych próbkach glonów wyznaczono współczynniki akumulacji względnej *RAF*:

$$RAF = \frac{C_{i,1} - C_{i,0}}{C_{i,0}}$$

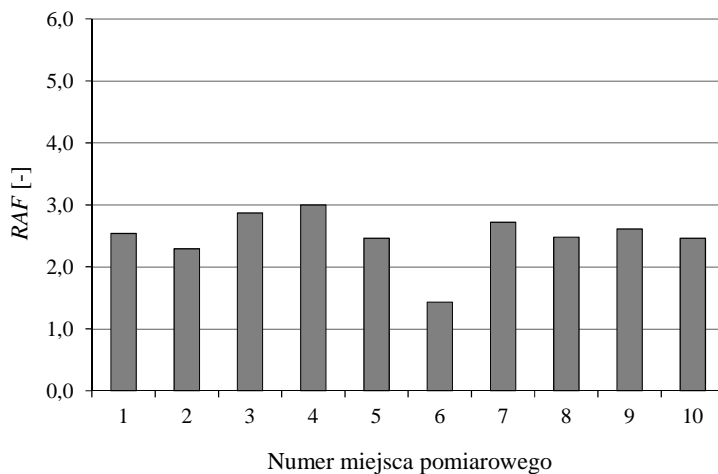
gdzie: $C_{i,1}$ - stężenie analitu po okresie ekspozycji [mg/kg s.m.], $C_{i,0}$ - stężenie analitu przed okresem ekspozycji [mg/kg s.m.] [11].

Na rysunkach 2-5 przedstawiono wartości współczynników *RAF* wskazujących na zmiany stężeń analitów w eksponowanych glonach *Palmaria palmata*.

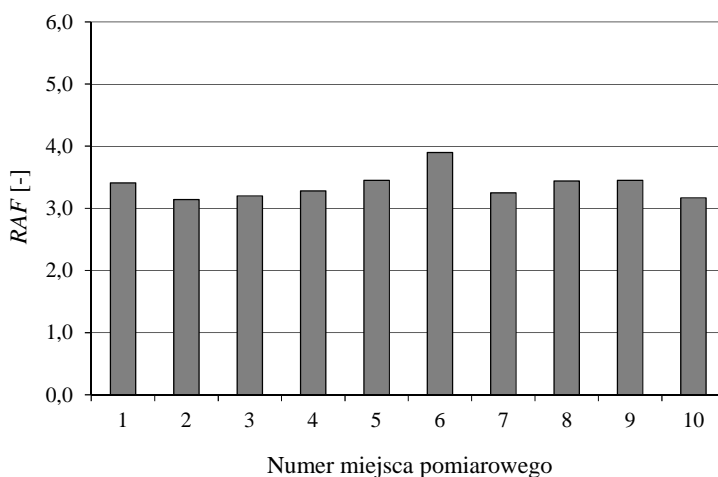


Rys. 2. Przyrosty stężenia manganu w glonach eksponowanych w wodach rzeki Czarnej Koneckiej

Fig. 2. Increase concentration of manganese in algae exposed in the waters of the Czarna Konecka river



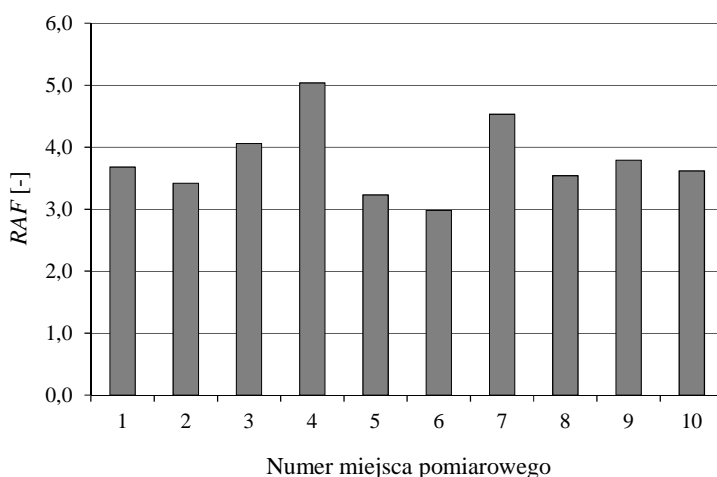
Rys. 3. Przyrosty stężeń żelaza w glonach eksponowanych w wodach rzeki Czarnej Koneckiej
 Fig. 3. Increase concentration of iron in algae exposed in the waters of the Czarna Konecka river



Rys. 4. Przyrosty stężeń miedzi w glonach eksponowanych w wodach rzeki Czarnej Koneckiej
 Fig. 4. Increase concentration of copper in algae exposed in the waters of the Czarna Konecka river

Z wykresów przedstawionych na rysunkach 2-5 wynika, że największe przyrosty stężenia Mn w eksponowanych próbkach wystąpiły w miejscach pomiarowych nr 3 i 9. W miarę oddalania się od punktu nr 3 wraz z nurtem rzeki zmniejszają się przyrosty stężenia manganu. Ponowny wzrost następuje w miejscu nr 9. Miejsca te położone są blisko obszarów leśnych, z których powierzchniowe spływy wód opadowych mogą wypłukiwać ten metal. Przyrosty stężeń żelaza i miedzi we wszystkich miejscach pomiarowych są porównywalne, przy czym najmniejsze stężenie Fe stwierdzono w miejscu pomiarowym

nr 6 zlokalizowanym w starorzeczu rzeki. Duże przyrosty Zn odnotowano w miejscach nr 4 i 7. Podobnie jak w przypadku manganu, przyrosty stężeń cynku w eksponowanych próbkach zmniejszały się w miarę oddalania się od punktów wraz z nurtem rzeki. W miejscu pomiarowym nr 4 w przeszłości znajdował się odpływ wody z kopalni rudy żelaza. Przyrost stężenia ołowiu (nie przedstawiono na wykresie) odnotowano tylko w miejscu pomiarowym nr 8. Bezpośredni wpływ na obecność tego metalu może mieć to, że jest to miejsce często odwiedzane przez wędkarzy, używających m.in. ołowianych ciężarków, koszyczków i śrucin. Wpływ na duże stężenia ołowiu w tym punkcie pomiarowym mogą mieć również samochody parkujące bezpośrednio nad brzegiem stawu. W żadnym miejscu pomiarowym nie stwierdzono przyrostów stężenia kadmu.



Rys. 5. Przyrosty stężeń cynku w glonach eksponowanych w wodach rzeki Czarnej Koneckiej

Fig. 5. Increase concentration of zinc in algae exposed in the waters of the Czarna Konecka river

Podsumowanie i wnioski

Biomonitoring z wykorzystaniem glonów staje się coraz bardziej popularną metodą służącą do oceny zanieczyszczenia metalami ciężkimi ekosystemów wodnych. Analiza stężeń pierwiastków śladowych związanych w plesze glonów dostarcza wielu informacji dotyczących zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska wodnego, pozwala na ocenę zmian jakości środowiska oraz umożliwia wyznaczenie źródeł pochodzenia zanieczyszczeń.

Przeprowadzone badania potwierdziły przydatność glonów morskich *Palmaria palmata* w biomonitoringu zanieczyszczenia ekosystemów wodnych metalami ciężkimi. Wyniki badań potwierdziły również możliwość identyfikacji miejsc zrzutu zanieczyszczeń.

Literatura

- [1] Zhou Q, Zhang J, Fu J, Shi J, Jiang G. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analyst Chim Acta*. 2008;606:135-150. DOI: 10.1016/j.aca.2007.11.018.
- [2] Wardencki W, editor. *Bioanalitika w ocenie zanieczyszczenia środowiska*. Gdańsk: CEEAM; 2004.

- [3] Chakraborty S, Bhattacharya T, Singh G, Maity JP. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: A biomonitoring approach for pollution assessment. *Ecotoxicol Environ Safety*. 2014;100(1):61-68. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.12.003.
- [4] Bhatnagar M, Bhardwaj N. Biodiversity of algal flora in River Chambal at Kota, Rajasthan. *Nature Environ Pollut Technol*. 2013;12(3):547-549.
- [5] Bellinger GE, Sigeed CD. *Freshwater Algae. Identification and Use as Bioindicators*. Chichester, UK: John Wiley & Sons; 2010.
- [6] Zielińska M, Rajfur M, Kozłowski R, Klos A. Biomonitoring aktywny rzeki Odry z wykorzystaniem glonów *Palmaria palmata*. *Proc ECoPol*. 2013;7(2):756-763. DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)099
- [7] Rajfur M, Klos A, Waclawek M. Application of alga in biomonitoring of the Large Turawa Lake. *Int J Environ Sci Health*. 2011;46(12):1401-1408. DOI: 10.1080/10934529.2011.606717.
- [8] Žáková Z, Kočková E. Biomonitoring and assessment of heavy metal contamination of streams and reservoirs in the Dyje/Thaya river basin, Czech Republic. *Water Sci Technol*. 1999;39(12):225-232. DOI: 10.1016/S0273-1223(99)00339-X.
- [9] Komulainen SF, Morozov AK. Heavy metal dynamics in the periphyton in small rivers of Kola Peninsula. *Water Res*. 2010;37(6):874-878. DOI: 10.1134/S0097807810060138
- [10] Anishchenko OV, Gladyshev MI, Kravchuk ES, Ivanova EA, Gribovskaya IV, Sushchik NN. Seasonal variations of metal concentrations in periphyton and taxonomic composition of the algal community at a Yenisei River littoral site. *Central Europ J Biology*. 2010;5(1):125-134. DOI: 10.2478/s11535-009-0060-y.
- [11] Grosheva EI, Voronskaya GN, Pastukhova MV. Trace element bioavailability in Lake Baikal. *Aquatic Ecosystem Health Manage*. 2000;3:229-234.
- [12] Yang H, Rose NL, Battarbee RW. Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish mountain lake ecosystem and its catchment. *Sci Total Environ*. 2002;285:197-208.
- [13] Boubonari T, Malea P, Koyro HW, Kevrekidis T. The red macroalga *Gracilaria bursa-pastoris* as a bioindicator of metals (Fe, Zn, Cu, Pb, Cd) in oligohaline coastal environments. *Fres Environ Bull*. 2008;17(12):2207-2216.
- [14] Market B, Pedrozo F, Geller W, Friese K, Korhammer S, Baffico G, Diaz M, et al. A contribution to the study of the heavy-metal and nutritional element status of some lakes in the southern Andes of Patagonia (Argentina). *Sci Total Environ*. 1997;206:1-15.
- [15] Beauggeard M. *Biosorption of Heavy Metals by Red Alga (Palmaria palmata)*. Canada: National Library of Canada; 2001.
- [16] Instrukcja obsługi aparatu AAS ice 3000 firmy Thermo Scientific. Warszawa: Spectro-Lab; 2013.

ACTIVE BIOMONITORING OF THE CZARNA KONECKA RIVER (THE ŚWIĘTOKRZYSKIE PROVINCE) USING PALMARIA PALMATA ALGAE

¹Chair of Environmental Engineering, Opole University

²Independent Department of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: The objective of this study was an active biomonitoring of the 10 km section of the Czarna Konecka river passing through the towns Staporków - Janów - Wasosz (the Świętokrzyskie province). The study used marine algae *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr. After the exposure period, the algae were analysed using atomic absorption spectrometry (AAS) to define the concentrations of heavy metals: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb. Designated relative accumulation factors (RAF) indicate a heterogeneous heavy metal contamination of the water. The results also indicate a good accumulation properties of *Palmaria palmata* algae.

Keywords: algae *Palmaria palmata* (Linnaeus) Weber & Mohr, heavy metals, Czarna Konecka river, active biomonitoring, relative accumulation factors RAF

Elwira TOMCZAK¹ i Martyna BLUS¹

DYNAMIKA SORPCJI BARWNIKA DIRECT ORANGE 26 NA SORBENCIE ROŚLINNYM - KOLBACH KUKURYDZY

SORPTION DYNAMICS OF DIRECT ORANGE 26 DYE ONTO A CORNCOB PLANT SORBENT

Abstrakt: W pracy prowadzono badania dla układu barwnik azowy - sorbent roślinny. Barwnik azowy Direct Orange 26 pochodził z Zakładu Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. Jako biosorbentu użyto modyfikowanych chemicznie granulowanych kolb kukurydzy. Wykonano eksperymenty w kolumnie, kontrolując w czasie zmiany stężenia barwnika w roztworze i sorbencie. Wyznaczono krzywe przebiecia w zależności od stężenia początkowego roztworu, objętościowego natężenia przepływu i wysokości złoża. Na tej podstawie dokonano opisu matematycznego dynamiki sorpcji w oparciu o model prezentowany w literaturze. Stwierdzono możliwość wykorzystania kolb kukurydzy jako obiecującego materiału sorpcyjnego.

Słowa kluczowe: barwnik azowy, kolby kukurydzy, dynamika sorpcji, kolumna adsorpcyjna

Wstęp

Woda jest nieodzownym elementem życia i gospodarki człowieka. Jest przedmiotem konsumpcji, higieny oraz podstawą w rozwoju przemysłu, rolnictwa i innych sektorów. Obecnie zadaniem człowieka jest utrzymanie stanu czystości wód na odpowiednim poziomie, określonym obowiązującymi normami prawnymi. Warunkiem koniecznym jest zatem wprowadzanie do środowiska ścieków oczyszczonych z substancji szkodliwych dostępnymi technologicznie metodami (utlenianie, wymiana jonowa, adsorpcja, ekstrakcja, koagulacja, sedymentacja, ultrafiltracja, neutralizacja itd.) [1].

Przemysł włókienniczy pomimo rozwoju technologii, stosowania nowoczesnych maszyn i urządzeń wciąż jest przemysłem wodochłonnym. Powoduje to powstawanie znacznej ilości ścieków, będących zagrożeniem dla środowiska. W przypadku przemysłu tekstylnego zmienność składu jakościowego ścieków zależy przede wszystkim od zastosowanych barwników, których mamy kilkadziesiąt tysięcy rodzajów na rynku [2]. Charakteryzują się one wysokim zasoleniem, alkalicznym pH oraz przede wszystkim intensywną barwą. W przemyśle barwiarskim do dekoloryzacji ścieków stosuje się głównie syntetyczne złoża jonitowe, które charakteryzują się dużą efektywnością. Niestety wadą jest ich cena oraz trudność unieszkodliwiania. Z tych powodów coraz więcej uwagi skupia się na możliwości wykorzystania naturalnych produktów odpadowych jako sorbentów (takich jak: słoma żytnia, obierki warzyw, łuski nasion zbożowych czy też szeroko rozumiana biomasa) [3-9]. Są one stosunkowo tanie i biodegradowalne, co czyni je atrakcyjnymi zamiennikami dla syntetycznych substancji.

W pracy badano proces adsorpcji barwnika azowego Direct Orange 26 na odpadowym sorbencie pochodzenia roślinnego - granulowanych kaczanach kukurydzy. Po wstępnych badaniach z kaczanami surowymi i gotowanymi dalej prowadzono eksperymenty po

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

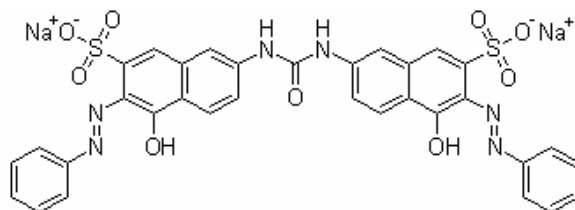
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

chemicznej modyfikacji, mającej za zadanie zwiększenie ich pojemności sorpcyjnej. Wstępnie wykonano eksperymenty mające na celu określenie kinetyki i równowagi sorpcji w oparciu o zmiany stężenia barwnika w roztworze i sorbencie. Głównym celem pracy były eksperymenty dynamiki sorpcji przeprowadzone w kolumnie wypełnionej modyfikowanym sorbentem.

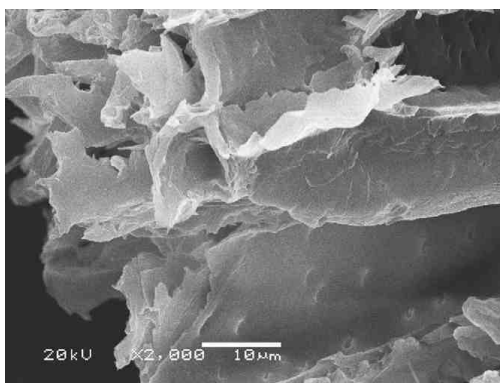
Przeanalizowano czas kontaktu sorbentu z roztworem barwnika, czas przebiecia i nasycenia złoża oraz przeprowadzono ocenę efektywności usuwania barwnika azowego Direct Orange 26 w zależności od parametrów procesowych. Dokonano opisu matematycznego uzyskanych wyników za pomocą modelu prezentowanego w literaturze, opisującego zmianę ilości zaadsorbowanego barwnika q [mg/g] na złożu w kolumnie w oparciu o uzyskane krzywe przebiecia, czyli zależność $C = f(t)$.

Materiały użyte do badań

Barwnik wykorzystany w pracy pochodził z Zakładu Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. w Zgierzu. Należy do grupy barwników azowych. Budowę oraz jego charakterystykę przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Struktura cząsteczki Direct Orange 26, wzór: $C_{33}H_{22}N_6Na_2O_9S_2$, M_{Cz} , masa cząsteczkowa = 756.67 g/mol
Fig. 1. Molecular structure of Direct Orange 26, molecular formula: $C_{33}H_{22}N_6Na_2O_9S_2$, MW = 756.67 g/mol



Rys. 2. Obraz SEM powierzchni kaczanów kukurydzy (powiększenie 2000x) [10]
Fig. 2. SEM photo of corncob surface (magnification 2000x) [10]

Jako sorbentu użyto granulowanych kaczanów kukurydzy. Kaczany to grube, twarde osie kwiatostanowe kolb kukurydzy. Są materiałem lignino-celulozowym, w którym udział

poszczególnych frakcji przedstawia się następująco: 45% celuloza, 40% hemiceluloza, 15% lignina [11, 12]. W pracy wykorzystano kaczany kukurydzy pochodzące z firmy CHIPSI MAIS Germany. Miały postać twardych granulek, których średni wymiar wynosił ok. 0,005 m, wilgotność ok. 10%, gęstość 438,8 kg/m³. W literaturze szeroko opisane jest również zastosowanie kaczanów kukurydzy do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych [13-16]. Równie często spotyka się zastosowanie kaczanów kukurydzy służących do wytwarzania węgla aktywnego. W pracach [17-21] omówiono charakterystykę tak wytworzonego węgla. Węgiel aktywny uzyskany z kaczanów kukurydzy może być użyty do adsorpcji licznych zanieczyszczeń wody: glikolu metylenowego [23], chlorofenolu [24], barwników [25], jonów metali ciężkich [16, 26, 27]. Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcie powierzchni kaczanów kukurydzy.

Metodyka badań

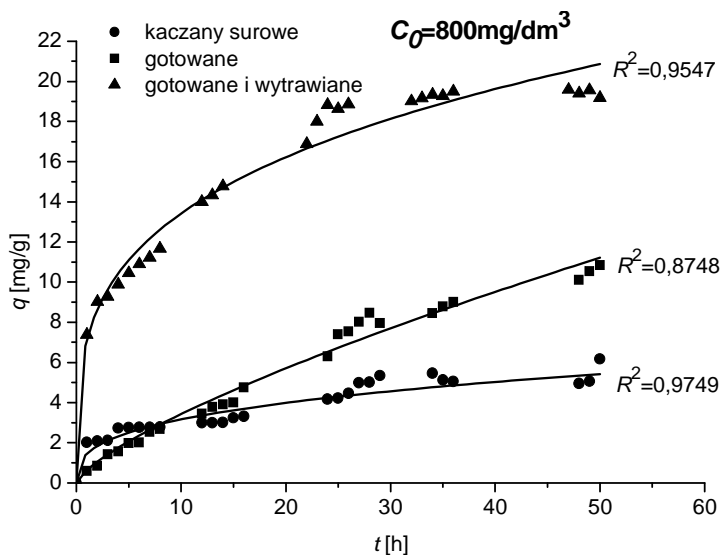
Granulowane kaczany były myte i gotowane przez 3 h w szybkowarze (130°C). W celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej były modyfikowane przez wytrawianie w 10% H₂SO₄ przez 5 h w 60°C. Po chemicznej obróbce granulowane kaczany kukurydzy suszono w 70°C przez 2 h. Sposób chemicznej modyfikacji opracowano po wcześniejszych badaniach z użyciem jedynie umytych kaczanów. Badania równowagi i kinetyki sorpcji prowadzono w $T = 25^{\circ}\text{C}$ przy pH = 5-6. W szklanych kolbkach umieszczano 5 g s.m. sorbentu i dodawano 200 cm³ roztworu o stężeniach barwników 100-800 mg/dm³. Kolbki z mieszaniną wytrząsano mechanicznie w łaźni wodnej do czasu ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. W trakcie procesu mierzono stężenie barwnika w fazie wodnej na spektrofotometrze UV-Vis Jasco V630 przy długości fali 494 nm. Na podstawie danych eksperymentalnych, znając wartość stężenia początkowego C_0 i równowagowego C_e , w roztworze obliczano pojemność sorpcyjną q_e z zależności:

$$q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad (1)$$

gdzie: C_0 i C_e - początkowe i równowagowe stężenie barwnika w roztworze [mg/dm³], q_e - równowagowe stężenie barwnika w adsorbencie, sorpcja [mg/g], V - objętość roztworu [dm³], m - masa adsorbentu [g].

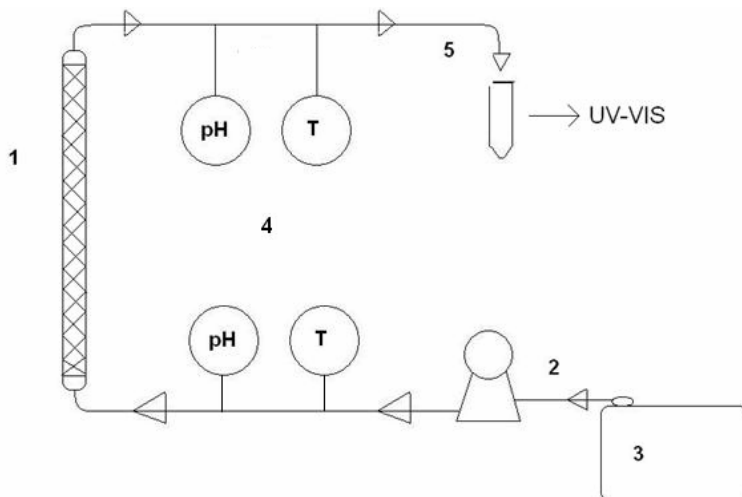
Wyniki kinetyki sorpcji przedstawiono na rysunku 3.

Badania dynamiki adsorpcji prowadzono w kolumnie laboratoryjnej o średnicy 3,45 cm i długości 70 cm (rys. 4) wypełnionej granulowanymi kaczanami. Porowatość złoża wynosiła $\varepsilon = 0,33$. Roztwór barwnika (kierunek przepływu z dołu do góry) podawany był za pomocą pompy dozującej i po przejściu przez złożo pobierany w wybranych odstępach czasowych, a następnie poddawany analizie ilościowej na spektrofotometrze UV-Vis Jasco V630. W trakcie pomiaru kontrolowano pH oraz temperaturę roztworu barwnika na wejściu i wyjściu z kolumny. Temperatura stabilizowała się na poziomie ok. 25°C, natomiast pH wynosiło ok. 5-6. Eksperymenty prowadzono dla dwóch początkowych stężeń roztworu barwnika $C_0 = 50$ i 75 mg/dm³, czterech objętościowych natężeń przepływu $Q = 50, 100, 200$ i 400 cm³/h i dwóch wysokości złoża $H = 59$ i 29 cm, co odpowiadało masie sorbentu $m = 165$ i 85 g.



Rys. 3. Kinetyka sorpcji barwnika w zależności od preparatyki sorbentu

Fig. 3. The dye sorption kinetics according to sorbent preparation



Rys. 4. Schemat aparatury doświadczalnej: 1 - kolumna, 2 - pompa dozująca, 3 - zbiornik z barwnikiem, 4 - pomiary temperatury oraz pH, 5 - pobór próbek

Fig. 4. Experimental setup: 1 - column, 2 - dosing pump, 3 - dye tank, 4 - temperature and pH measurements, 5 - sampling

Opis matematyczny dynamiki sorpcji

Modelowanie matematyczne dynamiki sorpcyjnej jest użytecznym narzędziem w analizie i projektowaniu układów adsorpcyjnych. W opisie dynamiki określa się zmianę

stężenia adsorptywu w roztworze i w adsorbencie zmieniające się w czasie i wzdłuż wysokości złoża. Dla kolumny wypełnionej przyjęto, że proces jest izotermiczny, złożo jednorodne o stałej porowatości, prędkość przepływu adsorbentu i stężenie roztworu zasilającego są stałe. Do obliczenia zawartości barwnika w sorbencie q [mg/g] posłużono się równaniem przedstawionym w pracy [27]. W tym przypadku nie jest wymagana znajomość objętościowego współczynnika wymiany masy i współczynnika dyfuzji w ziarnie, jak to ma miejsce przy rozwiązywaniu bilansu masy w kolumnie:

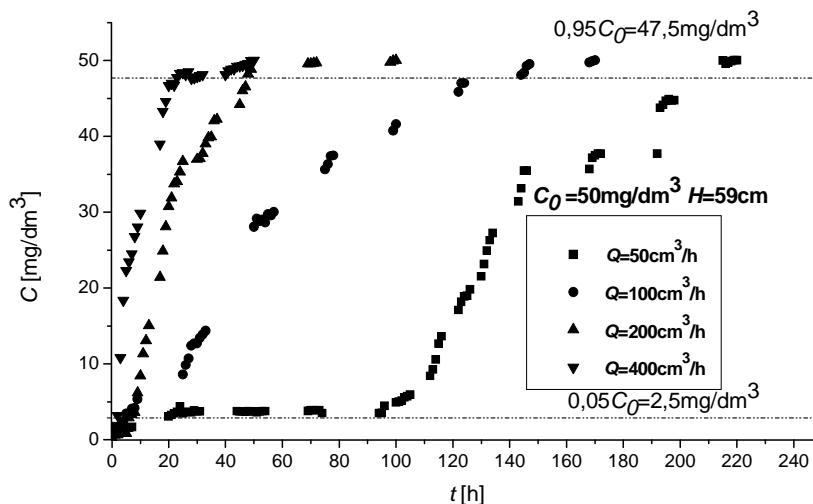
$$q = \frac{\left(t_i - \int_{t_0}^{t_i} f(t) dt \right) \cdot Q \cdot C_0}{m} \quad (2)$$

gdzie: q - ilość zaadsorbowanego barwnika [mg/g], Q - objętościowe natężenie przepływu [dm^3/h], C_0 - stężenie początkowe barwnika w roztworze [mg/dm^3], m - masa adsorbentu (kaczanów kukurydzy) [g], t_i - kolejny moment czasu [h].

Wszystkie obliczenia niezbędne do określenia stężenia barwnika w sorbencie q [mg/g] wykonane zostały w programie ORIGIN według następującej procedury: sporządzano wykresy zależności C/C_0 w funkcji czasu i scałkowano je. Znając wartości całki, obliczano ilość zaadsorbowanego barwnika w złożu, zgodnie z podanym powyżej modelem.

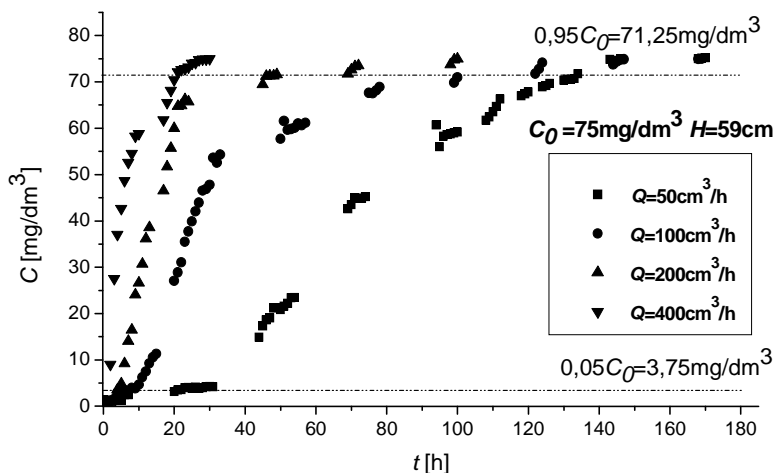
Interpretacja wyników badań

Uzyskane wyniki z eksperymentów i obliczeń ilustrują rysunki 5 i 6.



Rys. 5. Krzywe przebiecia w zależności od objętościowego natężenia przepływu

Fig. 5. The breakthrough curves depending on volumetric flow rate

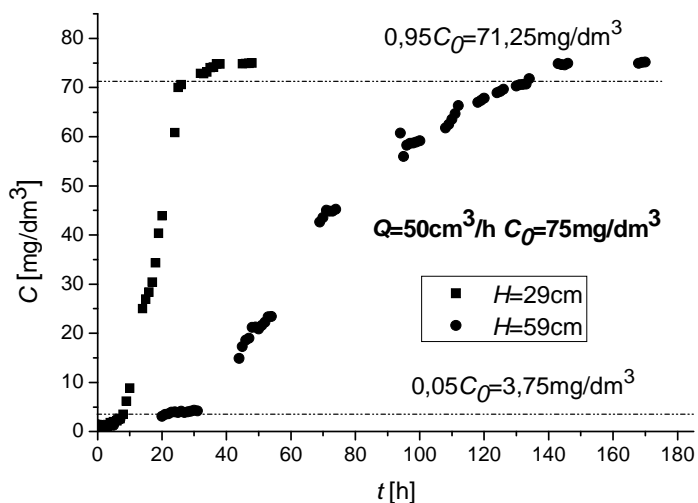


Rys. 6. Krzywe przebiecia w zależności od objętościowego natężenia przepływu

Fig. 6. The breakthrough curves depending on volumetric flow rate

Przedstawiono krzywe przebiecia dla różnych stężeń początkowych i czterech objętościowych natężeń przepływu. Eksperymenty prowadzono aż do uzyskania stężenia wyjściowego równego stężeniu wejściowemu. Zaznaczono również charakterystyczne wartości odpowiadające stężeniu przebiecia i nasycenia. W przypadku $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ i dla najniższego przepływu proces sorpcji trwał ok. 220 godzin.

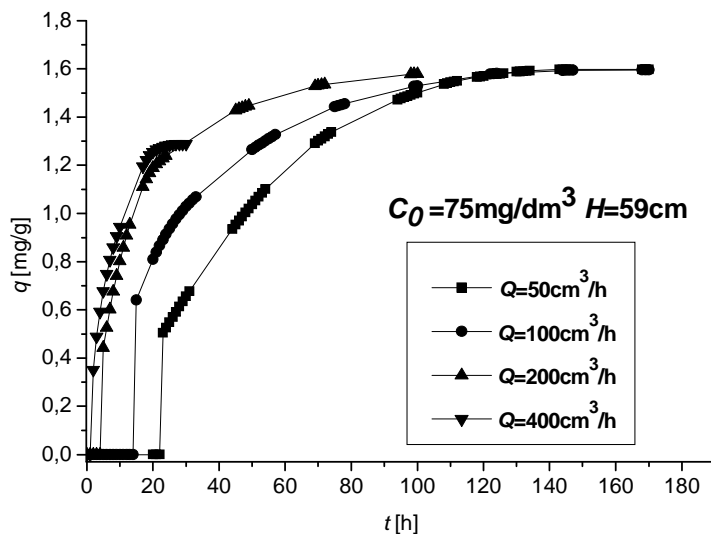
Na rysunku 7 dla wybranych parametrów procesowych przedstawiono wpływ wysokości złoża na czas osiągnięcia punktu przebiecia i nasycenia i odpowiadające im stężenia.



Rys. 7. Krzywe przebiecia w zależności od wysokości złoża

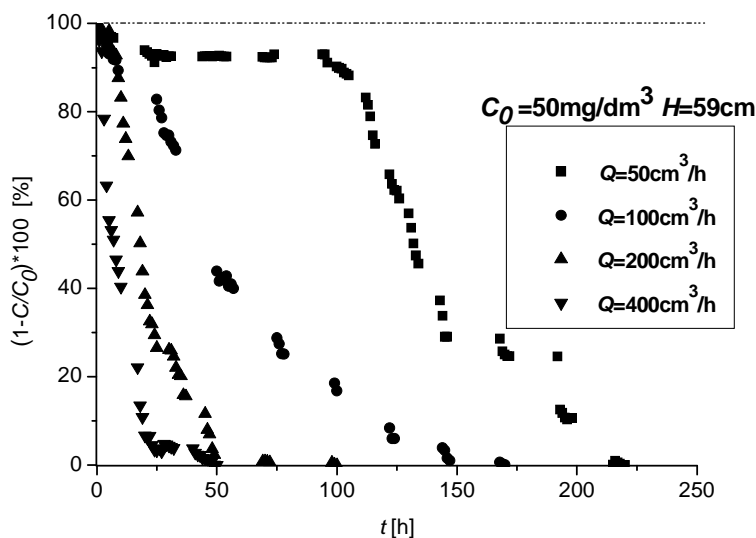
Fig. 7. The breakthrough curves depending on the bed height

Korzystając ze wzoru (2), obliczono ilość zaadsorbowanego barwnika na kaczanach kukurydzy. Na rysunku 8 przedstawiono przykładowe wyniki modelowania dla $C_0 = 75 \text{ mg/dm}^3$ i zmiennych objętościowych natężeń przepływu. Na rysunku 9 zaprezentowano (dla różnych parametrów) zmianę wyeksploatowania złoża w zakresie od 100 do 0%, korelującą z ilością zaadsorbowanego barwnika po dekoloryzacji roztworu.



Rys. 8. Ilość zaadsorbowanego barwnika przypadająca na jednostkę masy sorbentu w czasie

Fig. 8. The amount of dye adsorbed per unit weight of sorbent with time



Rys. 9. Wpływ objętościowego natężenia przepływu na pojemność sorpcyjną złoża

Fig. 9. The effect of volumetric flow rate on the bed exploitation

Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem pracy była ocena możliwości sorpcyjnych granulowanych kaczanów kukurydzy po obróbce termicznej i chemicznej jako potencjalnego roślinnego sorbentu do usuwania barwnika azowego Direct Orange 26 z roztworów wodnych. Na podstawie doniesień literaturowych przyjęto, że kaczany kukurydzy dzięki zawartości kompleksu lignino-celulozowego wykazują właściwości sorpcyjne w stosunku do barwników, ale również innych zanieczyszczeń w roztworach wodnych.

Oceny skuteczności sorpcji dokonano na podstawie badań w kolumnie adsorpcyjnej, stosując zmienne parametry pracy. Stwierdzono, że stężenie początkowe i objętościowe natężenie przepływu roztworu barwnika przez kolumnę ma znaczący wpływ na otrzymane wyniki. Dla wyższych wartości uzyskano skrócenie czasu osiągnięcia punktu przebiecia i nasycenia. Podobną zależność uzyskano dla niższej wysokości złoża.

Do opisu matematycznego, czyli obliczenia ilości barwnika zatrzymywanego w sorbencie, wykorzystano prosty, ale skuteczny model matematyczny. Dodatkowo obliczono stopień dostępności sorbentu dla barwnika, zmieniający się z czasem prowadzenia eksperymentów.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/ST8/07167.

Literatura

- [1] Sanak-Rydlewska S, Metody permeacyjne oczyszczania ścieków. Część 1. Kraków: Uczelniane Wyd Naukowo-Dydaktyczne; 2005.
- [2] Czajkowski W, Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa. Łódź: Wyd Politechniki Łódzkiej; 2006.
- [3] Tomczak ET, Kamiński W, Tosik P. Adsorption dynamics studies of azo dyes removal by biosorbent. *Desalination Water Treat.* 2014;7:1-6. DOI: 10.1080/19443994.2014.939490.
- [4] Tomczak ET, Kamiński W, Szczerkowska D. Fractional derivatives for description of sorption kinetics in the plant sorbent-metal ions system. *Ecol Chem Eng S.* 2013;20(3):499-506. DOI: 10.2478/eces-2013-0037.
- [5] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour Technol.* 2006;97:1061-1085. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- [6] Vadivelan V, Kumar KV. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J Colloid Interf Sci.* 2005;286:90-100. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.007.
- [7] Wang Y, Gao BY, Yue WW, Yue QY. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residua. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects.* 2007;308:1-5. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.05.014.
- [8] Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Hazard Mater.* 2008;154:337-346. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.031.
- [9] Sheng PX, Ting YP, Chen JP, Hong L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by Marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J Colloid Interf Sci.* 2004;275:131-141. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.01.036.
- [10] Guangqun Tana, Hongyan Yuana, Yong Liub, Dan Xiaoa. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically. *J Hazard Mater.* 2010;174:740-745. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.114.
- [11] Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environ Internat.* 2002;28:29-33. DOI: 10.1016/S0160-4120(01)00131-3.
- [12] Kancelista A. Biodegradacja odpadów ligninocelulozowych z udziałem grzybów strzępkowych. Praca doktorska. Wrocław: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu; 2012.

- [13] Fonseca-Correa F, Giraldo L, Moreno-Pirajan JC. Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. *J Analyt Appl Pyrolysis*. 2013;101:132-141. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.01.019.
- [14] Jiacheng Shen, Zdravko Duvnjak. Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles. *Process Biochem*. 2005;40:3446-3454. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.02.016.
- [15] Leyva-Ramos R, Bernal-Jacome LA, Acosta-Rodriguez I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separat Purif Technol*. 2005;45:41-49. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.02.005.
- [16] Nasiruddin Khan M, Farooq Wahab M. Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. *J Hazard Mater*. 2007;6:237-244. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.119.
- [17] Cunman Zhang, Zhen Geng, Mei Cai, Jing Zhang, Xupeng Liu, Haifeng Xin, et al. Microstructure regulation of super activated carbon from biomass source corncob with enhanced hydrogen uptake. *Internat J Hydr Energy*. 2013;38:9243-9250. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.163.
- [18] El-Hendawy Abdel-Nasser A, Samra SE, Girgis BS. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*. 2001;180:209-221. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00682-8.
- [19] Ru-Ling Tseng, Szu-Kung Tseng. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Desalination*. 2011;280:1-13. DOI: 10.1016/j.desal.2005.02.033.
- [20] Sych NV, Trofymenko SI, Poddubnaya OI, Tsyba MM, Sapsay VI, Klymchuk DO, et al. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Appl Surf Sci*. 2012;261:75-82. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.07.084.
- [21] Yong Sun, Webley Paul A. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. *Chem Eng J*. 2010;162:883-892. DOI: 10.1016/j.cej.2010.06.031.
- [22] Amphol Aworn, Paitip Thiravetyan, Woranan Nakbanpote. Preparation of CO₂ activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*. 2009;333:19-25. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.09.021.
- [23] Feng-Chin Wu, Pin-Hsueh Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang. Preparation of novel activated carbons from H₂SO₄-Pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol. *J Environ Manage*. 2011;2:708-713. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.10.003.
- [24] Preethi S, Sivasamy A, Sivanesan S, Ramamurthi V, Swaminathan G. Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorptions onto corncob activated carbon. *Eng Chem Res*. 2006;45:7627-7632. DOI: 10.1021/ie0604122.
- [25] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environ Sci Technol*. 2002;36:2067-2073. DOI:10.1021/es0102989.
- [26] Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresour Technol*. 2008;99:6017-6027. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.11.064.
- [27] Chen JP, Yoon JT, Yiaccoumi S. Effects of chemical and physical properties of influence on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns. *Carbon*. 2003;41:1635-1644. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00117-9.

SORPTION DYNAMICS OF DIRECT ORANGE 26 DYE ONTO A CORNCOB PLANT SORBENT

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: The azo dye and plant derived sorbent system was investigated in this paper. Direct Orange 26 dye was acquired from Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. Corncobs obtained from Chipsi Mais Germany were used as the biosorbent. The changes in the dye and sorbent concentrations with time were measured and used for further calculations. The experiments were carried out in a laboratory fixed-bed column. Sorption dynamics were described by a model presented in the literature. It was found that corncobs can be used as a promising sorbent material.

Keywords: azo dye, corncobs, sorption dynamics, fixed-bed column

Joanna WYCZARSKA-KOKOT¹

PORÓWNANIE STĘŻEŃ CHLORAMIN W WODZIE BASENOWEJ W ZALEŻNOŚCI OD FUNKCJI BASENU

COMPARISON OF CHLORAMINE CONCENTRATION IN SWIMMING POOL WATER DEPENDING ON FUNCTION OF SWIMMING POOL

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań stężeń chloramin w zależności od funkcji basenu. Zaprezentowano rozkład stężeń chloramin i porównano ich wielkości w wodzie basenowej. Analiza wyników badań uwzględniła skład oczyszczania wody basenowej, parametry eksploatacyjne oraz obciążenie rozpatrywanych niecek basenowych. Porównanie parametrów określających jakość wody basenowej, ze szczególnym uwzględnieniem stężeń chloramin, pozwoliło ocenić przydatność wody do kąpieli w odniesieniu do normy DIN 19643.

Słowa kluczowe: woda basenowa, chloraminy, dezynfekcja

W basenach publicznych zgodnie z wytycznymi sanitarno-higienicznymi wymagana jest dezynfekcja związkami chloru [1-3]. Najczęściej stosowanym dezynfektantem jest podchloryn sodu. Właściwości dezynfekcyjne chloru związane są z jego zdolnością do utleniania związków organicznych i nieorganicznych, a wynikiem chlorowania wody jest powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji (DBP). Spośród DBP najbardziej uciążliwymi dla osób kąpiących się są chloraminy. Odpowiedzialne są one za tzw. zespół podrażnienia u pływaków, suchość skóry, podrażnienia śluzówek, nadają wodzie basenowej i powietrzu w hali basenowej nieprzyjemny zapach i posiadają właściwości mutagenne [4-7]. Analiza stężeń chloramin oraz podejmowanie działań z zakresu technologii wody basenowej umożliwiających ich zmniejszenie są zatem bardzo ważne [8, 9].

W zależności od istniejącego stosunku chloru do azotu amonowego, wartości pH wody, zasadowości i temperatury mogą powstawać monochloramina (NH_2Cl), dichloramina (NHCl_2) lub trichloramina (NCl_3), jak również chlorowcopochodne organicznych związków azotowych [10].

Ze względu na specyficzną jakość wody basenowej (stopień jej zanieczyszczenia związkami moczu, potu oraz wartość pH w zakresie 7,0-7,6) możliwe jest powstawanie w niej monochloraminy i dichloraminy.

Celem niniejszej pracy było porównanie zawartości chloramin w wodzie basenowej w zależności od funkcji basenu. Wybrany do analizy obiekt charakteryzuje się dużym obciążeniem kąpiącymi się (średnio 650 osób w ciągu jednego dnia). W skład obiektu wchodzi: basen sportowy (BS), basen rekreacyjny (BR), 2 wanny z dyszami do hydromasażu wypełnione wodą słodką (WSK), 2 wypełnione wodą słoną (WSŁ) oraz tunel wodny (TW). W obiekcie znajduje się pięć obiegów oczyszczania wody, każdy dla basenu o różnej funkcji. Są to obiegi zamknięte z czynnym przelewem i zbiornikami wyrównawczymi. Niecki basenowe wyposażone są w pionowy system przepływu wody.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 22 43, fax 32 237 10 47, email: joanna.wyczarska-kokot@polsl.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

Oczyszczanie wody odbywa się w układzie filtracja wstępna (łapacze włókien i włosów) + koagulacja powierzchniowa (filtry ciśnieniowe, wielowarstwowe ze złożem piaskowo-antracytowym; koagulant: 5% siarczan glinu) + naświetlanie promieniami UV (lampy niskociśnieniowe) + dezynfekcja (podchloryn sodu wytwarzany *in situ* w procesie elektrolizy membranowej) + korekta pH wody (50% kwas siarkowy).

Metodyka badań

Od 14.03.2013 r. do 22.04.2013 r. pobrano 8 próbek wody z każdej z badanych niecek i w oparciu o normę DIN 19643, przy użyciu spektrofotometru DR5000 UV/VIS, oznaczono parametry jakości wody basenowej (tab. 1). Rezultaty badań porównano z wymaganiami normy DIN 19643, wytycznymi sanitarno-higienicznymi oraz zaleceniami ZHK NIZP-PZH [1-3]. Wartości pH wody, temperatury, potencjału redoks oraz stężenia chloru wolnego odczytywane były w trakcie badań bezpośrednio z urządzenia kontrolno-pomiarowego dsc compact SCL DINOTEC.

Pobrane próbki poddano także analizie mikrobiologicznej przy zastosowaniu metod zgodnych z PN-EN ISO 9308-1:2004 (*Escherichia coli*), PN-EN ISO 622:2004 (ogólna liczba bakterii w temperaturze 36°C po 48 godz.) i wytycznych PZH (gronkowce koagulazododatnie).

Tabela 1

Wartości wskaźników jakości wody w badanych basenach

Table 1

Values of quality parameters of water from tested swimming pools

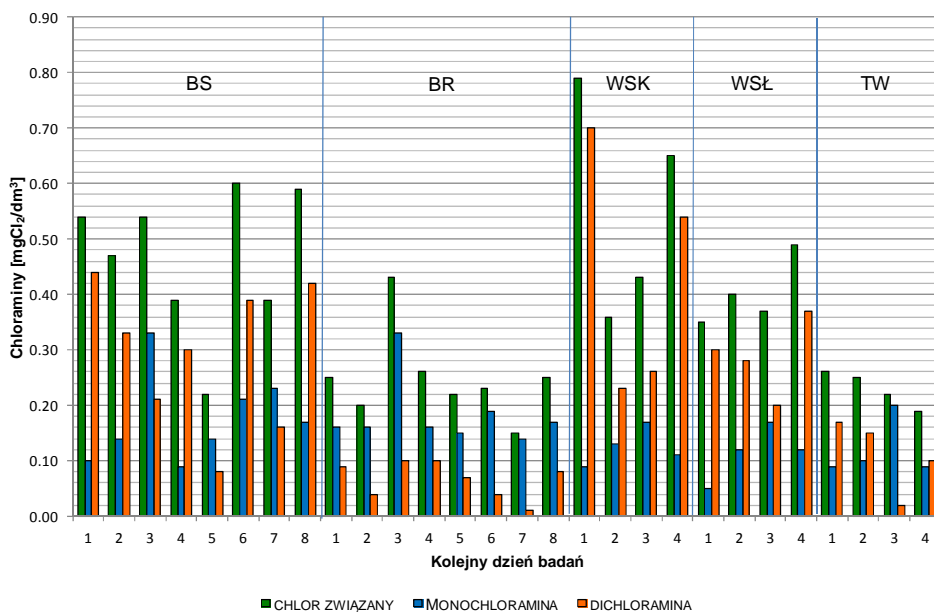
Lp.	Parametr	Jednostka	BS			BR		
			Min.	Śr.	Max	Min.	Śr.	Max
1	Azot amonowy	[mg N-NH ₄ /dm ³]	0,16	0,26	0,35	0,06	0,14	0,36
2	Azot azotanowy	[mg N-NO ₃ /dm ³]	10	18	26	10	27	37
3	Chlor wolny	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,31	0,36	0,52	0,33	0,36	0,39
4	Chlor całkowity	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,74	0,83	0,93	0,54	0,61	0,76
5	Chlor związany	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,22	0,47	0,60	0,15	0,25	0,43
6	Monochloramina	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,09	0,18	0,33	0,14	0,18	0,33
7	Dichloramina	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,08	0,29	0,44	0,01	0,07	0,10
8	Chlorki	[mg Cl ⁻ /dm ³]	113,0	126,6	144,0	216,0	228,6	247,5
9	Fosforany	[mg PO ₄ ⁻³ /dm ³]	0,11	0,19	0,33	0,30	0,35	0,41
10	Glin	[mg Al ³⁺ /dm ³]	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00
11	Kwasowość ogólna	[mval/dm ³]	0,10	0,21	0,50	0,10	0,13	0,20
12	Mętność	[NTU]	0,19	0,44	0,92	0,33	0,66	1,11
13	Odczyn (pH)	[-]	7,24	7,32	7,60	7,19	7,30	7,60
14	Twardość ogólna	[mg CaCO ₃ /dm ³]	103,4	112,7	123,2	125,0	139,7	158,9
15	Indeks nadmanganianowy	[mg O ₂ /dm ³]	2,60	3,86	5,05	3,00	4,54	6,10
16	Zasadowość ogólna	[mval/dm ³]	0,30	0,46	0,55	0,30	0,40	0,55
17	Potencjał redox	[mV]	768	790	804	720	750	772

Lp.	Parametr	Jednostka	WSK			WSŁ			TW		
			Min.	Śr.	Max	Min.	Śr.	Max	Min.	Śr.	Max
1	Azot amonowy	[mg N-NH ₄ /dm ³]	0,04	0,13	0,44	0,09	0,16	0,24	0,04	0,11	0,40
2	Azot azotanowy	[mg N-NO ₃ /dm ³]	10	22	37	10	22	34	13	21	33
3	Chlor wolny	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,40	0,64	0,75	0,47	0,59	0,70	0,62	0,84	1,16
4	Chlor całkowity	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,92	1,22	1,49	0,84	0,98	1,16	0,83	1,06	1,47
5	Chlor związany	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,36	0,58	0,79	0,33	0,39	0,49	0,12	0,22	0,31
6	Monochloramina	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,09	0,13	0,17	0,05	0,12	0,17	0,09	0,10	0,12

Lp.	Parametr	Jednostka	WSK			WSŁ			TW		
			Min.	Sr.	Max	Min.	Sr.	Max	Min.	Sr.	Max
7	Dichloramina	[mg Cl ₂ /dm ³]	0,23	0,43	0,70	0,20	0,29	0,37	0,10	0,13	0,17
8	Chlorki	[mg Cl ⁻ /dm ³]	68,5	218,1	270,0	1351,0	1427,8	1542,5	35,0	39,8	49,0
9	Fosforany	[mg PO ₄ ⁻³ /dm ³]	0,04	0,19	0,31	0,04	0,18	0,30	0,02	0,22	0,39
10	Glin	[mg Al ⁺³ /dm ³]	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
11	Kwasowość ogólna	[mval/dm ³]	0,10	0,16	0,25	0,05	0,12	0,20	0,05	0,13	0,20
12	Mętność	[NTU]	0,26	0,56	0,74	0,28	0,51	0,74	0,20	0,30	0,58
13	Odczyn (pH)	[-]	7,18	7,33	7,73	7,22	7,27	7,33	6,80	7,07	7,30
14	Twardość ogólna	[mg CaCO ₃ /dm ³]	132,1	147,6	175,0	137,5	156,5	173,2	114,3	134,0	151,8
15	Indeks nadmanganianowy	[mg O ₂ /dm ³]	2,10	4,11	5,70	6,35	7,89	9,40	1,30	2,74	6,60
16	Zasadowość ogólna	[mval/dm ³]	0,25	0,36	0,50	0,20	0,36	0,55	0,30	0,44	0,80
17	Potencjał redox	[mV]	774	793	807	760	794	818	763	790	804

Wyniki badań

Na podstawie analiz fizyczno-chemicznych i bakteriologicznych próbek wody pobranych z niecek basenowych BS, BR, WSK, WSŁ i TW porównano jakość wody basenowej ze szczególnym zwróceniem uwagi na poziom i zmiany stężenia chloramin (monochloramina, dichloramina) w zależności od funkcji, jaką spełnia dany obiekt, i związanego z tym stężenia chloru wolnego.



Rys. 1. Rozkład zawartości chloramin w badanych nieckach basenowych

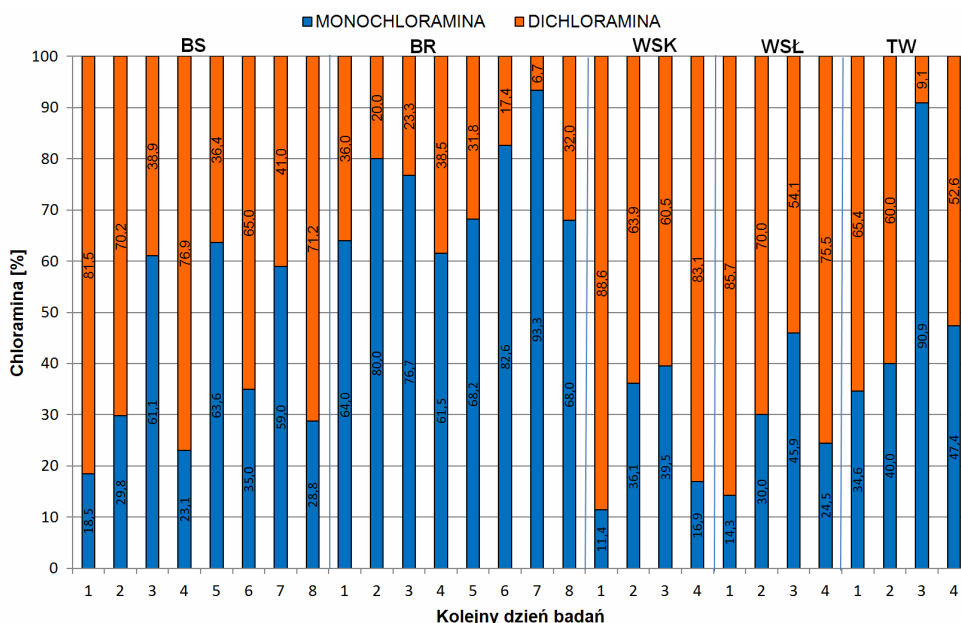
Fig. 1. Distribution of the chloramines content in tested swimming pools

Wielkości kontrolnych parametrów jakości wody basenowej z wyjątkiem chloru związanego (chloramina) odpowiadały wymaganiom normy DIN 19643 i wytycznym ZHK

NIZP-PZH. Według DIN 19643, stężenie chloru związanego w próbkach wody pobranej z niecki basenowej nie powinno przekraczać $0,2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$.

W basenie BS przekroczenie wartości dopuszczalnej chloru związanego wynosiło średnio 135% (we wszystkich próbkach oznaczono wartość powyżej normy), w BR średnio 25% (w 6 na 8 próbek oznaczono wartość powyżej normy), w WSK średnio 190% (we wszystkich próbkach oznaczono wartość powyżej normy), w WSŁ średnio 95% (we wszystkich próbkach oznaczono wartość powyżej normy) i w TW średnio 10% (w 5 na 8 próbek oznaczono wartość powyżej normy).

Na rysunku 1 pokazano rozkład stężeń chloramin w analizowanych basenach, a na rysunku 2 przedstawiono procentowy udział monochloraminy i dichloraminy w całkowitej zawartości chloru związanego w kolejnych dniach badań.



Rys. 2. Procentowy udział mono- i dichloraminy w całkowitej zawartości chloru związanego

Fig. 2. Percentage of mono- and dichloramine in the total content of chloramine

Sposób użytkowania danej niecki basenowej powiązany z jego funkcją, parametrami eksploatacyjnymi i stężeniem chloru wolnego wpływał na zawartość chloramin w wodzie. W basenie sportowym (BS) - typowo pływackim, dla którego czas pełnej wymiany wody wynosił 3,6 godziny i stężenie chloru wolnego było w zakresie $0,31\text{-}0,52 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$, średnia zawartość chloramin wynosiła $0,47 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$, a procentowy udział monochloraminy (39,9%) był mniejszy niż dichloraminy (60,1%). W basenie rekreacyjnym (BR), dla którego czas pełnej wymiany wody w niecce wynosił zaledwie 0,5 godziny, a stężenie chloru wolnego było w zakresie $0,33\text{-}0,39 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$, średnia zawartość chloramin wynosiła $0,25 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$, a procentowy udział monochloraminy (74,3%) był większy niż dichloraminy (25,7%). W wannach z wodą słodką i słoną, dla których czas

pełnej wymiany wody w niecce wynosił ok. 15 minut, a stężenie chloru wolnego było w zakresie 0,40-0,75 mg Cl₂/dm³, procentowy udział monochloraminy (26,0-28,7%) był znacznie mniejszy niż dichloraminy (71,3-74,0%), natomiast średnia zawartość chloramin w WSK wynosiła 0,58 mg Cl₂/dm³, a w WSŁ 0,39 mg Cl₂/dm³. W tunelu wodnym, w którym ze względu na jego specyficzną funkcję (masaż poprzez działanie biczami wodnymi) wymiana wody była ciągła, a stężenie chloru wolnego było w zakresie 0,62-1,16 mg Cl₂/dm³, średnia zawartość chloramin wynosiła: 0,22 mg Cl₂/dm³, zaś procentowy udział monochloraminy (44,1%) był mniejszy niż dichloraminy (55,9%).

Rodzaj powstających chloramin zależy nie tylko od wartości pH wody, ale również od dawki chloru. Przy stosunku wagowym Cl₂/N-NH₄ < 3/1 powstają monochloraminy, zaś przy większych wartościach Cl₂/N-NH₄ powstają dichloraminy [10].

Dla wody w basenach trudno jest ustalić stałą dawkę chloru, przede wszystkim ze względu na zmienne w czasie obciążenie kąpielącymi się osobami.

Wodę w nieckach basenowych sportowych - dla osób pływających (o dużych pojemnościach i minimalnej wymaganej powierzchni przypadającej na jedną osobę 4,5 m²) oraz w nieckach basenowych rekreacyjnych - dla osób niepływających (o znacznie mniejszych pojemnościach w porównaniu do niecek typu sportowego oraz minimalnej wymaganej powierzchni dla jednej osoby kąpielącej się 2,7 m²) poddaje się dezynfekcji taką dawką środka chlorowego, aby zawartość chloru wolnego mieściła się w zakresie 0,3-0,6 mg Cl₂/dm³. Natomiast wodę w wannach do hydromasażu lub przeznaczoną do zasilania „biczów wodnych” dezynfekuje się taką dawką środka chlorowego, aby zawartość chloru wolnego mieściła się w zakresie 0,6-1,2 mg Cl₂/dm³. Biorąc pod uwagę bardzo małą objętość wody i powierzchnię przypadającą na jedną osobę korzystającą z kąpeli w wannach z hydromasażem, działanie takie ma na celu silniejsze zabezpieczenie przed skażeniem wody.

Dla wody z niecki BR stosunek wagowy Cl₂/N-NH₄ < 3/1 oraz dla wody z niecek WSK, WSŁ i TW stosunek wagowy Cl₂/N-NH₄ > 3/1 przekłada się na zależność ilościową monochloraminy i dichloraminy zgodną z danymi literaturowymi [10]. W przypadku BR jest to przewaga monochloraminy, a w przypadku WSK, WSŁ i TW jest to przewaga dichloraminy.

Dla niecki BS stosunek wagowy Cl₂/N-NH₄ wynosił średnio: 1,4, a przewaga monochloraminy wystąpiła w 3 próbkach wody na 8 przebadanych.

Wnioski

W obiektach basenowych łączących funkcje sportowe (BS) z rekreacyjnymi (BR, WSK, WSŁ i TW), przeznaczonych zarówno dla osób dorosłych, jak i małych dzieci, specjalną kontrolą powinno się obejmować zawartość chloramin w wodzie.

Na podstawie wyników analiz fizyczno-chemicznych i bakteriologicznych próbek wody pobranych z rozpatrywanych niecek basenowych porównano jakość wody ze szczególnym uwzględnieniem zawartości chloramin (w tym mono- i dichloraminy) w zależności od stężenia chloru wolnego, funkcji basenu i w odniesieniu do normy DIN 19643.

Stwierdzono, że funkcja basenu - zawsze powiązana ze współczynnikiem obciążenia kąpielącymi się, powierzchnią lustra wody i pojemnością niecki oraz intensywnością jej użytkowania - w istotny sposób wpływa na zawartość chloramin w wodzie.

- Przedstawione porównanie zawartości chloramin w wodach basenowych wykazało, że przy zastosowanym, jednakowym dla analizowanych obiegów, systemie dezynfekcji jedynie podchlorynem sodu nieprzekroczenie wartości $0,2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$ było praktycznie niemożliwe.
- Najmniejsze stężenia chloramin ($0,12\text{-}0,31 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$) stwierdzono w wodzie z TW, gdzie kontakt kąpiącego się z wodą był najkrótszy (ok. 1 minuty), a największe w WSK ($0,36\text{-}0,79 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$) i WSŁ ($0,33\text{-}0,49 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$), gdzie kąpiący się korzystają ze stosunkowo małej objętości wody w stosunkowo krótkim czasie (ok. 10-15 minut).
- Duże zróżnicowanie zawartości chloramin obserwowano w nieckach BS i BR. W basenie sportowym o dużej pojemności (562 m^3) i czasie wymiany wody ok. 3,6 godziny średnia zawartość chloramin wynosiła $0,47 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$, a w basenie rekreacyjnym o małej pojemności ($86,6 \text{ m}^3$), ale czasie wymiany wody ok. 0,5 godziny średnia zawartość chloramin wynosiła $0,25 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$.
- Zróżnicowane dawki podchlorynu sodu nie wpłynęły istotnie na zmniejszenie chloramin. Na przykład w nieckach WSK i WSŁ, pomimo dużych stężeń chloru wolnego ($0,40\text{-}0,75 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$), we wszystkich próbkach uzyskano zawartość chloramin znacznie powyżej $0,2 \text{ mg Cl}_2/\text{dm}^3$.
- W 28 próbkach wody basenowej analizowanych pod względem obecności mono- i dichloraminy w 12 stwierdzono przewagę monochloraminy i w 16 dichloraminy, przy czym w przypadku WSK i WSŁ obserwowano znaczną przewagę dichloraminy nad monochloraminą.

Literatura

- [1] DIN 19643: Aufbereitung von Schwimm und Badebeckenwasser; 1997.
- [2] Sokołowski C. Wymagania sanitarno-higieniczne dla krytych pływalni. Warszawa: MZIOS, Departament Zdrowia Publicznego, PZITS, nr arch. 760; 1998.
- [3] Zalecenia ZHK NIZP-PZH dotyczące wymagań sanitarno-higienicznych dla obiektów basenowych i jakości wody w basenach przeznaczonych dla niemowląt i dzieci w wieku od 6 miesięcy do 3 lat. <http://www.pzh.gov.pl>.
- [4] Florentin A, Hautemaniere A, Hartemann P. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. *Int J Hyg Environ Health*. 2011;214(6):461-9. DOI: 10.1016/j.ijheh.2011.07.012.
- [5] Freuze I, Brosillon S, Laplanche A, Tozza D, Cavard J. Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Res*. 2005;39(12):2636-42. DOI: 10.1016/j.watres.2005.04.026.
- [6] Lee J, Jun MJ, Lee MH, Eom SW, Zoh KD. Production of various disinfection byproducts in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods. *Int J Hyg Environ Health*. 2010;213:465-474. DOI: 10.1016/j.ijheh.2010.09.005.
- [7] Kaydos-Daniels SC, Beach, MJ, Shwe T, Magri J, Bixler D. Health effects associated with indoor swimming pools: A suspected toxic chloramines exposure. *Public Health*. 2007;122:195-200. DOI: 10.1016/j.puhe.2007.06.011.
- [8] Wyczarska-Kokot J. Wpływ metody dezynfekcji na zawartość chloramin w wodzie basenowej. *Ochr Środ*. 2014;36(2):37-42.
- [9] Wyczarska-Kokot J, Piechurski F. Przyczyny modernizacji technologicznych układów oczyszczania wody basenowej. *INSTAL*. 2010;7-8:14-19.
- [10] Kowal AL, Świdarska-Bróż M. *Oczyszczanie wody*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.

COMPARISON OF CHLORAMINE CONCENTRATION IN SWIMMING POOL WATER DEPENDING ON FUNCTION OF SWIMMING POOL

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

Abstract: The distribution of chloramines concentrations in the pool water, depending on the function of the pool was presented. Analysis of the results of research takes into account the swimming pool water treatment systems, exploitation parameters and the number of people bathing. Comparison of parameters defining the quality of the pool water, with particular emphasis on the chloramines concentrations, allows to assess the usefulness of the water to swim and bath in relation to the DIN 19643 standards.

Keywords: swimming pool water, chloramines, disinfection

Monika ŻELEZIK¹

ANALIZA MONITORINGU SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH W PROMNIKU W LATACH 2011-2012

THE ANALYSIS OF THE MONITORING OF THE LANDFILL SITE IN PROMNIK IN THE YEARS 2011-2012

Abstrakt: Funkcjonowanie obiektów gospodarki komunalnej, do jakich należą składowiska odpadów, powoduje wielostronne obciążenie środowiska. Dochodzi do powstawania gazu składowiskowego, odcieków, czyli wód opuszczających składowisko, rozwiewania frakcji lekkiej odpadów, odorów, hałasu i utraty przestrzeni przyrodniczej. Monitoring składowisk pozwala na uchwycenie zmian poszczególnych elementów środowiska nie tylko w fazie eksploatacyjnej, ale też przedeksploatacyjnej i poeksploatacyjnej, tj. 30 lat od dnia uzyskania decyzji o jego zamknięciu. Badania monitoringowe pozwalają zidentyfikować obszary przekroczeń standardów jakości środowiska, jak też ocenić stan środowiska, w tym powiązania przyczynowo-skutkowe występujące pomiędzy emisjami i stanem elementów przyrodniczych. W celu kontroli jakości wybranych elementów środowiska w otoczeniu składowiska odpadów komunalnych w Promniku przeprowadzono badania monitoringowe w odniesieniu do: wód podziemnych, wód powierzchniowych, wód odciekowych i gazu składowiskowego. Obejmowały one lata 2011-2012 i dotyczyły fazy eksploatacyjnej składowiska. Analiza uzyskanych danych pozwoliła na ocenę zmian zachodzących w samym złożu odpadów oraz w ich bliskim otoczeniu.

Słowa kluczowe: odpady, składowiska odpadów, monitoring składowisk

Składowiska odpadów, pomimo iż stojące najniżej w hierarchii sposobów unieszkodliwiania odpadów, wciąż przyjmują do deponowania znaczne ilości odpadów komunalnych. Mają one w swym składzie duży udział zarówno odpadów niebezpiecznych, jak też substancji organicznej, która podlega samorzutnym procesom rozkładu [1-3]. Produktami rozkładu są substancje stwarzające zagrożenie dla środowiska, zarówno płynne - odcieki, jak i gazowe - gaz składowiskowy, którego największa emisja ma miejsce po wypracowaniu się w złożu odpadów stabilnej fermentacji metanowej [4, 5].

Artykuł 124 pkt. 4 i 5 Ustawy o odpadach (DzU z 2013 r., poz. 21) stanowi, że zarządzający składowiskiem odpadów jest obowiązany prowadzić monitoring składowiska odpadów w fazie przedeksploatacyjnej, eksploatacyjnej i poeksploatacyjnej. Do obowiązków zarządzającego składowiskiem odpadów należy przekazywanie wyników monitoringu składowiska odpadów wojewódzkiemu inspektorowi ochrony środowiska w terminie do końca pierwszego kwartału następnego roku kalendarzowego [6]. Szczegółowe wymagania w zakresie prowadzenia monitoringu określa Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów (DzU z 2013 r., poz. 523), które zastąpiło Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002 r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów. Kontrola składowiska powinna obejmować wpływ tego obiektu na: wody powierzchniowe, podziemne, zanieczyszczenie gleb, zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego oraz klimat akustyczny [7]. Monitoring oddziaływania składowiska na środowisko pełni istotną rolę w ocenie stanu środowiska, ocenie zależności

¹ Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15 bud. G, 25-406 Kielce, email: monika.zelezik@ujk.edu.pl

^{*} Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

między możliwością występowania zagrożeń dla życia, zdrowia ludzi i środowiska a lokalizacją i technicznymi parametrami składowiska odpadów. Ponadto pozwala na podejmowanie skutecznych metod ochrony poszczególnych elementów środowiska [3, 4, 8, 9].

Metodyka badań

Obiektem, który posłużył do przeprowadzenia badań, było składowisko odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, zlokalizowane w gminie Strawczyn, we wsi Promnik w odległości ok. 15 km od centrum Kielc. Powierzchnia składowiska to około 15 ha, z czego powierzchnia brutto całego składowiska wynosi 10,8 ha. Analizowane składowisko jest miejscem unieszkodliwiania odpadów pochodzących z 18 gmin [10, 11].

W niniejszej pracy posłużono się wynikami badań monitoringowych przeprowadzonych w latach 2011-2012 na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne w Promniku. Materiały zostały udostępnione przez Przedsiębiorstwo Gospodarki Odpadami (PGO) w Kielcach [12]. Dotyczyły monitoringu wód odciekowych, podziemnych oraz powierzchniowych w zakresie dwóch parametrów: pH oraz konduktywności. Monitoring powietrza obejmował emisję i skład gazu składowiskowego, które oceniono na podstawie zawartości metanu, ditlenku węgla i tlenu w trzech punktach pomiarowych. Uzyskane dane zostały przeanalizowane i opracowane z wykorzystaniem programów pakietu Office.

Wyniki i ich omówienie

Jakość wód powierzchniowych w obrębie składowiska

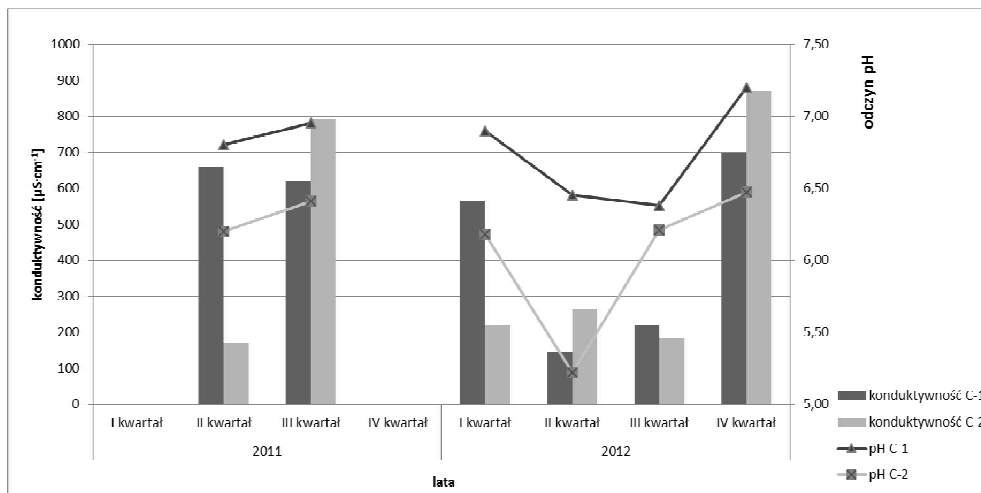
W celu oceny jakości wód powierzchniowych w rejonie analizowanego składowiska zostały wykonane badania obejmujące wody pochodzące:

- z rowu melioracyjnego C-1, po zachodniej stronie składowiska, ok. 900 m od ogrodzenia,
- z rowu melioracyjnego C-2, po zachodniej stronie składowiska, ok. 130 m od ogrodzenia.

W pierwszym analizowanym roku - 2011 - badania zostały przeprowadzone jedynie w II i III kwartale, natomiast w 2012 roku badania były wykonane we wszystkich IV kwartałach. W 2011 roku oceniane wody powierzchniowe z rowu melioracyjnego w punkcie C-1 charakteryzowały się odczynem lekko kwaśnym. Wartość pH w II kwartale wyniosła 6,78, natomiast w kwartale III - 6,95. W 2012 roku pH osiągnęło poziom 6,40 w III kwartale oraz 7,20 w kwartale IV. Próbkę charakteryzowało niskie zasolenie w obu badanych latach. Wartość konduktywności wahała się od $623 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (III kwartał 2011 r.) do $661 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (II kwartał 2011 r.), natomiast w 2012 r. od $147 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (II kwartał) do $702 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (IV kwartał).

W przypadku rowu melioracyjnego C-2 woda charakteryzowała się odczynem lekko kwaśnym zarówno w 2011 roku (pH 6,12 w II kwartale oraz 6,39 w III kwartale), jak i w 2012 roku (pH 6,10 w I kwartale oraz 6,50 w IV kwartale). Konduktywność badanych prób w 2011 roku wyniosła $173 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (w II kwartale) i aż $792 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (w III kwartale). W 2012 roku zanotowano wyższe wartości: $184 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (III kwartał) oraz $871 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

(IV kwartał). Wyniki badań z rowów melioracyjnych C-1 i C-2 dla lat 2011 i 2012 przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wyniki badań fizykochemicznych próbek wód powierzchniowych pochodzących z rowów melioracyjnych w punktach C-1 i C-2 w latach 2011 i 2012

Fig. 1. Results of physicochemical research for surface waters from drainage ditch spots C-1 and C-2 in the years 2011 and 2012

Jakość wód podziemnych w rejonie składowiska

W celu kontroli jakości wód podziemnych w sieci piezometrów kontrolnych w rejonie analizowanego składowiska badano skład chemiczny próbek wody, pobranych w 13 punktach:

- P-1,2,3,4, 9,10,16,19 - piezometr czwartorzędowy,
- P-5,6,7,17,18 - piezometr triasowy.

W wodach podziemnych pochodzących z piezometru P-1 zarówno w 2011 r., jak i 2012 r. zaznaczały się wysokie wartości przewodności, podobnie jak w piezometrze P-9 w 2011 r. Wyniki badań wód podziemnych pochodzących ze wszystkich piezometrów w obu latach przedstawia tabela 1. Wartości te plasowały się dla piezometrów P-1 w 2011 i 2012 r. powyżej $6000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a w przypadku piezometru P-9 powyżej $3000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Wskazane parametry przekraczały najwyższe dopuszczalne wartości dla V klasy czystości wód wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 roku w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (DzU Nr 32, poz. 284). Wody z piezometrów P-1 i P-9 w 2011 roku są wodami złej jakości, w której wartości wskaźników jakości wody potwierdzają wpływy antropogeniczne. Woda nie spełnia wymagań określonych dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Piezometry te przedstawiają czwartorzędowe piętro wodonośne i znajdują się w miejscu odpływu wód ze składowiska na tej samej linii. W przypadku piezometru P-9 w 2012 r. można zauważyć poprawę jakości badanej wody wraz ze wzrostem odległości od

składowiska. Może to świadczyć o tym, że źródło zanieczyszczenia zostało zatrzymane i nie ma już wycieku ze składowiska, a zanieczyszczona woda powoli dąży do oczyszczania się. Świadczyć to może o malejącym zasięgu oddziaływania składowiska. Woda z piezometru P-1 charakteryzowała się odczynem lekko kwaśnym, pH wyniosło 6,46 oraz 6,68 odpowiednio w 2011 i 2012 roku. Natomiast wartość pH wody z piezometru P-9 kształtowała się na poziomie 6,28 (w 2011) i 6,18 (w 2012) - odczyn kwaśny.

Wody z piezometrów P-4, P-5, P-17 oraz P-19 są wodami bardzo dobrej i dobrej jakości. Wartości elementów fizykochemicznych są kształtowane wyłącznie w efekcie naturalnych procesów zachodzących w wodach podziemnych. Wody te nie wskazywały na oddziaływania antropogeniczne. Charakteryzowały się bardzo niską przewodnością oraz lekko zasadowym odczynem z wyjątkiem piezometru P-19, który charakteryzował się odczynem kwaśnym, pH - 6,03 w 2011 r. oraz 5,43 w 2012 r.

W przypadku wody z pozostałych piezometrów: P-2, P-3, P-6, P-7, P-10, P-16 i P-18 badane próby charakteryzowały się bardzo niskimi wartościami przewodności, poniżej $300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, wykluczając piezometr P-2 w 2011 roku ($818 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) i w 2012 ($1010 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) oraz P-7 w 2011 roku ($5976 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) i w 2012 ($2116 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Próbkę te wykazywały odczyn kwaśny i lekko kwaśny z wyjątkiem piezometru P-10, którego odczyn w 2011 roku zbliżony był do obojętnego (pH 7,14), jednakże w 2012 roku odczyn ten zmienił się na lekko kwaśny (pH 6,85).

Tabela 1

Zestawienie wyników badań wód podziemnych pochodzących z piezometrów w latach 2011 i 2012 (opracowanie własne na podstawie Sprawozdań PGO 2011, 2012)

Table 1

List of results for underground waters from piezometers in the years 2011 and 2012 (own elaboration based on reports Waste Management Company in the years 2011 and 2012)

Piezometr	Konduktywność [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]		Odczyn pH	
	2011	2012	2011	2012
P-1	6178	6485	6,46	6,68
P-2	818	1010	6,75	6,38
P-3	260	202	6,45	6,58
P-4	164	584	7,19	6,68
P-5	221	218	7,43	7,63
P-6	170	175	6,49	6,20
P-7	5976	2116	6,34	6,38
P-9	3423	715	6,28	6,18
P-10	231	245	7,14	6,85
P-16	190	154	5,81	5,90
P-17	436	424	7,05	7,45
P-18	125	145	5,70	5,65
P-19	243	205	6,03	5,43

Wyniki analizowanych parametrów wskazują na niekorzystny wpływ składowiska odpadów na wody podziemne po jego zachodniej stronie. W przypadku próbek pobranych po wschodniej stronie wartości mierzonych parametrów (konduktywność, odczyn) klasyfikują te wody do I i II klasy czystości zgodnie z wytycznymi zawartymi w ww. Rozporządzeniu.

Jakość wód odciekowych w rejonie składowiska

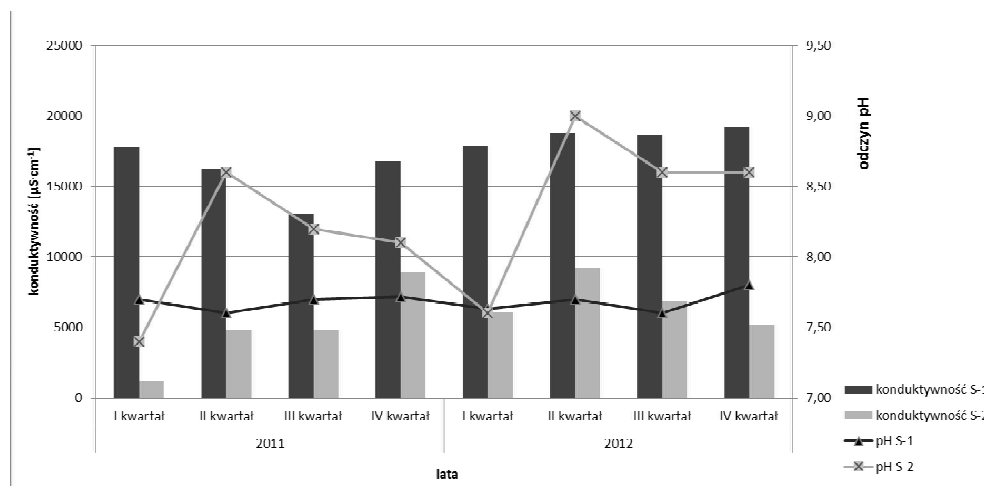
W celu określenia jakości wód odciekowych ze składowiska w Promniku zbadano próbki wody pobranej ze zbiornika w punktach kontrolnych S1 i S2:

- Próba S1 - komora zbiorcza na wody odciekowe z I kwatery,
- Próba S2 - komora zbiorcza na wody odciekowe z II kwatery.

Wody odciekowe zebrane z punktu S1 charakteryzowały się odczynem lekko zasadowym w obu analizowanych latach (pH 7,67 w 2011 roku oraz pH 7,70 w 2012 roku). Odczyn roztworu z próbek w punkcie S2 był zasadowy w obu analizowanych latach - 8,06 pH w 2011 r. oraz 8,45 w 2012 r.

Bardzo wysoka konduktywność w zakresie od 15 908 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 2011 r. do 18 564 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 2012 r. charakterystyczna była dla wód odciekowych pobranych z punktu S1. Konduktywność w punkcie S2 była zdecydowanie niższa - obie wartości nie przekroczyły 10 000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, co można powiązać z rozcieńczeniem wód odciekowych wodami opadowymi. Wyniki badań wód odciekowych przedstawiono na rysunku 2.

Badane próbki przekraczały najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków przemysłowych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (DzU 2006, Nr 137, poz. 984).



Rys. 2. Wyniki badań fizykochemicznych prób odciekowych w punktach S1 i S2 dla lat 2011 i 2012 (opracowanie własne na podstawie Sprawozdań PGO 2011, 2012)

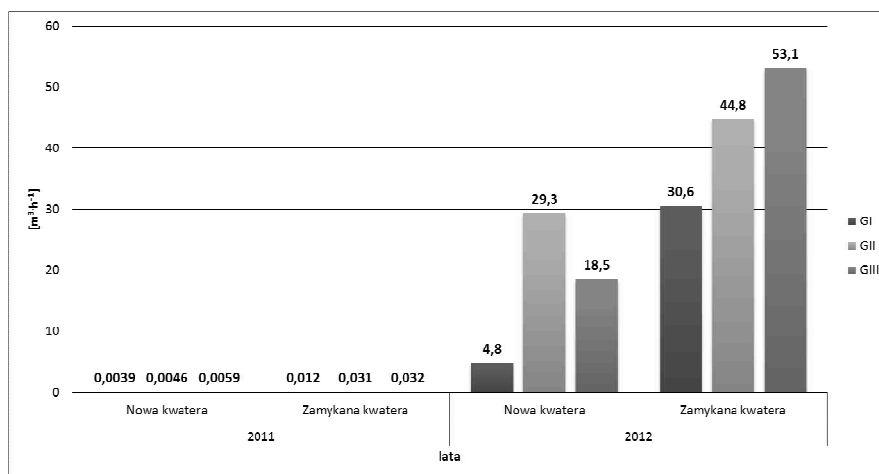
Fig. 2. Results of physicochemical research of leachate waters in spots S1 and S2 in the years 2011 and 2012 (own elaboration based on reports Waste Management Company, 2011, 2012)

Monitoring wpływu składowiska na powietrze

W celu kontroli wpływu składowiska odpadów w Promniku na powietrze zostały wykonane pomiary emisji gazu składowiskowego - biogazu. Pomiar ten przeprowadzony

był w trzech punktach kontrolnych - studniach odgazowujących: GI, GII i GIII na nowo otwartej kwaterze składowiska z częstotliwością raz w miesiącu oraz w trzech punktach kontrolnych: GI, GII i GIII na kwaterze zamkniętej z częstotliwością raz na pół roku.

Najniższe ilości emitowanego biogazu na nowej kwaterze zanotowano w studni pomiarowej GI, jednocześnie dla roku 2011 - $0,0039 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ i 2012 - $4,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Na tej samej kwaterze najwyższe wartości w roku 2011 zanotowano w studni GIII - $0,0059 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, a w roku 2012 w studni GII - $29,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. W przypadku kwatery zamykanej wartości w 2011 roku były niewiele mniejsze niż w 2012 r., gdzie emisja kształtowała się na poziomie 30,6, 44,8 oraz $53,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ odpowiednio w punktach GI, GII i GIII (rys. 3). Emisja biogazu kształtowała się na poziomie $0,012\text{-}0,032 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ w 2011 roku oraz $4,81\text{-}29,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ w 2012 roku, przy czym są to wyniki uśrednione z pomiaru trwającego 3 minuty [11].



Rys. 3. Pomiar emisji biogazu w latach 2011 i 2012 w studniach kontrolnych GI, GII i GIII na kwaterze nowej i zamykanej (opracowanie własne na podstawie Sprawozdań PGO 2011, 2012)

Fig. 3. Measurement of landfill's gas emission in control wells GI, GII and GIII on new and old lodging (own elaboration based on reports Waste Management Company, 2011, 2012)

Podsumowanie i wnioski

Dzięki monitoringowi składowisk odpadów można śledzić zmiany zachodzące w ich wnętrzu, a także w ich bliskim otoczeniu. Monitoring składowisk pozwala na korygowanie już istniejących niekorzystnych zmian zachodzących w bliskim środowisku składowiska, a także zapobieganie pojawianiu się najgorszych dla środowiska skutków związanych z funkcjonowaniem składowisk w środowisku.

W celu kontroli jakości środowiska w otoczeniu składowiska odpadów w Promniku Przedsiębiorstwo Gospodarki Odpadami prowadzi badania monitoringowe wszystkich wymaganych parametrów wskaźnikowych. Znajomość wyników tych parametrów ułatwia prowadzenie bezpiecznej eksploatacji składowiska, w tym oceny relacji między ilością

i rodzajem deponowanych odpadów a stopniem oddziaływania na poszczególne elementy środowiska.

Analiza wyników monitoringu składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne w Promniku w latach 2011-2012 pozwala stwierdzić, że:

- Wody powierzchniowe pobrane zarówno z rowu melioracyjnego C-1, jak i C-2 zostały zakwalifikowane do V klasy czystości wód. Odczyn charakteryzujący wody był lekko kwaśny we wszystkich kwartałach w obu badanych latach, a bardzo niska konduktywność w punkcie C-2 znajdującym się w odległości ok. 130 m od składowiska świadczy o braku wpływu składowanych odpadów na te wody.
- Najbardziej zanieczyszczone wody podziemne znajdowały się w zachodniej części składowiska, gdzie umiejscowione są piezometry P-1 i P-9. Wysokie wartości konduktywności potwierdzają antropogeniczny wpływ na te wody. Wody z pozostałych punktów badawczych mieszczą się w zakresie I-IV klasy czystości wód.
- Wysoka konduktywność wód odciekowych w punkcie S1 może mieć wpływ na silne zagęszczanie odpadów, a wynikiem jest szybkie wdrażanie fermentacji kwasogennej, a następnie metanogennej. Wody odciekowe zostały zaklasyfikowane do V klasy czystości.
- Biogaz wyemitowany ze studni odgazowujących GI, GII i GIII oraz jego ilość świadczy o wysokiej produktywności składowiska.

Literatura

- [1] Houhu H., Pinjing He, Liming S. Methane emission from MSW landfill with sandy soil covers under leachate recirculation and subsurface irrigation. *Atmos Environ.* 2008;42:5579-5588. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.03.010.
- [2] Öncü G, Reiser M, Kranert M. Aerobic in situ stabilization of Landfill Konstanz Dorfweiher: Leachate quality after 1 year of operation. *Waste Manage.* 2012;32:2374-2384. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.07.005.
- [3] Kwiatkowski T, Żygadło M. Analiza stanu składowisk odpadów komunalnych w województwie świętokrzyskim w świetle wyników przeglądu ekologicznego. *Monit Środ Przym.* 2011;12:103-116.
- [4] Łuniewski S. Bezpieczne składowanie odpadów. Białystok: Ekonomia i Środowisko; 2008.
- [5] Themelis NJ, Ulloa PA., Methane generation in landfills. *Renew En.* 2007;32:1243-1257. DOI: 10.1016/j.renene.2006.04.020.
- [6] Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. DzU 2013, poz. 21.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 31 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów. DzU 2013, poz. 523.
- [8] d'Obyrn K, Szalińska E. Odpady komunalne zbiórka, recykling, unieszkodliwianie odpadów komunalnych i komunalnopodobnych. Kraków: PK; 2005.
- [9] Rosik-Dulewska C. Podstawy gospodarki odpadami. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2006.
- [10] Program Ochrony Środowiska dla gminy Strawczyn na lata 2009-2016.
- [11] www.pgo.kielce.pl.
- [12] Sprawozdanie PGO 2011-2012.

THE ANALYSIS OF THE MONITORING OF THE LANDFILL SITE IN PROMNIK IN THE YEARS 2011-2012

Department of Environment Protection and Modelling, The Jan Kochanowski University in Kielce

Abstract: The functioning of public utilities such as landfill sites results in multi-faceted burden to the environment, the examples being landfill gas formed as a consequence of anaerobic processes within a refuse dump, leachate waters or waters escaping from the landfill site, the dispersion of the light fraction of waste,

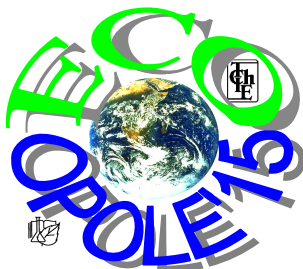
microbiological pollution, odour, noise, and the loss of natural space. Monitoring enables to detect changes in particular elements of the environment not only in its exploitation phase but also in its pre-exploitation and post-exploitation ones, the latter referring to the time of 30 years after reaching a decision to close down a landfill site. Monitoring research makes it possible to identify those areas which exceed the quality standards of the environment, and to distinguish cause and effect relationships holding between emission and the condition of the elements of the environment. In order to supervise the quality of given elements of the environment, in the surroundings of the landfill site in Promnik, monitoring research was conducted with regard to the following: underground waters, surface waters, leachate waters and landfill gas. The research comprised the years 2011-2012 and pertained to the exploitation phase of the environment. The analysis of the gathered data enabled to assess changes both in the very mass of waste and in its close surroundings.

Keywords: waste, landfill site, monitoring of a refuse dump

Varia

INVITATION FOR ECOpole'15 CONFERENCE

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 24th annual Central European Conference ECOpole'15, which will be held in 14-17 October 2015 (Wednesday-Saturday) in Hotel Ziemowit Jarnoltówek, PL.

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

- **SI Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring**
- **SII Environment Friendly Production and Use of Energy**
- **SIII Forum of Young Scientists and Environmental Education in Chemistry**
- **SIV 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)
- papers in the semi-annual journal *Proceedings of ECOpole*
- papers will be also 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 **15th July 2015** and for the papers: **1st October 2015**. The actualized list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from **31st July 2015**) 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 400 € (covering hotel, meals and transportation during the Conference). It could be reduced (to 250 €) for young people actively participating in the Forum of Young Scientists. But the colleague has to deliver earlier the paper based on

his/her contribution (deadline is on 15.08.2015), and a recommendation of his/her Professor. Fees transferred after 1st September 2015 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'15 website).

After the ECOpole'15 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'15 Conference

University of Opole

email: Maria.Waclawek@o2.pl

and mrajfur@o2.pl

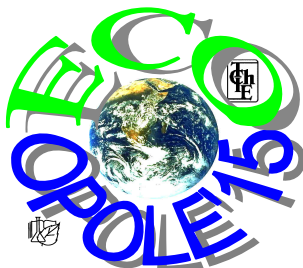
phone +48 77 401 60 42

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
21. 2012 CEC ECOpole'12 Zakopane
22. 2013 CEC ECOpole'13 Jarnóttówek
23. 2014 CEC ECOpole'14 Jarnóttówek

**ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W ŚRODKOWOEUROPEJSKIEJ KONFERENCJI**



**SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM
w dniach 14-17 X 2015 w hotelu Ziemowit w Jarnottówku**

Będzie to **dwudziesta czwarta z rzędu** konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'15 będą zgrupowane w czterech Sekcjach:

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

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

- abstraktów (0,5 strony formatu A4) na CD-ROM-ie;
- artykułów w półroczniku *Proceedings of ECOpole*;
- artykułów publikowanych także w 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 15 lipca 2015 r., a artykułów - 1 października 2015 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 31 lipca 2015 r. na tej stronie. Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w językach 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

Koszt uczestnictwa w całej konferencji wynosi 1700 zł (w tym 23% VAT) i pokrywa opłatę za udział, koszt noclegów i wyżywienia oraz materiały konferencji. Jest możliwość udziału tylko w jednym wybranym przez siebie dniu, wówczas opłata wyniesie 1200 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 przez Radę Naukową konferencji do 1000 zł, przy zachowaniu takich samych świadczeń. Osoby te winny dodatkowo dostarczyć: na podstawie swoich wystąpień (do 15.08.2015 r.). Jest także wymagana opinia opiekuna naukowego. Prosimy o dokonywanie wpłat na konto Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej w Banku Śląskim:

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

Wpłaty dokonane po 1 września 2015 r. są o 10% wyższe.

Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej.

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

ecopole.uni.opole.pl

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

Prof. dr hab. inż. Maria Waclawek
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'15

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:
Maria.Waclawek@o2.pl lub mrajfur@o2.pl
tel. 77 401 60 42
fax 77 401 60 51

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 77 401 60 51
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)*.

“Ghostwriting” and “guest authorship” are a sign of scientific misconduct. To counteract them, please provide information, for the Editor, on the percentage contribution of individual Authors in the creation of publications (including the information, who is the author of concepts, principles, methods, etc.) - the form to fill in, could be found on the site tchie.uni.opole.pl.

Editorial Board believes that the main responsibility for those statements bears the Corresponding Author.

Editors had to expose any detected case of ghostwriting, guest authorship as well as plagiarism to the appropriate subjects.

In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers published in the most recent issues of *Proc. ECOpole* (published on the website 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.

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 easy to find. Most publishers, if they have them, place them at the top of the article front page. The DOI number makes it easy to find the paper.

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

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

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] Kowalski A. Statistical calibration of model solution of analytes. Chem Didact Ecol Metrol. Forthcoming 2015.

Please remember that every sign in the references counts.

Each publication is evaluated by at least two independent Reviewers from outside of the unit. In the case of paper written in a foreign language, at least one of Reviewers is affiliated to a foreign institution other than the Author's work.

As a rule *double-blind review process* is used (the Author(s) and Reviewers do not know their identities). In any case Editor must be sure that no conflict of interest (direct personal relationships, professional relationships, or direct scientific cooperation in the past two years) occurs between the Reviewer and the Author.

Reviewer has to fill in the Reviewers report. On its end must be an explicit request to the approval of the article for publication or its rejection.

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 77 401 60 51
email: maria.waclawek@o2.pl

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

Redakcja przyjmuje, że Autor, przesyłając 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.

Ghostwriting i *guest authorship* są przejawem nierzetelności naukowej. Aby im przeciwdziałać, redakcja prosi o wypełnienie informacji o udziale procentowym poszczególnych Autorów w tworzeniu publikacji (w tym informacji, kto jest Autorem koncepcji, zasad, metod itp. - formularz do wypełnienia można znaleźć na stronie internetowej tchie.uni.opole.pl). Redakcja uważa, że główną odpowiedzialność za te oświadczenia ponosi Autor przesyłający manuskrypt. Redakcja jest zobowiązana do zgłoszenia każdego wykrytego przypadku *ghostwriting* i *guest authorship* oraz plagiatu odpowiednim instytucjom.

W przygotowaniu manuskryptu należy wzorować się na postaci artykułów z najnowszych numerów *Proceedings of ECOpole* (dostępne na stronie tchie.uni.opole.pl). Prace przesyłane do publikacji winny być napisane w języku angielskim lub polskim oraz zaopatrzone w abstrakty i słowa kluczowe w obu 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) powinien być dostarczony w postaci cyfrowych plików wektorowych, np. za pomocą programów: CorelDraw, Excel, Inkscape lub przynajmniej bitowe (TIF, JPG).

Autorzy powinni zamieścić kompletną, prawidłowo przygotowaną Literaturę. Wszystkie publikacje zamieszczone w Literaturze powinny być zacytowane w treści artykułu w kolejności powołań. Jeśli artykuł / książka ma numer DOI, należy go podać. Numery DOI są łatwe do znalezienia, gdyż w większości publikacji są one umieszczone w górnej części strony tytułowej. Numer DOI umożliwia dostęp do określonej publikacji.

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.

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] Kowalski A. Statistical calibration of model solution of analytes. Chem Didact Ecol Metrol. Forthcoming 2015.

Każda publikacja jest oceniana przez dwóch zewnętrznych niezależnych Recenzentów. W przypadku pracy Autorów zagranicznych co najmniej jeden z Recenzentów jest afiliowany w instytucji zagranicznej innej niż Autorzy pracy. Zazwyczaj Autorzy i Recenzenci nie znają swoich tożsamości (double-blind process). Redakcja musi być pewna, że nie zachodzi konflikt interesów (bezpośrednie relacje osobiste, relacje zawodowe lub współpraca naukowa w ciągu ostatnich dwóch lat) między Recenzentem i Autorem. Recenzent wypełnia formularz oceny, jednoznacznie orzekając o przyjęciu pracy do publikacji lub jej odrzuceniu.

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.