

**Praca zbiorowa
pod redakcją
Krzysztofa Pikonia i Sławomira Stelmacha**

Współczesne problemy ochrony środowiska

2013

Praca zbiorowa
pod redakcją

Krzysztofa Pikonia i Sławomira Stelmacha

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY OCHRONY ŚRODOWISKA

GLIWICE 2013

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY OCHRONY ŚRODOWISKA

Redakcja naukowa: Krzysztof Pikoń, Sławomir Stelmach

Redakcja techniczna: Klaudia Sadowska, Patryk Płuciennik, Magdalena Bogacka

Recenzenci:

dr hab. inż. Mohamed Alwaeli

dr hab. inż. Jolanta Biegańska

prof. dr hab. inż. Michał Bodzek

prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz

dr inż. Monika Czop

dr hab. inż. Krzysztof Gaska

dr inż. Tomasz Jaworski

dr inż. Małgorzata Kajda-Szcześniak

dr inż. Jerzy Kozłowski

prof. dr hab. inż. Jan Nadziakiewicz

dr hab. inż. Krzysztof Pikoń

dr hab. inż. Wojciech Stanek

dr inż. Sławomir Stelmach

Wydawca:

Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska

<http://awmep.org>

e-mail: ago@helion.pl

Published by Mastermedia sp. z o.o.

ISBN 978-83-937255-0-2

Copyright © Mastermedia 2013

Wydawca dołożył wszelkich starań, aby informacje zawarte w tej książce były kompletne i rzetelne. Nie bierze jednak żadnej odpowiedzialności za ich wykorzystanie, ani za związane z tym ewentualne naruszenie praw autorskich i patentowych.

Wszelkie prawa zastrzeżone. Nieautoryzowane rozpowszechnianie całości lub fragmentów niniejszej publikacji w jakiegokolwiek postaci jest zabronione. Wykonywanie kopii metodą kserograficzną, fotograficzną, a także kopiowanie książki na nośniku filmowym, magnetycznym lub innym powoduje naruszenie praw autorskich niniejszej publikacji

Spis treści

Wstęp.....	5
Badania monitoringowe wód i osadów z Wisły w okolicy Krakowa.....	7
Możliwości wykorzystania tufów wulkanicznych w ochronie środowiska	13
Regulacja ciśnienia w sieci wodociągowej, a ograniczenie strat wody	27
Uwarunkowania prawne związane z działaniem bezzałogowych aparatów latających w aspekcie monitoringu środowiska.....	35
Świadomość młodzieży wczesnoszkolnej z zakresu gospodarki odpadami w Europie na przykładzie wybranych krajów UE	41
Migracja bisfenolu A do wód przeznaczonych do spożycia z butelek plastikowych.....	47
Wstępna ocena podstawowych wł. fizykochemicznych odpadów cytrusowych.....	53
Ocena wpływu wycieku CO ₂ z uszkodzonego rurociągu na organizmy żywe.....	59
Oczyszczanie szarej wody z prania metodą elektrokoagulacji.....	69
Sorbenty jako materiały pomocnicze w zbieraniu substancji niebezpiecznych podczas działań Ratownictwa Chemiczno - Ekologicznego	75
Usuwanie wybranych barwników reaktywnych z roztworów wodnych metodą sorpcji przy użyciu kompostu.....	91
Czy istnieją reklamówki przyjazne środowisku?	99
Ocena skuteczności higienizacji osadu nadmiernego suchym lodem	105
Ochrona środowiska w Europejskich Programach Lotniczych - wybrane zagadnienia	115
Odzysk srebra z odpadowych pyłów polerskich	125
Pogłębione oczyszczanie ścieków komunalnych w procesie nanofiltracji.....	133
Radon – sprzymierzeniec czy wróg?.....	143
Rola katalizatorów w ochronie powietrza	151
System gospodarki odpadami w skali gminy na przykładzie Norwegii.....	161

Trendy w metodach analiz systemów gospodarki odpadami	169
Wpływ wód kopalnianych na stan jakości wód powierzchniowych na przykładzie GZW	177
Wpływ wybranych mineralnych substancji pylistych na właściwości sedymentacyjne osadu czynnego	185
Zastosowanie procesu MIEX®DOC w połączeniu z procesami membranowymi do usuwania zanieczyszczeń z wód powierzchniowych	195
Biotransformacja niesterydowych leków przeciwzapalnych	201

Wstęp

Idea ochrony środowiska ma swoje początki w drugiej połowie XIX wieku. W Europie wyrosła ona z ruchu będącego reakcją na dynamiczny proces industrializacji i rozrastania się miast, oraz coraz większy stopień zanieczyszczenia powietrza i wody. Szczególny jej rozkwit ma jednak miejsce właśnie teraz. Współczesne zdobycze techniki pozwalają na użycie narzędzi pozwalające na ochronę środowiska na najwyższym poziomie. Z drugiej strony gwałtowny rozwój przemysłu wiąże się z nowymi zagrożeniami i potencjalnymi obciążeniami środowiska naturalnego. Jest to więc walka pomiędzy siłami wzajemnie sprzecznymi, a jednocześnie mającymi swe źródło w rozwoju cywilizacji.

Ochrony środowiska może występować na poziomie indywidualnym, organizacyjnym lub rządowych. Wymiar ochrony środowiska może być więc bardzo ogólny, żeby nie powiedzieć globalny, ale również bardzo indywidualny, skupiony na małych elementach otaczającego nas świata.

Ochrona środowiska jest związana z różnych rodzajami ludzkiej aktywności. Począwszy od zanieczyszczanie powietrza, wód i gleb, poprzez gospodarkę odpadami a na takich zjawiskach jak utrata różnorodności biologicznej, wprowadzanie gatunków inwazyjnych czy genetycznie zmodyfikowanych kończąc. Zakres tematyczny jest więc bardzo szeroki. Jego odbiciem jest warstwa merytoryczna niniejszej publikacji, która obejmuje zagadnienia związanych z szeroko pojętą ochroną i kształtowaniem środowiska naturalnego, ze szczególnym uwzględnieniem jej aspektów innowacyjnych opartych na polityce wdrażania zasad zrównoważonego rozwoju. Redagując mniejszą publikację staraliśmy się dać przekrojowy obraz wielu zagadnień, które są badane w polskich ośrodkach naukowych, w taki sposób by sprostać celowi zawartemu w tytule niniejszej monografii, a więc przedstawić *współczesne problemy ochrony środowiska*.

Niniejsza książka ta ma specyficzny charakter z powodu autorów, którzy przyczynili się do jej powstania. Po pierwsze, jest to ich liczba – sięgająca niemal 30. Po drugie, fakt, że są nimi młodzi naukowcy, którzy rozpoczynają swoją karierę zawodową, którzy reprezentują wiele różnych ośrodków akademickich całej Polski. Książka ta jest więc „młodym spojrzeniem” na zagadnienia ochrony i inżynierii środowiska w naszym kraju. Prezentowane poglądy autorów różnych opracowań stanowią nowatorskie podejście do omawianej tematyki i winny być bazą dalszych zastosowań praktycznych jak i teoretycznych, a także inspiracją poszukiwań lepszych, bardziej efektywnych metod ochrony środowiska naturalnego.

Dynamicznie zmieniająca się rzeczywistość, w której króluje globalizacja i wyzwania z nią związane, sprawiają, że współczesna nauka jest o wiele dynamiczniejsza niż była w przeszłości. W tym kontekście młodzi naukowcy mają do spełnienia rolę szczególną. Świeże, nieskażone schematami myślowymi spojrzenie może mieć kluczowe znaczenie dla dalszego rozwoju naszej cywilizacji. Mamy nadzieję, że niniejsza publikacja przyczyni się do tego by zachęcić młodych naukowców by nigdy nie porzucali swojej dociekliwości i zapału do zgłębiania zagadnień dotychczas niepoznanych.

Krzysztof Pikoń
Sławomir Stelmach

Badania monitoringowe wód i osadów z Wisły w okolicy Krakowa

Paulina Dembska, Małgorzata Jędrzejowska

1. Wstęp

Ze względu na rosnące zanieczyszczenie środowiska i częste przekraczanie dozwolonych stężeń substancji toksycznych, wliczając metale ciężkie, w wodach powierzchniowych konieczna jest stała kontrola zbiorników i cieków pod względem zanieczyszczeń chemicznych. Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi stanowi istotny problem ze względu na ich wysoką toksyczność oraz zdolność kumulowania się zarówno w środowisku, jak i w organizmach żywych [Brzóška M. i in., 2007]. Dlatego też, badaniom poddano osady rzeczne i wodę rzeki Wisła w Krakowie dla określenia wybranych parametrów stanu zanieczyszczenia środowiska wodnego metalami oraz poziomu zasolenia.

Próbki wody i osadów zostały pobrane z 6 miejsc usytuowanych w okolicach stopni wodnych znajdujących się w obrębie Krakowa. Próbkę 1 pobrano przed stopniem wodnym Kościuszkowski w okolicy Tyńca, natomiast próbkę 2 za tym stopniem. Próbki 3 i 4 zostały pobrane kolejno przed i za stopniem wodnym Dąbie, natomiast próbka 5 i 6 przed i za stopniem wodnym Przewóz znajdującym się w dzielnicy Nowa Huta. Lokalizacja punktów poboru próbek została przedstawiona na mapie [Rys. 1.1]. W terenie dokonano pomiaru temperatury, odczynu i przewodnictwa elektrolitycznego. Pozostałe badania wykonano w laboratorium Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.



Rys 1.1 Lokalizacja miejsc poboru próbek.

Celem przeprowadzonych badań było określenie zmian zawartości wybranych metali w wodach rzeki Wisły od lat 90 ubiegłego wieku. Na podstawie ekstraktów osadów określona została biologiczna przyswajalność metali ciężkich, ponieważ całkowita zawartość metali ciężkich w osadach, podawana w atlasie, nie daje informacji na temat ryzyka, jakie stwarzają one dla środowiska (ich ilości, jaka wejdzie do obiegu biologicznego). Do sporządzenia ekstraktów z osadów użyto buforu octanowego, którego zadaniem jest symulacja działalności mikroorganizmów i bakterii. Bufor octanowy o pH 5 jest stosowany w standardowym teście toksyczności (TCLP-Toxicity Characteristic Leaching Procedure) przeprowadzanym przez Agencję Ochrony Środowiska w Stanach Zjednoczonych [U.S. EPA- Method 1311, 1992]. Podstawowym celem tego testu jest ocena stopnia wymywalności metali przy obecności kwasów organicznych w środowisku.

2. Metody badań

Wszystkie próbki zostały pobrane jednego dnia. Próbkę wody została przefiltrowana w terenie w celu pozbycia się zawiesiny przy użyciu filtra o średnicy porów 0,45µm. Próbkę osadu zostały pobrane w odległości około 1m od brzegu. W terenie wykonano pomiar parametrów nietrwałych tj. temperatury, pH i przewodnictwa elektrolitycznego właściwego PEW przy użyciu pH-metru i konduktometru (Elmetron, Polska).

W celu wykonania ekstraktów z osadów posłużono się metodą sekwestracji pojedynczej. Ekstrakcję wykonano zadając 2,5g osadu roztworem 8 ml buforu octanowego 0,1MCH₃COONa + 0,1MCH₃COOH o pH 4,8 (5). Po 7 dniach roztwór zdekantowano i odwirowano (14000rpm przez 8 minut). Następnie przy użyciu atomowej spektroskopii absorpcyjnej ASA z zastosowaniem spektrometru Savanthea (GBC) wykonano oznaczenie zawartości metali w osadzie oraz w próbkach wody. Jako wzorce zastosowano rozcieńczone roztwory wzorcowe POCh. Wszystkie roztwory i odczynniki sporządzono z użyciem wody redestylowanej. Analizowane roztwory nie wymagały rozcieńczenia.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Wyniki badań wód

Wartości temperatury, pH oraz przewodnictwa wód Wisły pomierzone w terenie przedstawiono w tabeli 3.1.1. Podano również wartości przybliżonej mineralizacji obliczonej na podstawie przewodnictwa elektrolitycznego.

Tabela 3.1.1. Parametry fizykochemiczne wód Wisły w Krakowie.

Nr próbki	Temperatura [°C]	pH	Przewodnictwo elektrolityczne właściwe [mS/cm]	Mineralizacja* [mg/L]
1	10,5	7,52	5,50	5500
2	11,0	7,79	5,32	5320
3	11,3	7,40	3,35	3350
4	10,8	7,43	2,70	2700
5	11,7	7,37	2,87	2870
6	12,3	7,30	2,60	2600

*Mineralizacja została oszacowana na podstawie przewodnictwa (m/L=1000 x mS/cm)

Według wytycznych podanych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [Dz.U. 2004 nr 32 poz. 284] pH badanych wód mieści się w normie dla cieków powierzchniowych. Nie zaobserwowano istotnych zmian odczynu wody na badanym odcinku. Natomiast widoczny jest spadek zasolenia wody (mineralizacji) w Wiśle podczas przepływu przez Kraków. Prawdopodobnie jest to spowodowane dopływem, w obrębie Krakowa, trzech mniejszych i znacznie mniej zasolonych rzek Rudawy, Prądnika i Dłubni [Baścik M., Partyka J., 2011, WIOŚ 2011, Sadowski S., Rózkowski J., 2010].

Dodatkowo w celu sprawdzenia zaobserwowanych zmian zasolenia wód w Wiśle w obrębie Krakowa, zbadano próbki wody na obecność magnezu. Pierwiastek ten jest w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [Dz.U. 2004 nr 32 poz. 284] określany jako jeden z wskaźników zasolenia, ponieważ jego związki mogą zwiększać przewodnictwo i mineralizację. Jako że stężenia magnezu oznaczone w naszych próbkach są niskie, sądzić można, że na zasolenie wód Wisły w Krakowie, w znacznie większym stopniu mają wpływ

chlorki i siarczany innych metali, których wartości nie oznaczano w niniejszej pracy. Wartość graniczna zawartości magnezu dla I klasy wód powierzchniowych określona w Rozporządzeniu MŚ wynosi 25 mg/l. Wody we wszystkich przebadanych próbkach można zaliczyć do tej klasy, ponieważ stężenia magnezu mieszczą się między 3,4 a 3,8 mg/l. Stężenia te są dużo mniejsze niż przedstawione w atlasie geochemicznym, gdzie zawartość tego pierwiastka określono między 15 a 60 mg/l. Świadczy to o niewątpliwym oczyszczeniu się wody z tego pierwiastka od momentu przeprowadzenia badań opublikowanych w atlasie. Jednak można zaobserwować niewielką tendencją wzrostową ilości magnezu w wodach wraz z przepływem przez Kraków. Wartości stężeń magnezu i pozostałych badanych metali przedstawiono w tabeli 3.1.2.

Tabela 3.1.2. Stężenia wybranych metali w wodach Wisły w Krakowie [ppm].

Nr próbki	cynk (Zn)	kadm (Cd)	ołów (Pb)	mangan (Mn)	magnez (Mg)
1	0,1	bd	bd	0,2	3,4
2	0,1	bd	bd	0,2	3,4
3	0,1	bd	bd	0,2	3,7
4	0,1	bd	bd	0,1	3,7
5	0,1	bd	bd	0,1	3,8
6	0,1	bd	bd	0,1	3,8
poziom wykrywalności	0,03	0,05	0,05	0,05	0,01

bd- poniżej granicy wykrywalności (ang. below detection)

Wartość stężenia cynku [Tabela 3.1.2] we wszystkich próbkach wynosi 0,1 ppm (mg/l). Zmniejszyła się ona dwukrotnie w stosunku do wartości podanych w atlasie geochemicznym. Wartości te są niższe od granicznej wartości tego pierwiastka określonej w rozporządzeniu (0,3 ppm), co pozwala zaklasyfikować wodę do I klasy jakości.

Według Ramowej Dyrektywy Wodnej kadm zaliczany jest do niebezpiecznych substancji priorytetowych, które powinny zostać całkowicie wyeliminowane ze środowiska ze względu na wysoką toksyczność i trwałość w środowisku [Helios-Rybicka E., Aleksander-Kwarczak U., 2009]. Obecność kadmu w naszych wodach była poniżej poziomu wykrywalności, który wyniósł 0,05 ppm [Tabela 3.1.2]. Ze względu na to, że wartości graniczne dla klas czystości wód podane w rozporządzeniu są mniejsze niż próg wykrywalności metody, nie można zaklasyfikować wody z Wisły do żadnej z kategorii. W atlasie geochemicznych okolic Krakowa ilość kadmu obecna w wodach została określona poniżej 0,003 ppm. Zatem na podstawie użytej metody nie jesteśmy w stanie określić ilości kadmu zawartej w badanej wodzie, a tym samym nie możliwe jest jego porównywanie z dostępnymi danymi zawartymi w atlasie geochemicznym.

Podobna sytuacja miała miejsce przy oznaczaniu ilości ołowiu w próbkach wód, ponieważ stężenia we wszystkich próbkach były niższe niż próg oznaczalności, który wyniósł 0,05 ppm [Tabela 3.1.2]. W atlasie geochemicznych zawartość ołowiu wynosiła od 0,004 do 0,008 ppm.

Stężenia manganu w wodach wahały się w granicach 0,1-0,2 ppm [Tabela 3.1.2], co pozwala sklasyfikować wody z Wisły między II a III klasą czystości wód (Dz.U. 2004 nr 32 poz. 284). Obliczone stężenia są niższe niż wartości przedstawione w atlasie geochemicznym,

które zostały określone między 0,2 a 0,8 ppm. W porównaniu z wartościami podanymi w atlasie geochemicznym zanieczyszczenie spadło.

3.2. Wyniki analizy osadów

W przypadku osadów oznaczaną biologicznie przyswajalną frakcją metali ciężkich odniesiono do ich całkowitej zawartości podanej w Atlasie Geochemicznym, która wynosi odpowiednio dla Zn – 400ppm, Cd – powyżej 8ppm, Pb – powyżej 30ppm, Mn – ok. 300ppm. Część bioprzyswajalna stanowi niewielką część całkowitej zawartości metali w osadach dla wszystkich analizowanych pierwiastków. Wynosi ona odpowiednio dla Zn i Pb – ok.2%, dla Cd – ok.5%, dla Mn – ok. 4% zawartości metalu w osadzie. Ponadto, zauważono trend podkoncentrowywania się Zn, Cd i Pb za stopniami wodnymi. Badane osady nie zostały sklasyfikowane pod względem czystości, ze względu na brak klasyfikacji, której kryterium byłaby bioprzyswajalność metali ciężkich.

Tabela 3.2.1. Zawartość bioprzyswajalnej frakcji metali ciężkich w osadach Wisły w Krakowie (mg/kg osadu).

Numer próbki	Cynk (Zn)	Kadm (Cd)	Ołów (Pb)	Mangan (Mn)
1	5,2	bd	0,3	na
2	9,7	0,3	0,6	12,6
3	1,9	bd	0,3	13,5
4	12,6	1,6	0,6	13,2
5	6,5	bd	0,3	13,2
6	10,6	0,3	1,0	12,9

bd- poniżej granicy wykrywalności (ang. below detection)

na – nie analizowano

4. Podsumowanie wyników i wnioski

Pomimo niewielkiej ilości punktów pomiarowych uzyskane wyniki badań pozwalają na dokonanie wstępnej charakterystyki zmian zawartości metali ciężkich w wodach Wisły na przestrzeni lat. Z pomiarów wynika, że stężenia analizowanych pierwiastków zmniejszyły się w porównaniu z tymi obserwowanymi w latach 90 ubiegłego wieku. Wynikać to może m.in z zastosowania bardziej rygorystycznych norm w zakresie ochrony środowiska wodnego. Ponadto wraz z przepływem Wisły przez Kraków maleje zasolenie rzeki. Może to być spowodowane rozcieńczaniem wód rzeki Wisły mniej zasolonymi od niej dopływami wpadającymi do niej w obrębie miasta Krakowa. Jednakże wniosek ten wymaga wykonania dodatkowych badań.

Obserwowana jest większa zawartość metali ciężkich w osadzie niż w wodzie. Spowodowane jest to ich akumulacją w osadach dennych w wyniku wytrącania, sedimentacji substancji nierozpuszczalnych oraz sorpcji przez ilaste składniki osadów. [Helios-Rybicka, 1986]. Obecność metali Cd, Zn i Pb może być pochodzenia geogenicznego (erozja złóż rud Zn-Pb) oraz antropogenicznego (podmywanie hałd odpadów pochodzenia górniczego).

Spośród analizowanych w osadach metali zawartość Mn jest niemal identyczna we wszystkich pobranych próbkach. Natomiast zawartości bioprzyswajalnych frakcji Cd, Zn i Pb wykazują specyficzną zmienność: są większe w osadach pobranych poniżej stopni wodnych niż powyżej. Wskazuje to na niższą akumulację bioprzyswajalnych form tych metali w osadach.

dach wód stagnujących niż w osadach powstałych w miejscach turbulentnego przepływu wód. Przyczyną tego zjawiska może być niższy udział drobnej frakcji ilastej i materii organicznej w osadach wód stagnujących. Ponadto, zdolność wiązania metali ciężkich przez ziarna detrytyczne stanowiące osad wodny związana jest m.in. z obecnością reaktywnych powłok wodorotlenku manganu i żelaza oraz tlenków glinu. Proces unieruchomienia, czyli zmniejszenia biologicznej przyswajalności metali ciężkich, opiera się na zjawisku sorpcji fizycznej lub wynika z wiązania chemicznego [Helios-Rybicka, 1991]. Zatem materiał drobnoziarnisty znajdujący się powyżej stopni wodnych, jest silnym sorbentem analizowanych metali i może w ten sposób obniżyć efektywność ekstrakcji świadczącej o zawartości mobilnej, bioprzyswajalnej frakcji.

Literatura

1. Lis J., Pasieczna A., 1995. Atlas geochemiczny Krakowa i okolic 1:100 000.
2. Baścik M., Partyka J., 2011. Wody na Wyżynach Olkuskiej i Miechowskiej. Zlewnie Prądnika, Dłubni i Szreniawy, IGiGP UJ, OPN, Kraków.
3. Brzóska M., Gałążyn-Sidorczyk M., Lewandowska I., 2007. Ocena zanieczyszczenia metalami ciężkimi wód zalewu Dojlidy położonego na terenie Białegostoku – badania w latach 2006–2007, [w]: Ochrona środowiska i zasobów naturalnych nr 31, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, str. 366-370
4. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
5. Helios-Rybicka E., 1986. Rola minerałów ilastych w wiązaniu metali ciężkich przez osady rzeczne górnej Wisły. Zesz. Nauk. AGH, 1050, Geologia 32.
6. Helios-Rybicka E., 1991. Akumulacja i Mobilizacja Ciężkich Osadach Środowiska Wodnego. Osady datowane jako wskaźnik chronologiczny. Materiały Krajowej Konferencji Geologiczne Aspekty Ochrony Środowiska. AGH, Kraków, 17-24.
7. Helios-Rybicka E., Aleksander-Kwaterczak U., 2009. Zanieczyszczenia osadów rzecznych w krajach Unii Europejskiej i ich znaczenie w zarządzaniu w systemie zlewniowym, Geologia, tom 35, zeszyt 2/1, str. 243-252
8. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz.U. 2004 nr 32 poz. 284)
9. Sadowski S., Rózkowski J., 2010. Relacje między pierwszym poziomem wodonośnym a wodami powierzchniowymi w warunkach antropopresji w świetle badań hydrologicznych i hydrochemicznych w Dłubniańskim Parku Krajobrazowym (Wyżyna Krakowska), Prądnik – prace i materiały Muzeum im. prof. Władysława Szafera nr 20, str. 309–322
10. U.S. EPA. 1992_SW-846. On-Line Test Methods for Evaluating Solid Wastes. Physical/Chemical Methods. Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure. July 1992. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf>
11. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska (WIOŚ), 2011. Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2010 roku, Kraków, str. 38-71

Możliwości wykorzystania tufów wulkanicznych w ochronie środowiska

Agnieszka Grela, Agnieszka Generowicz, Janusz Mikula

1. Wstęp

Pierwsze próby dotyczące oczyszczania wody z wykorzystaniem naturalnie występujących materiałów przeprowadzono w XIX wieku 1. Wydaje się więc, że pierwsze praktyczne zastosowanie naturalnych sorbentów dotyczyło ich właściwości kationowymiennych i znane jest od ponad 100 lat. Pomimo tego wczesnego odkrycia, sorbenty te nie były używane do uzdatniania wody i zostały uznane za stosunkowo mało interesujące z praktycznego punktu widzenia. Podstawowe badania właściwości kationitowych sorbentów 2 począwszy od 1950 roku, pokazały przynajmniej w niektórych przypadkach ich praktyczne zastosowanie w ochronie środowiska. W przeciwieństwie do organicznych żywic, które mają struktury częściowo amorficzne, tufy wulkaniczne charakteryzują się sztywną konstrukcją. Zastosowanie naturalnych sorbentów jest wygodne także z ekonomicznego punktu widzenia, gdyż są one dostępne w wielu krajach 1 w stosunkowo niskich cenach. Niniejsza praca ma na celu przedstawienie następujących tematów, dotyczących możliwości ich wykorzystania :

1. Usuwanie NH_4^+ ze ścieków komunalnych i przemysłowych
2. Usuwanie kationów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych
3. Usuwanie radionuklidów z wody

2. Tuf wulkaniczny – charakterystyka

Tuf wulkaniczny jest porowatą skałą należąca do skał okrucowych, składająca się z materiału piroklastycznego, często z domieszką innego materiału okrucowego, scementowanego np. spoiwem krzemionkowym lub ilastym. Jego cechą charakterystyczną jest duża porowatość oraz związany z nią niewielki ciężar właściwy. Tufy są produktem konsolidacji tefry (okrucowe produkty wybuchu wulkanicznego), która jest lekką i porowatą skałą o różnoziarnistej strukturze. W skład tufu wchodzi: lapille (z wł. 'lapilli' – małe kamyczki) – materiały piroklastyczne o wielkości ziarn od 2 do 64 mm, bomby wulkaniczne – bryły lawy o objętości od kilku cm^3 do 1 m^3 wyrzucane przez wulkan i zakrzepłe w czasie lotu, oraz popioły i pyły wulkaniczne. Tufy składają się także z minerałów ilastych i zeolitów-minerałów glinokrzemianowych o specyficznych właściwościach i bardzo szerokim zastosowaniu. W ich strukturze występują puste kanalikowate przestrzenie, których prześwit ma rozmiary kilku ångström (Å) W czasie ogrzewania oddają zwartą w nich wodę bez naruszania struktury kryształów, a cały proces jest odwracalny. Mają one właściwości jonowymiennych. Tuf wulkaniczny występuje także w Polsce w okolicach Krzeszowic, m. in. w Filipowicach, od których wywodzi się jego nazwa. Jest on skałą o barwie różowej z jasnymi plamami, silnie porowatą, z charakterystycznymi bezładnie ułożonymi kryształami automorficznymi biotyty. W stanie świeżym tuf jest miękki, po wyschnięciu staje się twardy i dość kruchy, daje się łatwo obrabiać, jest cenionym materiałem budowlanym odpornym na wpływy atmosferyczne. W Sudetach występują tufy o składzie zbliżonym do tufu filipowickiego (szczególnie dużo jest ich w utworach czerwonego spągowca) oraz ciemno zabarwione tufy bazaltowe w okolicach Wałbrzycha i Nowej Rudy na Dolnym Śląsku 3.



Rys. 2.1. Tuf filipowicki 6

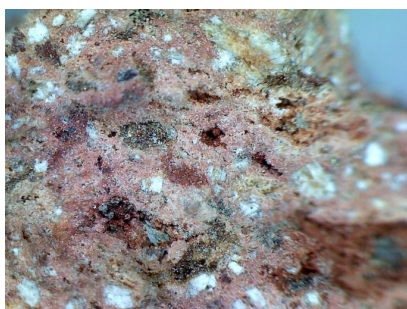
W skład tufu filipowickiego wchodzi następujące składniki: sanidyn (składnik dominujący), kaolinit, biotyt, illit, kwarc, skałenie silnie zmienione, okruchy skał obcych, minerały nieprzejrzyste, spoiwo mikrokrystaliczne i spoiwo węglanowe.



a)



b)



c)



d)

Rys. 2.2. Mikrostruktura tufu filipowickiego, (a, c – pow. 40x, b, d – pow. 200 x) 6

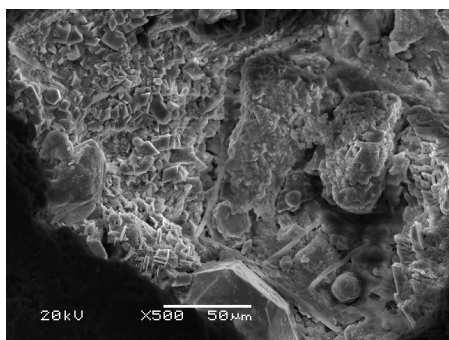
2.1. Sanidyn- składnik dominujący w tufie wulkanicznym

Sanidyn należy do grupy skaleni potasowych o składzie $K(AlSi_3O_8)$. Są to glinokrzemiany szkieletowe, które zbudowane są z anionów $[(Al,Si)_xO_{2x}]^-n$. Częściowe zastąpienie krzemu (Si^{4+}) przez glin (Al^{3+}) w niektórych tetraedrach powoduje pojawienie się dodatkowego ładunku ujemnego, który jest kompensowany przez duże kationy, takie jak Na, K, Ca i inne. Bardzo często w tych minerałach występuje izomorficzne podstawienie K przez Na. Z powodu dużej różnicy w rozmiarach promieni jonowych K (0,133 nm) i Na (0,098 nm) izomorfizm odbywa się tylko w wysokich temperaturach oraz w szczególności, podczas szybkiej krystalizacji minerału. W trakcie następnego szybkiego schłodzenia minerału Na pozostaje w skaleniu w pozycjach K. W skład glinokrzemianów przestrzennych wchodzi kationy K, Na, Ca. „Luźność” struktury przestrzennej dopuszcza częste wchodzenie do ich struktury dodatkowych anionów (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} itp.) oraz wody konstytucyjnej w postaci molekuł H_2O . Struktury glinokrzemianów (krzemianów) przestrzennych są skomplikowane i różnorodne: możliwe są rozliczne kombinacje tetraedów w trójwymiarowej przestrzeni. W skaleniach teraedry ugrupowane są po 8 i 4 - takie ugrupowania łączą się tworząc karkas w którym można wyróżnić trzy typy pustek o średnicy 0,15 - 0,28 nm, w niektórych z nich rozmieszczone są kationy. Występują także glinokrzemiany przestrzenne - skapolity, kankrinit i inne - o dużych pustkach, a w zeolitach te pustki są wyjątkowo duże (do 0,9 nm w przekroju), nierzadko są one otwarte i łączą się ze sobą jak w „gąbce”. W takich pustkach łatwo rozmieszczą się całe grupy i kompleksy jonów i molekuł, czasem wymieniają się one swobodnie z otaczającym kryształ środowiskiem. Skład karkasu w glinokrzemianach przestrzennych jest różny, ze stosunkiem Al:Si równym od 1:1 do 1:3. Występują także minerały ze zmieniającym się stosunkiem Al do Si 4.

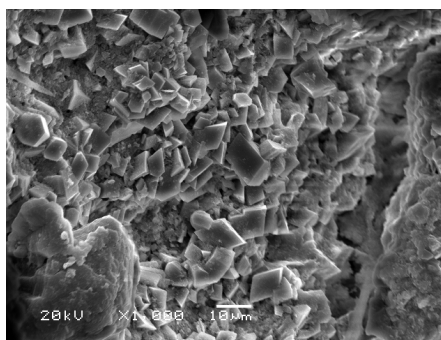
2.2. Badania strukturalne i faktograficzne skał tufu filipowickiego

Badania strukturalne i fraktograficzne fragmentów skał tufu filipowickiego zostały wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym JSM-5510LV (firmy Jeol) z mikroanalizatorem rentgenowskim (EDS). Przeprowadzono także ilościową analizę składu pierwiastkowego.

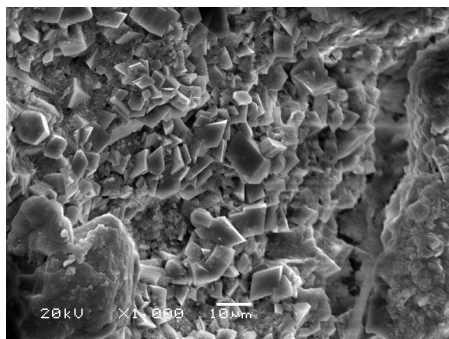
a)



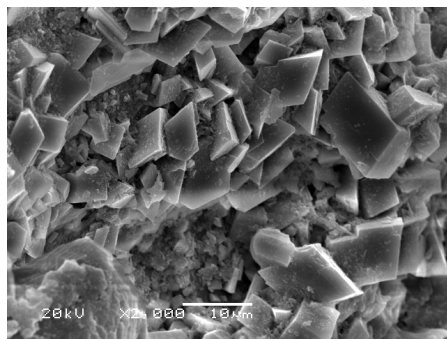
b)



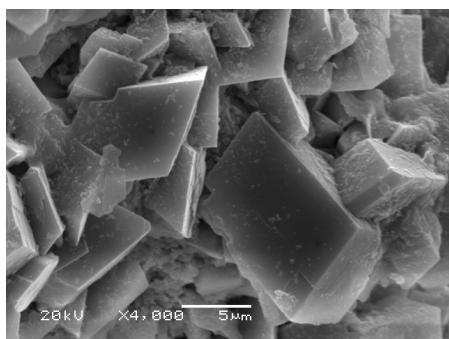
c)



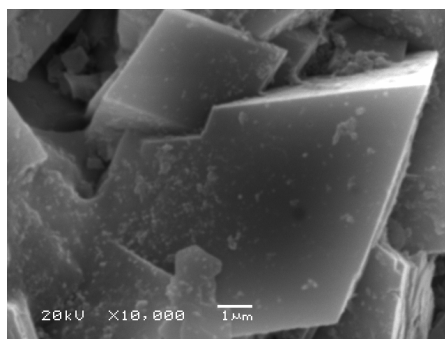
d)



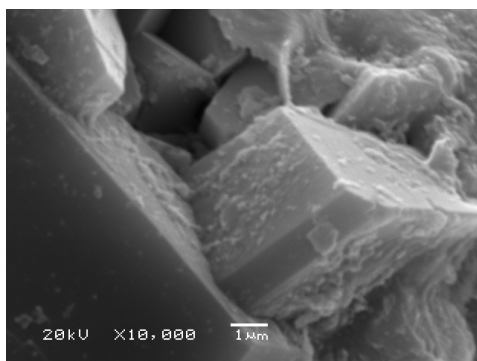
d)



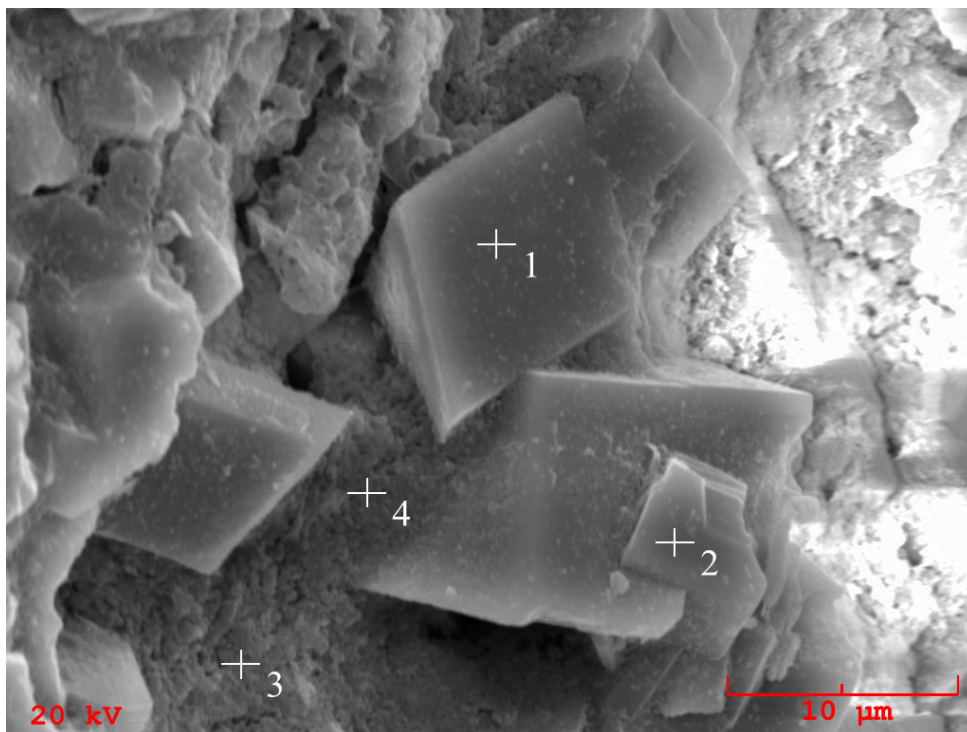
f)



g)



Rys. 2.3. Porowata struktura tufu filipowickiego – romboedryczne kryształy skalenia potasowego, a) – pow. 500 x, b) – pow. 1 000 x, c) pow. 2 000 x, d) – pow. 4 000 x, e) pow. 10 000 x, f) pow. 10 000x 5.



Rys. 2.4. Kryształy skalenia potasowego osadzone w spoiwie mikrokrystalicznym 6

Tabela 2.5. Zawartość pierwiastków w % wagowych

Pierwiastek	Zawartość w % wagowych			
	Punkt 1	Punkt 2	Punkt 3	Punkt 4
O	39,56	39,48	36,42	30,48
Al	11,42	11,18	45,52	44,66
Si	36,88	37,29	13,55	17,32
K	12,13	12,05	4,50	7,55

2.3. Wyniki badań analizy rentgenowskiej i termicznej tufu wulkanicznego

Rentgenowska analiza dyfrakcyjna tufu filipowickiego w stanie naturalnym i prażonym wykazała występowanie dwóch głównych faz:

- glinokrzemianu potasowego $K(AlSi_3O_8)$ - sanidyn,
- krzemionki SiO_2 .

Badania na skaningowym mikroskopie elektronowym oraz mikroanaliza rentgenowska (EDS) wykazały także, że w tufie filipowickim występują także kaolinit, illit, biotyt oraz najprawdopodobniej alofany. Powierzchnia właściwa tufu naturalnego wyznaczona metodą BET wynosiła $9,708 \text{ m}^2/\text{g}$, zaś tufu prażonego w temperaturze 850°C wynosiła $8,18 \text{ m}^2/\text{g}$. Analiza funkcji rozkładu objętości porów w zależności od średnicy porów, metodą desorpcji BJH wykazała, że funkcje rozkładu objętości porów dla preparatów tufu zawarte były w przedziale $15\div 500\text{Å}$, a więc miały bardzo dobrze rozwiniętą zarówno mikroporowość

(średnica porów do 20 Å) jak i mezoporowatość (średnica porów do 500 Å). Analiza termograficzna wykazała, że zmiana masy próbek tufu naturalnego (proszek) zachodzi do temperatury 710°C, a ubytek masy wynosi 2,5%. Woda wydzielana jest z próbki w zakresie temperatur od 100 do 800 °C, a maksimum wydzielania wody występuje w temperaturze ok. 550°C. Termiczna analiza różnicowa wykazała, że przemiany fazowe w preparacie występowały podczas nagrzewania w temperaturach 590°C i 820°C. Badania na mikroskopie optycznym wykazały, że preparaty tufu naturalnego jak i prażonego w temperaturze 850°C w postaci proszku zanieczyszczone są biotytem, kwarcem oraz okruchami skał obcych i minerałami nieprzejrzystymi 7.

3. Procedury kationowymienne

Przegląd zastosowań tufów wulkanicznych poprzedzę prezentacją możliwych procedur wymiany kationów wraz zasadami, na których się opierają. Procesy kationowymienne mogą być prowadzone w warunkach dynamicznych. Zgodnie z tą procedurą, stałe złoża granulowanego materiału należy eluować wodą (rozpuszczać i wymywać substancje) zawierającą kationy, które mają być usunięte. Zakres wielkości ziaren i gęstość upakowania musi przyjmować wartości, które umożliwiają prowadzenie procesu. Zbyt małe wielkości ziarna, a także zbyt duża gęstość upakowania powoduje nadmierne straty ciśnienia, z kolei zbyt duże wielkości ziaren, wraz ze zbyt małą gęstością upakowania powodują problemy w przesyłaniu. Zawartość jonów w kolumnie może być analizowane za pomocą metody zaproponowanej przez Michaels 8. Zgodnie z tą interpretacją, reakcje jonowymienne przypuszczalnie wystąpią w danej części złoża, zwanej strefą transferu masy (ang: the mass transfer zone MTZ). Złoże dzieli się na trzy strefy:

- (1) strefa równowagi złoża (ang: the equilibrium bed zone - EBZ), gdzie wymiennik, praktycznie wyczerpał zdolność wymiany, pozostaje w równowadze z użytym roztworem;
- (2) MTZ w której odbywa się wymiana,
- (3) strefa niewykorzystanego złoża (ang: the unused bed zone -UBZ), gdzie jeszcze wymiennik nie poddano reakcji wymiany.

Kompletna regeneracja złoża jest praktycznie niemożliwa, a jej zakres jest kwestią optymalizacji operacji wymiany kationów. Alternatywnie do stosowania w instalacji wymiany jonów, w oparciu o kolumny pracujące na zasadzie regeneracji cykli, można bezpośrednio mieszać naturalne sorbenty w reaktorze, tak aby umożliwić reakcję wymiany jonów występujących w układzie. Metoda ta ma na celu doprowadzenie stężenia zanieczyszczeń poniżej dopuszczalnych granic. Usuwanie zanieczyszczeń z tufów wulkanicznych może być przeprowadzone w matrycy cementowej, przez wykorzystanie jej zdolność do reagowania z wapnem, prowadząc do uwodnienia zwykłego cementu portlandzkiego. Zanieczyszczenia po oddzieleniu od wody (filtracja), można mieszać ze zwykłym klinkierem portlandzkim. Od tego momentu możliwe jest stosowanie dwóch różnych sposobów unieszkodliwiania. Pierwszym sposobem jest unieszkodliwianie poprzez deponowanie na składowisku. Drugim możliwym sposobem może być ponowne użycie cementu otrzymanego przez zmieszanie zwykłego klinkieru portlandzkiego i tufów wulkanicznych zawierających zanieczyszczenia.

4. Usuwanie NH₄ ze ścieków komunalnych i przemysłowych

Obecność NH₄ w wodach jest poważnym problemem dla środowiska naturalnego ze względu na jego toksyczność dla ryb i innych organizmów wodnych. Nadmierna ilość NH₄ przyczynia się do zakwitów glonów, czyli eutrofizacji wód, powoduje także redukcję tlenu rozpuszczonego, korozję niektórych metali i materiałów budowlanych. Stosowane fizykochemiczne metody usuwania NH₄ z wody obejmują napowietrzanie, chlorowanie a także

selektywną wymianę jonową. Jeśli chodzi o usuwanie NH_4 za pomocą powietrza to stabilność amoniaku w alkalicznym pH, dramatycznie spada wraz ze spadkiem temperatury, co skutkuje niską wydajnością i bardzo wysokimi kosztami całego procesu, szczególnie gdy mamy do czynienia z niską temperaturą. Chlorowanie pozwala na utlenianie amoniaku do azotu cząsteczkowego, ale może również powodować niepożądanych reakcje uboczne, których produkty stanowią poważne zagrożenie dla środowiska. Selektywna wymiana jonowa jest najkorzystniejszą metodą usuwania NH_4 z wody. Żywice kationowe mają nieselektywny charakter i koszt prowadzenia procesu usuwania NH_4 z ich zastosowaniem jest wysoki. Zaleca się więc wykorzystanie naturalnych sorbentów z dodatkiem wapnia i sodu, których postacie charakteryzują się wysoką selektywnością wobec NH_4 . Zalecenie to oparto na wynikach szczegółowych badań 9 laboratoryjnych. Osiągnięto średnio 97% skuteczność w usuwaniu NH_4 , usuwano średnio 0,53 mg / l NH_4 ze ścieków. Wcześniej dokładnie zbadano czynniki wpływające na usunięcie NH_4 za pomocą naturalnych sorbentów w warunkach laboratoryjnych. Główne wyniki tych badań były następujące:

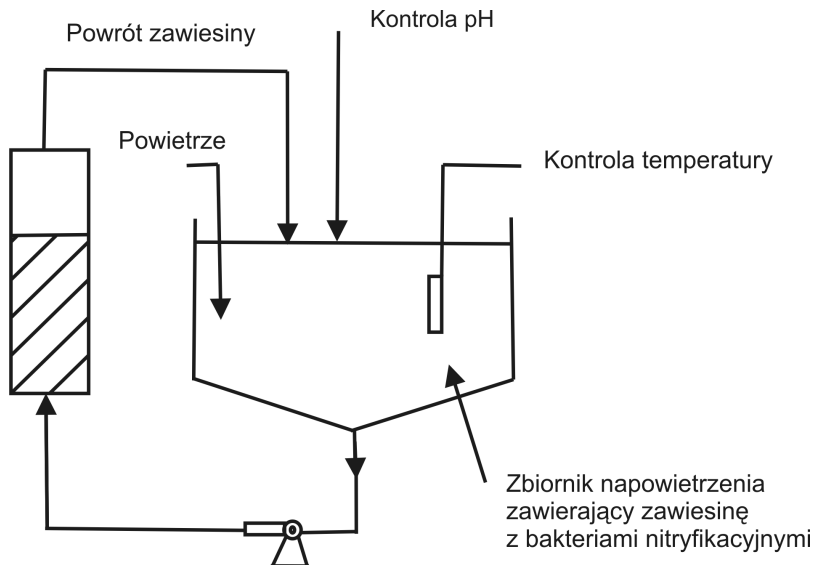
- (1) całkowita ilość NH_4 w wyniku zastosowania naturalnych sorbentów zmniejszyła się,
- (2) optymalny zakres pH od usuwania z wody NH_4 wynosi od 4 do 8,
- (3) zmniejszenie rozmiaru cząstek naturalnego sorbentu zwiększa jego zdolność absorpcji.

Na uwagę zasługuje także regeneracja wyczerpanego złoża naturalnego sorbentu 10. Zwykle proponuje trzy różne procedury regeneracji:

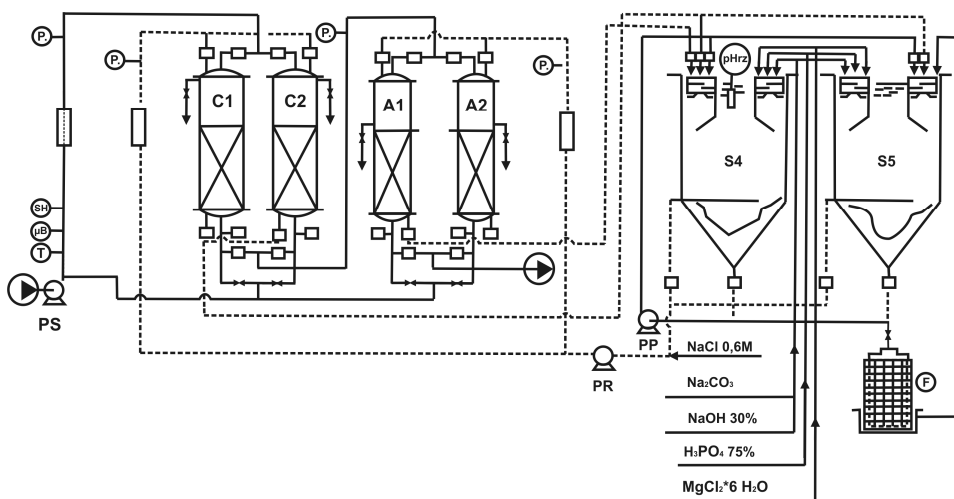
- (1) znana, tradycyjna, chemiczna rewitalizacja przez obróbkę wyczerpanego sorbentu w fazie ciekłej zawierającej odpowiedni środek regeneracyjny (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , NaOH , NaCl , NaClO),
- (2) przez ogrzewanie, czyli termiczna regeneracja wyczerpanego sorbentu w różnych temperaturach (300, 400, 500, 600°C),
- (3) biologiczna z udziałem bakterii nityfikacyjnych.

Ta ostatnia procedura regeneracji została dokładnie zbadane przez Semmens'a i współpracowników 11, który zaproponował schemat procesu przedstawiony na Rysunku 4.1.

Zgodnie z tą procedurą, wyczerpany sorbent jest regenerowany przez pompowanie zawiesiny bakterii nityfikacyjnych w górę przez złożę i spowrotem do zbiornika napowietrzającego, w którym jest sporządzony. Roztwór w zbiorniku napowietrzającym, zawiera około 0,3 i 0,4 M NaNO_3 i jest utrzymywany na poziomie pH = 8.. Procedura regeneracji testowana była przez 40 cykli, które okazały się skuteczne i nie powodowały znaczących zmian w kształcie przełomu NH_4 . Dalsze ulepszenia w usuwaniu NH_4 z wody i regeneracji zużytego sorbentu zaproponowali Mercer i Ames, 12. Badali oni oczyszczanie ścieków z zakładu obróbki ścieków komunalnych w Virginii. Zaprojektowali oni początkowo system do przetwarzania 57 000 m³/dobę ścieków. Schemat procedury regeneracji stosowany przez nich, miał na celu zminimalizowanie objętości reagenta używanego do usuwania NH_4 . Liberti i współpracownicy, a także Lopez i Liberti zaproponowali innowacyjne i technologicznie zaawansowane metody (RIM-NUT proces) do oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych zawierających amoniak i jony fosforanowe. Zaproponowany proces był kilkakrotnie modyfikowany aby osiągnąć końcowy efekt przedstawiony na Rysunku 4.2.



Rys. 4.1. Regeneracja biologiczna z udziałem bakterii nitryfikacyjnych 11

Rys. 4.2. Schemat metody RIM-NUT (przepływ- 240 m³/dobę; C1, C2- kolumny z sorbentem; A1, A2-kolumny z żywicami anionowymi, S4, S5- zagęszczacze osadników, F- przyrządy do filtrowania, serwis; regeneracja) 13

Wydajność procesu oczyszczania to 240 m³/dobę ścieków komunalnych. System oczyszczania składał się z dwóch kolumn załadowanych sorbentem (C1, C2) i dwóch kolumn załadowanych żywicą anionową (A1, A2). Ścieki komunalne zawierające jony NH₄ i jony fosforanowe na przemian doprowadzane były do jednego z dwóch par kolumn w serii (C1 → A1 lub A2 → C2) Rys. 7. Efektem prowadzenia procesu było wytrącenie MgNHgPO₄* 6 H₂O, który jest wysokiej jakości nawozem o powolnym uwalnianiu, oraz w regeneracji może być regeneratem, który może być ponownie użyty (zamknięta pętla techniki). Wyniki z około 60 cykli po zastosowaniu regeneracji przedstawione są na Rys. 4.2 Skuteczność usuwania NH₄

jest wyższa niż 80% 13, 14. Tufy wulkaniczne zostały wykorzystane w dwóch etapach obróbki ścieków komunalnych na Węgrzech 15. Dodanie 40-80 mg tufu do jednego litra ścieków przed biologicznym oczyszczaniem, dało następujące rezultaty:

- (1) 30-50% wzrost aktywności biologicznej żywego osadu,
- (2) 50-100% wzrost szybkości osadzania zawiesin,
- (3) łatwiejsze odwadnianie i kompostowanie produkowanych osadów, w porównaniu z osadem bez dodatku tufu wulkanicznego,

Następnie usunięto NH_4 w jonowymiennej kolumnie wypełnionej tufem wulkanicznym, który regenerowano stosując KCl i NaCl . Amoniak odparowano z roztworu zaabsorbowanego w czasie regeneracji z użyciem kwasu fosforowego, tworząc w ten sposób roztwór hydrofosforanu amonu, który jest wysokiej jakości nawozem. Naturalne sorbenty mają zastosowanie także w akwarystyce i hodowli ryb. Filtracja wody z wykorzystaniem tych sorbentów powoduje skuteczne usuwanie wydalanego przez ryby amoniaku, który jest toksyczny dla samych ryb. Ten sam efekt uzyskano poprzez filtrowanie wody przez złożę sorbentu, w której hoduje ryby i małże.

5. Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych

Uwalnianie metali ciężkich ze ścieków jest poważnym problemem w ochronie środowiska z następujących powodów 23:

- (1) ich toksyczne działanie na zwierzęta i roślin, a nawet na człowieka, poprzez łańcuch pokarmowy,
- (2) ich powszechne stosowanie w wielu przemysłowych procesach produkcyjnych powoduje powstawanie zanieczyszczeń w dużym zakresie stężeń w ściekach, w którym obecne są metale ciężkie.

Usuwanie metali ciężkich w wodzie jest zwykle wykonywane przez wytrącenie wodorotlenku przez bezpośrednie dodanie wapnia lub sodu.

Procedura ta powoduje wiele problemów związanych z :

- (a) brakiem możliwości osiągnięcia granicy stężeń zanieczyszczeń dozwolonych prawem,
- (b) czasem sedymentacji i / lub filtracji nawet w obecności właściwych koagulantów i flokulantów,
- (c) usuwaniem osadów,
- (d) zwiększeniem zasadowości ścieków.

Wymiana jonowa jest alternatywą dla procedur opartych na wytrącaniu. Ponadto prowadzi się ją na ogół, w stechiometrycznej reakcji, co jest bardzo przydatne w przypadku stężenie metali ciężkich, która nie jest stała w czasie. Wykorzystanie naturalnych sorbentów do usuwania metali ciężkich z wody jest wciąż metodą rzadko stosowaną. Wiele wysiłku zostało włożone w zbadanie podstawowych reakcji kationitowych obejmujących metale ciężkie, ale nie wiele zostało zrobione aby zastosować je w praktyce. Innymi słowy, większość literatury na ten temat dotyczy izoterm wymiany i związanych z nią równowagą, danych termodynamicznych, natomiast nie wiele dotyczy usuwania metali ciężkich ze ścieków, a nawet z modelowych rozwiązań.

5.1. Ołów

Bardzo ciekawe wyniki uzyskano w zakresie usuwania ołowiu z wody 16. Wyczerpane złoża były regenerowane przez wymywanie 1 M roztworem NaNO_3 . Po 80-krotnym użyciu złoża z naturalnymi sorbentami skuteczność zatrzymywania ołowiu w złożu kształtowała się na poziomie powyżej 70%. Usuwania ołowiu ze ścieków można przeprowadzić także przez bezpośrednie dodanie sproszkowanych sorbentów naturalnych, które mogą być stosowane z powodzeniem do usuwania z roztworów Pb^{2+} . W literaturze można odnaleźć zarówno przykłady badań dotyczących usuwania ołowiu z wody jak i ze ścieków 2.

5.2. Chrom

Pansini i współpracownicy 17 badali usuwanie Cr^{3+} ze ścieków z wykorzystaniem naturalnych sorbentów. Najbardziej cenną cechą dotyczącą tych sorbentów jest fakt iż sorpcja jest prawie całkowite nieodwracalna. Właściwie tylko o 5-10% chromu, który został zaabsorbowany może być spowrotem wymienione. Na powierzchniach ziaren sorbentów naturalnych dochodzi do wymiany jonowej i usuwania chromu z wody 17. Sorbent, który zaabsorbował chrom może być przeznaczony do wytwarzania cementów, co jest zalecane ze względu na bardzo dobre możliwości wiązania zapraw cementowych, która jest wyższa niż w wysokiej jakości zaprawach handlowych i cementach mieszanych 18. Naturalne sorbenty zostały także przetestowane w warunkach laboratoryjnych do usuwania z wody chromu sześciowartościowego ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 19.

6. Usuwanie radionuklidów z wody

Dekontaminacja radioaktywnych roztworów odpadowych opiera się głównie na wykorzystaniu kationitów. Wybór ten uzasadniony jest ponieważ:

- są powszechnie znane, wysoce selektywne, posiadają jonowe możliwości wymiany, które mogą umożliwić usunięcie zanieczyszczeń, nawet gdy są one obecne w ilościach śladowych, a także na niskim poziomie odpadów płynnych 20,
- mają zdolność do hermetyzacji cementu i jego zeszklenia 20,
- istnieje możliwość odzyskania radionuklidów, które mogą być używane jako źródła ciepła i promieniowania 21.

Wykorzystanie naturalnych sorbentów może okazać się przydane w zmniejszeniu wpływu na środowisko poważnych wypadków występujących w elektrowniach atomowych. Stosowanie złoża zawierającego naturalny sorbent i syntetyczny zeolit do odkażania wody zanieczyszczonej radioaktywnymi związkami powoduje pięciokrotne zwiększenie możliwości pochłaniania cezu i strontu. Naturalne sorbenty wykorzystywane były w rozwiązywaniu dramatycznych szkodliwych skutków awarii w Czarnobylu. Okazały się także skuteczne do usuwania cezu i strontu z wody zawierającej nawet nieradioaktywne sole w stężeniu rzędu 10^{-3} M 22.

7. Posumowanie

Przedstawiony przegląd literatury wyraźnie pokazuje, że tufy wulkaniczne można uznać za bardzo potężne narzędzie w rozwiązywaniu problemów z zakresu ochrony środowiska. Możliwości zastosowania tufów wulkanicznych na skalę przemysłową dotyczą usuwania amoniaku z miejskich ścieków lub cezu i strontu z wód pochodzących z elektrowni jądrowych, ale również sorbenty naturalne mają zdolności do usuwania niektórych metali ciężkich (głównie ołów) ze ścieków. Z przeprowadzonej analizy wynika, że wiele jest jeszcze do zrobienia. Z jednej strony, w procesach przemysłowych już opracowano system do usuwania

NH₄ ze ścieków, ale wymaga on ciągle poprawy. Z drugiej strony, obiecujące wyniki otrzymane w badaniach laboratoryjnych przy tufów wulkanicznych do usuwania metali ciężkich z wody, wciąż czekają na badanie w skali przemysłowej. A przede wszystkim przedstawione wstępne dane dotyczące usuwania zanieczyszczeń z wody wskazuje na dużą różnorodność możliwych zastosowań, które mogą jeszcze zostać opracowane z wykorzystaniem tufów wulkanicznych.

Literatura

1. Breck, D.W. (1974) Zeolite molecular sieves. Wiley, New York
2. Colella, C. (1996) Mineral. Deposita 31, 563-575 (1996)
3. Ryka W., Maliszewska A.; Słownik Petrograficzny, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1991
4. K. Kurzydłowski, M. Lewandowska; Nanomateriały Inżynierskie, Konstrukcyjne i Funkcjonalne; PWN, Warszawa 2010
5. Kobasa I., Mikuła, J., Wołoschuk A., Tsymbaliuk W., Influence of thermal treatment on the physical, mechanical and sorption characteristics of the basalt tufa, Czasopismo Techniczne, 5-M/2011, zeszyt 15
6. S. Żmudka, I. Budniak, S. Kuciel, J. Mikuła; Ocena możliwości zastosowań wulkanicznego tufu jako napelnacza polimerów termoplastycznych; Czasopismo Techniczne, 1-M/2009, zeszyt 3
7. M. Hebdowska, J. Mikuła; Wpływ tufu wulkanicznego na odporność korozyjną stali w środowisku 5% NaCl Archiwum Odlewnictwa Rok 2006, Nr 21 (2/2) PAN – Katowice. PL ISSN 1642-5308. Str. 295 - 302
8. Michaels, A.S. (1952) Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange. Industrial & Engineering Chemistry. 44:1922-1930
9. Mercer, B.W., Ames, L.L., Touhill, C.J., Van Slike, W.J., Dean, R.B. (1970) Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange. Journal of the Water Pollution Control Federation 42(2): R95
10. Murphy, C.B., Hrycyk, O., Gleason, W.T. (1976) Natural zeolites: novel uses and regeneration in wastewater treatment. In: Natural zeolites. Occurrence, properties, uses, Sand, L.B., Mumpton, F.A. (eds.) Pergamon Press Elmsford, pp. 471-478
11. Semmens, M.J., Wang, M.J., Booth, A.C. (1977) Nitrogen removal by ion exchange: Biological regeneration of clinoptilolite. Journal of the Water Pollution Control Federation. 49 (12):2431- 2444
12. Mercer, B.W., Ames, L.L. (1976) Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. In: Natural zeolites. Occurrence, properties, uses, Sand, L.B., Mumpton, F.A. (eds.) Pergamon Press Elmsford, pp. 451-462
13. Liberti, L., Lopez, A., Amicarelli, V., Boghetic, G. (1995) Ammonium and phosphorus removal from wastewater using clinoptilolite: a review of the RIM-NUT process. Natural Zeolites '93, Ming, D.W., Mumpton, F.A. (eds.) Brockport, New York 14420; pp. 351 362. International Community Natural Zeolites

14. Lopez, A., Liberti, L. (1991) Zeolites "closed loop" regeneration. Proc. I Convegno Naz. di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti, Colella, C. (ed.) De Frede Napoli, pp. 139-146
 15. Kalló, D. (1995) Wastewater purification in Hungary using natural zeolites. Natural Zeolites '93, Ming, D.W., Mumpton, F.A. (eds.) Brockport, New York 14420; pp. 341-350. International Community Natural Zeolites
 16. Pansini, M., Colella, C., Caputo, D., de' Gennaro, M., Langella, A. (1996) Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water. Micropor. Mater., 5:357-364
 17. Pansini, M., Colella, C. (1991) Optimization of the process of Cr³⁺ removal from wastewaters by direct addition of natural zeolites. Proc. I Convegno Naz. di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti, Colella, C. (ed.) De Frede Napoli, pp. 131-137
 18. Cioffi, R., Marroccoli, M., Pansini, M. (1991) Utilization of chromium exchanged zeolite tuff in the manufacture of blended cements. Proc. I Convegno Naz. di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti, Colella, C. (ed.) De Frede Napoli pp. 101-107
 19. Santiago, I., Worland, V.P., Cazares-Rivera, E., Cadena, F. (1992) Adsorption of hexavalent chromium onto tailored zeolites. 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan 48118:699-710
 20. Dyer, A. (1993) Use of zeolites in treatment of nuclear waste. Analytical Proceedings of the Meeting of the Radiochemical Methods Group, vol. 30, pp. 190-191
 21. Mimura, H., Akiba, K., Kavamura, K. (1994) Separation of heat generating nuclides from high level liquid wastes through zeolite columns. Journal of Nuclear Science and Technology. 31:463-469
 22. Robinson, S.M., Kent, T.E., Arnold, W.D. (1995) Treatment of contaminated wastewater at Oak Ridge national laboratory by zeolites and other ion exchangers. Ming, D.W., Mumpton, F.A. (eds.) Brockport, New York 14420, pp. 579-586. International Community Natural Zeolites
 23. Anielak A. M., Piaskowski K. 2000. Zeolity naturalne i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody oraz ścieków. Ekologia i Technika, 8(2): 31 – 41
 24. Liberti, L., Lopez, A., Amicarelli, V., Boghetic, G. (1995) Ammonium and phosphorus removal from wastewater using clinoptilolite: a review of the RIM-NUT process. Natural Zeolites '93, Ming, D.W., Mumpton, F.A. (eds.) Brockport, New York 14420; pp. 351-362. International Community Natural Zeolites
 25. Lopez, A., Liberti, L. (1991) Zeolites "closed loop" regeneration. Proc. I Convegno Naz. di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti, Colella, C. (ed.) De Frede Napoli, pp. 139-146
 26. Kalló, D. (1995) Wastewater purification in Hungary using natural zeolites. Natural Zeolites '93, Ming, D.W., Mumpton, F.A. (eds.) Brockport, New York 14420; pp. 341-350. International Community Natural Zeolites
 27. Pansini, M., Colella, C., Caputo, D., de' Gennaro, M., Langella, A. (1996) Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water. Micropor. Mater., 5:357-364
 28. Pansini, M., Colella, C. (1991) Optimization of the process of Cr³⁺ removal from wastewaters by direct addition of natural zeolites. Proc. I Convegno Naz. di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti, Colella, C. (ed.) De Frede Napoli, pp. 131-137
-

29. Cioffi, R., Marroccoli, M., Pansini, M. (1991) Utilization of chromium exchanged zeolite tuff in the manufacture of blended cements. Proc. I Convegno Naz. di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti, Colella, C. (ed.) De Frede Napoli pp. 101-107
 30. Santiago, I., Worland, V.P., Cazares-Rivera, E., Cadena, F. (1992) Adsorption of hexavalent chromium onto tailored zeolites. 47 th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan 48118:699-710
 31. Dyer, A. (1993) Use of zeolites in treatment of nuclear waste. Analytical Proceedings of the Meeting of the Radiochemical Methods Group, vol. 30, pp. 190-191
 32. Mimura, H., Akiba, K., Kavamura, K. (1994) Separation of heat generating nuclides from highlevel liquid wastes through zeolite columns. Journal of Nuclear Science and Technology. 31:463- 469
 33. Robinson, S.M., Kent, T.E., Arnold, W.D. (1995) Treatment of contaminated wastewater at Oak Ridge national laboratory by zeolites and other ion exchangers. Ming, D.W., Mumpton, F.A. (eds.) Brockport, New York 14420, pp. 579-586. International Community Natural Zeolitem
 34. Anielak A. M., Piaskowski K. 2000. Zeolity naturalne i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody oraz ścieków. Ekologia i Technika, 8(2): 31 – 41
-

Regulacja ciśnienia w sieci wodociągowej, a ograniczenie strat wody

Ewelina Kilian

1. Wstęp

Nieodłączną częścią eksploatacji sieci wodociągowej powinny być próby uzyskania ekonomicznego poziomu strat wody.

Istnieje wiele specyficznych dla każdego przedsiębiorstwa wodociągowego uwarunkowań, wpływających na stopień zainteresowania tematem ograniczania strat wody. Do najważniejszych z nich należy zaliczyć:

- posiadanie przez przedsiębiorstwo własnych ujęć wody (z uwzględnieniem kosztów jej uzdatniania),
- konieczność zakupu wody od dostawców zewnętrznych,
- stopień opomiarowania odbiorców,
- stan eksploatowanej sieci wodociągowej,
- lokalizacja sieci na terenach oddziaływania eksploatacji górniczej itp.

Wszystkie wymienione składniki wpływają bezpośrednio na koszt produkcji lub zakupu 1 m³ wody. Im koszt ten jest większy, tym przedsiębiorstwa z reguły przywiązują większą uwagę do efektywnego zarządzania wszystkimi elementami systemu dystrybucji wody.

Średnia wartość strat wody w systemach wodociągowych woj. śląskiego wynosi ok. 20 – 30% ilości wody włączanej do sieci. Dla przykładowego 180 000 tys. miasta górnego śląska roczna ilość bezpowrotnie traconej wody wynosi aż 1 300 000 m³ (18%). Przytoczona ilość wody dla jednego przykładowego systemu dystrybucji wody daje obraz wielkości problemu marnotrawstwa powszechnego dobra jakim jest woda.

International Water Association (IWA) w 2002 r. opublikowała raport [1], zawierający uznane i sprawdzone sposoby obniżania strat wody na świecie. Jednym z kluczowych elementów raportu było wprowadzenie pojęcia zarządzania ciśnieniem sieci wodociągowych. Istota zarządzania ciśnieniem poprzez jego regulację związana jest z bezpośrednią zależnością wydajności awarii sieci wodociągowej od wartości ciśnienia dyspozycyjnego.

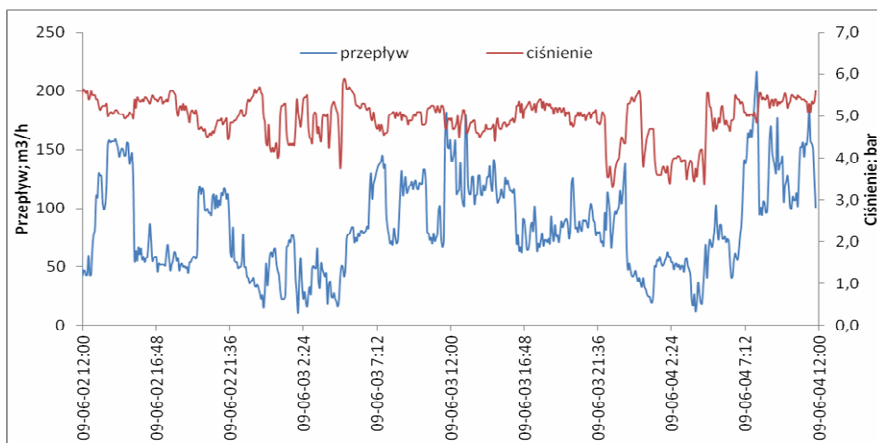
Poniżej omówione zostały przykładowe sposoby regulacji ciśnienia sieci wodociągowej poprzez jej obniżanie oraz ich wpływ na poziom strat wody w systemach dystrybucji.

2. Regulacja ciśnienia za pomocą zdalnie sterowanych przepustnic

Regulacja wartości ciśnienia sieci wodociągowej za pomocą zdalnie sterowanych przepustnic, polega na zmianie stopnia otwarcia przepustnicy w zależności od wartości ciśnienia na wyjściu ze studni zasilającej. Parametry pracy poszczególnych przepustnic zadawane są ręcznie ze stanowiska dyspozytorskiego wyposażonego w system wizualizacji i sterowania. Z powodu bardzo dużej bezwładności układu dyspozytor – przepustnica, w zasilanej sieci wodociągowej występowały wahania ciśnienia rzędu 2,2 bara (Rys. 2.1). Niejednokrotnie, przekroczenia dopuszczalnej wartości ciśnienia oraz spadek ciśnienia poniżej wymaganej minimalnej wartości skutkowały skargami odbiorców. Zmienne ciśnienie uniemożliwiało

również określenie wartości minimalnego nocnego przepływu, informującego operatorów o poziomie wycieków zasilanego rejonu sieci.

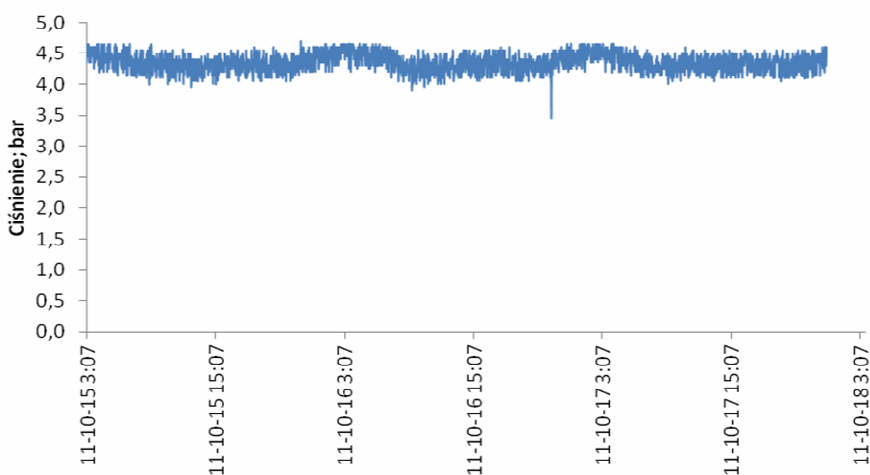
Przepustnice z powodu swojej konstrukcji (oraz związanej z tym wartości minimalnego stopnia otwarcia), w godzinach zmniejszonych rozbiórów wody, nie spełniają swojej funkcji i nie są urządzeniem odpowiednim do ciągłej regulacji ciśnienia sieci wodociągowej.



Rys. 2.1. Regulacja ciśnienia za pomocą sterowanych zdalnie przepustnic

3. Regulacja ciśnienia za pomocą ciepłowniczego reduktora ciśnienia

Bardzo powszechnym stało się zjawisko błędnego wyposażania sieci wodociągowych w ciepłownicze, sprężynowe reduktory ciśnienia. Tego rodzaju zawory w pewnym stopniu zapewniają obniżenie wartości ciśnienia sieci wodociągowej, jednakże szybkozmienna charakterystyka rozbiórów, uniemożliwia skuteczne utrzymanie stałej wartości ciśnienia nastawianej mechanicznie jako stopień napięcia sprężyny (Rys. 3.1).

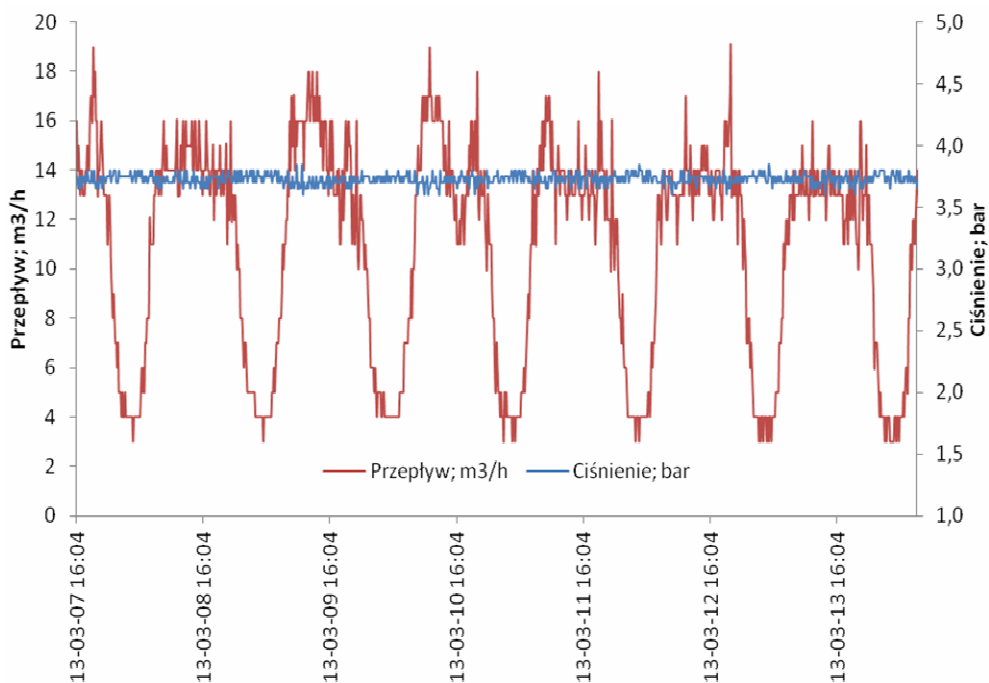


Rys. 3.1. Regulacja ciśnienia za pomocą reduktora ciepłowniczego

Problem z eksploatacją reduktorów ciepłowniczych pojawia się przede wszystkim w momencie wystąpienia podwyższonego ciśnienia zasilania, które z powodu konstrukcji zaworów przenoszone jest na zasilaną sieć.

4. Regulacja ciśnienia za pomocą hydraulicznego reduktora ciśnienia

W chwili obecnej najlepszym rozwiązaniem stosowanym do regulacji ciśnienia sieci wodociągowej są hydrauliczne reduktory ciśnienia. Zawory, dzięki swojej konstrukcji zapewniają utrzymanie stabilnego ciśnienia w ciągu całej doby bez względu na wielkość rozbiorów (Rys. 4.1). Możliwym staje się dostosowanie wartości ciśnienia, do potrzeb zasilanego rejonu (z założeniem utrzymania wartości wymaganego ciśnienia w krytycznych punktach sieci). Najważniejszą korzyścią wynikającą z zastosowania reduktorów, jest eliminacja niekorzystnej nadwyżki ciśnienia przekładającej się bezpośrednio na poziom strat wody zasilanego rejonu. Ponadto skuteczna eliminacja uderzeń hydraulicznych w punkcie zasilania, ogranicza ilości awarii oraz w dłuższym okresie czasu poprawia trwałość systemu dystrybucji.

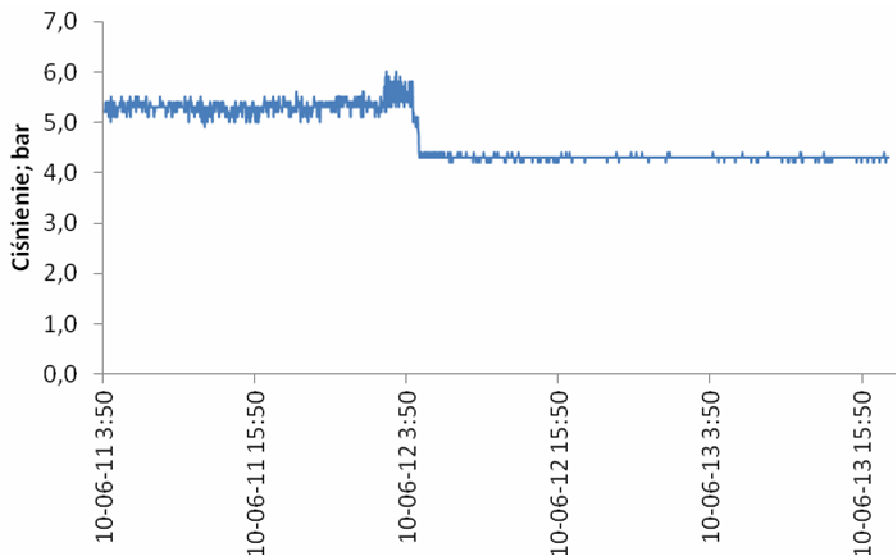


Rys. 4.1 Regulacja ciśnienia za pomocą hydraulicznych reduktorów ciśnienia

Bardzo ważny na etapie projektowania jest odpowiedni dobór wielkości reduktora ciśnienia. Duże znaczenie odgrywa zarówno zakres występujących przepływów jak również wartość redukcji ciśnienia (dobór odpowiedniego zabezpieczenia antykawitacyjnego, o ile jest wymagane). Następnym etapem jest odpowiednie wyregulowanie zaworu, w celu jak najlepszego dostosowania jego pracy do potrzeb zasilanej strefy.

Należy zwracać uwagę na zachowanie wartości minimalnej redukcji ciśnienia która wynosi przeważnie ok 1 bara (w zależności od producenta zaworu). Nie zapewnienie tego warunku spowoduje brak stabilności pracy reduktora. Na rysunku 4.2. przedstawiono próbę dostosowania pracy reduktora do wymaganych parametrów sieci wodociągowej.

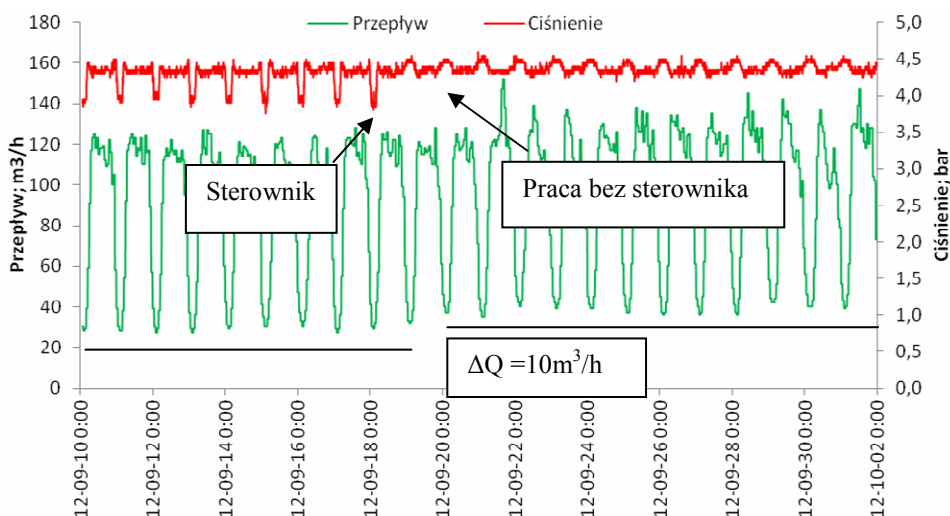
Należy zdawać sobie sprawę ze możliwe do uzyskania efekty redukcji ciśnienia związane są z szeregiem parametrów do których należy zaliczyć: wiek, strukturę materiałową, kulturę wykonania sieci, możliwą do uzyskania wartość redukcji ciśnienia (zależną od ukształtowania terenu, obecności ważnych z punktu społecznego obiektów np. szpitali, obecności zakładów przemysłowych), wyjściowy poziom strat wody itp.



Rys. 4.2. Dostosowanie pracy reduktora do wymagań zasilanej strefy

5. Regulacja ciśnienia za pomocą hydraulicznego reduktora ciśnienia sterowanego sterownikiem zewnętrznym

Zadaniem sterowników nastaw reduktorów jest dostosowanie wartości ciśnienia do chwilowych potrzeb zasilanego rejonu sieci wodociągowej (w zależności od pory dnia, wielkości rozbiórów, pożaru, itp.). Na rynku oferowanych jest kilka rodzajów sterowników, które mają możliwość pracy w kilku scenariuszach (Kilian [2]).



Rys. 5.1. Regulacja ciśnienia za pomocą hydraulicznego reduktora ciśnienia sterowanego sterownikiem zewnętrznym

Na rysunku 5.1 przedstawiony został wpływ obniżania wartości ciśnienia zasilania w godzinach nocnych na poziom minimalnego nocnego przepływu, informującego o poziomie wy-

cieków zasilanej strefy. Regulacja ciśnienia sieci wodociągowej w analizowanym rejonie odbywała się za pomocą zewnętrznego sterownika reduktora, który w zadanych przedziałach czasowych utrzymywał odpowiednią, również zadaną wartość ciśnienia. Zaprzestanie stosowania tego rodzaju regulacji spowodowało wzrost przepływu w godzinach nocnych o wartość 10 m³/h, w skali miesiąca otrzymano wartość 7200 m³ straconej wody. Zastosowany rodzaj regulacji ma swoje uzasadnienie: w ciągu dnia z powodu zwiększonych rozbiorów wody konieczne jest utrzymywanie wyższego ciśnienia, w godzinach małych rozbiorów sensownym wydaje się jego obniżanie.

6. Wpływ regulacji ciśnienia na wartość strat wody miasta Górnego Śląska

Przedsiębiorstwo wodociągowe górnego śląska w ramach strategii obniżania strat wody z poziomu 30,21% (2007r) przeprowadziło 3 inwestycje w latach 2009 – 2011 związane z modernizacją studni zakupowych miasta. W ramach modernizacji, system regulacji ciśnienia za pomocą zdalnie sterowanych przepustnic zastąpiono hydraulicznymi reduktorami ciśnienia. Inwestycje poprzedziły badania parametrów sieci wodociągowej (z uwzględnieniem krytycznych punktów sieci oraz zużycia wody większych odbiorców). Na podstawie uzyskanych danych możliwe stało się wydzielenie mniejszych rejonów sieci zasilanych z jednego punktu (strefowanie sieci).

Kryterium wyboru studni do modernizacji były: wielkość (pod kątem zużycia wody) zasilanej strefy, wiek, materiał sieci oraz ukształtowanie terenu wraz z wysokością zabudowy.

Przeprowadzone inwestycje związane były z następującym zakresem modernizacji oraz pozwoliły na zwrot kosztów w następującym czasie:

- 2009 r. - modernizacja 4 studni zakupowych, zwrot inwestycji – 2,5 msc
- 2010/11 r. – modernizacja 2 studni zakupowych, zwrot inwestycji - 1 msc
- 2011 r. – modernizacja 1 studni zakupowej, zwrot inwestycji – 5,5 msc

Przedmiotowe inwestycje oraz intensyfikacja działań diagnostycznych, pozwoliły zaoszczędzić, ilości wody (analiza przeprowadzona została przy założeniu stałych strat wody na poziomie z 2007 r.), które zostały przedstawione w tabeli 6.1.

Kolejnym wymiernym efektem zastosowania regulacji ciśnienia sieci wodociągowej za pomocą reduktorów ciśnienia okazał się spadek awaryjności sieci. W roku 2011 w trzech rejonach objętych największą ilością działań zmierzających do obniżania strat wody (w stosunku do średniej z lat 2008-2011) uzyskano spadek ilości awarii o 37%, 32% i 16%.

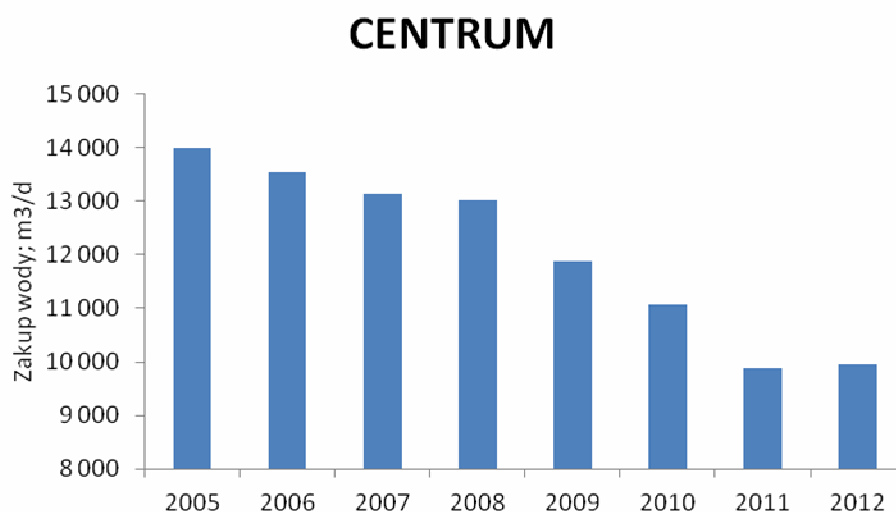
W wyniku przeprowadzonych działań, zmniejszeniu uległ również zakup wody dla miasta, gdzie w roku 2011 w porównaniu do roku 2008 zmniejszył się o 2 620 329 m³, w przeciągu 3 lat (2009-2011) daje to wartość aż 4 452 683 m³;

Spadek zakupu wody w rejonie (najstarsze stalowe i żeliwne wodociągi miasta) związanym z największą intensywnością działań zmierzających do obniżenia strat wody, na przestrzeni lat kształtuje się w sposób przedstwowany na rys. 6.1.

Przedstawiony przykład systemu dystrybucji pokazuje zasadność stosowania hydraulicznych reduktorów ciśnienia jako właściwego urządzenia do regulacji ciśnienia sieci wodociągowej w celu ograniczania strat wody.

Tabela 6.1. Straty wody na przestrzeni lat 2007 - 2011

Rok	Różnica zakup-sprzedaż, m ³
2007	3 012 185
2008	2 735 447
2009	2 184 318
2010	1 813 466
2011	1 395 880



Rys. 6.1. Zakup wody w rejonie Centrum analizowanego miasta

7. Posumowanie

Analizie poddano różne sposoby regulacji ciśnienia sieci wodociągowej pod kątem ograniczenia strat wody.

Regulacja ciśnienia sieci wodociągowej za pomocą zdalnie sterowanych przepustnic nie jest rozwiązaniem właściwym. Wahanie ciśnienia sieci wodociągowej występujące przy tego rodzaju regulacji pogarszają awaryjność sieci a poziom strat wody w porównaniu do regulacji za pomocą hydraulicznych reduktorów ciśnienia jest dużo wyższy.

Reduktory cieplownicze pomimo możliwości obniżenia wartości ciśnienia sieci wodociągowej nie powinny być stosowane do tego rodzaju regulacji. Powodem są zarówno większe w porównaniu do reduktorów hydraulicznych wahanie oraz mniejsza stabilność ciśnienia, jak również fakt uzależnienia wartości ciśnienia od ciśnienia zasilającego.

W chwili obecnej nie ma lepszego urządzenia służącego do regulacji ciśnienia sieci wodociągowej jak hydrauliczne reduktory ciśnienia. Reduktory są urządzeniami stosunkowo prostymi w eksploatacji, poza tym zapewniają pełną stabilizację oraz dostosowanie ciśnienia sieci do konkretnych, potrzeb zasilanych rejonów. Istnieje wiele udokumentowanych wdro-

zeń na świecie, przynoszących oszczędności mln m³ wody rocznie, w wyniku zastosowania reduktorów ciśnienia do regulacji ciśnienia sieci wodociągowej [3,4,5].

Możliwe do wprowadzenia modyfikacje zaworów, pozwalają na jeszcze lepsze dostosowanie wartości ciśnienia do chwilowych potrzeb układu i co za tym idzie osiągnięcia większych efektów w ograniczaniu strat wody.

Zastosowanie reduktorów ciśnienia w ramach modernizacji już istniejących układów regulacji ciśnienia lub budowa nowych istniejących obiektów, pozwala uzyskać zwrot inwestycji w ok. 3 miesiącach pracy.

Podczas planowania działań w ramach strategii obniżania strat wody bardzo ważnym jest przeanalizowanie parametrów całego systemu dystrybucji wody. W celu uzyskania jak największych efektów wynikających z intensyfikacji działań związanych z obniżaniem strat, należy nie tylko zastosować odpowiednią metodę regulacji ciśnienia, lecz również zorganizować odpowiedni monitoring badanych stref oraz podjąć odpowiednie działania diagnostyczne w celu skrócenia czasu od momentu wystąpienia awarii do jej usunięcia.

Literatura

1. Lambert A. O: International report on water losses management and techniques. Water Science & Technology; Water Supply, 2, 2002.
 2. Kilian E; „Sterowanie pracą hydraulicznych reduktorów ciśnienia z zastosowaniem urządzeń zewnętrznych”; 10/2012 Instal.
 3. McKenzie, W.A. Wagelin; “Leakage Reduction Through Pressure Management In South Africa”; IWA conference “Leakage management – practical approach”, Cyprus 2002
 4. Lalonde A. M.; „Use of Flow Modulated Pressure Management in York Region, Ontario, Canada; Leakage 2005 – Conference Proceedings
 5. I2O Intelligent Water Control; Project Profile, Portsmouth Water, Emsworth DMA, Instalation Date: 1 st August 2008
-

Uwarunkowania prawne związane z działaniem bezzałogowych aparatów latających w aspekcie monitoringu środowiska

Radosław Fellner

1. Wstęp

Konieczność dokładnego monitoringu środowiska – pomiaru zasobów, stanu elementów przyrodniczych[1] – oraz idące za tym prognozowanie zmian zachodzących w przyrodniczym otoczeniu człowieka, wymaga zastosowania nowych technik i technologii badania jakości powietrza, wód, gleby, poziomu hałasu czy promieniowania jonizującego. Co więcej, odnotowuje się rosnącą potrzebę monitorowania nowych parametrów charakteryzujących przemiany w środowisku[2]. Rozpoznanie miejscowych warunków geograficznych i dynamiki ich zmian ma doniosłe znaczenie dla kształtowania środowiska oraz przeciwdziałania negatywnym skutkom działalności człowieka[3].



Rys. 1. 1. Bezzałogowy Statek Powietrzny (źródło: archiwum własne autora).



Rys. 1.2. RoboKopter – UAV wykonujący z powietrza zdjęcia lotnicze i filmy w jakości full HD (źródło: archiwum własne autora).



Rys. 1.3. ILX-27 - bezzałogowy śmigłowiec do zadań specjalnych zbudowany w Instytucie Lotnictwa (źródło: archiwum własne autora).

Z pomocą badaczom przychodzi możliwość zastosowania bezzałogowych aparatów latających (Unmanned Aerial Vehicles - UAVs) zwanych także zdalnie pilotowanymi samolotami (Remotely-Piloted Aircraft - RPA) lub dronami. Wyposażone w urządzenia teledetekcyjne, sonary, kamery termiczne i aparaty fotograficzne są wielkim wsparciem dla służb meteorologicznych, geodetów, leśników, przedsiębiorców, ale także urzędów administracji publicznej czy zakładów energetycznych. Zwiększają wiarygodność, dokładność, ciągłość i dostępność informacji o stanie środowiska w regionie, co może okazać się szczególnie przydatne w pracach Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Środowiska, jednostek naukowo-badawczych czy firm specjalizujących się w geomatyce.

2. Łamiąc międzynarodowe i polskie prawo

Niestety, o ile technika nadąża za potrzebami użytkowników, o tyle prawo już nie. Analiza dokumentów normatywnych dotyczących działań lotniczych wykazuje brak w polskim porządku prawnym szczegółowych wytycznych regulujących działanie bezzałogowców. Artykuł 8 obowiązującej w Polsce od 26 czerwca 1959 roku Konwencji o międzynarodowym lotnictwie cywilnym wskazuje jasno, iż państwowe władze lotnicze mają obowiązek zapewnić kontrolę lotów również cywilnych i komercyjnych bezzałogowych statków powietrznych[4]. Niestety, mimo tak długo obowiązujących międzynarodowych przepisów, w Polsce akty prawa powszechnie obowiązującego nadal nie regulują odpowiednio tej kwestii. Fakt ten dziwi, zważywszy że Polska jako członek wielu organizacji lotniczych jest zobowiązana do wdrażania zaleceń dotyczących lotnictwa bezzałogowego. Zgodnie bowiem z przyjętym w Unii Europejskiej podziałem odpowiedzialności, w gestii narodowych władz lotniczych należy zabezpieczenie funkcjonowania bezpilotowych statków powietrznych o maksymalnej masie startowej nie przekraczającej 150 kg. Za zapewnienie regulacji dotyczących funkcjonowania bezzałogowców o masie startowej przekraczającej tę masę odpowiada z kolei Europejska Agencja Bezpieczeństwa Lotniczego[5]. Warto odnotować, że w skali ponadnarodowej, prace na rzecz zapewnienia bezpieczeństwa systemowi zarządzania ruchem bezzałogowych statków powietrznych (Unmanned Aircraft Systems – UAS) podejmują także:

- Europejska Organizacja ds. Bezpieczeństwa Żeglugi Powietrznej (EUROCONTROL) – w raporcie „Integration of Unmanned Aerial Vehicles into Future Air Traffic Management” z grudnia 2001 roku zwraca uwagę na rosnącą liczbę cywilnych oraz wojskowych bezpilo-

towych aparatów latających i idącą za tym potrzebę koordynacji działań państw członkowskich na rzecz utrzymania bezpiecznych i efektywnych ekonomicznie usług[6];

- Komisja Europejska (KE) wraz z Europejską Agencją Obrony (EDA) – dążą do rozszerzenia komercyjnych zastosowań bezałogowych statków powietrznych i eliminacji barier utrudniających rozwój cywilnego rynku tych maszyn w Europie. Do priorytetów Komisji Europejskiej należy także zapewnienie bezpieczeństwa lotów w kontrolowanej i niekontrolowanej przestrzeni powietrznej, ochrona prywatności w przypadku monitorowania i identyfikacji zagrożenia terrorystycznego[7];

- Organizacja Międzynarodowego Lotnictwa Cywilnego (ICAO) – w dokumencie pt. “Unmanned Aircraft Systems (UAS)” ze stycznia 2011 roku przedstawia podstawowe międzynarodowe ramy regulujące lotnictwo bezałogowe oraz zalecane praktyki dotyczące certyfikacji i wyposażenia maszyn czy szkolenia operatorów[8].

Choć art. 126. ust. 5 zawarty w nowelizacji Prawa lotniczego z czerwca 2011 roku[9] nakazuje ministrowi właściwemu do spraw transportu opracowanie sposobów i warunków wykonywania lotów przez bezałogowe statki powietrzne, odpowiednie rozporządzenie nadal nie powstało. Brakuje także regulacji w zakresie obowiązku prowadzenia przez państwowe instytucje rejestru bezałogowych statków powietrznych. Co więcej, poddając analizie istniejące ogólne przepisy na temat bezpilotowców, napotykamy na paradoks prawny. Art. 126. ust. 2. ustawy Prawo lotnicze nakłada bowiem na operatora bezałogowej maszyny obowiązek złożenia planu lotu wyposażonego w takie urządzenia, jakie znajdują się w statkach powietrznych wykonujących loty z widocznością (Visual Flight Rules - VFR) lub według wskazań przyrządów (Instrument Flight Rules - IFR), i to w sposób zgodny z wymaganiami zawartymi w rozporządzeniu, które nie istnieje. Na dodatek nie wiadomo, czy plan lotu drona musi być taki sam, jak w przypadku samolotu czy helikoptera. Jeśli tak, to operator musi podawać m.in.: trasę i przepisy wykonania operacji, rodzaj lotu i statku powietrznego, zapas paliwa czy znak rozpoznawczy obiektu. Nieco łatwiej mają operatorzy bezałogowych statków powietrznych, które nie posiadają wyżej wymienionego wyposażenia. W tym wypadku loty mogą być wykonywane – po uprzednim ich zgłoszeniu służbom lotniczym - w strefach wydzielanych z ogólnodostępnej przestrzeni powietrznej.

The image shows a standard ICAO flight plan form (Form 1) titled "FLIGHT PLAN / Plan Lotu". It is issued by the Polish Air Traffic Agency. The form contains various fields for flight information, such as:

- 1. Origin:** A field for the departure airport.
- 2. Destination:** A field for the destination airport.
- 3. Altitude:** Fields for maximum and cruising altitudes.
- 4. Time:** Fields for estimated time of arrival and departure.
- 5. Fuel:** Fields for fuel consumption and remaining fuel.
- 6. Communication:** Fields for frequencies used during the flight.
- 7. Remarks:** A section for additional information or remarks.
- 8. Operator:** Fields for the name and address of the operator.

 The form is filled out with some data, including the aircraft registration "PP-1" and the operator "Polska Agencja Żegludki Powietrznej".

Rys. 2.1. Przykładowy plan lotu (źródło: Państwowa Agencja Żegludki Powietrznej).

3. Bezpieczny monitoring środowiska w praktyce

Z informacji przekazanych przez Ministerstwo Transportu wynika, że projekt nowego prawa znajduje się w opracowaniu wewnętrznym Urzędu Lotnictwa, a w pracach uczestniczy także Polska Agencja Żeglugi Powietrznej. Zważywszy na plany polskiej armii związane z zakupem bezzałogowych systemów rozpoznawczych i rozpoznawczo-uderzeniowych rozporządzenie zostanie wydane przez Ministra Transportu, Budownictwa i Gospodarki Morskiej w porozumieniu z Ministrem Obrony Narodowej.

Do czasu wydania rozporządzenia, aby w możliwie najwyższym stopniu zapewnić bezpieczeństwo lotów bezpilotowców przeznaczonym do monitoringu środowiska wskazane jest przed lotem zgłoszenie Ośrodkowi Planowania Strategicznego PAŻP potrzeby wydzielenia tzw. strefy ćwiczeń – Exercise Area (EA)[10]. Na czas prowadzenia monitoringu ustalone zostaną granice takiej strefy ćwiczeń, co zostaje odnotowane w Suplemencie do Zbioru Informacji Lotniczych – Polska (AIP Polska) lub formie NOTAM (Notice To Air Men). Dzięki temu inni użytkownicy przestrzeni powietrznej zostają poinformowani o locie i konieczności ominięcia tego rejonu, co pozwala uniknąć kolizji. Zaleca się również stałą współpracę operatora bezzałogowego statku z zarządzającym rejonem kontrolowanym.

4. Podsumowanie

Analiza aktów prawnych wykazała brak konkretnych regulacji funkcjonowania cywilnych bezzałogowych statków powietrznych w polskiej przestrzeni powietrznej. Stanowi to poważne utrudnienie, a w wielu przypadkach wręcz uniemożliwia prowadzenie prac badawczych związanych z monitoringiem stanu środowiska. Oznacza to pilną konieczność przyjęcia odpowiednich regulacji w polskim porządku prawnym oraz implementacji przepisów wypracowanych na poziomie ponadnarodowym. To tym istotniejsze, że w przestrzeni powietrznej poruszają się również niewielkie, ale załogowe statki powietrzne, dla których swobodnie latające zdalnie sterowane aparaty mogą stanowić poważną zagrożenie, czy wręcz doprowadzić do wypadku lotniczego.

Wbrew tym przeszkodom, zastosowanie bezpilotowców powinno być postrzegane jako szansa na dokładniejsze, tańsze i szybsze pozyskiwanie informacji nt. poziomu hałasu, stanu zanieczyszczenia powietrza, wód czy gleby z regionu będącego przedmiotem badań.

Literatura

1. Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Program Państwowego Monitoringu Środowiska na lata 2010-2012, Warszawa 2009, str. 7-8. [dostęp online 7.12.2012 r.] http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/PPMS2010-2012_vf.pdf
2. M. Marciniak, Uwagi o kalibrowaniu metod miarowych, [w:] G. Wójcik, K. Marciniak (red.), Funkcjonowanie i monitoring geosystemów z uwzględnieniem lokalnych problemów ekologicznych, Komitet Nauk PAN „Człowiek i Środowisko”, Zeszyty Naukowe, nr 25, Warszawa 2005, str. 59.
3. E. Żmudzka, Znaczenie kompleksowych badań fizycznogeograficznych w rozpoznaniu klimatu miejscowego, [w:] K. Ostrowska i in. (red.), Znaczenie badań krajobrazowych dla zrównoważonego rozwoju, Warszawa 2007, str. 219.
4. Konwencja o międzynarodowym lotnictwie cywilnym, podpisana w Chicago dnia 7 grudnia 1944 r. - Konwencja chicagowska, Dz. U z 1959 r. Nr 35, poz. 212 z późn. zm.
5. Hearing in light Unmanned Aircraft Systems (UAS), Dyrekcja Generalna ds. Transportu i Energii Komisji Europejskiej, 8/2009, s. 1-2.

6. EUROCONTROL, Integration of Unmanned Aerial Vehicles into Future Air Traffic Management, grudzień 2001, [dostęp online 7.12.2012 r.]
http://www.eurocontrol.int/care-innov/public/standard_page/studies2001_uav_future_atm.html
 7. Strona Komisji Europejskiej, [dostęp online 7.12.2012 r.]
http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/aerospace/uas/index_en.htm
 8. International Civil Aviation Organization (ICAO), Unmanned Aircraft Systems (UAS), Cir 328AN/190, styczeń 2011, [dostęp online 7.12.2012 r.]
http://www.icao.int/Meetings/UAS/Documents/Circular%20328_en.pdf
 9. Ustawa z dnia 30 czerwca 2011 r. o zmianie ustawy — Prawo lotnicze oraz niektórych innych ustaw Dz. U. z 2011 r. Nr 170, poz. 1015 z późn. zm.
 10. W. Stępień, Loty bezzałogowych statków powietrznych (BSP) w polskiej przestrzeni powietrznej – stan prawny i kierunki prac w PAŻP, prezentacja PAŻP, Poznań 2012
-

Świadomość młodzieży wczesnoszkolnej z zakresu gospodarki odpadami w Europie na przykładzie wybranych krajów UE

*Berenika Lewicka, Anna Jędrzejowska, Ewelina Gałka,
Izabela Głogowska, Magdalena Grabska*

1. Wstęp

Badania obejmują świadomość młodzieży wczesnoszkolnej z zakresu gospodarki odpadami. Ich celem jest określenie wiedzy dzieci zamieszkujących Kraków i jego okolice, oraz porównanie jej z zachodnimi sąsiadami.

Metodyka badań

Badania zostały wykonane na młodzieży wczesnoszkolnej w wieku 6-10 lat. Próba obejmowała 82 dzieci uczących się w szkołach podstawowych w Krakowie i jego okolicach. 38 z nich uczęszcza do klas II i III w prywatnej szkole podstawowej w Krakowie. Zajęcia obejmowały dwa 45 minutowe spotkania na których w sposób przystępny została przekazana dzieciom wiedza z zakresu gospodarki odpadami, recyklingu, odpadów niebezpiecznych oraz form unieszkodliwiania odpadów. Zajęcia były głównie teoretyczne w formie regularnych lekcji ze względu na ograniczenie czasowe narzucone przez dyrekcję szkoły.

Reszta z badanych uczęszcza do państwowych szkołach w Kryspinowie, Sierczy i Cholerzynie, które znajdują się w promieniu około 20km od Krakowa. Zajęcia obejmowały 3 spotkania po 90 minut każde. Zostały przeprowadzone w ramach wolontariatu studenckiego Projektor, którego program wymaga taką długość spotkań. Oprócz części teoretycznej przeprowadzone zostały również zajęcia z zakresu wykorzystania odpadów w sposób artystyczny.

W ramach badań zostały przeprowadzone dwukrotnie ankiety dotyczące wiedzy dzieci z zakresu gospodarki odpadami, recyklingu, odpadów niebezpiecznych oraz form unieszkodliwiania odpadów. Pierwszy raz ankieta została przeprowadzona na początku zajęć by zbadać ich początkową wiedzę. Następnie po przeprowadzeniu wszystkich zajęć by zbadać ewentualny postęp. Istotne dla badań było to że dzieci wcześniej w większości nie miały przeprowadzanych zajęć z zakresu badanej materii, w związku z tym wiedza którą przedstawiły we wstępnych badaniach pochodziła głównie z ich obserwacji środowiska w którym żyją.

Ankieta składała się z testu wielokrotnego wyboru z przynajmniej jedną prawidłową odpowiedzią w każdym pytaniu. W ten sposób chciałam wyeliminować możliwość zgadywania odpowiedzi w sytuacji gdy pojawiało się trudniejsze pytanie.

Badania zostały również przeprowadzone dla porównania w Belgii i we Włoszech. Kraje te zostały wybrane głównie ze względu na długoletnią partycypację w Unii Europejskiej, jako jej założyciele. Wybierając lokalizacje kierowałam się typowymi stereotypami dotyczącymi europejskich krajów. Badania we Włoszech zostały przeprowadzone w ich południowej części, która jest uboższa bardziej rolna i beztroska. Badania w Belgii zostały przeprowadzone w zachodniej części tego kraju najbardziej uprzemysłowionej oraz najbogatszej. Badania objęły znacznie mniejsze grupy, po 15 dzieci w każdej tylko jednokrotnie bez przeprowadzania dodatkowych zajęć.

2. Badania

Każde dziecko wykonało test składający się z poniższych pytań. Prawidłowe odpowiedzi zostały podkreślone.

1. Co prawo nakazuje robić z odpadami?

Zbierać w ogródku

Wyrzucać do lasu

Oddawać rodzicom

Wyrzucać do kosza

2. W jaki sposób można pozbyć się odpadów?

Spalić je

Wyrzucić do kosza na śmieci

Zakopać w ogródku

Wyrzucić do lasu

3. Które z poniższych odpadów należy oddać w specjalne miejsce lub wyrzucić do specjalnego pojemnika?

Butelki

Lekarstwa

Baterie

Stare zabawki

4. Co z poniższych odpadów nadaje się do recyklingu?

Karton po mleku

Kiełbasa

Butelka po napoju gazowanym

Stary dywan

5. Które z poniższych śmieci nie wolno wyrzucać do lasu?

Stare zabawki

Odpady niebezpieczne

Zepsute jedzenie

Papier

6. Co należy zrobić z przeterminowanymi lekarami?

Schować w szafce

Wyrzucić do kosza na śmieci

Oddać do apteki

Oddać na policję

7. Co to jest kompost?

Strona internetowa gdzie można śledzić co dzieje się z odpadami

Sposób na pozbywanie się np. obierków z owoców

Sposób na wysyłanie pocztą informacji dotyczących śmieci

Zestaw w McDonalds gdzie opakowania na produkty pochodzą tylko z recyklingu

8. Co trzeba zrobić ze śmieciami przed oddaniem ich do recyklingu?

Umyć

Posegregować

Podpisać

Sprawdzić czy nadają się do recyklingu

9. Do jakiego pojemnika wyrzuca się plastik?

Żółty

Czerwony

Niebieski

Zielony

10. Do jakiego pojemnika wyrzuca się szkło bezbarwne?

Biały

Żółty

Zielony

Czerwony

11. Kto zajmuje się wywozem śmieci?

Mama

Tata

Firma do wywozu śmieci

Pan śmieciarz

12. Które śmieci można spalać?

Papier

Stare zabawki

Resztki po jedzeniu

Stare opony

13. Co można zrobić z zużytymi oponami?

Do utrzymania stabilności skarby

Wyrzucić do lasu

Zrobić z nich huśtawkę

Spalić

14. Które z wymienionych odpadów są niebezpieczne?

Stary nóż

Stare lekarstwaStara lodówka

Stara kosiarka ogrodowa

15. Co to jest żółty worek?

Jest to wyróżnienie dla uczniów którzy znają się na ochronie środowiska

Specjalny pojemnik na niebezpieczne odpady

Worek do którego można oddawać śmieci posegregowaneWorek na śmieci za którego wywóz się nie płaci

Ankieta I

Wyniki z pierwszego przeprowadzonego badania znajdują się w poniższej tabeli:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Szkoła Miejska	92%	27%	11%	15%	45%	31%	32%	16%	72%	70%	27%	76%	14%	0%	6%
Szkoła Wiejska	64%	23%	7%	72%	45%	11%	68%	23%	68%	49%	7%	78%	4%	0%	0%
Średnia	78%	25%	9%	43%	45%	21%	50%	20%	70%	60%	17%	77%	9%	0%	3%

Można zwrócić uwagę, że dzieci ze szkoły wiejskiej były znacznie lepsze od swoich rówieśników w pytaniu 4 dotyczącym rozpoznania odpadów nadających się do recyklingu oraz w pytaniu 7 dotyczącym kompostu. Wynika to z faktu, że większość z nich posiada, lub zna kogoś kto korzysta z kompostu. Dzieci z łatwością na zajęciach określiły budowę kompostownika oraz cele w jakich można go wykorzystać. Niepokojące wydaje się pytanie 1 w którym dzieci ze szkoły wiejskiej uzyskały tylko 64%. Pytanie to dotyczy sposobów pozbywania się śmieci. Wiele z dzieci uznało nie tylko wyrzucanie do kosza ale również wyrzucanie do lasu lub składowanie na działce jako odpowiednie metody, podczas gdy dzieci ze szkół miejskich tylko w 8% udzieliły błędnej odpowiedzi.

Wszystkie dzieci niezależnie od szkoły do której uczęszczają najslabiej odpowiedziały na pytania 3 i 14 dotyczące niebezpiecznych odpadów. Dzieci zupełnie nie wiedziały czego dotyczy pytanie, więc zidentyfikowały je jako narzędzia niebezpieczne. Ponadto mało kto wiedział czym jest instytucja żółtego worka, co wynika z małej jej popularności.

Porównując wyniki polskich dzieci do ich zachodnich sąsiadów nie widać znacznych różnic. Wyniki te zamieszczone są w poniższej tabeli:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
B	80%	13%	7%	13%	7%	7%	73%	7%	87%	67%	53%	80%	20%	0%	40%
P	78%	25%	9%	43%	45%	21%	50%	20%	70%	60%	17%	77%	9%	0%	3%
I	87%	17%	7%	58%	33%	7%	50%	20%	58%	42%	13%	92%	0%	0%	7%

Na uwagę zasługuje znacznie wyższa wiedza dzieci z Belgii z zakresu żółtego worka. Wynika to głównie z faktu, że segregowanie odpadów nadających się do recyklingu jest tam właściwie obowiązkowe w każdym gospodarstwie domowym. W związku z tym prawie każdy dorosły obywatel, a 40% badanych dzieci o tym wie. Warto również zwrócić uwagę na to, że prawie 50% dzieci w Belgii w pytaniu 14 wytypowało stare lekarstwa jako odpady niebezpieczne. W Belgii od wielu lat nie spotyka się lodówek dużą zawartością Freonu, przez co dzieci te nie wiedziały że mogą zostać one uznane za niebezpieczne. Tylko 30% z dzieci uznało kosiarkę i nóż za niebezpieczny w przeciwieństwie do swoich polskich i włoskich rówieśników którzy w ten sposób określiło 70%. Widać jednak pewną niekonsekwencję, ponieważ aż 80% Belgijskich dzieci uznało że przeterminowane lekarstwa należy wyrzucić prosto do kosza na śmieci.

Ciekawe wydają się również odpowiedzi na pytanie 5 dotyczące zaśmiecania lasów. Podczas gdy Polskie i Włoskie dzieci odpowiednio udzieliły w 45% i 33% prawidłowej odpowiedzi, Belgijskie tylko w 7%. Wynika to z faktu, że w rejonie z którego pochodzą te dzieci nie ma właściwie lasów, przez to dzieci te nie do końca wiedzą w jaki sposób się tam zachować.

Rozbieżności zaobserwowane w pytaniu 4 wynikają z faktu, że dzieci w Belgii przyjęły jako karton mleka, cały karton wraz z plastikowymi elementami, w związku z czym odrzuciły ten rodzaj odpadu jako nienadający się do recyklingu.

Ankieta II

Pocieszającym faktem jest to, że po przeprowadzeniu ankiety po raz drugi po części edukacyjnej, nastąpiła znaczna poprawa świadomości dzieci. Wyniki zamieszczone są w poniższej tabeli:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Szkoła Miejska	89%	50%	36%	29%	75%	82%	89%	57%	71%	93%	61%	89%	57%	21%
Szkoła Wiejska	81%	25%	50%	94%	50%	89%	94%	44%	100%	100%	56%	94%	0%	44%
Średnia	85%	38%	43%	61%	63%	86%	92%	50%	86%	96%	58%	92%	29%	33%

Wyniki pokazują znaczną poprawę odpowiedzi na większość pytań. Możliwe zmiany na gorsze mogą wynikać z faktu, że skład osobowy grupy między pierwszym a drugim badaniem się zmieniał. Część dzieci była chora na pierwszych a część na drugich zajęciach, co mogło nieznacznie wpłynąć na wyniki badań. Zadowolające jest jednak to że znacznie więcej dzieci ze szkół wiejskich odpowiedziało dobrze na pierwsze pytanie.

3. Wnioski

Porównując pierwsze i drugie badanie w polskich szkołach widać że nastąpił znaczny progres. W obu zarówno miejskiej i wiejskiej szkole wiedza wzrosła o ponad 20%. Pomimo faktu, że w szkołach wiejskich przeprowadzono 6 godzin lekcyjnych zajęć (czyli 3 razy więcej) poprawa wiedzy wypadła gorzej. Może to wynikać z faktu, że dzieci uczęszczające do szkoły miejskiej gdzie przeprowadzałyśmy badania potrzebowały głównie usystematyzowania swojej wiedzy. Porównanie to umieściłam w tabeli poniżej:

	I Ankieta	II Ankieta
Szkoła Miejska	35,65%	60,95%
Szkoła Wiejska	34,60%	57,13%
Srednia	35,13%	59,04%

Porównując wyniki do dzieci za granicą można wyciągnąć wnioski, że z całą pewnością uczniowie podstawówki nie odbiegają od swoich zachodnich kolegów. Porównanie procentu prawidłowych odpowiedzi zamieściłam poniżej:

Polska	Belgia	Włochy
35,13%	36,89%	30,12%

Porównanie dokonałam jedynie do danych z pierwszej ankiety, ze względu na fakt, że nie wiem jak wyglądała edukacja szkolna dzieci z innych krajów w tym zakresie, ponieważ badania nie były przeprowadzane w szkole. Nie zmienia to faktu że po zajęciach wiedza polskich dzieci znacznie przewyższała wiedzę innych dzieci, co osobiście doprowadziło mnie do wniosku, że niewielkim nakładem kilku godzin w roku, można zmienić świadomość całego kolejnego pokolenia. Nie wolno w końcu zapomnieć, że czego nauczy się Jaś, o tym będzie wiedział Jan.

Literatura

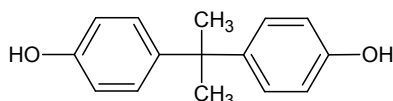
1. Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach. Dz. U. z 1996 r. Nr 132, poz. 622
 2. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. Dz. U. z 2001 r. Nr 62, poz. 628
 3. Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o opakowaniach i odpadach opakowaniowych. Dz. U. z 2001 r. Nr 63, poz. 638
 4. Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej. Dz. U. z 2001 r. Nr 63, poz. 639
 5. Ustawa z dnia 29 lipca 2005 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Dz. U. z 2005 r. Nr 180, poz. 1495
 6. Ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach. Dz. U. z 2009 r. Nr 79, poz. 666
-

Migracja bisfenolu A do wód przeznaczonych do spożycia z butelek plastikowych

Magdalena Grunwalska, Mariusz Dudziak

1. Wstęp

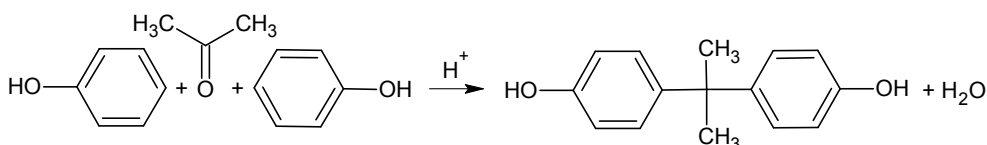
Bisfenol A (BPA) jest organicznym związkiem chemicznym z grupy fenoli (rys. 1.1) [1]. Z uwagi na aktywność biologiczną BPA włączony został do grupy związków określanych terminem ksenoestrogenów [2].



Rys. 1.1. Struktura chemiczna bisfenolu A.

Bisfenol A nie może spełniać funkcji hormonów płciowych, lecz po przedostaniu się do organizmu człowieka powoduje zaburzenie mechanizmu działania hormonów endogennych. Prowadzi to do zaburzeń gospodarki hormonalnej [3]. Narażenie na działanie bisfenolu A powoduje wady rozwojowe płodu lub niemowląt, przedwczesne dojrzewanie dzieci, obniżoną płodność, zwiększone ryzyko zachorowań na choroby nowotworowe i wiele innych schorzeń [2]. BPA może również szkodzić sercu. Na podstawie eksperymentów przeprowadzonych na zwierzętach stwierdzono, że wystarczy mikroskopijne stężenie BPA (jeden do miliarda), by komórki mięśnia sercowego przestały reagować na bodźce zewnętrzne i zaczęły się kurczyć w niekontrolowany sposób. Następstwem tej reakcji może być arytmia, która w najgorszym razie prowadzi do śmierci w wyniku tzw. nagłego zgonu sercowego. W przyszłości planuje się powtórzyć eksperyment na komórkach pochodzących z ludzkiego mięśnia sercowego [4,5].

Bisfenol A po raz pierwszy został otrzymany przez rosyjskiego chemika Aleksandra Dianina (1851-1918) w 1891 roku. W metodzie Dianina bisfenol A jest produktem kondensacji acetonu (stąd symbol „A” w nazwie związku) i dwóch cząsteczek fenolu. Reakcja jest katalizowana przez kwasy, np. HCl lub żywicę jonowymienną zawierającą silnie kwasowe grupy sulfonowe (R-SO₃H), co przedstawiono na rys. 1.2. Reakcję prowadzi się zazwyczaj w obecności dużego nadmiaru fenolu. Synteza jest wydajna, a jedynym produktem ubocznym jest woda.



Rys. 1.2. Reakcja syntezy bisfenolu A.

Bisfenol A stosowany jest jako utwardzacz do produkcji tworzyw sztucznych takich jak żywice poliwęglanowe, fenolowe i epoksydowe stanowiące wyściółkę większości metalowych puszek do przechowywania żywności [5-6]. Ich kontakt z produktem żywnościowym powoduje migrację BPA. Przedstawione badania w [7] potwierdziły obecność BPA w wo-

dzie (odciek) z puszki po kukurydzy, w zakresie stężeń od 3,3 do 4,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Inne zastosowanie bisfenolu A to poliestry (głównie poliwęglany), które początkowo były wytwarzane bez udziału bisfenolu A, co powodowało jednak, że były kruche, łatwo krystalizowały pod wpływem rozpuszczalników i charakteryzowały się niską temperaturą topnienia [8-10]. Bisfenol A ma zastosowanie również przy produkcji polieterów, polisulfonów oraz niektórych przezroczystych tworzyw sztucznych [4]. Materiały te powszechnie służą do produkcji przedmiotów codziennego użytku takich jak: soczewki do okularów, płyty CD/DVD, szyby okienne, telefony komórkowe, części samochodowe, wypełnienia stosowane w stomatologii, plastikowe pojemniki do przechowywania napojów i żywności co sprawia, że narażenie na bisfenol A jest powszechne [2].

Celem pracy jest analiza stężenia bisfenolu A w wybranych próbkach wód mineralnych. Z użyciem metod statystycznych dokonano również oceny korelacji pomiędzy stężeniem BPA, a zawartością kationów i anionów (w tym ich sumaryczna ilość) w wodzie mineralnej oraz czasem przechowywania wody w butelce plastikowej.

2. Materiały i metody

Do badań pod kątem występowania bisfenolu A w wodzie spożywczej wybrano 10 różnych ogólnie dostępnych wód mineralnych przechowywanych w butelkach plastikowych. Główne składniki mineralne badanych wód podano w tabeli 2.1. Z kolei czas ekspozycji wody wynosił od 26 do 158 dni i został określony na podstawie daty jej butelkowania.

Tabela 2.1. Główne składniki mineralne badanych wód oraz czas ekspozycji.

Nr wody	Kationy, mg/dm^3				Aniony, mg/dm^3				Ogólna zawartość rozpuszczonych składników, mg/dm^3	Czas ekspozycji (t), dni*
	magnezowy (Mg^{2+})	wapniowy (Ca^{2+})	sodowy (Na^+)	potasowy (K^+)	wodorowęglanowy (HCO_3^-)	siarczanowy (SO_4^-)	chlorkowy (Cl^-)	fluorkowy (F^-)		
1.	33	58	2	b.d.	277	b.d.	b.d.	0,13	420	27
2.	12	28	13	2	87	37	29	0,05	221	101
3.	22	131	11	1	543	3	3	1	742	60
4.	6	62	4	b.d.	202	b.d.	b.d.	b.d.	312	71
5.	76	305	28	5	256	30	7	0,12	1705	26
6.	143	181	63	6	1418	26	6	b.d.	1842	53
7.	17	44	11	1	187	44	3	b.d.	322	133
8.	9	46	4	2	171	15	3	0,15	b.d.	107
9.	16	129	34	22	552	30	6	0,31	264	158
10.	17	44	11	1	187	44	3	b.d.	322	28

b.d. - brak danych;

* określony na podstawie daty butelkowania wody.

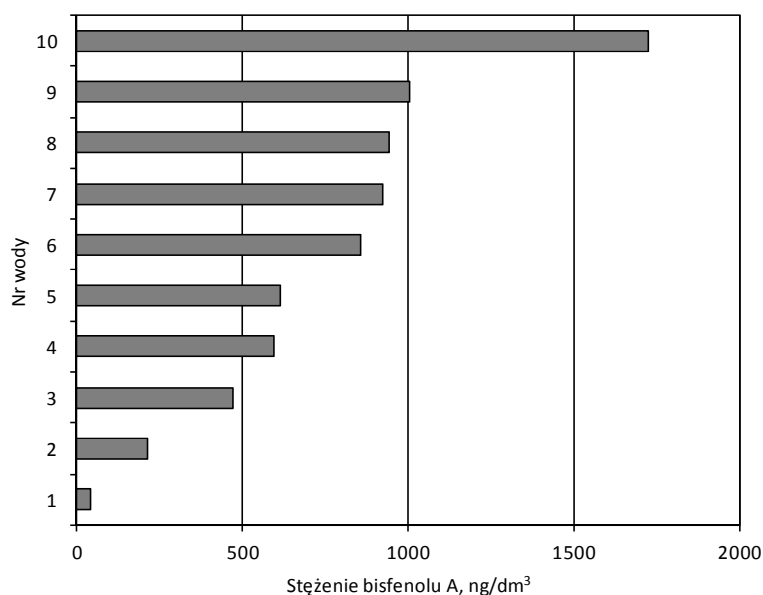
Bisfenol A oznaczono w wodzie z użyciem ekstrakcji do fazy stałej i analizy HPLC z detekcją fluorescencyjną. Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki SupelcleanTM ENVI-18 (objętość 6 cm^3 i 1,0 g fazy) firmy Supelco. Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano metanolem (5 cm^3) i acetonitrylem (5 cm^3), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm^3). Wydzielony związek odmyto 1 cm^3 mieszaniny acetonitryl/woda w proporcjach 60:40

(v/v). Analizę jakościowo-ilościową bisfenolu A w ekstrakcie przeprowadzono przy użyciu HPLC (detektor fluorescencyjny, długość fali wzbudzenia 228 nm a emisji 312 nm). Stosowano kolumnę Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 μm . Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl firmy POCH. Zastosowana metoda charakteryzuje się odzyskiem wzorca na poziomie 74%, co zostało określone dla wody zdejonizowanej o stężeniu bisfenolu A 1000 ng/dm^3 . Granica detekcji metody wynosiła 10 ng/dm^3 .

Współzależności między badanymi cechami określano na podstawie współczynnika korelacji (r) wyznaczonego z użyciem pakietu Statistica 8,0. Ocenę prowadzono na poziomie istotności (p) równym 0,05 korzystając z analizy regresji z jedną zmienną niezależną oraz regresji wielokrotnej.

3. Wyniki badań i ich omówienia

W każdej z badanych próbek spożywczej wody mineralnej stwierdzono obecność bisfenolu A (rys. 3.1). Stężenie bisfenolu A było w zakresie od 40 do 1721 ng/dm^3 w zależności od rodzaju wody.

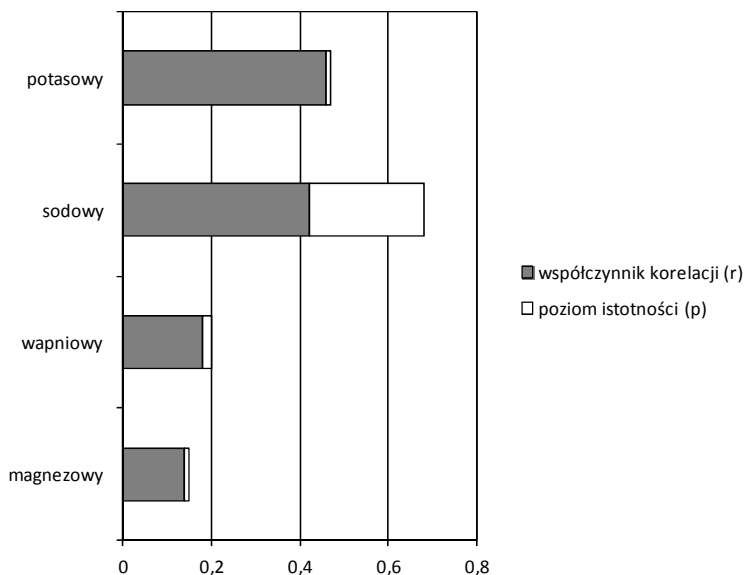


Rys. 3.1. Stężenia bisfenolu A w badanych wodach.

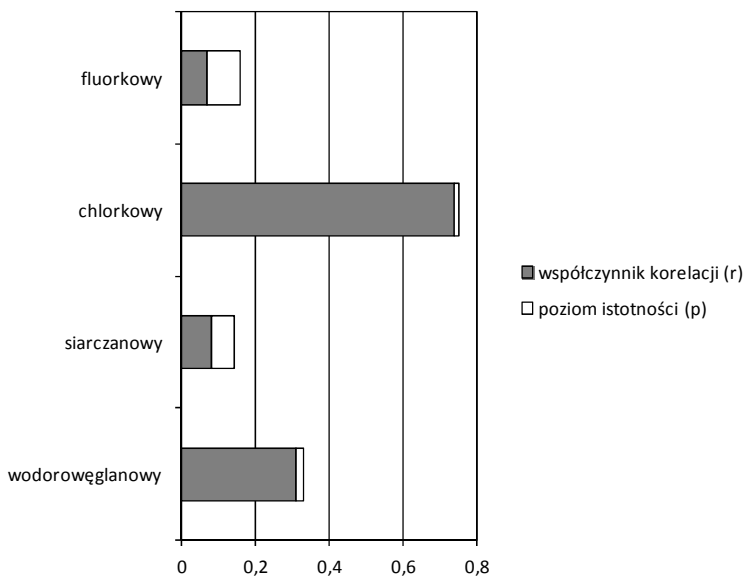
W celu matematycznego opisu wpływu rozpuszczonych składników mineralnych wody na migrację bisfenolu A, dokonano analizy zależności pomiędzy stężeniem BPA a stężeniem poszczególnych kationów i anionów, ogólną zawartością rozpuszczonych składników oraz czasem jej ekspozycji w butelkach plastikowych. Analiza zakłada liniową funkcję regresji wielorakiej przy obraniu jako zmiennej zależnej uzyskanego w badaniach doświadczalnych stężenia bisfenolu A, a jako zmienne niezależne stężenia poszczególnych kationów (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+) i anionów (HCO_3^- , SO_4^- , Cl^-), ogólną zawartość rozpuszczonych składników oraz czas ekspozycji wody w butelkach plastikowych (t), rozważane jako pojedyncze i grupowe parametry.

Określono, że największy wpływ na migrację BPA do wód z plastikowego opakowania ma ilość rozpuszczonych składników mineralnych, w tym głównie z grupy kationów Na^+ i K^+

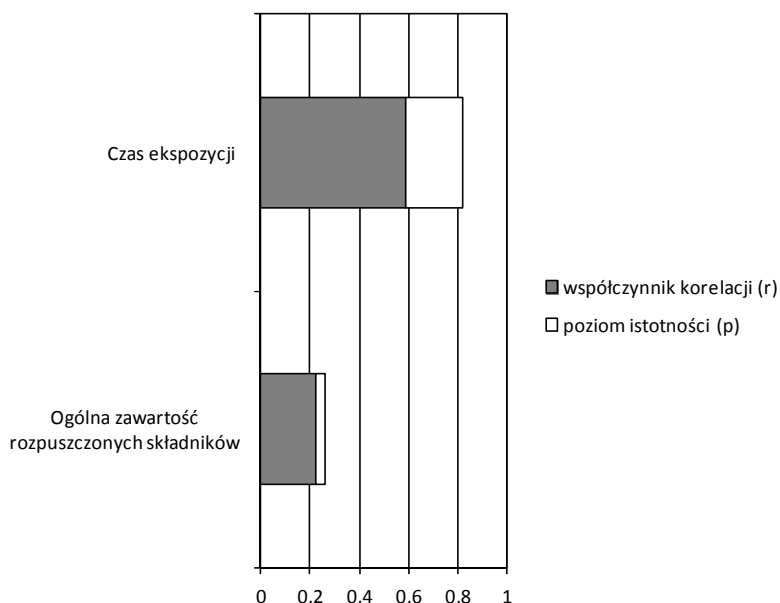
(rys. 3.2), spośród anionów HCO_3^- i Cl^- (rys. 3.3) oraz czas ekspozycji wody w butelce plastikowej (rys. 3.4).



Rys. 3.2. Analiza korelacyjna dla stężenia bisfenolu A i poszczególnych kationów.



Rys. 3.3. Analiza korelacyjna dla stężenia bisfenolu A i poszczególnych anionów.



Rys. 3.4. Analiza korelacyjna dla stężenia bisfenolu A i ogólnej zawartości rozpuszczonych składników oraz czasu ekspozycji wody.

Ostatni etap prac, obejmował ocenę stężenia bisfenolu A w oparciu o równania zaproponowane na podstawie opisanych powyżej wyników analizy regresji z jedną zmienną niezależną. W tym przypadku analiza zakładała liniową funkcję regresji wielokrotnej przy obraniu jako zmiennej stężenia bisfenolu A, a jako zmienne niezależne wybrane stężenia kationów i anionów oraz czasu ekspozycji wody, które rozważone zostały w różnych konfiguracjach parametrów (tabela 3.1, równania nr 3.1.-3.3).

Największą korelację obserwowano w przypadku równania, które uwzględnia równocześnie stężenie wybranych anionów (Na^+ , K^+) i kationów (HCO_3^- , Cl^-) jak i czasu ekspozycji wody. Równanie to umożliwia przybliżoną ocenę stężenia bisfenolu A w dowolnej wodzie mineralnej, w oparciu o podstawowe informacje przedstawione na etykiecie.

Tabela 3.1. Badane równania z użyciem regresji wielokrotnej oraz ich podstawowe parametry

Równanie	Nr	Współczynniki regresji					Współczynnik korelacji (r)	
		a_0	a_1	a_2	a_3	a_4		a_5
$C_{BPA} = a_0 + a_1 C_{K^+} + a_2 C_{HCO_3^-} + a_3 C_{Cl^-}$	3.1	818,28	15,11	-0,01	-22,26	-	-	0,83
$C_{BPA} = a_0 + a_1 C_{K^+} + a_2 C_{HCO_3^-} + a_3 C_{Cl^-} + a_4 t$	3.2	553,47	4,98	0,12	-21,71	2,81	-	0,90
$C_{BPA} = a_0 + a_1 C_{Na^+} + a_2 C_{K^+} + a_3 C_{HCO_3^-} + a_4 C_{Cl^-} + a_5 t$	3.3	431,07	14,93	-10,26	-0,39	-27,42	-22,26	0,96

4. Wnioski

- Obecność bisfenolu A potwierdzono w każdej z badanych próbek spożywczej wody mineralnej przechowywanej w butelce plastikowej.
- Z użyciem analizy statystycznej określono, że największy wpływ na migrację BPA do wód z plastikowego opakowania, ma ilość rozpuszczonych składników mineralnych, w tym głównie: Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- oraz czas ekspozycji wody w butelce plastikowej.
- Zaproponowane w ramach projektu równanie matematyczne, umożliwia przybliżoną ocenę stężenia bisfenolu A w dowolnej wodzie mineralnej, w oparciu o podstawowe informacje przedstawione na etykiecie.

Literatura

1. Kulczycki A., The vibration dynamics of a bisphenol A polycarbonate molecule - spectroscopic and theoretical research, *Polish Journal of Applied Chemistry*, 3, 2009, 231-238.
 2. Gospodarska E., Bisfenol A - zagrożenie w butelkach dla dzieci, *Zakażenia*, 2, 2011, 125-129.
 3. Szymański A., Rykowska I., Wasiak W., Determination of bisphenol A in water and milk by micellar liquid chromatography, *Acta Chromatographica*, 17, 2006, 161-172.
 4. Dudziak M., Bodzek M., Badania zawartości ksenoestrogenów w wodzie metodą ekstrakcji sorpcyjnej, *Ochrona środowiska*, 1, 2009, 9-14.
 5. Dudziak M., Występowanie i monitoring ksenoestrogenów w wodach powierzchniowych i do picia, *Aura*, 12, 2009, 8-10.
 6. Jaszczyński J., Mielniczuk Z., Pochodne bisfenoli w opakownictwie - problemy związane ze stosowaniem BADGE, BFDGE i związków pokrewnych w opakowaniach żywności, *Opakowanie*, 10, 2000, 14-16.
 7. Rudel R. A., Gray J. M., Engel C. L., Rawsthorne T. W., Dodson R. E., Ackerman J. M., Rizzo J., Udelman J. L., Brody J. G., Food packaging and bisphenol A and bis(2-ethylhexyl) phthalate exposure: findings from a dietary intervention, *Environmental Health Perspectives*, 119, 2011, 914-920.
 8. Banaś B., Tkacz B., Krueger A., Poliwęglany (PC) - rozwój technologii, *Chemik*, 5, 2004, 158-161.
 9. Rykowska I., New solid-phase sorbent with ketoimine groups – preparation and application to determination of bisphenol A, *Chemia Analityczna*, 51, 2006, 339-409.
 10. Lu S., Junjie J., He Q., Hu S., Application of glacy electrode coated with multi - wall nanotube film for determination of bisphenol A in plastic waste samples, *Chemia Analityczna*, 49, 2004, 607-617.
-

Wstępna ocena podstawowych wł. fizykochemicznych odpadów cytrusowych

Aleksandra Domagała, Katarzyna Łozowska, Magdalena Kustwan

1. Wstęp

Odpady biodegradowalne są to odpady, które są zdolne do rozkładu beztlenowego lub tlenowego. Do odpadów biodegradowalnych zalicza się tzw. odpady zielone, które powstają w ogródkach przydomowych (ścięte trawy, kwiaty, liście, chwasty, ścięte gałązki z drzew, krzaków i żywopłotów) oraz odpady kuchenne (resztki żywności, obierki, skorupki jaj, odpady po owocach i warzywach, zwiędłe kwiaty cięte itp.). Łącznie zajmują one w pojemniku przeciętnego mieszkańca około 35% wszystkich odpadów.

Wysegregowane ze strumienia odpadów komunalnych, odpady ulegające biodegradacji należy gromadzić w przystosowanych do tego celu pojemnikach w kolorze brązowym lub workach do tego przeznaczonych i przekazywać podmiotowi uprawnionemu do ich odbioru. Można część tych odpadów zagospodarować we własnym zakresie poprzez kompostowanie wyznaczonym miejscu na terenie nieruchomości.

W związku z wprowadzeniem przepisów, które zobowiązują Polskę do ograniczenia masy odpadów biodegradowalnych składowanych na składowiskach, określone zostały maksymalne poziomy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji dopuszczonych do składowania. Polska została zobowiązana do osiągnięcia określonych poziomów odzysku odpadów oraz ograniczenia ilości odpadów biodegradowalnych kierowanych na składowiska. Wyznaczone poziomy kształtują się w następujący sposób:

- do 75% wagi ilości odpadów biodegradowalnych z roku 1995 do 16.07.2010,
- do 50% wagi ilości odpadów biodegradowalnych z roku 1995 do 16.07.2013,
- do 35% wagi ilości odpadów biodegradowalnych z roku 1995 do 16.07.2020.

Równocześnie znowelizowana ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach oraz nowa dyrektywa ramowa o odpadach (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy), precyzują zasady postępowania z odpadami komunalnymi.

Od roku 2013 na terenie Polski obowiązywać będzie ustawowy zakaz składowania odpadów biodegradowalnych zebranych selektywnie. W związku z wprowadzeniem w życie takiego przepisu, niezbędne będzie zastosowanie innych metod zagospodarowania odpadów biodegradowalnych.

Badania nad właściwościami nawozowymi odpadów cytrusowych, miały wykazać czy taki rodzaj odpadów biodegradowalnych, może zostać przeznaczony do procesu kompostowania bądź fermentacji metanowej.

2. Bilans odpadów biodegradowalnych wytworzonych w Polsce

Odpady biodegradowalne można powtórnie wykorzystać, wprowadzając je ponownie do obiegu materii w przyrodzie poprzez np. kompostowanie, fermentację metanową.

Kompostowanie jest naturalną metodą przekształcania odpadów, polegającą na rozkładzie substancji organicznej poprzez mikroorganizmy. Proces kompostowania przeprowadzany

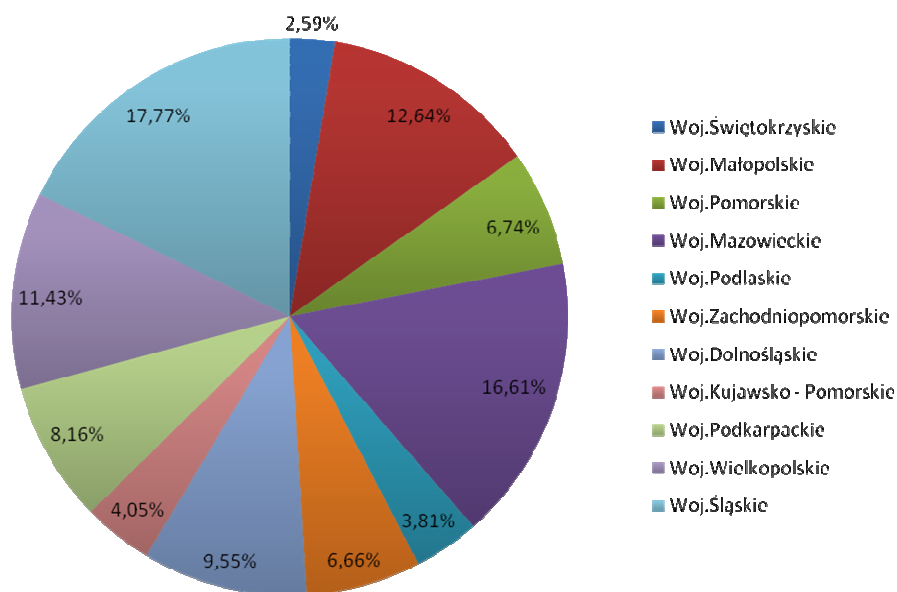
jest w kontrolowanych warunkach: w obecności tlenu (powietrza), w odpowiedniej temperaturze i wilgotności. Efektem tego procesu, jest stabilna substancja próchnicza, która może być stosowana jako nawóz organiczny. Odpowiednio przygotowany kompost stanowi idealny nawóz do ogrodów przydomowych i działek.

Fermentacja metanowa jest procesem mikrobiologicznym rozkładu substancji organicznych. Proces przeprowadzany jest w warunkach beztlenowych przez mikroorganizmy anaerobowe z wydzieleniem metanu. Zasadniczym celem beztlenowego przetwarzania odpadów jest produkcja biogazu, a z niego energii cieplnej i elektrycznej w ramach kogeneracji w agregatach prądotwórczych.

Olbrymie ilości odpadów biodegradowalnych, które powstają na terenie naszego kraju, mogą być ponownie wprowadzone do obiegu materii, z korzyścią dla ludzi. Dzięki takim odpadom można pozyskać pełnowartościowy kompost, spełniający kryteria jakościowe dla nawozów organicznych lub środków poprawiających właściwości gleby.

Fermentacja metanowa odpadów podlegających biodegradacji, pozwala na pozyskanie biogazu, którego szersze zastosowanie poprawi bezpieczeństwo energetyczne kraju oraz stan środowiska naturalnego.

Na rysunku 2.1, przedstawiono bilans odpadów biodegradowalnych, powstałych w roku 2007 z podziałem na poszczególne województwach.



Rys. 2.1. Procentowy udział odpadów biodegradowalnych dla poszczególnych województw w roku 2007, *źródło: Krajowy Plan Gospodarki Odpadami*

Tabela 2.1. prezentuje ilości odpadów biodegradowalnych w latach 2010 i 2015 z podziałem na odpady kuchenne i ogrodowe oraz zielone dla poszczególnych województw w Polsce.

Tabela 2.1. Ilość odpadów kuchennych i ogrodowych, oraz ilość odpadów zielonych dla poszczególnych województw, źródło: *Krajowy Plan Gospodarki Odpadami*

	Odpady kuchenne i ogrodowe [Mg/rok]		Opady zielone [Mg/rok]	
	2010 r.	2015 r.	2010 r.	2015 r.
Woj. Świętokrzyskie	58871	60514	6045	6240
Woj. Małopolskie	330136	-	42796	-
Woj. Pomorskie	259509	250994	18107	17,928
Woj. Mazowieckie	308003	-	51294	-
Woj. Podlaskie	96500	100800	7900	8200
Woj. Zachodniopomorskie	13990	141400	17600	18700
Woj. Dolnośląskie	-	-	14900	15800
Woj. Kujawsko-Pomorskie	4417	-	6858	-
Woj. Podkarpackie	-	-	-	-
Woj. Wielkopolskie	-	-	16000	25000
Woj. Śląskie	-	-	-	-

3. Metodyka badań

W ramach prowadzonych badań określono podstawowe właściwości nawozowe odpadów cytrusowych.

Na badanych odpadach wykonano następujące oznaczenia:

- Oznaczenie gęstości nasypowej,
- Oznaczenie węgla organicznego w odpadach,
- Oznaczenie zawartości fosforu,
- Oznaczenie azotu ogólnego w odpadach metodą Kjeldaha,
- Oznaczenie zawartości siarki metodą Eschki,
- Oznaczenie chlorków,
- Oznaczenie wilgotności całkowitej metodą wagową,
- Oznaczenie zawartości ortofosforanów(V),
- Oznaczenie zawartości substancji organicznych,
- Oznaczenie zawartości rozkładalnych substancji organicznych,

- Oznaczenie pH_{KCl} ,
- Oznaczenie $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$,
- Oznaczenie zagniwania odpadów,
- Oznaczenie toksyczności odpadów.

Powyższe oznaczenia wykonane zostały zgodnie z obowiązującymi normami.

4. Charakterystyka badanych odpadów

Do analizy laboratoryjnej zastosowano odpady owoców cytrusowych takich jak: mandarynka, grejpfrut, pomarańcza oraz cytryna. Badane odpady zostały pozyskane z popularnych galerii handlowych mieszczących się w miastach aglomeracji śląskiej.

Dla zwiększenia wiarygodności badań użyto cytrusów, które pozyskano w sklepach różnych sieci handlowych.

5. Wyniki badań

Do wykonania oznaczeń wykorzystano dwie formy odpadów cytrusowych: wysuszone, a następnie zmielone skórki cytrusowe oraz świeże, nie umyte odpady z owoców.

Zmielone odpady wykorzystano do wykonania następujących oznaczeń: zawartości siarki, węgla organicznego, fosforu ogólnego, azotu, pH oraz toksyczności.

Świeże odpady cytrusowe użyto do oznaczenia: pH, ortofosforanów (V) oraz chlorków.

Pozyskane wyniki są średnią arytmetyczną otrzymaną z pomiarów.

Tabela 5.1. prezentuje oznaczenia określające właściwości nawozowe badanych odpadów:

Tab.5.1. Właściwości nawozowe odpadów cytrusowych.

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Zawartość azotu	%	43,44
Zawartość fosforu ogólnego	%	10,18
Zawartość siarki	%	0,11
Zawartość węgla organicznego	%	41,19
Zawartość rozkładalnych substancji organicznych	%	87,64
Wilgotność	%	84,46
Gęstość nasypowa	kg/m^3	110
Sucha masa (s.m)	%	15,54
Sucha masa organiczna(s.m.o)	%	12,33

Porównując uzyskane wyniki z wynikami dla świeżej trawy hodowanej w naturalnych warunkach (gdzie azot wynosi 1,4%, fosfor 1,1%, a węgiel 28,7%), stwierdzono, że wartości oznaczanych substancji dla badanego odpadu znacząco odbiegają od wartości standardo-

wych, co mogło zostać spowodowane nawożeniem ich sztucznymi nawozami, przyskaniem, oraz wykorzystywaniem chemicznych środków uprawy roślin.

Tabela 5.2. zestawia wartości oznaczeń węgla, fosforu, azotu i siarki w przeliczeniu na suchą masę dla badanego odpadu z optymalnymi wartościami tych pierwiastków:

Tab. 5.2. Zestawienie wyników badań.

	Kompostowanie		Fermentacja metanowa	
	Badany	Optymalny	Badany	Optymalny
C/N	1	30	1	600
C/P	4	100	4	15
C/S	-	-	361	5
C/N/P/S	-	-	-	600:15:5:1

Komposty klasyfikowane są jako wysokiej jakości nawóz organiczny, który musi spełniać pewne minimalne wymagania jakościowe dla nawozów organicznych. Powinien on zawierać co najmniej 40% substancji organicznej w przeliczeniu na suchą masę, a w przypadku deklarowania w nich azotu, fosforu lub potasu (albo ich sumy) zawartość poszczególnych składników nie może być mniejsza niż 0,5% (m/m) azotu całkowitego, 3% (m/m) fosforu w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu i 0,3% (m/m) potasu w przeliczeniu na tlenek potasu. Zatem badany przez nas odpad (43,44 % azotu ogólnego, 10,18% fosforu) prawdopodobnie mógłby wraz z innymi odpadami stworzyć pełnowartościowy kompost. Natomiast niska wartość współczynnika C/N, który wynosi około 1, może powodować problem emisji odorów i uwalniania amonu. Duże ilości azotu mogą także prowadzić do powstawania amoniaku w ilościach toksycznych dla mikrobiologicznych populacji, inhibitując proces.

Przy niekorzystnym stosunku C/N (nadmiernie wysokim) zalecane jest dostarczenie do kompostowanej masy substancji bogatych w azot jak również organizmów zdolnych do wiązania azotu atmosferycznego.

W tabeli 5.3 przedstawiono wyniki dotyczące zanieczyszczeń wymywanych z badanych odpadów.

Tab. 5.3. Zestawienie wyników badań.

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
pH _{KCl}	-	3,9
pH _{H2O}	-	6,6
Chlorki	gCl/kg	0,00003223
Ortofosforany (V)	mg/dm ³	18
Fosfor ogólny	mg/dm ³	5,88

Istotnym parametrem do stworzenia stabilnych warunków potrzebnych do przeprowadzenia procesu fermentacji metanowej jest stosunek substancji pokarmowych C:N:P:S. Optymalnie powinien wynosić on 600:15:5:1, gdzie w przypadku badanego odpadu wyniósł on w przy-

blizniu 600:633:148:2. Takie wartości nie stworzyłyby optymalnych warunków do przeprowadzenia procesu fermentacji. Ale badane odpady mogłyby stanowić jeden z cennych substratów do produkcji biogazu.

6. Wnioski

Odpady biodegradowalne są naturalnym i bogatym źródłem węgla, azotu, fosforu, potasu oraz mikrośladników pokarmowych. Odpowiednie przygotowanie substratów oraz dobranie składu mieszanki odpadów poddanych przetworzeniu gwarantuje uzyskanie produktu, jakim jest pełnowartościowy kompost, spełniający kryteria jakościowe dla nawozów organicznych lub środków poprawiających właściwości gleby.

Do przeprowadzenia procesu kompostowania niezbędne jest zapewnienie odpowiedniej wilgotności materiału, która powinna wynosić 40-60%. Należy zapobiegać przesuszeniu materiału, które może doprowadzić do zahamowania procesu kompostowania, a w końcowych przypadkach do samozapłonu. W przypadku badanego odpadu wilgotność wynosi około 85%, w związku z czym należałoby zmniejszyć tą wartość.

Uzyskane wyniki wskazują, że prawdopodobnie badany odpad mógłby wraz z innymi stworzyć wartościową mieszankę, która następnie stałaby się pełnowartościowym kompostem.

Do przeprowadzenia procesu fermentacji w optymalnych warunkach należałoby tak dobrać mieszankę, aby stosunek pierwiastków biogenych C:N:P:S wyniósł wspomniane 600:15:5:1.

Z badań toksyczności badanego odpadu metodą z użyciem rzeżuchy ogrodowej, stwierdzono 100% inhibicję.

Literatura

1. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014,
2. „Poradnik gospodarowania odpadami”, Warszawa 2009, Krzysztof Skalmowski.

Ocena wpływu wycieku CO₂ z uszkodzonego rurociągu na organizmy żywe

Katarzyna Stolecka, Andrzej Rusin

1. Wstęp

Od wielu już lat na całym świecie podejmowany jest problem oddziaływania tzw. gazów cieplarnianych na zmiany klimatu. Europejska Strategia na Rzecz Zrównoważonej, Konkurencyjnej i Bezpiecznej Energii z 2006 roku czy też Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z 2009 roku w sprawie geologicznego składowania CO₂ regulują działania prawne i organizacyjne związane z technologiami CCS, które będą stosowane w blokach energetycznych spalających węgiel kamienny i węgiel brunatny. Konieczność wychwytu, transportu i składowania CO₂ staje się więc istotnym zagadnieniem zwłaszcza przy budowie nowych bloków energetycznych. Polska jest krajem, gdzie wspomniane dwa paliwa kopalne tj. węgiel kamienny i węgiel brunatny długo jeszcze będą stanowiły podstawowe źródło energii, a przy ich spalaniu powstawać będą ogromne ilości CO₂. Jest to dla nas, a także wielu innych krajów takich jak np. USA, Chiny, Rosja bardzo istotny problem. Podążając za przepisami unijnymi, Polska jako członek Unii Europejskiej, powinna rozszerzyć przepisy polskiego prawa o zagadnienia związane ze składowaniem CO₂ i wpływem tego procesu na środowisko. Celem niniejszej pracy jest analiza potencjalnych zagrożeń związanych z transportem dużych ilości CO₂. Niekontrolowane wydostanie się znacznych ilości dwutlenku węgla do atmosfery może stanowić realne zagrożenie dla ludzi, zwierząt i roślin. W dalszej części artykułu krótko opisano technologie CCS i ryzyko z nimi związane oraz określono potencjalne niebezpieczne scenariusze związane z uszkodzeniem rurociągów transportujących duże ilości dwutlenku węgla. Przedstawiono również przykładowe wielkości stref krytycznych o określonych stężeniach CO₂ powstających w otoczeniu uszkodzonego rurociągu.

2. Technologie wychwytu i składowania dwutlenku węgla

Biorąc pod uwagę możliwości zastosowania w energetyce oraz analizując rozwój badań nad technologiami CCS możemy je podzielić na trzy rodzaje. Pierwsza z nich to metoda wykorzystująca proces absorpcji chemicznej, oparta na zastosowaniu roztworu monoetanolaminy (MEA). Instalacje z zastosowaniem tej metody wychwytu CO₂ są już stosowane zarówno w instalacjach doświadczalnych, jak i na obiektach rzeczywistych. Wydajność tej metody mocno zależy od stopnia zanieczyszczenia spalin w tym zwłaszcza od obecności SO₂, NO_x i pyłu. Ważnym aspektem prowadzonych badań jest również zmniejszenie energochłonności procesów regeneracji sorbentu gdyż wpływa to na zmniejszenie sprawność wytwarzania energii elektrycznej (nawet o 10%) w blokach węglowych. Zakłada się, że zastosowanie sorbentów nowych generacji może zmniejszyć tę stratę do nieco powyżej 4%. Druga z metod wykorzystuje proces zgazowania węgla przed procesem jego spalania. Sprawność wychwytu dwutlenku węgla w zależności od rodzaju instalacji wynosi ponad 90%. Blok energetyczny w którym stosowana jest ta technologia składa się z 2 równoległych ciągów technologicznych zawierających gazogenerator, turbinę gazową i kocioł odzysknicowy. Węgiel podaje się procesowi wstępnego suszenia, mielenia, a następnie jest on podawany do gazogenerato- ra, gdzie panuje temperatura około 1400°C. Powstający gaz jest oczyszczany i doprowadzany do turbin gazowych. Spaliny z turbin gazowych są dalej doprowadzane do kotłów odzysknicowych, gdzie wytwarzana jest para. Następnie para ta jest wykorzystywana w turbinie parowej. W instalacjach przystosowanych do redukcji emisji CO₂ gaz gorący z generatora jest schładzany wtryskiem wody. Następnie w odpowiedniej instalacji zachodzi katalityczne

przekształcenie CO na H₂ i CO₂ oraz osobne wyprowadzenie CO₂. Z kolei trzecia z technologii wykorzystuje proces spalania tlenowego z recyrkulacją CO₂ (Oxy-Combustion). Przy spalaniu tlenowym do komory paleniskowej kotła zamiast powietrza doprowadzany jest tlen. Powoduje to, że spaliny praktycznie nie zawierają azotu, a ich głównym składnikiem jest CO₂. Część tego gazu jest powtórnie zawracana do komory paleniskowej, gdzie razem z dostarczonym tlenem pozwala na zapewnienie dobrych warunków spalania. Powstające spaliny są praktycznie czystym dwutlenkiem węgla, który może być wychwycony, sprężony i dalej transportowany. Koniecznym staje się tutaj wyposażenie bloku w instalacje do produkcji tlenu, a proces ten podobnie jak metoda oparta na absorpcji chemicznej obniża sprawność produkcji energii elektrycznej również o ok. 10%.

Wszystkie przedstawione technologie CCS powodują dość istotne obniżenie sprawności wytwarzania energii elektrycznej co powoduje iż wymaga się, aby były one stosowane w blokach których sprawność może osiągać 50% (bloki nadkrytyczne). Przyszłość prowadzonych badań zmierza więc do rozwiązań zapewniających tylko nieznaczne obniżenie sprawności całego bloku, tak aby stosowanie tych technologii nie spowodowało drastycznego podniesienia ceny produkowanej przez te bloki energii elektrycznej [3,5].

3. Ryzyko związane wychwytem i składowaniem dwutlenku węgla

Ryzyko technologii CCS wiąże się z każdym etapem tego procesu, czyli zarówno z wychwytem, transportem, zatłaczaniem oraz składowaniem dwutlenku węgla. Oczywiście analiza ryzyka dla każdego z tych etapów związana jest z różnymi czynnikami społecznymi, ekonomicznymi i technicznymi. Ryzyko jest iloczynem prawdopodobieństwa wystąpienia zdarzenia niebezpiecznego oraz jego konsekwencji wyrażonych za pomocą jednostek pieniężnych, ale również wyrażonych jako zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi oraz w postaci konsekwencji środowiskowych.

Jednym z pierwszych etapów oceny ryzyka jest określenie scenariuszy zagrożeń, które mogą wystąpić na różnych etapach procesu sekwestracji CO₂. Przykładami są tutaj np. zagrożenie pożarem lub eksplozją przy stosowaniu metody oxy-spalania, zagrożenie pożarem spowodowanym wyciekami amin czy też pożar spowodowany niekontrolowanym wypływem gazu syntezowego. Etap transportu dwutlenku węgla do miejsc składowania również powoduje zagrożenia dla ludzi i zwierząt, ale w postaci chmury powstałej z uwolnionego gazu, kontaktu ze strumieniem gazu o bardzo niskiej temperaturze. Z kolei przy zatłaczaniu CO₂ możliwy jest wyciek z instalacji i urządzeń stosowanych do zatłaczania gazu, a głównym ryzykiem związanym z podziemnym składowaniem CO₂ jest wyciek tego gazu z miejsca składowania, jego migracja w inne warstwy, a w końcu wyciek do atmosfery.

Ryzyko związane z metodami wychwytem i magazynowaniem dwutlenku węgla możemy więc podzielić na ryzyko środowiskowe, które dotyczy będzie przede wszystkim wycieku CO₂ do atmosfery, a także migracji CO₂ w strukturach geologicznych. Zjawiska te powodują zmniejszenie efektywności działań zmierzających do obniżenia stężenia tego gazu w atmosferze, możliwe zanieczyszczenie zbiorników czystej wody, a także przy składowaniu w bliskiej odległości od mórz i oceanów zaburzenie życia fauny i flory morskiej. Należy również tutaj wspomnieć o potencjalnej możliwości zainicjonowania aktywności sejsmicznej struktur przy przedostaniu się dwutlenku węgla ze złóż węglowodorów. Drugi rodzaj ryzyka to ryzyko zdrowotne, które związane jest z oddziaływaniem CO₂ na zdrowie ludzi i zwierząt. Dotyczy ono z jednej strony skutków wysokiego stężenia CO₂, a z drugiej skutków obniżenia stężenia tlenu w atmosferze. Ryzyko dla ludzi związane jest również z gwałtownym wypływem dwutlenku węgla z uszkodzonych instalacji, co może spowodować poparzenie strumieniem o bardzo niskiej temperaturze. Z kolei ryzyko ekonomiczne technologii CCS związane jest ze wzrostem ceny energii produkowanej z wykorzystaniem tej technologii. Przełoży się to na

podwyżkę ceny innych produktów. Ryzyko te powiązane jest również z potencjalnymi awariami zainstalowanych w blokach instalacji CCS w tym instalacji transportu CO_2 . Dodatkowe straty mogą być również następstwem wycieku CO_2 z miejsc składowania. Będą one wówczas powiązane z dodatkowymi opłatami za emisję tego gazu do atmosfery. Należy również wspomnieć, że dwutlenek węgla w dużych stężeniach powoduje intensyfikację procesów korozyjnych konstrukcji betonowych i żelbetonowych powodując karbonizację betonu oraz korozję węglanową. Działa również negatywnie na niektóre tworzywa sztuczne np. rozpuszcza uszczelki elastomerowe [7].

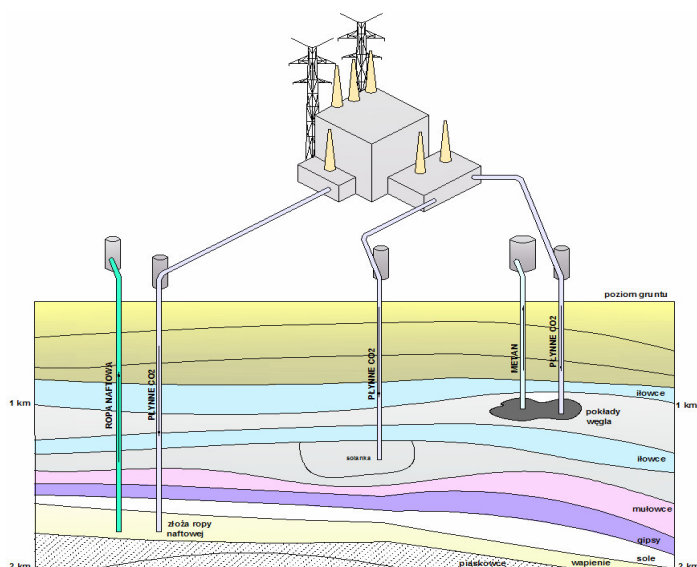
Formacje geologiczne, w których składowany jest CO_2 składają się z wielu warstw o różnej grubości, porowatości i przepuszczalności oraz różnym składzie chemicznym. Wszystkie te czynniki decydują o możliwości bezpiecznego składowania CO_2 . Prowadzone badania przewidują się, że w celu składowania dwutlenku węgla mogą zostać wykorzystane struktury (rys. 3.1):

znajdujące się na głębokościach poniżej 800 m głębokie poziomy wodonośne solankowe, gdzie skałami zbiornikowymi są piaskowce,

struktury będące pozostałością po częściowym lub całkowitym wyeksploatowanych złóż ropy i gazu (struktury te służyły już jako zbiorniki do składowania ropy czy gazu, a także towarzyszącego im CO_2)

głębokie, nieeksploatowane pokłady węgla zawierające metan (zatłaczany CO_2 umożliwia produkcję metanu).

Aby struktury te mogły być wykorzystywane jako miejsce składowania ich pojemność musi być znacznie wyższa niż ilość przewidzianego do składowania dwutlenku węgla. Ponadto struktury te muszą charakteryzować się minimalną porowatością o wartości co najmniej 10%, miąższości kolektorów powyżej 20 metrów, a także odpowiednią przepuszczalnością i wielkością warstwy nadkładu stanowiącego uszczelnienie. Możliwe do wykorzystania w Polsce wodonośne poziomy solankowe oraz szcerpane złoża węglowodorów stanowią możliwą do wykorzystania liczbę ok. 115 miejsc składowania.



Rys. 3.1. Możliwości składowania podziemnego CO_2

4. Oddziaływanie dwutlenku węgla

Dwutlenek węgla jest wydzielany przez wszystkie organizmy żywe w procesie oddychania. Człowiek podczas procesu oddychania wdycha O₂ z powietrza i usuwa CO₂ z organizmu. Choć dwutlenek węgla jest gazem niepalnym i niewybuchowym stwarza ryzyko śmierci człowieka wskutek uduszenia. Gęstość dwutlenku węgla jest wyższa niż powietrza co powoduje wypieranie powietrza z pomieszczenia. W pomieszczeniach dopuszczalny poziom stężenia CO₂ według Światowej Organizacji Zdrowia wynosi 1000 ppm. Stężenie dwutlenku węgla w atmosferze wynosi ok. 385 ppm i nie powinno być ono większe, gdyż stężeniach wyższe są szkodliwe dla człowieka oraz zwierząt. Idealne warunki to stężenie na poziomie 350 – 450 ppm [6]. Bezwonność dwutlenku węgla sprawia, że przekroczenie jego stężenia jest niewyczuwalne. Oddziaływanie dwutlenku węgla na ludzi oraz środowisko zależy od koncentracji oraz czasu ekspozycji. Jednym z pierwszych wydarzeń powodujących zwrócenie uwagi na zachorowalność i umieralność ludzi wynikającą z CO₂ była katastrofa nad jeziorem Nyos w Kamerunie w 1986 roku. Masywne uwolnienie tego gazu nastąpiło z wulkanicznego krateru jeziora. Zginęło wówczas około 1700 osób. Oprócz ludzi, znaleziono również nieżywe zwierzęta domowe oraz dzikie ptaki i zwierzęta. Osoby, które przeżyły skarżyły się na duszności, zawroty głowy oraz dezorientację. To w jakim stopniu stężenie dwutlenku węgla będzie stanowiło zagrożenie dla człowieka zależy także od jego wieku, stanu zdrowia, aktywności fizycznej. Pewne wyższe wartości stężenia CO₂ w powietrzu uznaje się za dopuszczalne i jest to np. 1,5 %, które stanowi tolerowaną dawkę dla pracowników znajdujących się pod stałą opieką medyczną i pracujących w specyficznych warunkach np. statki kosmiczne. Stężenie dwutlenku węgla wynoszące od 2 do 5 % powoduje pogłębiony oddech, zwiększenie częstości oddechów, mogą się także pojawić bóle głowy, szum w uszach. Przy stężeniach wyższych tj. 8 - 10 % wzrasta puls i ciśnienie krwi, pojawia się uczucie dezorientacji. Stężenia 10 - 20 % powodują omamy, utratę świadomości, drgawki. Natomiast dłuższe przebywanie w stężeniu powyżej 20 % może spowodować zgon. Przy stężeniu powyżej 30 % następuje zgon natychmiastowy. W tabeli 4.1 przedstawiono skutki dla człowieka różnych poziomów koncentracji CO₂ w powietrzu.

Tabela 4.1. Skutki różnych poziomów koncentracji CO₂ dla człowieka [1]

koncentracja CO ₂ w powietrzu (%)	czas ekspozycji	skutki dla człowieka
>20	W ciągu 1 minuty	Utrata przytomności, drgawki, śpiączka, śmierć
>10 – 15	1 minuta do kilku minut	Zawroty głowy, senność, skurcze mięśni, utrata przytomności
7 – 10	Kilka minut	Utrata przytomności, bliska utrata przytomności
	1,5 minuty do 1 godziny	Ból głowy, wzrost tętna, skrócenie oddechu, zawroty głowy, pocenie się, przyspieszony oddech
6	1 – 2 minuty	Zaburzenia słyszenia i widzenia
	≤ 16 minut	Ból głowy, trudności w oddychaniu (duszności)
	Kilka godzin	drżenie

koncentracja CO ₂ w powietrzu (%)	czas ekspozycji	skutki dla człowieka
4 – 5	W ciągu kilku minut	Ból głowy, zawroty głowy, wzrost ciśnienia krwi, dyskomfort w oddychaniu (odpowiednik stężenia wydychanego przez ludzi)
3	1 godzina	Średni ból głowy, pocenie się, trudności w oddychaniu w czasie spoczynku
2	Kilka godzin	Ból głowy, trudności po łagodnym wysiłku
0,5 - 1	8 godzin	Akceptowalny poziom ryzyka zawodowego

W zakresie koncentracji atmosferycznych dwutlenek węgla nie jest szkodliwy dla roślin i zwierząt. Jego podwyższone koncentracje mogą wpływać na rośliny powodując ograniczenie ich wzrostu, żółknięcie, a nawet wysychanie. Wysoka koncentracja CO₂ może także zakłócić pH gleby oraz ograniczać rozwój korzeni. Na podstawie prowadzonych badań przypuszcza się, że większą tolerancją na podwyższone stężenia dwutlenku węgla charakteryzują się rośliny jednoliścienne niż dwuliścienne. Jeśli natomiast przez dłuższy czas stężenie dwutlenku węgla będzie większe niż 20% może nastąpić całkowity zanik życia na tym obszarze. W tabeli 4.2 przedstawiono wpływ stężeń dwutlenku węgla na rośliny.

Tabela 4.2. Skutki różnych poziomów koncentracji CO₂ dla roślin [4]

Koncentracja CO ₂ (%)	Rośliny		Skutki
20 - 90	rośliny	drzewa	wymieranie drzew (Mammoth Mountain) spowodowane prawdopodobnie zaburzeniami w oddychaniu korzeniowym
15 - 20	grzyby		znaczący spadek wzrostu spor dwóch typów grzybów
30			brak mierzalnego wzrostu spor
50			brak kiełkowania spor

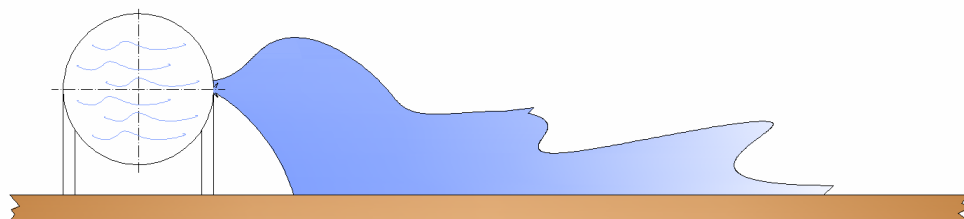
Z kolei wpływ podwyższonego stężenia dwutlenku węgla na organizmy zwierzęce związany jest z mechanizmem działania ich układu oddechowego. Różne zwierzęta różnie reagują na podwyższone stężenie dwutlenku węgla. Niektóre gatunki organizmów żywych szczególnie mikroorganizmy żyjące pod ziemią mogą przeżyć w warunkach bardzo wysokiego stężenia CO₂. Wysoką tolerancją na stężenie dwutlenku węgla charakteryzują się również np. susły, normice oraz niektóre gryzonie. W tabeli 4.3 przedstawiono wpływ stężeń CO₂ na zwierzęta.

Tabela 4.3. Skutki różnych poziomów koncentracji CO₂ dla zwierząt [4]

Koncentracja CO ₂ (%)	Zwierzęta		Skutki
15	bezkęgowce lądowe	owady (Cryptolestes ferrugines)	śmierć po 42 dniach
100			śmierć po 2 dniach
20		bezkęgowce żyjące w glebie	u większości gatunków stwierdzono zmiany w zachowaniu
11 - 50			śmiertelna dla 50 % gatunków
2	kręgowce lądowe	gryzonie	
4		susły	
9		ptaki	

5. Strefy niebezpieczne w przypadku niekontrolowanego uwolnienia CO₂ z rurociągu

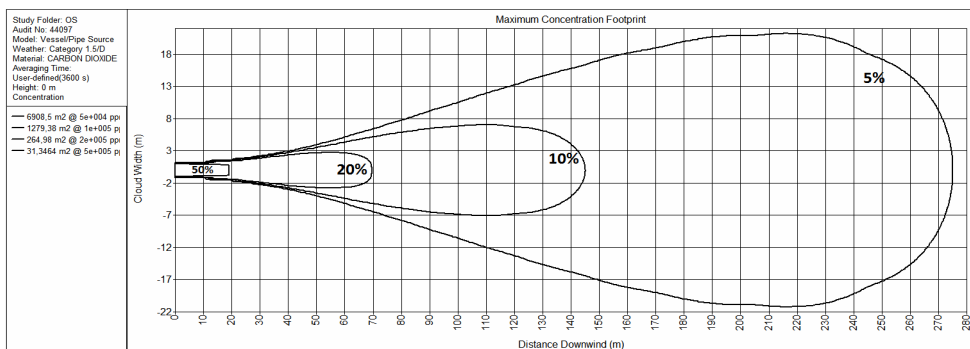
Jak już wspomniano zastosowanie w blokach energetycznych, zgodnie z wymogami Unii Europejskiej, instalacji opartych na technologii sekwestracji dwutlenku węgla wiąże się z zagrożeniem spowodowanym m.in. powstaniem chmury tego gazu. Taka chmura o określonym poziomie koncentracji może powstać na skutek awarii w czasie jednego z etapów całego procesu technologii CCS, a mianowicie w trakcie uszkodzenia rurociągu transportującego CO₂ z miejsca wychwycenia do miejsca składowania. Dwutlenek węgla wypływający z uszkodzonego rurociągu tworzy chmurę w jego otoczeniu, która pod wpływem wiatru może się przemieszczać, a także na skutek właściwości tego gazu rozplywa się na powierzchni gruntu – jak pokazano na rys. 5.1.



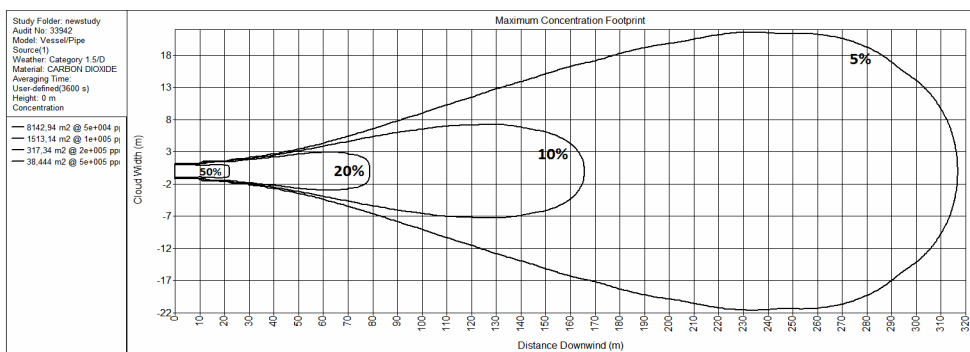
Rys. 5.1. Wypływ dwutlenku węgla z uszkodzonego rurociągu

Oczywiście wielkość utworzonej chmury będzie zależała między innymi od cech geometrycznych rurociągu oraz od stopnia jego uszkodzenia. Przykładowa analiza została wykonana dla długości rurociągu wynoszącej 5 km oraz jego średnicy równej 0,3 m. obliczenia wykonano programem PHAST v6.7 [8]. Gaz w rurociągu ma temperaturę 20°C i znajduje się pod ciśnieniem 15,3 MPa. W analizowanym scenariuszu przyjęto, że uszkodzeniu uległa część rurociągu na poziomie gruntu, a współczynnik określający stosunek ekwiwalentnej średnicy otworu wypływu gazu do średnicy rurociągu wynosi 0,2 (Rys. 5.2). w drugiej wersji założono, że nastąpiło całkowite rozerwanie rurociągu tj. wspomniany współczynnik wynosi 1 (Rys. 5.3). Poszczególne obszary odpowiadają określonym wartościom stężenia dwutlenku węgla wynoszącym 5, 10, 20 i 50 %. Prędkość wiatru wynosi 1,5 m/s. Rys. 5.4 i

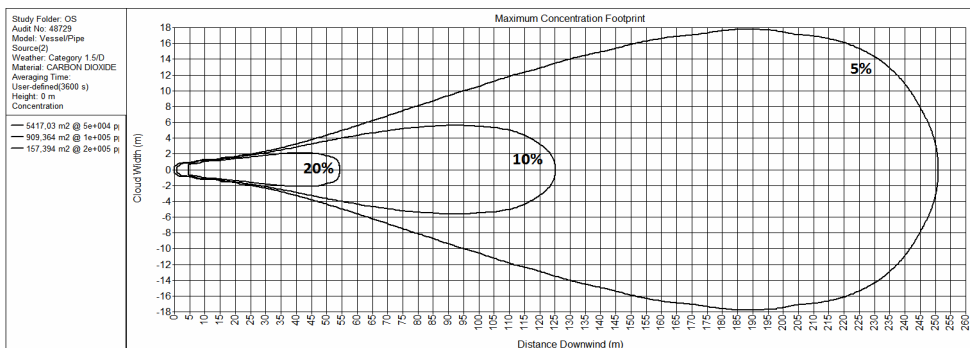
5.5 przedstawiają wyniki tej samej analizy, przy założeniu, że uniesienie zainstalowanego rurociągu ponad powierzchnię ziemi będzie wynosiło 1 m. Ta zmiana wysokości uniesienia rurociągu powoduje, iż obszar chmury o stężeniu 50 % nie dotrze do powierzchni ziemi. Ten obszar widoczny jest na rys. 5.6 i 5.7 przedstawiających tą samą chmurę z innego punktu widzenia (widok z boku).



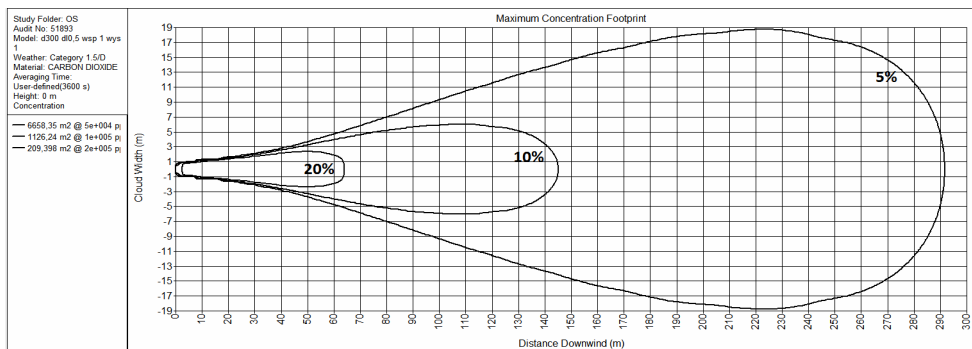
Rys. 5.2. Zasięg chmury dwutlenku węgla wypływającego z uszkodzonego rurociągu ($a=0,2$, uniesienie 0 metrów)



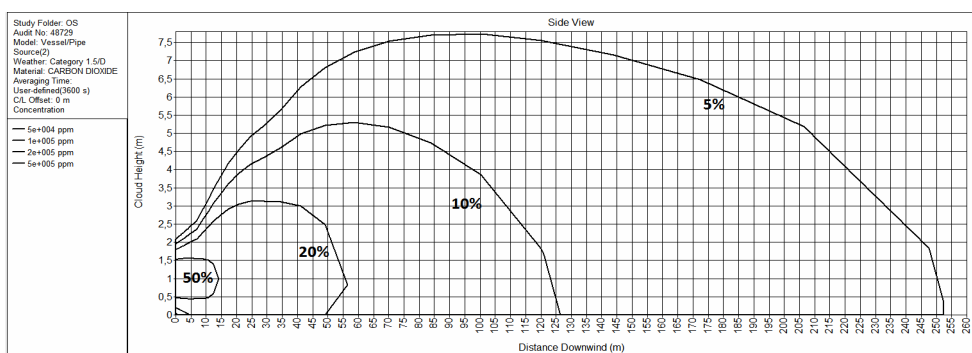
Rys. 5.3. Zasięg chmury dwutlenku węgla wypływającego z uszkodzonego rurociągu ($a=1$, uniesienie 0 metrów)



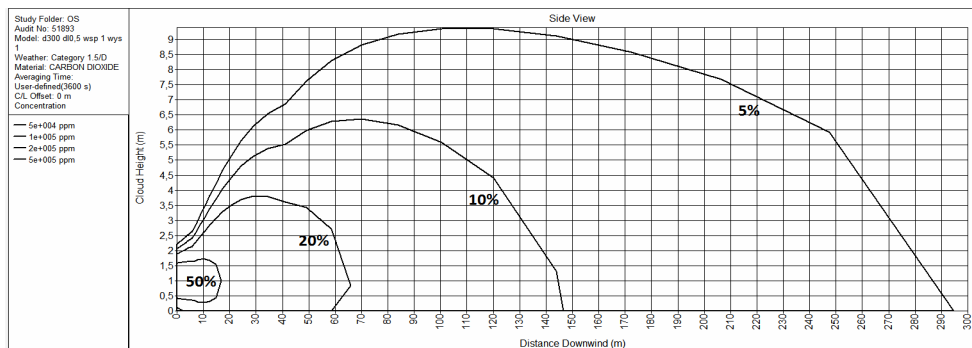
Rys. 5.4. Zasięg chmury dwutlenku węgla wypływającego z uszkodzonego rurociągu ($a=0,2$, uniesienie 1 metr)



Rys.5.5. Zasięg chmury dwutlenku węgla wypływającego z uszkodzonego rurociągu ($a=1$, uniesienie 1 metr)



Rys. 5.6. Zasięg chmury dwutlenku węgla wypływającego z uszkodzonego rurociągu ($a=1$, uniesienie 1 metr) – widok z boku



Rys. 5.7. Zasięg chmury dwutlenku węgla wypływającego z uszkodzonego rurociągu ($a=1$, uniesienie 1 metr) – widok z boku

6. Podsumowanie

Zgodnie z prowadzonymi badaniami zastosowanie technologii CCS w blokach energetycznych opalanych węglem kamiennym i brunatnym powinno znacznie ograniczyć emisję dwutlenku węgla, a co za tym idzie potencjalnie wpłynąć na zmniejszenie zmian klimatycznych. Ze względu na właściwości fizyko-chemiczne tego gazu ważnym aspektem staje się problem zapewnienia bezpieczeństwa ludzi i zwierząt. Analizując poszczególne etapy procesu wychwycenia i magazynowania dwutlenku węgla potencjalnie najbardziej niebezpiecznym

wydaje się być etap jego transportu do miejsc składowania. Dwutlenek węgla, który wydostanie się z uszkodzonego rurociągu może formować się w chmurę przemieszczającą się wraz z wiejącym wiatrem po powierzchni ziemi. Taka chmura przy częściowym uszkodzeniu rurociągu o długości 5 km może objąć powierzchnie ok. 6900 m² (stężenie 5%) i ok. 31 m² (stężenie 50%). Oczywiście chmury te będą obejmowały jeszcze większy obszar, gdy dojdzie do całkowitego rozerwania rurociągu (odpowiednio 8100 m² i 38 m²). Na zmniejszenie zasięgu chmury przemieszczającej się po powierzchni gruntu może wpłynąć uniesienie konstrukcji rurociąkowej ponad powierzchnię ziemi (przykładowo o 1 metr). Na przykład obszar chmury o stężeniu 5% powstały w przypadku częściowego uszkodzenia rurociągu zmniejszy się o ok. 250 m². Ten obszar chmury w której będzie utrzymywało się określone stężenie CO₂ będzie także zależny od czasu trwania zjawiska wypływu tego gazu z uszkodzonego rurociągu oraz prędkości wiatru, który powoduje rozproszenie chmury w powietrzu [2]. Czas trwania procesu wypływu CO₂ z rurociągu zależy od jego cech geometrycznych – im większa średnica i długość rurociągu tym dłuższy czas wypływu. Przykładowo w analizowanym przypadku, zrównanie się ciśnienia w rurociągu z ciśnieniem otoczenia, czyli ustanie wypływu dwutlenku węgla nastąpi po czasie ok. 15 minut. Zgodnie z przytoczonymi danymi literaturowymi nie są to czasy ekspozycji szkodliwe dla zwierząt i roślin. Niektóre gatunki owadów są w stanie przetrwać w warunkach podwyższonej koncentracji nawet kilka dni. Wysoką odpornością na podwyższone stężenie charakteryzują się również np. zwierzęta żyjące pod ziemią. Wydaje się więc, że uwolnienie dwutlenku węgla podczas awarii rurociągu, którym jest transportowany, nie powinno stanowić istotnego zagrożenia dla zwierząt. Należy jednak pamiętać, że bardzo istotną kwestią stanowi tutaj odpowiednie zastosowanie aparatury zabezpieczającej, która odcinając uszkodzony odcinek rurociągu znacząco zmniejszy ilość dwutlenku węgla, która wydostanie się do atmosfery, a więc i rozmiary, a także czas utrzymywania się chmury.

Przedstawione w artykule wyniki zostały uzyskane w badaniach współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i rozwoju w ramach umowy SP/E/1/67484/10 – Strategiczny Program Badawczy – Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zero-emisyjnych” bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO₂ ze spalin.

Literatura

1. Det Norske Veritas: Design and Operation of CO₂ Pipelines. Recommended Practice, DNV-RP-J202, April 2010
2. Rusin A., Stolecka K.: An analysis of the phenomena accompanying an uncontrolled leakage of CO₂ from a damaged pipeline, Archives of Energetics, XLII(2012), nr 2, 2012
3. Rusin A., Stolecka K.: Strefy bezpieczeństwa wokół gazociągów transportujących gaz ziemny, wodór i dwutlenek węgla, Rynek Energii 4(101), 2012
4. Uliasz-Misiak B.: Wpływ geologicznego składowania CO₂ na środowisko, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 27, Zeszyt 1, 2011
5. Witkowski A., Rusin A., Majkut M., Rulik S., Stolecka K.: Comprehensive analysis of the pipeline transportation systems for CO₂ sequestration. Thermodynamics and safety problems, 3International Conference on Contemporary Problems of Thermal Engineering CPOTE 2012, Gliwice

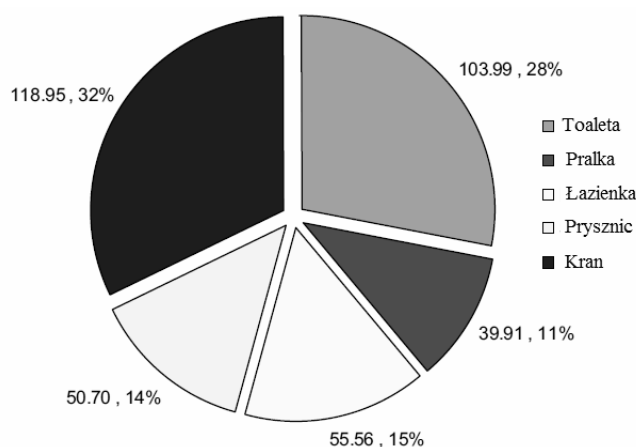
6. Witlox H.W.M., Stene J., Harper M., Hennie Nilsen S.: Modeling of discharge and atmospheric dispersion for carbon dioxide releases including sensitivity analysis for wide range of scenarios, *Energy Procedia* 4, 2011
7. Zhang Y., Oldenburg C.M., Finsterle S., Jordan P.: Probability estimation of CO₂ leakage through faults at geologic carbon sequestration sites, *Energy Procedia* 1, 2009
8. PHAST v6.7 DNV Software

Oczyszczanie szarej wody z prania metodą elektrokoagulacji

Sylwia Janiszewska

1. Wstęp

W przeciętnym trzyosobowym gospodarstwie domowym najczęściej wody używa się podczas prania ok. 32 %, do kąpieli 14 % i do spłukiwania toalet ok. 28 % wody. Dane te (Rys 1.) ukazują przybliżoną ilość zużycia wody pitnej do zaspokojenia potrzeb niekonsumpcyjnych domowników, bowiem skład procentowy zużycia wody zależy przede wszystkim od liczby osób zamieszkujących dane gospodarstwo [1].

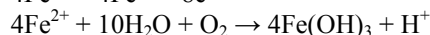
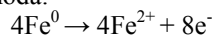


Rys. 2.1. Struktura zużycia wody w trzyosobowym gospodarstwie domowym (litrów/dzień, procenty) [2].

Ponad 50% zapotrzebowania na wodę w domach i przemyśle może być zaspokojone przez wodę o niższej jakości. Ponowne wykorzystanie szarej wody nie jest uregulowane odpowiednimi polskimi normami i wytycznymi dotyczącymi jakości oczyszczonej szarej wody. Pomimo tych przeszkód, szara woda jest często stosowana do podlewania i nawadniania ogrodów, spłukiwania toalet oraz do celów porządkowych. Zainstalowanie osobnego systemu do podczyszczania szarej wody zarówno w domu czy w ogrodzie umożliwia jej ponowne wykorzystanie, a tym samym obniża koszty zużycia wody [3]. Systemy takiego recyklingu stosowane są w Wielkiej Brytanii [4], Australii [5], Chinach [6], Japonii [7].

Proces elektrokoagulacji jest układem hybrydowym kojarzącym proces koagulacji z procesem elektrolizy prowadzonym w obecności roztwarzalnej anody. Wskutek roztwarzania np. anody stalowej do oczyszczanych ścieków wprowadzone są jony Fe^{2+} , które w obecności tlenu wytrącają się w postaci wodorotlenku żelaza (II). Przebieg tych reakcji opisują poniższe równania:

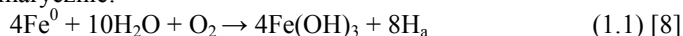
Anoda:



Katoda:



Sumarycznie:

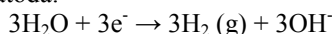


Wskutek roztrawiania anody aluminiowej wprowadzane są do roztworu jony Al^{3+} tworząc $\text{Al}(\text{OH})_3$. Przy zastosowaniu anody aluminiowej schemat procesów zachodzących w roztworze podczas oczyszczania ścieków metodą elektrokoagulacji był następujący:

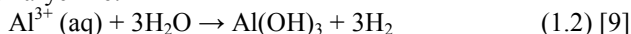
Anoda:



Katoda:



Sumarycznie:



Tworzący się podczas tego procesu wodór powoduje wznoszenie się kłaczków (flotację) i kumulowanie ich w powstałej pianie na powierzchni reaktora.

Elektrokoagulacja, jako metoda oczyszczania ścieków, posiada wiele zalet związanych z prostotą i łatwością jej obsługi. Metoda ta różni się od procesu konwencjonalnej koagulacji, szczególnie w odniesieniu do hydraulicznego czasu retencji, efektywności usuwania najdrobniejszych cząstek, dawkowania koagulantu oraz produkcji osadów [10]. Daje ona nowe możliwości zmniejszenia kosztów oczyszczania szarej wody.

2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy było określenie skuteczności oczyszczania szarej wody pochodzącej z prania przy zastosowaniu procesu elektrokoagulacji. Na podstawie uzyskanych badań określono w jakim czasie i przy jakiej gęstości prądu elektrycznego efekt oczyszczania szarej wody będzie najkorzystniejszy.

W pracy przede wszystkim skupiono się na usunięciu związków powierzchniowo czynnych z wody. Efekt ich usunięcia określono wykonując oznaczenia na podstawie norm PB/FCH/28/B:13.03.2009 dla detergentów niejonowych i PN-EN 903:2002 dla detergentów anionowych. Wyznaczono efektywność oczyszczania przedmiotowych ścieków w oparciu o zmiany podstawowych wskaźników zanieczyszczeń tj: mętność, stężenia OWO, Nog, detergentów niejonowych i anionowych, ChZT oraz pH. Porównano skuteczność oczyszczania szarej wody przy użyciu anody aluminiowej i stalowej.

3. Materiał i metody

Szarą wodę pochodzącą z prania oczyszczano metodą elektrokoagulacji wykorzystując dwumiejscowy elektrolizer Sp. Pracy Metalowców „Nysa” typ EP-4. Zestaw ten składał się z mieszadła magnetycznego, podgrzewacza oraz regulacji źródła prądu.

W procesie tym szarą wodę podawano do reaktora o pojemności 500 cm^3 . Odległość pomiędzy elektrodami wynosiła 10 mm. Elektrody zostały włączone w obwód elektryczny prądu stałego. Stosowano prąd o trzech różnych wartościach napięcia 5, 8, 10 V (dla elektrody stalowej) i 10, 20, 26 V (dla elektrody aluminiowej) prowadząc proces elektrokoagulacji przez okres: 5, 15, 30 i 60 min. W każdym przypadku użyto elektrod w kształcie prostokątnym o powierzchni 55 cm^2 . Elektrody umieszczono w samozaciskowym uchwycie głowicy, a następnie zanurzono je w elektrolicie poprzez automatyczne przesunięcie głowicy za pomocą dźwigni znajdującej się na tablicy rozdzielczej aparatu. Całkowite wymieszanie ścieków

w reaktorze zapewniało mieszadło magnetyczne. Warunki operacyjne były jednakowe dla każdego procesu oczyszczania ścieków. Oczyszczoną szarą wodę filtrowano przez sącdek bibułowy twardy. Ścieki surowe charakteryzowano wyznaczając podstawowe wskaźniki zanieczyszczeń tj. mętność, stężenia OWO, Nog, detergentów niejonowych i anionowych, ChZT oraz pH. O efektywności oczyszczania ścieków decydował stopień obniżenia ich wartości. Pomiaru pH dokonywano przy użyciu pH-metru CP-505ELMETRON. Mętność zbadano wykorzystując mętnościomierz HACH 2100n IS TURBIDIMETER. Natomiast OWO i N_{og} zmierzono za pomocą aparatury IL 550 TOC-TN HACH. Detergenty niejonowe oznaczono według normy PB/FCH/28/B:13.03.2009. Natomiast zawartość anionowych substancji powierzchniowo czynnych została oznaczona według normy PN-EN 903:2002 przy użyciu błękitu metylenowego. Oznaczenia wykonano za pomocą spektrofotometru UV-Vis U-2001 HITACHI. ChZT oznaczono metodą dwuchromianową na podstawie normy PN-ISO 6060:2006.

4. Wyniki i dyskusja

Stosując największe napięcie i najdłuższy czas procesu uzyskano obniżenie ChZT z 760 mg/dm^3 do 220 mg/dm^3 , mętności z $28,5 \text{ NTU}$ do $0,032 \text{ NTU}$, zmniejszenie OWO $116,24 \text{ mg/dm}^3$ do $83,8 \text{ mg/dm}^3$ oraz azotu organicznego z $7,11 \text{ mg/dm}^3$ do $6,27 \text{ mg/dm}^3$ [Tabela 4.1].

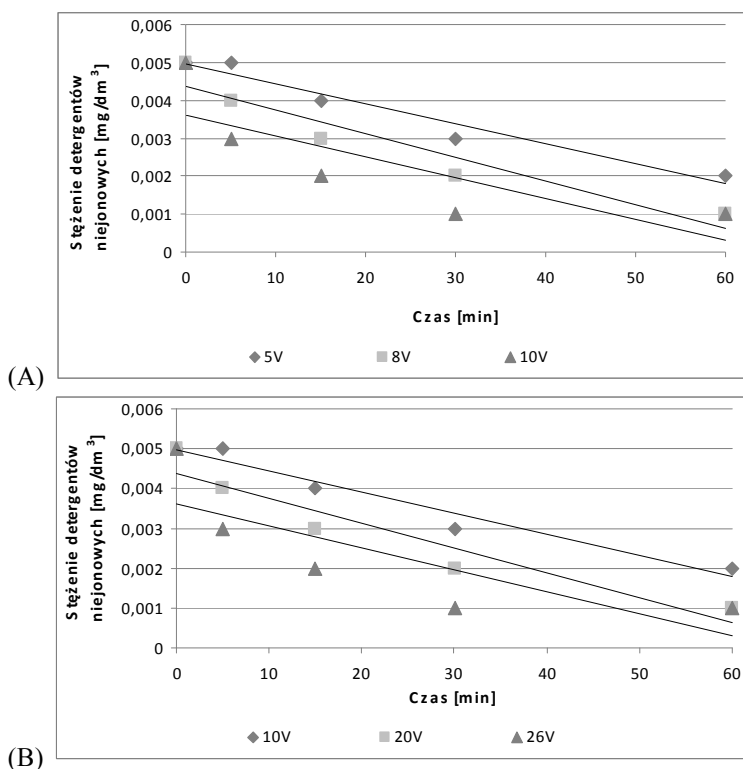
Tabela 4.1. Wskaźniki zanieczyszczeń charakteryzujące szarą wodę po elektrokoagulacji przy użyciu anody stalowej.

Napięcie [V]	Czas [min]	pH	Mętność [NTU]	Stopień usunięcia [%]	OWO [mg/dm^3]	Stopień usunięcia [%]	Nog [mg/dm^3]	Stopień usunięcia [%]	ChZT [mg/dm^3]	Stopień usunięcia [%]
5	0	8,8	28,5	0,0	116,2	0,0	7,1	0,0	760	0,0
	5	8,6	2,7	90,4	107,6	7,4	7,1	0,6	720	5,3
	15	8,4	0,2	99,4	105,3	9,4	6,7	5,2	520	31,6
	30	8,3	0,1	99,7	100,4	13,6	6,5	8,4	480	36,8
	60	8,2	0,1	99,7	97,9	15,7	6,5	8,9	340	55,3
8	0	8,8	28,5	0,0	116,2	0,0	7,1	0,0	760	0,0
	5	8,5	2,3	91,8	104,6	10,0	6,9	2,4	730	3,9
	15	8,5	0,1	99,5	100,9	13,2	6,9	2,5	480	36,8
	30	8,5	0,1	99,8	98,3	15,4	6,5	8,7	480	36,8
	60	8,3	0,0	99,8	87,7	24,6	6,3	11,3	320	57,9
10	0	8,8	28,5	0,0	116,2	0,0	7,1	0,0	760	0,0
	5	8,7	1,9	93,4	101,4	12,8	6,9	3,2	480	36,8
	15	8,7	0,1	99,6	99,7	14,2	6,7	5,5	420	44,7
	30	8,5	0,0	99,8	96,5	17,0	6,5	8,4	380	50,0
	60	8,5	0,0	99,9	83,9	27,8	6,3	11,8	220	71,1

Oczyszczanie szarej wody przy zastosowaniu elektrody aluminiowej wykazało, że ChZT zostało obniżone z 720 mg/dm^3 do 180 mg/dm^3 . Odnotowano również zmniejszenie stężenia azotu ogólnego z $7,5 \text{ mg/dm}^3$ do $6,41 \text{ mg/dm}^3$. OWO zostało obniżone z wartości $97,47 \text{ mg/dm}^3$ do $75,43 \text{ mg/dm}^3$, a mętność z $27,2 \text{ NTU}$ do $0,083 \text{ NTU}$.

Szara woda, wzięta do badań charakteryzowała się wysokim stężeniem detergentów anionowych. Wykazano, że przy zastosowaniu anody stalowej (napięcie 10V, czas 60 min) ilość detergentów obniżyła się z $119,7 \text{ mg/dm}^3$ do $26,62 \text{ mg/dm}^3$ [Rys. 4.2.A], natomiast w przypadku anody aluminiowej (napięcie 26V, czas 60 min) do $16,4 \text{ mg/dm}^3$ [Rys. 4.2.B].

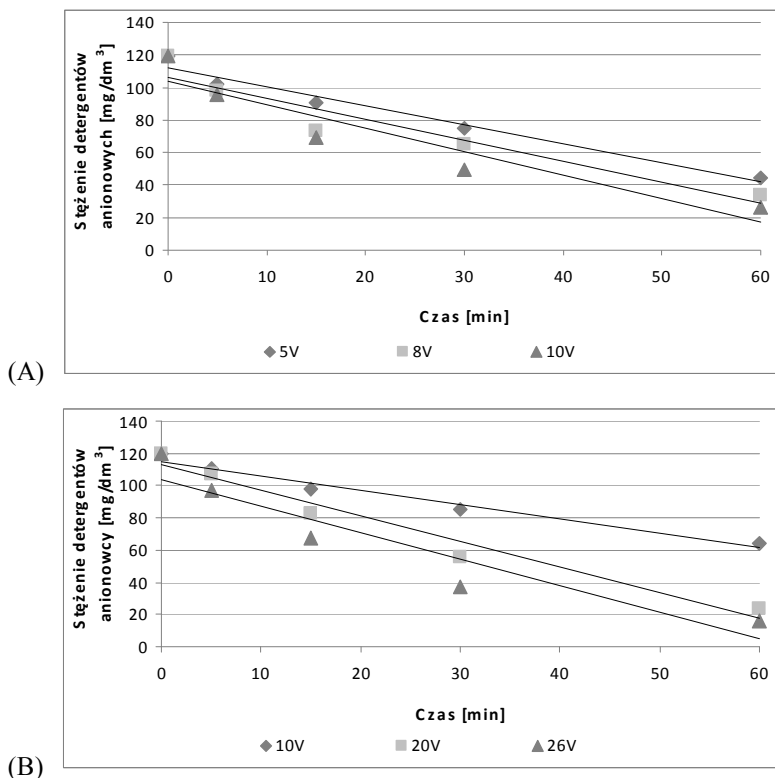
Przy użyciu anody stalowej osiągnięto obniżenie ilości detergentów niejonowych z 0,005 mg/dm³ do 0,001 mg/dm³ [Rys. 4.1 A], a dla anody aluminiowej detergenty te usunięto w 80% [Rys. 4.1B].



Rys. 4.1. Zależność usunięcia detergentów niejonowych od napięcia i czasu prowadzenia elektrokoagulacji przy zastosowaniu elektrody stalowej (A) i aluminiowej (B).

Tabela 4.2. Wskaźniki charakteryzujące szarą wodę po elektrokoagulacji przy użyciu anody aluminiowej.

Napięcie [V]	Czas [min]	pH	Mętność [NTU]	Stopień usunięcia [%]	OWO [mg/dm ³]	Stopień usunięcia [%]	Nog [mg/dm ³]	Stopień usunięcia [%]	ChZT [mg/dm ³]	Stopień usunięcia [%]
8	0	8,7	27,2	0,0	97,7	0,0	7,5	0,0	720,0	0,0
	5	8,5	5,2	81,1	87,1	10,9	6,6	11,5	680,0	5,6
	15	8,6	4,5	83,5	84,7	13,4	6,7	10,5	620,0	13,9
	30	8,6	3,4	87,5	80,0	18,2	6,6	12,5	480,0	33,3
	60	9,0	1,5	94,4	76,4	21,8	6,5	13,3	320,0	55,6
15	0	8,7	27,2	0,0	97,7	0,0	7,5	0,0	720,0	0,0
	5	8,6	6,9	74,8	88,2	9,7	6,9	7,9	480,0	33,3
	15	8,9	7,8	71,2	81,2	17,0	6,7	10,4	420,0	41,7
	30	9,0	4,3	84,2	77,8	20,5	6,6	12,3	420,0	41,7
	60	9,2	1,9	92,9	75,3	22,9	6,3	16,0	280,0	61,1
19	0	8,7	27,2	0,0	97,7	0,0	7,5	0,0	720,0	0,0
	5	8,6	2,5	91,0	83,2	14,9	6,9	8,3	480,0	33,3
	15	8,7	0,2	99,3	77,7	20,5	6,6	11,5	480,0	33,3
	30	9,0	0,2	99,4	76,7	21,5	6,5	13,7	320,0	55,6
	60	9,2	0,1	99,7	75,4	22,8	6,4	14,5	180,0	75,0



Rys. 4.2. Zależność usunięcia detergentów anionowych od napięcia i czasu prowadzenia elektrokoagulacji przy zastosowaniu elektrody stalowej (A) i aluminiowej (B).

5. Podsumowanie

- Przy zastosowaniu anody stalowej w procesie elektrokoagulacji obserwujemy spadek pH z wartości 8,8 do 8,2. W procesie roztwarzania anody stalowej następuje generowanie się jonów Fe (II), które utleniają się tlenem do Fe(III), które wytrącają je w postaci trudno rozpuszczonego osadu wodorotlenku Fe(OH)₃. Przy zastosowaniu elektrody aluminiowej pH wody wrosło z 8,7 do 9,2. Tworzący się podczas tego procesu wodór powoduje wznoszenie się kłaczków do góry (flotacja) i akumulowanie ich w powstałej pianie.
- Obserwujemy, że zarówno anoda stalowa i aluminiowa obniżyła detergenty niejonowe w 80%. Natomiast lepszy efekt usunięcia detergentów anionowych uzyskano stosując anodę aluminiową, bowiem uzyskano 86,3% obniżenie ilości tych detergentów w badanej wodzie, gdzie przy zastosowaniu anody stalowej uzyskano jedynie 77,8% obniżenia ilości detergentów anionowych.
- Stosując największe napięcie i najdłuższy czas procesu w elektrokoagulacji z zastosowaniem anody stalowej uzyskano lepsze efekty obniżenia mętności 99,9%, zmniejszenie OWO - 27%. Natomiast elektrokoagulacja z zastosowaniem anody aluminiowej (natężenie 20V, czas 60 min) dała lepsze efekty usunięcia ChZT w 75,1% oraz azotu ogólnego - 16%.

Literatura

1. Eriksson E. i in., Characteristics of grey wastewater, *Urban Water*, 2002,4, 85–104.
 2. Sanchez M. i in., Photocatalytic oxidation of grey water over titanium dioxide suspensions, *Desalination*, 2010, 262,141–146.
 3. Li F.i in., Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses, *Science of the Total Environment*, 2009, 407, 3439-3449.
 4. Jefferson B. i in., Technologies for domestic wastewater recycling, *Urban Water*, 1999, 1, 285-292.
 5. Jeppesen B i in., Domestic greywater re-use:Australia's challenge for the future, *Desalination*, 1996, 106, 311-315.
 6. Bringley E.B i in, Greywater reuse proposal in relation to the Palmyra Project, *Desalination*, 1996, 106, 371-375.
 7. Ernst M. i in., An integrated wastewater treatment and reuse concept for the Olympic Park 2008, *Desalination*, 2006, 202, 293-301.
 8. Załębska-Chróst B. i in., Elektrokoagulacja ścieków celulozowo-papierniczych w systemie statycznym, *Proceeding of ECOpole*, 2011, 5, 1, 335-342.
 9. Szafran J. Toksyczne oddziaływanie glinu, *Wodociągi i Kanalizacja*, 2008, 5, 92-93.
 10. Vik E.A. i in., Electrocoagulation of potable water, 1984, *Water Research*, 1984, 18, 11, 1355-1360.
-

Sorbenty jako materiały pomocnicze w zbieraniu substancji niebezpiecznych podczas działań Ratownictwa Chemiczno - Ekologicznego

Piotr Marek Pijarowski; Wilhelm Jan Tic

1. Wstęp

Dzisiejszy rozwój cywilizacyjny stawia coraz to szersze wyzwania dla ratowników chemiczno - ekologicznych oraz dla ekologów. Błędy ludzkiej działalności powodują silną degradację środowiska naturalnego, którego bezpowrotnie lub też w długim okresie życia trudno przywrócić do stanu używalności. Do najczęstszych przypadków skażeń środowiska dochodzi w czasie transportu, przetwarzania lub też zwykłego użytkowania substancji, przy czym transport można uznać za dominujący. W Polsce przewóz substancji niebezpiecznych stanowi ok 10 - 15 % wszystkich przewozów, przy czym ok 81 % stanowi transport drogowy a 18 % to transport kolejowy. Pozostałą część stanowi transport śródlądowy i morski. Często przyczyną wycieków substancji niebezpiecznych podczas przewozu są wypadki w komunikacji lądowej lub uszkodzenia pojazdów mechanicznych w czasie ich eksploatacji. W większości są to substancje ropopochodne takie jak olej napędowy, oleje mineralne, oleje syntetyczne, smary, płyny hamulcowe, oleje hydrauliczne itp, które się w wyniku zderzeń, kolizji lub też w wyniku awaryjnego działania.

Działania związane z sorpcją substancji niebezpiecznych opisywanych powyżej przypisane są w szczególności Państwowej Straży Pożarnej w zakresie ratownictwa chemiczno - ekologicznego [1]. Są to zadania, które stanowią ok 9% wszystkich miejscowych zagrożeń [2]. Sorpcja substancji jest procesem znanym, ale wymagającym odpowiedniej wiedzy z zakresu sorpcji oraz pełnego wykorzystania atutu sorbentów.

2. Informacje ogólne na temat zjawiska przemieszczania się substancji o charakterze ciekłym w środowisku

2.1. Przemieszczanie się zanieczyszczeń w glebie

Zanieczyszczenia gleb niosą ze sobą liczne zagrożenia. Występują one niemalże przy każdej awarii, katastrofie czy pożarze na jej powierzchni. Zewnętrzna część obejmująca skorupę ziemską oraz warstwę perydotytową nazywamy litosferą. Jej grubość jest uzależniona od terenu i obszaru na jakim występuje.

Wyciek substancji na podłoże powoduje, że ciecz formuje rozlewisko. Wyjątek stanowią gazy skroplone, które natychmiastowo dyfundują z powietrzem.

W momencie rozlania substancji na podłoże występują takie zjawiska jak:

- proces odparowywania,
- rozprzestrzeniania się w kierunkach: poziomym i pionowym.

Podczas odparowywania substancji z podłoża, powstające opary mieszają się z powietrzem atmosferycznym tworzy chmurę, która może przemieszczać się w różnych kierunkach. W zależności od ich właściwości chemicznych i fizycznych składników chmury mogą one stwarzać duże zagrożenie dla zdrowia, środowiska naturalnego i w najgorszym przypadku życia.

Pozostała nieodparowana ciecz może wnikać w głąb ziemi i powodować degradację gleby, roślinności, życia drobnoustrojów, skorupiaków. Może również dotrzeć do wód powierzchniowych.

Ciecz rozlewając się na podłoże rozprzestrzenia się na jego powierzchni oraz w głąb gruntu. Jeżeli podłoże ma charakter przepuszczalny to ciecz, pod wpływem sił grawitacji trafia w głębsze warstwy gleby, natomiast jeżeli ciecz trafi na powierzchnię nieprzepuszczalną to rozprzestrzenia się w pozycji poziomej.

W przypadku rozlewu substancji na podłoże przepuszczalne, parametrem określającym zdolność gleby do wchłaniania i filtracji w głąb jej profilu jest przepuszczalność glebowa.

Parametr szybkości wchłaniania zarówno wody jak i substancji niebezpiecznych uzależniony jest od wielu czynników:

- rodzaju gleby,
- składu granulometrycznego gleby,
- porowatości gleby,
- hydrofilowości,
- zawartości koloidów hydrofilowych, hydrofobowości,
- aktualnego stopnia zawilżenia,
- temperatury panującej wewnątrz gleby,

Wycieki produktów ropopochodnych nie występują na dużą skalę, jednakże mają one charakter ciągły, co czyni je niebezpiecznymi ze względu na długotrwałość i systematyczność.

Ciecze ropopochodne już w niewielkich ilościach powodują zmiany organoleptyczne dla wody, czyniąc ją niezdatną do picia. Są słabo rozpuszczalne w wodzie, lżejsze od niej i mogą się rozprzestrzeniać na jej powierzchni. Substancje ropopochodne rozlane na glebie porowatej szybko są wchłaniane pod wpływem sił grawitacji. Spływają w kierunku zwierciadła wód gruntowych, po czym tworzą na ich powierzchni tzw. film wodny.

Przemieszczanie się cieczy ropopochodnych w głąb profilu glebowego można podzielić na trzy etapy:

- przesiąkanie przez strefę aeracji,
- kontakt ze strefą saturacji oraz mieszanie się z wodami podziemnymi,
- przemieszczanie się z wodami podziemnymi.

W strefie aeracji może dojść do różnych przemian. Do najczęściej występujących można zaliczyć:

- odparowanie substancji do strefy napowietrzonej,
- rozpuszczenie w wodzie (wilgoć znajdująca się w gruncie),
- adsorpcji na zewnętrznej powłoce ziaren gruntu (osadzanie się substancji na powierzchni gruntu),
- biodegradacji przez bakterie znajdujących się w glebie.

Do najbardziej korzystnych przemian substancji ropopochodnych można zaliczyć biodegradację. W procesie tym węglowodory ulegają utlenieniu do dwutlenek węgla oraz wodę, przy

czym produkty rozkładu nie mają negatywnego wpływu na wodę gruntową. Jednakże jest to proces powolny i w niektórych warunkach trudny do osiągnięcia.

Inne procesy niestety, ale nie wpływają korzystnie na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń, przy czym skażeniu nie ulega tylko grunt ale i wody powierzchniowe [3].

Uregulowania prawne dotyczące standardów oraz jakości gleb zawarte są w Ustawie Prawo Ochrony Środowiska" a także w aktach wykonawczych:

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359,

- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 marca 2002 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń metali ciężkich zanieczyszczających glebę. Dz. U. 2002 nr 37 poz. 344.

2.2. Zachowywanie się substancji niebezpiecznych na powierzchni wód

W ratownictwie chemiczno - ekologicznym najczęstszym czynnikiem skażenia wód są substancje ropopochodne zawierające węglowodory nasycone. Głównymi przyczynami tego zagrożenia może być:

- bezpośredni wyciek ze środków transportu, przewożących jako ładunek substancje ropopochodnych,
- bezpośredni wyciek mediów ze zbiorników i opakowań,
- bezpośredni wyciek z rurociągów znajdujących nad i pod lustrem wód powierzchniowych,
- awarie na platformach wiertniczych na morzach i oceanach,
- zanieczyszczenia w wyniku powodzi.

Substancje ropopochodne rozlane na powierzchni wody ulegają przemianom fizykochemicznym. Są one uzależnione od wielu czynników takich jak: warunki atmosferyczne, temperatura wody, burzliwość przepływu wody czy obecność ciał stałych w wodzie.

Dla ratownictwa chemiczno - ekologicznego najważniejszymi zjawiskami mającymi wpływ na charakter prowadzonych akcji są:

- odparowywanie pary cieczy ropopochodnych z powierzchni wody,
- emulgacja węglowodorów nienasyconych z wodą,
- biodegradacja cieczy ropopochodnych,
- utlenianie się cieczy ropopochodnych,
- inne takie jak: sedymentacja, wyrzucanie zdyspergowanych kropelek olejowych do atmosfery, rozdrabnianie, rozpuszczanie i rozpraszanie.

Ciecze ropopochodne posiadające małą lepkość są bardziej podatne na rozprzestrzenianie niż ciecze o dużej lepkości. Rozlane na powierzchni wody ulegają natychmiastowemu rozprzestrzenianiu się w różnych kierunkach. Zależy jest to od różnych czynników takich jak: lepkość, siła wiatru, występowania falowania wody, prędkości nurtu lub wielkości akwenu wodnego. Podczas rozlania plamy na powierzchni wody, substancja hydrofobowa dąży do uzyskania jak najcieńszej warstwy, dlatego rozchodzi się we wszystkich kierunkach. Rozprzestrzenianie się plamy oleju na powierzchni wody zależy jest od:

- lepkości rozlanej substancji ropopochodnej na powierzchni wody. Proces rozprzestrzeniania się plam olejowych trwa do momentu zrównoważenia sił: rozprzestrzeniania się wody i lepkości cieczy,
- napięcia powierzchniowego - jeżeli zostaje zaburzona różnica pomiędzy napięciem na granicy faz powietrze oraz olej - woda, plama ma tendencję do szybszego rozprzestrzeniania się,
- temperatury wody i powietrza (czynnik ten ma duży wpływ na lepkości olejów),
- czynników pogodowych takich jak prądy, wiatry, zalodzenia, opady itp.

Wiatr powoduje rozbitcie plamy na mniejsze skupiska, które przemieszczają się znacznie wolniej niż cienkie filmy olejowe. Plama ulega rozciągnięciu zgodnie z kierunkiem wiatru. Na akwenach wodnych prędkość poruszania się plamy olejowej stanowi około 2-3 % prędkości wiatru.

Plamy olejowe na rzekach szerokich są bardziej podatne na rozprzestrzenianie wywołane wiatrem. Na zjawisko to szczególnie wpływ ma falowanie wody, występowanie pływów oraz ukształtowanie brzegów koryta rzeki. Nieregularny brzeg rzeki, występowanie grobli i bujnej roślinności powoduje ograniczenie rozprzestrzeniania się oleju. Na jeziorze olej rozprzestrzenia się proporcjonalnie do prędkości wiatru i zgodnie z jego kierunkiem.

Podczas procesu przemieszczania się substancji ropopochodnych na wodzie można zaobserwować różne zjawiska takie jak:

- emulgacja - zachodzi w wyniku mieszania się powietrza, wody oraz oleju w różnych stawkach wagowych. W procesie zasadniczy wpływ ma oddziaływanie mas wodnych. Im bardziej woda jest wzburzona tym szybciej dochodzi do powstania mieszaniny składającej się z wody i oleju (woda stanowi od 10 - 80 % mieszaniny). W rzeczywistości na wodach śródlądowych procentowy udział wody nie przekracza 30%.
- biodegradacja - najbardziej korzystny proces w procedurach ratowania środowiska wodnego. Różne frakcje ropy podlegają w różnym stopniu biodegradacji. W badaniach potwierdzono, że różne mikroby są w stanie rozłożyć frakcje substancji ropopochodnych w temperaturach od 20°C do 70°C. Niestety w warunkach klimatu umiarkowanego, gdzie średnioroczna skala temperatur jest bardzo niska, proces ten może zachodzić w niewielkim stopniu.
- inne procesy fizyczne - wprowadzanie cząsteczek oleju do atmosfery oraz sedymentacja to inne sposoby sprzyjające likwidacji rozlewisk olejowych. Wyrzucanie cząsteczek olejowych następuje przy udziale mas wodnych, kiedy to woda wraz z olejem pod wpływem sił załamuje się uderzając o lustro wody powodując silne rozproszenie rozlewiska olejowego. Podczas tego zjawiska cząsteczki ulegają rozproszeniu i uwolnieniu do atmosfery. Następnie dochodzi do zjawiska utleniania substancji ropopochodnej. Sedymentacja to proces opadania substancji ropopochodnej (posiadającą większą gęstość niż woda) pod wpływem sił grawitacji w środowisku wodnym. To zjawisko nie zostało jeszcze dokładnie poznane, jednakże wiadome jest to, że cząstki olejowe mogą wymieszać się z drobinami materii znajdującymi się w wodzie a następnie ulegają procesowi opadania na dno.

Ropa naftowa to połączenie atomów węgla oraz wodoru w łańcuchy o różnej długości i budowie strukturalnej. Na ogół produkty ropopochodne nie ulegają rozpuszczaniu w wodzie, jednakże część ich składników ulega temu procesowi. Do tej grupy można zaliczyć jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne, których udział w paliwie silnikowym dochodzi do 30 %. Węglowodory aromatyczne działają mutagennie oraz rakotwórczo. Nie przepuszczają

widma światła widzialnego i są nieprzepuszczalne dla powietrza. Ze względu na czas działania skażenia można podzielić na [4]:

a) bezpośrednio, natychmiastowe:

- dla ptactwa wodnego: pióra ulegają sklejeniu, co utrudnia latanie a także powodują szybsze ochładzanie organizmu ptaka;

- dla fauny i flory wodnej - powoduje tworzenie na powierzchni wody rozlewisk, które są barierą napowietrzania wody, co z kolei powoduje śnięcie ryb oraz obumieranie roślin. Film olejowy pływający po powierzchni wody hamuje proces fotosyntezy (nie przepuszcza światła słonecznego);

b) odroczone w czasie:

- niedostatek tlenu na dnie jeziora powoduje obumieranie organizmów tlenowych i rozwój organizmów beztlenowych. Powoduje to nasilenie się procesów gnilnych, w wyniku których wytwarza się siarkowodor. Sytuacja taka możliwa jest na stojących akwenach wodnych o słabym przepływie jak jeziora i stawy;

- wody rzeczne skażone cieczami ropopochodnymi zanieczyszczają brzegi. Brak natychmiastowej interwencji może doprowadzić do śnięcia ryb, do silnego zanieczyszczenia brzegu rzeki, a ostatecznie dopłynięcie plamy zanieczyszczeń do morza. Woda zanieczyszczona jest niezdatna do picia i do pojenia zwierząt hodowlanych.

3. Charakterystyka procesu sorpcji substancji niebezpiecznych

Czynnikami mającymi znaczący wpływ na efektywność procesów sorpcji są: stopień pokrycia powierzchni, szybkość procesu sorpcyjnego oraz desorpcja.

Stopień pokrycia jest opisywany stosunkiem liczby zajętych centrów sorpcyjnych do liczby wolnych centrów sorpcyjnych,

$$\theta = \frac{z_w}{z_z} \quad (3.1)$$

gdzie:

θ - stopień pokrycia powierzchni;

z_w - stosunek zajętych centrów sorpcyjnych [mol];

z_z - stosunek wolnych centrów sorpcyjnych [mol];

Szybkość sorpcji określa prędkość zmiany stopnia pokrycia powierzchniowego adsorbentu adsorbentem. Jest ona uzależniona zazwyczaj od energii cząsteczek adsorbentu bombardujących powierzchniową warstwę adsorbentu i zamiany tej energii na ruch termiczny. Jeśli energia cząsteczki nie ulegnie zmianie w kierunku konwersji w energię cieplną, w dość krótkim odcinku czasowym, wykonując ruchy drgające na powierzchni może w pewnym momencie osiągnąć stan, przy którym oderwie się od powierzchni adsorbentu.

Innym zjawiskiem, bardzo ważnym z punktu widzenia zjawisk sorpcyjnych jest desorpcja. Desorpcja jest zjawiskiem aktywowanym, gdyż drgająca cząsteczka musi pokonać barierę własnego minimalnego potencjału. Cząsteczki zaadsorbowane fizycznie zazwyczaj mają niski potencjał i mają zdolność do odrywania się w krótkim czasie. Energia aktywacji procesu desorpcyjnego jest porównywalna z entalpią fizysorpcji, zatem opisywana wzorem zależności szybkości reakcji od temperatury wg równania różniczkowego Arrheniusa jednorodnego I rzędu, mającego postać [6]:

$$v_r = v_o e^{-E_a / RT} \quad (3.2)$$

gdzie:

v_r - częstość relaksacji [Hz]

v_o - częstość drgań cieplnych [Hz]

E_a - energia aktywacji procesu relaksacyjnego $\left[\frac{J}{\text{Czasteczkę}} \right]$

k - stała Boltzmana = $1,3806488 \cdot 10^{-23} \left[\frac{J}{K} \right]$

T - temperatura [K]

Zatem połowiczny czas przebywania substancji na powierzchni sorbentu wynosi:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{v_r} \quad (3.3)$$

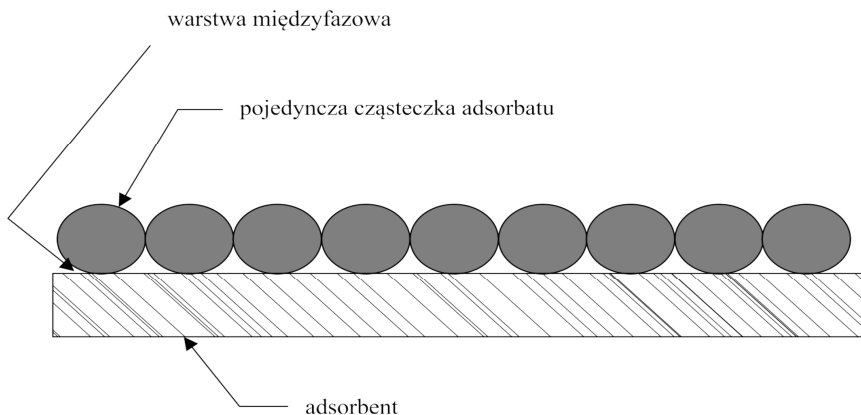
Zjawisko desorpcji nie jest korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska. Powoduje uwalnianie się substancji, najczęściej w formie par lub pojedynczych cząsteczek do atmosfery [6].

Charakter procesu adsorpcji opisywany jest izotermami adsorpcji. Do najważniejszych z nich należy [15]:

- izoterma Henry'ego (izoterma lokalna bez oddziaływań bocznych);
- izoterma Langmuira (izoterma lokalna bez oddziaływań bocznych);
- izoterma Brunauera - Deminga - Tellera (BET) (izoterma adsorpcji wielowarstwowej);
- izoterma Brunauera-Deminga-Deminga-Tellera (BDDT) - jako rozwinięcie izotermi BET (izoterma adsorpcji wielowarstwowej)
- izoterma Freundlicha (izoterma adsorbentów mikroporowatych).

Istnieje wiele innych izoterm adsorpcji, jednakże większość z nich opisuje zależności pomiędzy dwoma czynnikami przy pomocy jakiegoś innego czynnika np. ciśnienia lub temperatury. Izotermi adsorpcji są opisywane równaniami, a także w formie wykresów. Są pomocne szczególnie przy opisywaniu użyteczności sorbentu.

Przykładowo teoria izotermi Langmuir'a mówi, że powierzchnię adsorbentu zajmuje określona liczba miejsc, które nazywa się centrami aktywnymi. Zgodnie z teorią tą na powierzchni pojedynczego miejsca aktywnego może zaabsorbować się tylko jedna cząsteczka adsorbentu. Wiązanie pomiędzy adsorbentem i adsorbentem może mieć charakter chemiczny bądź fizyczny. Układ ten tworzy warstwę tzw. monomolekularną przedstawioną na rys. 3.1[16]:



Rys. 3.1. Warstwa monomolekularna międzyfazowa.

W związku z powyższym cząsteczki adsorbentu nie wykazują ruchów translacyjnych na powierzchni adsorbentu. Oznacza to, że energia adsorpcji jest stała i niezależna od stopnia pokrycia powierzchni adsorbentu (Θ), a układ charakteryzuje się równowagą pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi i cząsteczkami fazy objętościowej.

Stopień pokrycia powierzchni adsorbentu określany jest wzorem:

$$\Theta = \frac{a}{a_m} \quad (3.4)$$

gdzie:

a - adsorpcja [mol],

a_m - pojemność monowarstwy [mol],

uogólnioną izotermą opisującą stopień pokrycia jest izoterma czteroparametrowa GL opisana poniżej:

$$\Theta = \left[\frac{(\bar{K} \cdot p)^n}{1 + (\bar{K} \cdot p)^n} \right]^m \quad (3.5)$$

gdzie:

\bar{K} - Stała równowagi adsorpcji,

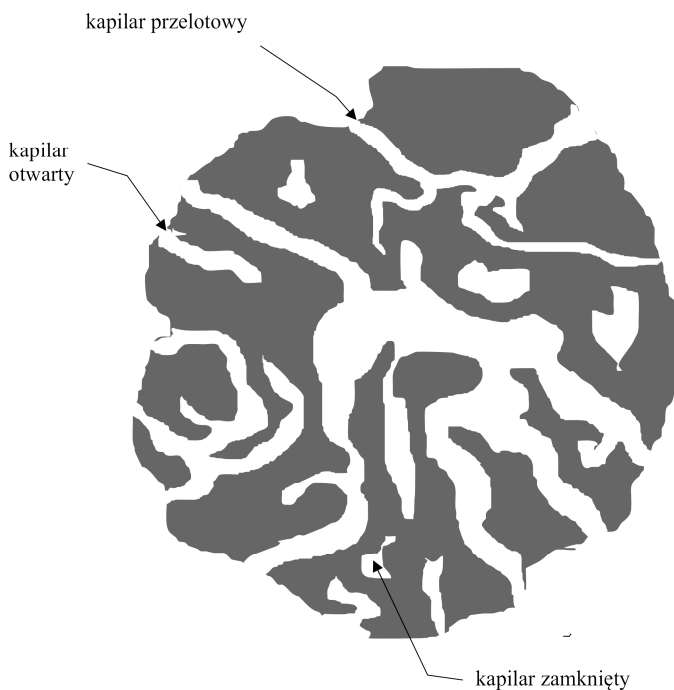
p - Ciśnienie [Pa],

m, n - Parametry heterogeniczności w zakresie ($0 < n, m \leq 1$) opisujące niejednorodność energetyczną lub strukturalną adsorbentu, dla $n=m=1$ izoterma GL przyjmuje postać izotermę Langmuira,

Zaletą izotermy jest jej prostota. Izotermi wyznaczane doświadczalnie, zazwyczaj pokrywają się z teoretycznymi. Sprawdza się najczęściej dla sorpcji substancji gazowych w niskich ciśnieniach i przede wszystkim dla procesu chemisorpcji.

3.1. Sorbenty stosowane do usuwania substancji niebezpiecznych

Najczęstszymi sorbentami stosowanymi w Ratownictwie Chemiczno - Ekologicznym są materiały o charakterze porowatym. Przez porowatość rozumie się układ posiadający wolne otwory (rys. 3.2). Wolną przestrzeń adsorpcyjną nazywa się szkieletem lub też nośnikiem. Przestrzenie kapilarne mogą mieć różny charakter - otwarty, zamknięty lub też przelotowy. Adsorpcja zachodzi przeważnie w porach otwartych lub przelotowych. Podczas procesu przepływu substancji przez kapilary mogą zachodzić procesy takie jak: filtracja, wymiana ciepła (zarówno ustalona jak i nieustalona), dyfuzja, sorpcja bądź reakcje chemiczne.



Rys. 3.2. Sorbent o charakterze porowatym.

Charakterystyczną cechą materiałów porowatych jest [6]:

- porowatość całkowita (ε) - oznacza objętość porów zawartą w objętości przestrzeni całkowitej ciała porowatego,
- porowatość rzeczywista (ε_{rz}) - objętość porów otwartych zawartych w objętości przestrzeni całkowitej ciała porowatego,
- porowatość zamkniętą (ε_z) - różnica pomiędzy porowatością całkowitą i porowatością rzeczywistą ciała porowatego.

Porowatość materiału jest ściśle związana z jego gęstością i zachodzą pomiędzy nimi następujące zależności [6]:

$$\varepsilon = \frac{\rho_o - \rho_p}{\rho_o} \quad (3.6) \quad \varepsilon_{rz} = \frac{\rho_k - \rho_p}{\rho_k} \quad (3.7)$$

gdzie:

ρ_o - gęstość rzeczywista [g/cm^3],

ρ_p - gęstość pozorna [g/cm^3],

ρ_k - gęstość wyznaczana za pomocą piknometru, metodą piknometryczną (porównawcza) [g/cm^3].

Innym parametrem bardzo ważnym z punktu widzenia sorpcji jest porowatość międzyziarnowa, opisana jako stosunek objętości międzyziarnowej do objętości całkowitej bryły. Przestrzeń między ziarnami można scharakteryzować poprzez parametr gęstości nasypowej [6].

$$\varepsilon_m = \frac{\rho_o - \rho_n}{\rho_p} \quad (3.8) \quad \rho_n = \frac{m}{V} \quad (3.9)$$

gdzie:

ε_m - współczynnik porowatości międzyziarnowej [bw],

ρ_o - gęstość rzeczywista [g/dm^3],

ρ_n - gęstość nasypowa sorbentu [g/dm^3],

ρ_p - gęstość pozorna [g/dm^3],

m - masa [g],

V - objętość [dm^3].

3.1.1. Podział i właściwości sorbentów

Istnieje wiele podziałów sorbentów. Podział stosowany w dziedzinie ratownictwa przedstawiono w tabeli 3.1 [7]:

Tabela 3.1. Podział sorbentów stosowanych w ratownictwie chemicznym.

Sorbenty pochodzenia organicznego		Sorbenty pochodzenia nieorganicznego		Sorbenty pochodzenia chemicznego
Naturalne	Syntetyczne	Pływające	Niepływające	
<ul style="list-style-type: none"> - trociny - słoma - gleba - kora drzewna rozdrobniona - torf - czyściwo bawełniane - makulatura itp 	<ul style="list-style-type: none"> - pianka poliuretanowa - włókna polipropylenowe - włókna polipropylenowe - sorbenty granulowane na bazie polimerów 	<ul style="list-style-type: none"> - wełna szklana - wełna mineralna - pumeks 	<ul style="list-style-type: none"> - glinokrzemiany sodu - tlenek wapnia - ditlenek krzemu - kwarc - gliniany - cement 	<ul style="list-style-type: none"> - ekoperl 66 - Compact - Aquaquick 2000 (dyspergent)

Sorbenty można również podzielić na lekkie i ciężkie [17]. Sorbenty ciężkie w większości stosuje się na powierzchniach utwardzanych i są one głównie pochodzenia nieorganicznego.

Posiadają trwałą strukturę, a zatrzymywana ciecz zazwyczaj nie jest uwalniana, co oznacza że zjawisko desorpcji nie przebiega. Ich gęstość jest większa w porównaniu z sorbentami lekkimi. Nie są reaktywne chemiczne, co zwiększa możliwości ich zastosowania do różnych cieczy.

Sorbenty lekkie mają tendencję do pływania po powierzchni wody, w związku z czym podczas przemieszczania mas powietrznych ulegają rozpraszaniu w kierunkach zgodnych z ruchem powietrzem. Są zazwyczaj pochodzenia organicznego. Ich struktura jest miękka i w wielu przypadkach, po zastosowaniu naprężeń ściskających, zachodzi proces desorpcji. Są reaktywne chemicznie i nie można ich stosować w przypadku kwasów i zasad. Podlegają reakcjom utleniania, co w wielu przypadkach powoduje, że nie mogą być składowane przez dłuższy okres czasu, a sorbenty zużyte nasycone substancjami olejowymi lub ropopochodnymi mogą ulec procesowi samozapalenia (np. przy składowaniu na otwartych przestrzeniach).

Ważną informacją jest fakt, czy sorbent charakteryzuje się napięciem powierzchniowym większym bądź też mniejszym od wody. W rozlewiskach cieczy ropopochodnych na wodach, sorbenty o małym napięciu powierzchniowym mają zdolność pływania po powierzchni i chłoną ciecze oleiste (przeważnie ropopochodne). W rozlewiskach stosowanych na lądzie stosuje się sorbenty: hydrofobowe (chłoną ciecze nie łączące się z wodą, ale mogą być reaktywne chemicznie); uniwersalne (sorbuje wszystkie ciecze, jest to efekt niepożądanym jednakże są niereaktywne chemicznie) i chłonna (reagują z kwasami i zasadami).

Do najważniejszych cech dobrego sorbentu można zaliczyć [6]:

- pływalność - zdolność sorbentu do pływania po powierzchni wody,
- chłonność sorbentu - jest stosunkiem masy sorbatu do sorbentu, który go pochłoniął,
- zatrzymywanie oleju - jest to cecha, która jest bardzo ważna z punktu widzenia ochrony środowiska. Dobry sorbent to taki, który zatrzyma substancję niebezpieczną i nie będzie jej uwalniał w postaci cieczy, par lub gazu,
- mnogość zastosowania - dotyczy sorbentów nie reaktywnych, oznacza, że sorbent nie będzie reagował z kwasami lub też zasadami,
- możliwość ponownego używania sorbentu po odpowiedniej obróbce,
- niskie koszty zakupu, produkcji i mała energochłonność produkcji,
- możliwość utylizacji w sposób energooszczędny i nie powodujący emisji zanieczyszczeń,
- możliwość odzysku substancji,
- możliwość taniego pozyskania sorbentu.

3.1.2. Najczęściej używane sorbenty w Ratownictwie Chemiczno - Ekologicznym

Najczęstszymi sorbentami jakich się używa to sorbenty nieorganiczne pochodzenia mineralnego. Są one najczęściej niepalne i ciężkie. Na podstawie moich obserwacji do najczęściej stosowanych zaliczamy:

- sorbenty nieprefabrykowane - są to sorbenty suche o różnej wielkości średnicy ziaren od rzędu nanometrów do kilku milimetrów (nie większej jednak jak 2-3 mm). Ich pozytywnym atutem jest brak wykazywania reaktywności z kwasami i zasadami. Ich chłonność zawiera się w przedziale od 20% do 50 %. Ciężar nasypowy takiego sorbentu wynosi od 0,45 do 0,90 kg/dm³. Posiadające jednak wiele wad. Jedną z nich jest forma sypka, która utrudnia na
-

otwartych przestrzeniach proces sorpcji poprzez rodmuchiwanie przez ruchy mas powietrznych. Zazwyczaj przy używaniu rozsiewaczy mechanicznych dochodzi do zapylenia i w niektórych przypadkach wymagane jest stosowanie sprzętu ochrony dróg oddechowych (ODO) i ochrony oczu. Innym problemem jest samo rozprowadzenie a następnie zbieranie zużytego sorbentu, który w większości przypadków przy nadmiernej grubości warstwy trudno zebrać w całości. Zazwyczaj dokładne rozprowadzanie sorbentu odbywa się za pomocą zamiataczy ulicznych. Tworzy on warstwę mazi przy dużym rozdrobieniu.

- sorbenty prefabrykowane - kalcynowane. Są to sorbenty o rozwiniętej przestrzeni szkieletowo - czynnej. Mają bardzo dobre własności chłonne w zakresie od 50 % do 130 %. Sorbenty te po zetknięciu z sorbatami zachowują strukturę. Podobnie jak w poprzednim przypadku są pyłące, więc niejednokrotnie wymagają stosowania odpowiedniego sprzętu ochronnego. Ich ciężar nasypowy wynosi od $0,45 \text{ kg/dm}^3$ do $0,60 \text{ kg/dm}^3$. Atutem jest to, że podczas rozprowadzania dobrze chłoną substancję zanieczyszczającą a powierzchnia, z którą stykał się sorbat pozostaje sucha. Nie zawsze sprawdzają się na otwartych przestrzeniach, gdyż wiele z nich chłonie wodę co w warunkach deszczowych zmniejsza ich skuteczność wchłaniania. Dodatkowo podczas wietrznych dni stanowią problem z usypaniem i nie zawsze da się je zebrać w 100%. Poniżej przedstawiono sorpcję płynu hydraulicznego pochodzącego z autobusu miejskiego sorbentem mineralnym kalcynowanym;



Rys. 3.3. Sorpcja substancji w warunkach stabilności pogodowej na otwartej przestrzeni sorbentami pochodzenia nieorganicznego mineralnego.

- sorbenty przetworzone - np. perlity, są to sorbenty bardzo lekkie. Ich ciężar nasypowy wynosi ok $0,25 \text{ kg/dm}^3$. Mają bardzo dobrą chłonność i są lżejsze od wody wskutek odpowiedniego przetworzenia. Jednakże koszty ich przetwarzania są wysokie. Spora część tych sorbentów ma tendencję do oddawania sorbatu w wyniku zewnętrznych czynników mechaniczno - fizycznych. Po wchłonięciu sorbatu powstaje duża ilość odpadu oraz występuje problem z ich rozsypywaniem a także zbieraniem.

Do powszechnie stosowanych w ratownictwie chemicznym sorbentów zalicza się sorbenty pochodzenia naturalnego, które mogą być przetwarzane. Do najbardziej chłonnych należą sorbenty naturalne preparowane, które po odpowiedniej obróbce chłoną od 70% nawet do 400 %. Naturalne sorbenty organiczne są łatwo dostępne. Zazwyczaj wykazują właściwości palne i są łatwe w utylizacji. Niektóre z nich takie jak np. perforowany torf powodują tworzenie się mazistych struktur, bardzo trudnych do zebrania z twardych powierzchni. Można je tylko stosować do usuwania substancji oleistych i ropopochodnych, gdyż reagują z kwasami. Mają mały ciężar nasypowy, w związku z powyższym problemem jest ich stosowanie na otwartym terenie podczas przepływów powietrza. Zużyte najczęściej występują w formie jest mazistej co powoduje oblepianie zamiataaczy i zbieraczy. Niektóre występujące w formie sypkiej pływają po powierzchni wody, jednakże po pewnym czasie sedimentują. Sorbenty perforowane zazwyczaj są hydrofobowe. Powodują tworzenie dużej ilości odpadu i są trudne w zbieraniu zarówno z powierzchni utwardzonych jak i z powierzchni wody.

Do grupy sorbentów organicznych pochodzenia syntetycznego można zaliczyć sorbenty polimerowe. Mogą one występować w postaci [6]:

- sypkiej,
- pianki poliuretanowej zdyspergowanej w różnym stopniu,
- waty, oraz włókniny polipropylenowej.

Sorbenty syntetyczne odznaczają się bardzo dużą chłonnością. Wiele z nich ma zastosowanie. Nadają się zarówno do usuwania cieczy ropopochodnych jak i kwasów oraz zasad. Posiadają właściwości hydrofobowe. Ich negatywną cechą jest zdolność oddawania cieczy zaadsorbowanej pod wpływem działania sił ściskających na materiał sorpcyjny. Podczas działań na otwartej przestrzeni obserwuje się problem z usypywaniem, gdyż poprzeczne ruchy mas powietrznych sprawiają problemy z dokładnym ich wprowadzeniem w rozlewisko.

Zmielona pianka poliuretanowa jest sorbentem o dużej chłonności, jednakże ma ograniczone zastosowanie. Stosowana jest przede wszystkim do cieczy posiadających mniejsze napięcie powierzchniowe jak woda, inne do kwasów i zasad. Gęstość nasypowa wynosi od 0,102 kg/dm³ do 0,45 kg/dm³. Wykorzystując ten sorbent w środowisku wodnym zachodzi potrzeba jego dociążenia. Sorbenty tego rodzaju są palne, a ich uboczne produkty spalania należą do trujących, duszących i toksycznych (fosgen, dwufozgen, benzoalfapiren, cyjanowodór, dioksyny, paradioksyny itp. itd.). Toteż podczas niekontrolowanego procesu spalania (pożar) należy stosować sprzęt ochrony dróg oddechowych. Nie wolno ich też spalać na otwartych przestrzeniach, gdyż są zagrożeniem dla środowiska. Są topliwe podczas rozkładu termicznego.

Sorbenty polipropylenowe charakteryzują się bardzo dużą chłonnością (nawet do 1400 %). Są lekkie i stosuje się je do sorpcji rozlewisk substancji oleistych i ropopochodnych na wodzie. Są to sorbenty palne ale ich produkty spalania, są mniej groźne jak w przypadku pianki poliuretanowej.

Sorbenty polimerowe pochodzenia chemicznego mają charakter uniwersalny. Pod wpływem działania kwasu lub zasady zmieniają kolor. W przypadku cieczy ropopochodnych lub oleistych należy aktywować je wodą. Ich ujemną cechą jest to, że podczas wypadków lub też zastosowania do dużych rozlewisk cieczy ropopochodnych, aktywacja sorbentu trwa długo (szczególnie w warunkach niskich temperatur). Nie nadają się do stosowania na rozlewiskach na wodach. W większości stosowane są do sorpcji kwasów i zasad. Zużyte zbierane są jako ciecz o charakterze galaretowatym. Zdolność do pochłaniania jest uzależniona od stęże-

nia substancji w roztworze wodnym. Substancje, które nie zawierają wody są sorbowane w procesie fizycznym podczas gdy substancje uwodnione w procesie fizykochemicznym [7].

3.1.3. Utylizacja zużytych sorbentów

Dobry sorbent to taki, z którego po odpowiedniej obróbce mechaniczno - chemicznej można odzyskać sorbat a także sam sorbent, a następnie wykorzystać go ponownie do dalszej eksploatacji. Wśród popularnych metod utylizacji wyróżnić należy wypalanie sorbentów. Jest to sposób tani, jednakże niejednokrotnie niewłaściwie przeprowadzany i niezgodny z Prawem Ochrony Środowiska. W większości przypadków dokonuje się spalania sorbentów zaolejonych na otwartych przestrzeniach, w kontrolowany sposób. Jest to zabieg, który powoduje nieodwracalną utratę cennej wartości energetycznej sorbatu. Powoduje też uwalnianie do środowiska wiele substancji niebezpiecznych w tym: wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), dwutlenku węgla oraz tlenków: węgla (CO), azotu (NO_x), siarki (SO₂) a także dioksyn, paradioksyn, itp. Niektóre z tych substancji niszczą ozon atmosfery okołozemskiej i mogą intensyfikować do efekt cieplarniany.

Najbardziej zaawansowanym technologicznie jest proces wypalania sorbentów zaolejonych w piecach z odpowiednimi katalizatorami. Proces ten, choć bardziej korzystny niż wypalanie na otwartych przestrzeniach, nie w pełni zapobiega procesowi zanieczyszczenia powietrza. Sorbenty niepalne zaolejone, po procesie wypalenia można stosować do ponownego użycia. Sorbenty organiczne syntetyczne ulegają procesowi rozkładu termicznego i w wielu wypadkach powodują szybkie zużywanie katalizatorów, a także zalepianie palenisk i przewodów kominowych (np. w wyniku działania wilgoci) [8].

Innymi sposobami regeneracji zużytych sorbentów są metody odwirowywania sorbentów. W wirówkach zamontowane są filtry. Instalacja jest kosztowna i wymaga stosowania odpowiednich materiałów konstrukcyjnych zależnych od rodzaju medium zaabsorbowanego. Są to uniwersalne metody stosowane zarówno do regeneracji sorbentów z zaadsorbowanymi olejami jak oraz zasadami i kwasami. Problem w tym, że ze zużytego sorbentu nie można usunąć sorbatu i użyć go ponownie. Sposób ten jest energochłonny co skutkuje wysokimi kosztami.

Metodą dość powszechną i znaną jest składowanie sorbentów na specjalnie do tego przystosowanych podłożach nieprzepuszczalnych. Nie stanowi to jednak rozwiązania problemu, ze względu na tworzenie się odpadów, które powodują uwalnianie substancji niebezpiecznych w proces desorpcji, a także możliwość powstania pożaru [9].

4. Podsumowanie

Zanieczyszczanie środowiska substancjami niebezpiecznymi jest wynikiem działalności człowieka. Ich destrukcyjny wpływ na środowisko wymusił konieczność podjęcia stosownych działań w celu jego ochrony. Do najczęstszych powodów skażenia gleby, wody i powietrza należy zaliczyć niekontrolowane zanieczyszczenia węglowodorami nasyconymi i nienasyconymi pochodzenia ropopochodnego. Zanieczyszczenia te są szczególnym zagrożeniem dla mikroorganizmów i organizmów żyjących w glebie, a także dla wody gruntowej i wód powierzchniowych.

Jedną z metod usuwania niebezpiecznych substancji, stosowaną w Ratownictwie Chemiczno - Ekologicznym jest sorpcja. Metoda ta choć pracochłonna i nie zawsze skuteczna, pozwala na częściowe usunięcie substancji niebezpiecznej.

Szeroko dostępny wachlarz sorbentów pozwala na skuteczne prowadzenie działań tego procesu. Odpowiednia wiedza z zakresu doboru a także możliwości pełnego wykorzystania

sorbentów pozwala na skuteczne przeprowadzenie działań Ratownictwa Chemiczno - Ekologicznego z zakresu pełnego doczyszczania powierzchni utwardzanych, a także na wód powierzchniowych.

Sorbenty są materiałami kłopotliwymi w użytkowaniu z wielu względów. Między innymi ze z uwagi na problemy utylizacji, które podrażają koszty akcji ratowniczej i które nie zawsze są w pełni proekologiczne. Trzeba mieć na względzie fakt, że energochłonność procesu sorpcji nie zawsze jest korzystna i opłacalna w stosunku do zagrożenia stwarzanego przez samo medium. W wielu przypadkach przyroda potrafi sobie sama poradzić z zanieczyszczeniem (przykład biodegradacji). Należy więc obiektywnie ocenić zagrożenia z jakimi mamy do czynienia. Oczywiście jest np. fakt, że zastosowanie sorbentów na wodach ma racjonalne zastosowanie, gdyż w większości wypadków substancje ropopochodne oddziałują w sposób destrukcyjny na rośliny i organizmy wodne.

Innym problemem jest fakt samego użytkowania i logistyki związanej z zastosowaniem sorbentów. Plamy olejowe na nawierzchniach bitumicznych swoim rozmiarem sięgają nieraz od kilku do kilkunastu kilometrów. W takim wypadku należy operację usuwania substancji niebezpiecznych odpowiednio przygotować. Składa się na to zadysponowanie odpowiedniej ilości sił i środków tj. odpowiedniej ilości ratowników i pojazdów do skutecznego przeprowadzenia akcji. W niektórych wypadkach należy również zaangażować policję do pomocy w kierowaniu ruchem. W tym przypadku działania pozostają rozległe w czasie, eliminując określoną ilość ratowników i pojazdów z innych działań, mogących wystąpić w danym momencie.

Problem mogą sprawić również warunki atmosferyczne panujące podczas operacji sorpcji substancji niebezpiecznych. W wielu przypadkach warunki te są one niekorzystne dla prowadzenia działań i utrudniają akcję ratowniczą. Przykład może tu stanowić wietrzna pogoda, która w przypadku zastosowania sorbentów sypkich może utrudniać działania.

Sorbenty nie są materiałami łatwymi do usuwania substancji niebezpiecznych, jednakże na tą chwilę nikt nie wynalazł idealnego sorbentu, spełniającego wszystkie stawiane mu wymagania.

Literatura

1. § 16 ust. 2 pkt. 9 Rozporządzenia Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji w Sprawie Szczegółowych Zasad Organizacji Krajowego Systemu Ratowniczo - Gaśniczego (Dz. U. Nr 46 poz. 239).
 2. Jarosław Michalak, Jacek Fabisiak, Znaczenie systemu ratownictwa chemiczno - ekologicznego w transporcie w pasie nadmorskim, Akademia Marynarki Wojennej, Gdynia 2012.
 3. J. Chodorowski, Wyznaczanie przepuszczalności gleb po wyciekach substancji ropopochodnych, Skrypt do ćwiczenia, Szkoła Główna Służby Pożarniczej Sw Warszawie, Warszawa 2004.
 4. Ankowski Artur, Taktyka działań w ratownictwie chemiczno - ekologicznym, Pionki 2010.
 5. Skrypt do ćwiczeń, Procesy sorpcyjne, Uniwersytet Jagielloński, Zakład Technologii Chemicznej, Kraków 2010.
 6. J. Chodorowski, Z. Salomonowicz, bryg. mgr. inż. W. Jarosz Badanie skuteczności sorbentów, Skrypt do ćwiczeń, Szkoła Główna Służby Pożarniczej w Warszawie, Warszawa 2004.
-

7. Tomasz Wilczyński, Sorbenty, podział i kryteria doboru. Czytelnia Centrum Naukowo Badawczego Ochrony Przeciwpożarowej 2006.
 8. Bilitewski B, Hardtle G, Marek K., Podręcznik gospodarki odpadami, Wydawnictwo Seidel - Przywacki, Warszawa 2003.
 9. ITOPEF, Use of sorbent materials in oil spill response, Technical information paper number 8.
 10. Witold Palaczek, Jarosław Rajczyk, Zbigniew Rajczyk, Modyfikowane sorbenty organiczne do usuwania płynnych substancji olejowych i ropopochodnych, Politechnika Częstochowska, Wydział Budownictwa Częstochowa 2010.
 11. Ranecki J., Ratownictwo Chemiczno - Ekologiczne, Wydawnictwo Szkoły Aspirantów PSP, Poznań 1998.
 12. Praca zbiorowa pod redakcją Kamińskiego B., Chemia fizyczna, wydawnictwo PWN, Warszawa 1980.
 13. Z. Sarbak, Adsorpcja i adsorbenty, Wydawnictwo Naukowe Poznań 2000.
 14. S. Wersocki, Zapobieganie i likwidacja skutków morskich katastrof ekologicznych Sorbenty, Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2003.
 15. Wikipedia Wolna Encyklopedia, http://pl.wikipedia.org/wiki/Izoterma_adsorpcji.
 16. Opracowanie własne.
 17. Materiały promocyjne firmy Sintac[®] Polska.
-

Usuwanie wybranych barwników reaktywnych z roztworów wodnych metodą sorpcji przy użyciu kompostu

Agnieszka Dzieniszewska, Iwona Krzyżewska, Joanna Kyzioł-Komosińska

1. Wstęp

Barwniki i pigmenty należą do grupy związków chemicznych stwarzających duże zagrożenie środowiskowe. Do środowiska wodnego przedostają się wraz ze ściekami pochodzącymi z różnych gałęzi przemysłu, głównie z przemysłu tekstylnego, farbiarskiego, kosmetycznego i drukarskiego.

Barwniki obecne w wodach wpływają niekorzystnie na rozwój organizmów wodnych, hamując proces fotosyntezy, a ponadto niektóre z nich są toksyczne lub kancerogenne [1]. Negatywne właściwości barwników wynikają z ich budowy chemicznej. Są one związkami organicznymi zawierającymi w swej strukturze pierścienie aromatyczne, benzydyne lub naftalen, które w obecności mikroorganizmów i ich procesów metabolicznych ulegają transformacji, co może prowadzić do powstawania toksycznych struktur [2].

Barwniki są związkami trudnymi do biodegradacji, opornymi na procesy fermentacyjne oraz na chemiczne utlenianie [3, 4]. Ich usuwanie ze ścieków metodami fizykochemicznymi, chemicznymi i biologicznymi takimi jak koagulacja, flokulacja, utlenianie chemiczne czy użycie osadu czynnego jest procesem trudnym, o małej wydajności oraz kosztownym [5]. Skuteczną metodą w usuwaniu zanieczyszczeń ze środowiska wodnego jest proces sorpcji. Obecnie, powszechnie używanym sorbentem w usuwaniu barwników jest węgiel aktywny, jednak procesy jego wytworzenia i regeneracji wymagają wysokich nakładów pieniężnych. W związku z tym stale poszukiwane są nowe, tanie sorbenty, wymagające jedynie niewielkiego przygotowania przed ich użyciem. Istnieje wiele naturalnych surowców odpadowych, które są łatwo dostępne, biodegradowalne oraz posiadają korzystne właściwości fizykochemiczne i mogą być stosowane jako zamienniki węgla aktywnego. Należą do nich m.in. wyłoki owocowe, łuski nasion, odpady bawełniane, skórki bananów, trociny oraz komposty [6-10].

Kompost jest substancją bogatą w materię organiczną. W jego skład wchodzi kwasy humusowe, zawierające powierzchniowe grupy funkcyjne karboksylowe i hydroksylowe [11]. Niski koszt wytwarzania kompostu oraz jego szeroka dostępność przemawiają za stosowaniem go w procesach sorpcji [12]. Badania nad usuwaniem zanieczyszczeń środowiskowych takich jak: jony metali [13-15], związki organiczne [16], w tym barwniki kwasowe [17] świadczą o dużym zainteresowaniu możliwością stosowania go w procesie wiązania zanieczyszczeń.

Celem badań było określenie możliwości wykorzystania kompostu z Zakładu Segregacji i Kompostowni Miejskiego Przedsiębiorstwa Gospodarki Komunalnej w Zabrze do usuwania barwników reaktywnych – Reactive Blue 19 (RB-19) oraz Reactive Blue 81 (RB-81), w tym wyznaczenie jego pojemności sorpcyjnej w stosunku do obu badanych barwników, określenie wpływu stosunku masa kompostu : objętość roztworu na zdolność wiązania barwników, a także wyznaczenie parametrów sorpcji metodami regresji liniowej według równań izoterm Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiwicza.

2. Materiał do badań

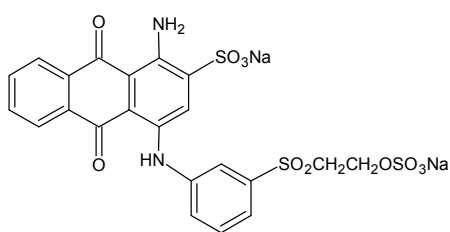
Sorbentem wykorzystanym w badaniach procesu sorpcji był kompost pochodzący z Zakładu Segregacji i Kompostowni Miejskiego Przedsiębiorstwa Gospodarki Komunalnej w Zabrzu, wytworzony z odpadów zielonych (liści, trawy i rozdrobnionych gałęzi).

Właściwości fizykochemiczne zastosowanego kompostu przedstawiono w Tabeli 2.1. Powierzchnię właściwą (SSA) całkowitą oznaczono metodą BET z wykorzystaniem sorpcji pary wodnej, a zewnętrzną – sorpcji azotu, natomiast porowatość – metodą porozymetrii rtęciowej [18]. Skład chemiczny oznaczono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej EDXRF (Epsilon 5, Panalytical), pH w zawiesinie wodnej kompostu (1 g kompostu w 10 cm³ wody) zmierzono metodą potencjometryczną, a punkt izoelektryczny (pH_{PZC}) wyznaczono zgodnie z metodą opisaną przez Cardoso i in. [19].

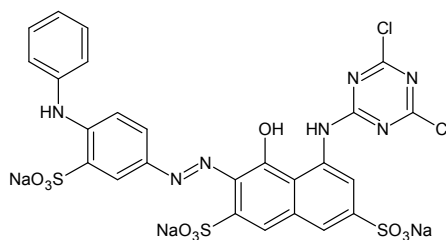
Przygotowanie materiału do badań laboratoryjnych polegało na jego wysuszeniu w temperaturze 55±2°C w ciągu 8 h, a następnie rozdrobnieniu i przesianiu do rozmiaru cząstek poniżej 1 mm.

Tabela 2.1. Charakterystyka kompostu.

Właściwości fizykochemiczne						
Powierzchnia właściwa (m ² /g)		Porowatość całkowita n ₀ (%)	Pojemność wymiany kationów (cmol ₊ /kg)	pH (H ₂ O)	pH _{PZC}	
Całkowita SSA (H ₂ O)	Zewnętrzna SSA (N ₂)					
119,13	14,54	0,49	34,5	7,98	7,72	
Skład chemiczny (%)						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
4,82	1,21	3,36	5,24	1,34	2,98	0,21



Reactive Blue 19



Reactive Blue 81

Rys. 2.1. Wzory strukturalne barwników reaktywnych Reactive Blue 19 i Reactive Blue 81.

W badaniach wykorzystano dwa barwniki anionowe Reactive Blue 19 (RB-19) i Reactive Blue 81 (RB-81) wyprodukowane w Zakładach Boruta-Zachem Kolor w Zgierzu. Należą one do grupy barwników reaktywnych - największej produkowanej grupy syntetycznych barwników organicznych stosowanych w przemyśle włókienniczym służącej do barwienia włókien celulozowych (bawełny, wiskozy, lnu, itp.), a także włókien proteinowych (wełny).

Wzory strukturalne barwników przedstawiono na Rysunku 2.1., a ich charakterystyka jest następująca:

- - C.I. Reactive Blue 19 (RB-19) – CI 61200, CAS 2580-78-1, C22-H16-N2-O11-S3.2Na, 626,5 g/mol,
- - C.I. Reactive Blue 81 (RB-81) – CI 18245, CAS 75030-18-1, C25-H14-Cl2-N7-O10-S3.3Na, 808 g/mol.

3. Metodyka badań

Badania sorpcji prowadzone były metodą statyczną „batch” w temperaturze pokojowej. Stężenia początkowe barwników mieściły się w zakresie od 1 do 1000 mg/dm³. Stosunek masy kompostu (m) do objętości roztworu (V) wynosił 1:20 (1 g kompostu : 20 cm³ roztworu barwnika) i 1:50 (1 g kompostu : 50 cm³ roztworu barwnika). Próbki wytrząsane były przez 24h do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie wirowane w celu oddzielenia fazy ciekłej od fazy stałej przez 20 minut z prędkością 4000 obr/min. Stężenia barwników przed i po sorpcji oznaczane były metodą spektrofotometrii UV-VIS (spektrofotometr UV-VIS Cary 50 firmy Varian), przy długości fali wynoszącej $\lambda = 595,9$ nm dla barwnika RB-19 i $\lambda = 582$ nm dla barwnika RB-81. W roztworach równowagowych zmierzono również pH.

Zaadsorbowaną ilość barwnika (S) przez kompost wyliczono korzystając ze wzoru:

$$S = (C_0 - C_{eq}) \cdot V / m \quad (3.1)$$

gdzie:

S – zaadsorbowana ilość barwnika przez kompost (mg/kg); C₀ – stężenie początkowe barwnika (mg/dm³); C_{eq} – stężenie barwnika w roztworze równowagowym (mg/dm³); V – objętość roztworu (cm³); m – masa kompostu (g).

Do opisu procesu sorpcji zastosowano równania trzech izoterm sorpcji:

$$\text{- izotermy Langmuira } S = \frac{QK_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3.2)$$

$$\text{- izotermy Freundlicha } S = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (3.3)$$

$$\text{- izotermy Dubinina-Raduszkiewicza } S = Q_D \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (3.4)$$

gdzie:

Q – maksymalna pojemność sorpcyjna adsorbentu w stosunku do barwnika (mg/kg); K_L – stała równowagi adsorpcji (dm³/mg); K_F, 1/n i Q_D – stałe; β – stała zależna od energii sorpcji; ε – potencjał Polanyi’ego.

Stałe w równaniach izoterm oszacowano stosując zlinearyzowane formy równań o następujących wzorach:

$$\text{- dla izotermy Langmuira } \frac{C_{eq}}{S} = \frac{C_{eq}}{Q} + \frac{1}{K_L Q} \quad (3.5)$$

$$\text{- dla izotermy Freundlicha } \log S = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log K_F \quad (3.6)$$

$$\text{- dla izoterm Dubinina-Raduszkiewicza } \ln S = \ln Q_D - \beta \varepsilon^2 \quad (3.7)$$

Oszacowana wartość parametru β pozwoliła na wyznaczenie wolnej energii przypadającej na cząsteczkę barwnika E ze wzoru:

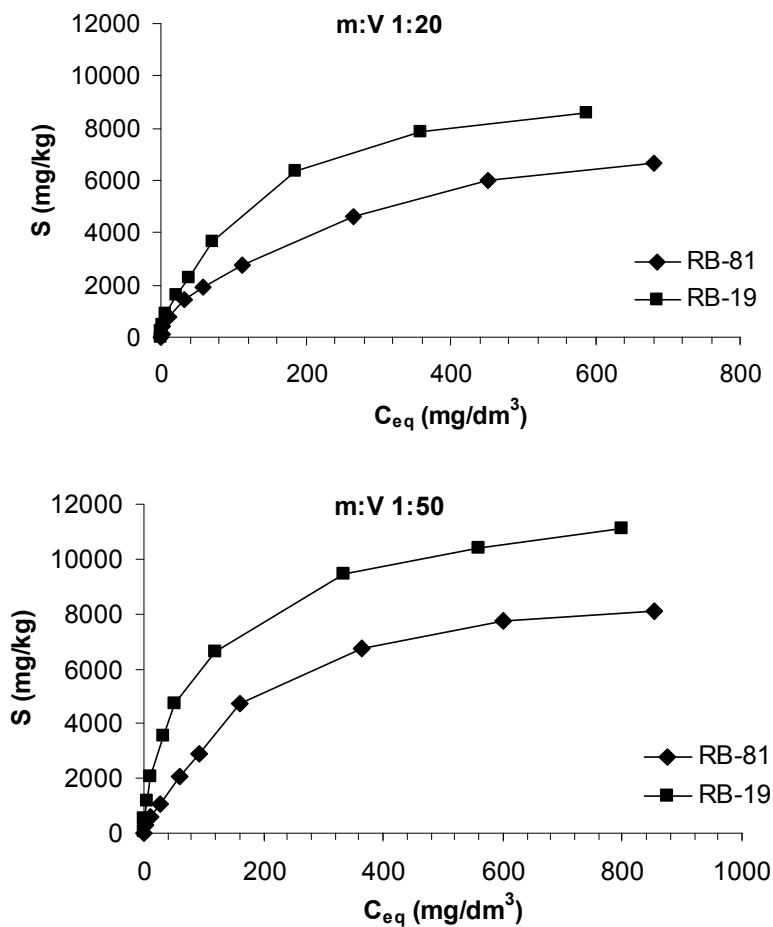
$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (3.8)$$

Wyznaczono również wartości współczynników determinacji świadczące o dopasowaniu zastosowanych równań do danych doświadczalnych.

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Sorpcja barwników na kompoście

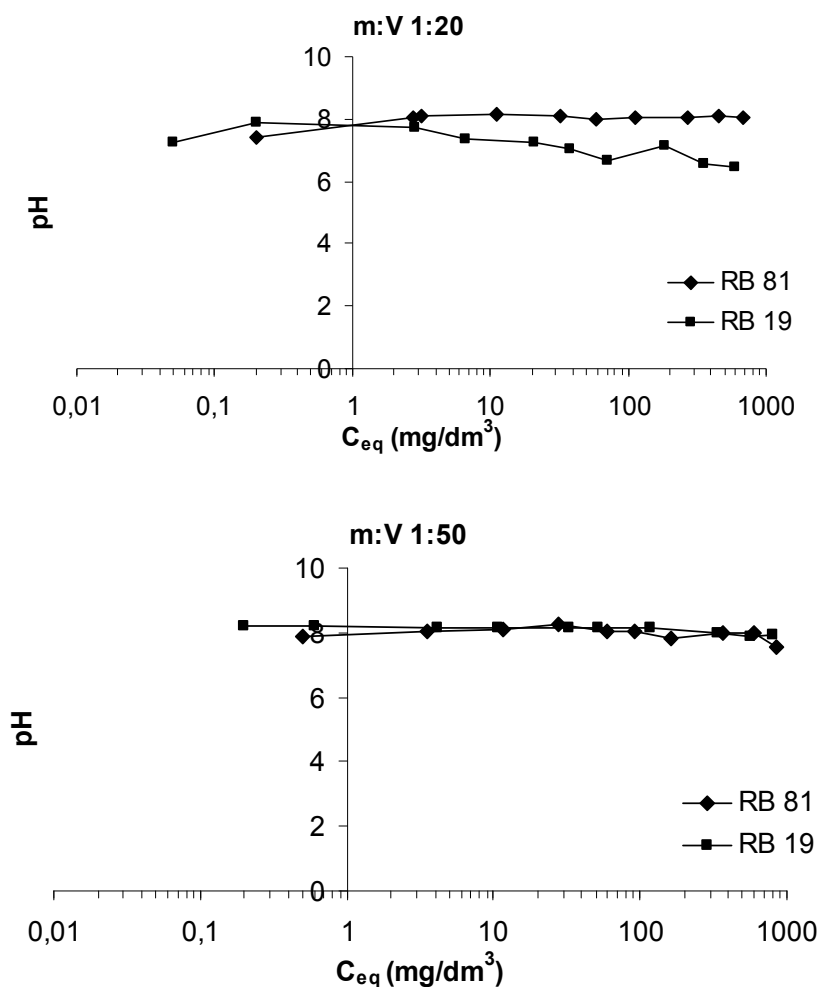
Wyniki badania sorpcji dwóch barwników reaktywnych RB-19 i RB-81 na kompoście przy różnych ich stężeniach początkowych w roztworze i przy różnych stosunkach masy kompostu do objętości roztworu przedstawiono w układzie $S=f(C_{eq})$ (Rys. 4.1.1).



Rys. 4.1.1. Izoterm adsorpcji barwnika Reactive Blue 19 i Reactive Blue 81 na kompoście przy stosunku masy kompostu do objętości roztworu 1:20 i 1:50.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia początkowego barwnika w roztworze wzrastała jego ilość zaadsorbowana przez kompleks sorpcyjny kompostu.

Przy stosunku m:V wynoszącym 1:20 i stężeniu początkowym barwników równym 1000 mg/dm^3 pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do barwników RB-19 i RB-81 wynosiła odpowiednio: 8610 mg/kg i 6670 mg/kg . Zmiana stosunku m:V na 1:50 spowodowała wzrost ilości sorbowanych barwników w całym zakresie ich stężeń początkowych. Przy stężeniu 1000 mg/dm^3 pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do obu barwników wynosiła odpowiednio 11090 mg/kg (dla RB-19) i 8090 mg/kg (dla RB-81). Wskazało to, że w wyniku 2,5-krotnego wzrostu objętości roztworu nastąpił około 20% wzrost ilości sorbowanych barwników i jest to zgodne z równaniem 3.1, według którego pojemność sorpcyjna jest wprost proporcjonalna do objętości roztworu i odwrotnie proporcjonalna do masy sorbentu.



Rys. 4.1.2. Zależność wartości pH od stężenia barwników Reactive Blue 19 i Reactive Blue 81 przy stosunku masy kompostu do objętości roztworu 1:20 i 1:50.

Badany kompost wykazywał wyższą zdolność wiązania barwnika RB-19 w całym zakresie stężeń początkowych przy obu stosunkach m:V. Dla m:V wynoszącego 1:20 ilość zaadsorbowanego barwnika RB-19 była wyższa o 22,5%, a dla m:V równego 1:50 – wyższa o 27% niż dla barwnika RB-81.

Proces sorpcji obu barwników zachodził przy zbliżonych wartościach pH, co obrazują wykresy pokazane na Rysunku 4.1.2. Przy stosunku m:V równym 1:20 wartości pH nieznacznie się różniły i mieściły się w zakresie 7,51 – 8,15 dla RB-81 i 6,73 – 7,89 dla RB-19, natomiast przy stosunku m:V wynoszącym 1:50 wartości pH dla RB-19 i RB-81 były bardzo podobne i mieściły się w zakresach, odpowiednio 7,94 – 8,20 oraz 7,58 – 8,25. Oznacza to, że sorpcja barwników przebiegała przeważnie przy pH wyższym niż wartość punktu ładunku zerowego kompostu wyznaczonego na pH równe 7,72 co wskazuje na ujemny ładunek powierzchni cząsteczek kompostu.

Barwniki reaktywne RB-81 i RB-19 mają charakter anionowy i w roztworach wodnych ulegają dysocjacji z wytworzeniem jonów o ładunku ujemnym. W badanym zakresie pH nie mogą być wiązane siłami elektrostatycznymi z powierzchnią kompostu. Natomiast cząsteczki barwników zawierają w swej strukturze grupy donorowe: hydroksylowe –OH, aminowe –NH₂, =NH oraz akceptorowe sulfonowe –SO₃H, co sugeruje, że badane barwniki mogą być wiązane z powierzchnią kompostu poprzez wiązania wodorowe wytworzone między grupami donorowymi w cząsteczkach barwników a hydroksylowymi –OH i karboksylowymi –COOH grupami kwasów humusowych obecnych w kompoście.

Kompost wykazywał wyższe powinowactwo do barwnika RB-19 niż do RB-81 ze względu na obecność w jego strukturze reaktywnych grup ketonowych oraz mniejszą masę cząsteczki

4.2. Oszacowanie parametrów w równaniach izoterm sorpcji

Parametry izoterm sorpcji barwników zostały oszacowane na podstawie równań 3.5, 3.6, 3.7 i 3.8. Wartości parametrów wraz z odpowiadającymi im wartościami współczynników determinacji R² przedstawiono w Tabeli 4.2.1.

Tabela 4.2.1. Parametry równań izoterm Langmuira, Freundlicha i Dubinina-Raduszkiewicza dla badanych barwników.

m:V	RB-19		RB-81	
	1:20	1:50	1:20	1:50
Izoterma Langmuira				
S _{max} (mg/kg)	8610	11090	6670	8090
Q (mg/kg)	9346	11628	7576	10000
K _L (dm ³ /mg)	0,01481	0,01762	0,00812	0,00520
R ²	0,9658	0,9931	0,9560	0,9859
Izoterma Freundlicha				
1/n	0,5782	0,5781	0,6664	0,7566
K _F (dm ³ /kg)	278,6	364,9	115,1	77,91
R ²	0,9640	0,9072	0,9683	0,9673
Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza				
β (mol ² /kJ ²)	0,0040	0,0045	0,0050	0,0060
Q _D (mol/kg)	0,0325	0,0765	0,0397	0,0695
R ²	0,9886	0,9476	0,9812	0,9910
E (kJ/mol)	11,2324	10,5013	9,9514	9,0962

Stwierdzono, że proces sorpcji barwników reaktywnych na kompoście można opisać za pomocą wszystkich trzech zastosowanych do interpretacji izoterm, o czym świadczą wysokie wartości współczynnika determinacji (R^2) wynoszące powyżej 0,90.

Oszacowane z izotermy adsorpcji Freundlicha wartości parametru $1/n$ były we wszystkich przypadkach poniżej 1 wskazując na proces adsorpcji fizycznej. Zgodnie z teorią izotermy Freundlicha na powierzchni sorbentu może tworzyć się kilka warstw adsorpcyjnych. Jednocześnie dane doświadczalne można opisać również równaniem Langmuira, dla którego teoria kinetyczna zakłada tworzenie się monowarstwy. Oszacowane wartości parametru E z równania Dubinina-Raduszkiewicza, na poziomie powyżej 8 kJ/mol, sugerują adsorpcję jonowymienną. Uzyskane wyniki są więc niejednoznaczne i świadczą o tym, że proces wiązania badanych barwników przez kompost jest procesem skomplikowanym.

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wysoką zdolność badanego kompostu do wiązania barwników reaktywnych RB-19 i RB-81 w zakresie stężeń 1-1000 mg/dm³. W całym zakresie stężeń pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do barwnika RB-19 była wyższa niż do RB-81, co wynikało z budowy i masy jego cząsteczki.

Ilość zasorbowanych barwników zależała od ich stężenia początkowego w roztworze i stosunku masy kompostu do objętości roztworu. Wzrost stosunku m:V z 1:20 do 1:50 spowodował około 20% wzrost pojemności sorpcyjnej kompostu w stosunku do obu barwników.

Barwniki były wiązane przez kompost w wyniku wytworzenia wiązań wodorowych między grupami donorowymi (-OH, -NH₂ i =NH) obecnymi w strukturze barwników a grupami -COOH i -OH kwasów humusowych występujących w kompoście.

Sorpcję barwników można opisać za pomocą wszystkich trzech izoterm, a najlepsze dopasowanie wykazywały izotermy Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza.

Przeprowadzone badania sorpcji dwóch barwników reaktywnych o charakterze anionowym pokazały, że kompost pochodzący z Zakładu Segregacji i Kompostowni Miejskiego Przedsiębiorstwa Gospodarki Komunalnej w Zabrze może być stosowany jako skuteczny sorbent. Zużyty kompost może być bezpiecznie unieszkodliwiony termicznie w wyniku współspalania.

Literatura

1. Sivakumar B., Karthikeyan S., Kannan C. (2010): Film And Pore Diffusion Modeling For The Adsorption Of Direct Red 81 On Activated Carbon Prepared From *Bal-samodendron Caudatum* Wood Waste. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 5; 3; 657-665.
2. Isik M., Sponza D.T. (2004): Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. Direct Black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system. *Journal of Hazardous Materials* 114; 1-3; 29-39.
3. Kyzas G.Z., Lazaridis N.K. (2009): Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives. *Journal of Colloid and Interface Science* 331; 32-39.
4. Siddique M., Farooq R., Shaheen A. (2011): Removal of Reactive Blue 19 from Wastewaters by Physicochemical and Biological Processes-A Review. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 33; 2; 284-293.

5. Pengthamkeerati P., Satapanajaru T., Singchan O. (2008): Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153; 1149–1156.
 6. Janos P., Buchtova H., Ryznarova M. (2003): Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research* 37; 4938 – 4944.
 7. Dulman V., Cucu-Man S.M. (2009): Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 162; 1457–1464.
 8. Tunc O., Tanaci H., Aksu Z. (2009): Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. *Journal of Hazardous Materials* 163; 187-198.
 9. Kumar G.V., Ramalingam P., Kim M.J., Yoo C.K., Kumar M.D (2010): Removal of acid dye (violet 54) and adsorption kinetics model of using musa spp. waste: A low-cost natural sorbent material. *Korean Journal of Chemical Engineering* 27; 1469-1475.
 10. Crini G. (2006): Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97; 1061–1085.
 11. Wei Y.-L., Lee Y.-C., Hsieh H.-F. (2005): XANES study of Cr sorbed by a kitchen waste compost from water. *Chemosphere* 61; 1051-1060.
 12. Ciesielczuk T., Karwaczyńska U., Rosik-Dulewska Cz. (2011): Możliwości zastosowania kompostu z odpadów do usuwania węglowodorów alifatycznych C6-C9 z roztworu. *Rocznik Ochrona Środowiska* 13, 1301-1314.
 13. Sidelko R. (2004): Zmiana form wiązania miedzi, ołowiu, chromu podczas kompostowania odpadów. *Ochrona Środowiska* 26; 3; 37-40.
 14. Gibert O., Pablo J., Cortina J.L., Ayora C. (2005): Sorption studies of Zn(II) and Cu(II) onto vegetal compost used on reactive mixtures for in situ treatment of acid mine drainage. *Water Research* 39; 2827-2838.
 15. Vaca-Paulin R., Esteller-Alberich M.V., Lugo-de la Fuente J., Zavaleta-Mancera H.A. (2006): Effect of sewage sludge or compost on the sorption and distribution of copper and cadmium in soil. *Waste Management* 26; 71-81.
 16. Mashayekhi H., Veneman P., Xing B. (2006): Phenanthrene sorption by compost humic acids. *Biology and Fertility of Soils* 42; 426-431.
 17. Kyzioł-Komosińska J., Rosik-Dulewska Cz., Dzieniszewska A., Pająk M. (2011): Wykorzystanie kompostu jako biosorbentu w usuwaniu barwników kwasowych ze ścieków przemysłu włókienniczego. *Archives of Environmental Protection* 37; 4; 3-14.
 18. Kyzioł-Komosińska J., Kukułka L. (2008): Wykorzystanie kopaliny towarzyszących pokładom złóż węgla brunatnych do usuwania metali ciężkich z wód i ścieków, Prace i Studia, IPIŚ PAN Zabrze.
 19. Cardoso N.F., Lima E.C., Pinto I.S., Amavisca C.V., Royer B., Pinto R.B., Alencar W.S., Pereira S.F.P. (2011): Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management* 92; 1237-1247.
-

Czy istnieją reklamówki przyjazne środowisku?

Marek Chyc, Jacek Górski, Jerzy Nosek, Piotr Tyński

1. Wstęp

Jednorazowe torebki wykonane z tworzyw sztucznych, które spotkać można w każdym miejscu gdzie prowadzony jest handel detaliczny szybko znalazły uznanie wśród konsumentów. Zauważono jednak, że polimery z których wykonano opakowania stanowią obciążenie dla środowiska. Reklamówki w wielu sklepach rozprowadzane są nieodpłatnie, co nie sprzyja zrównoważonej konsumpcji. Cykl życia folii opakowaniowej jest bardzo krótki, a wszelkie próby zmierzające do minimalizacji ich zużycia w Polsce jak dotąd nie przyniosły zamierzonego efektu. Szacuje się, że globalna konsumpcja wynosi około 16 000 plastikowych reklamówek na sekundę, co wymaga przetworzenia około 0,2% wydobywanej ropy naftowej na tworzywo [1]. Niestety ogromna większość reklamówek bo 98% nie zostaje poddana recyklingowi i deponowana jest na składowiskach odpadów komunalnych [1]. Reklamówki wyprodukowane są najczęściej z poliolefin, w szczególności polietylenu dużej gęstości (HDPE). Znaczna odporność na czynniki chemiczne, atmosferyczne i biologiczne poliolefin sprawia, że czas dekompozycji odpadu wynosi kilka stuleci. Z tej właśnie przyczyny rozpoczęto badania mające na celu opracowanie technologii wytwarzania reklamówek posiadających wysokie własności użytkowe i odpowiedniej podatności na degradację.

Obecnie na polskim rynku jednorazowych torebek funkcjonują reklamówki kompostowane, oksy-degradowalne oraz tradycyjne nieodegradowalne reklamówki. Konsument ma zatem wybór, który winien wynikać z jego świadomości ekologicznej. Należy jednak wspomnieć, że część firm produkujących reklamówki stosuje praktyki dezinformacyjne, umieszczając mylące napisy np. „reklamówka przyjazna środowisku” lub „reklamówka eko”. Dezinformująca reklama powoduje, że klienci bezkrytycznie zużywają reklamówki w nadmiernych ilościach, a jednocześnie bywa, że reklamówki te nie zawierają żadnych środków wspomagających rozkład tworzywa. Pewne zastrzeżenia i dyskusje wywołują w naszym kraju reklamówki nazywane czasem „oksy-biodegradowalne”. Przeciwnicy reklamówek zwanych potocznie „oksy” kwestionują możliwości biodegradacyjne takiego tworzywa, dlatego spotykana się również określenie reklamówki oksy-degradowalne. Oksy-degradacja prowadzi do samoczynnego rozkładu tworzyw sztucznych bez udziału organizmów żywych. Proces ten inicjowany jest przez promieniowanie słoneczne, ciepło, ciśnienie i naprężenia mechaniczne. Oksy-degradowalne tworzywa sztuczne wytwarzane są z polietylenu lub polipropylenu z dodatkiem małej ilości prodegradantu o opatentowanej formule. Dodatek powoduje przyspieszony proces degradacji plastiku. Pod wpływem czynników destrukcyjnych tworzywo rozkłada się na wodę, ditlenek węgla i śladowe ilości biomasy. Proces degradacji tworzywa może zostać skrócony z kilku stuleci nawet do kilku tygodni w zależności od zastosowanego rodzaju dodatku i jego ilości.

W 2012 roku rząd Indii wprowadził całkowity zakaz stosowania jednorazowych opakowań foliowych pod groźbą wysokiej grzywny i karą do 5 lat pozbawienia wolności. Wcześniej podobne zakazy wprowadzono w Ruandzie, Tanzanii, Ugandzie, Kenii, Republice Palu [2]. W Polsce odpłatne reklamówki próbowano wprowadzić od 2008 roku. Szacuje się, że przeciętny obywatel UE zużywa około 500 reklamówek rocznie co stanowi znaczny problem ekologiczny, dlatego UE rozważa wprowadzenie obowiązkowych opłat lub nawet zakaz stosowania jednorazowych foliowych reklamówek [3].

Alternatywą tworzyw na bazie surowców petrochemicznych są reklamówki kompostowane produkowane są na bazie biopolimerów takich jak celuloza i skrobia, jednak wysoki koszt reklamówki około 60 groszy skutecznie zniechęca do ich stosowania. Reklamówki oksydegradowalne różnią się od klasycznych reklamówek dodatkiem tzw. prodegradantów – substancji przyspieszających rozpad tworzywa. Stosowanymi prodegradantami są najczęściej sole kobaltu, miedzi, manganu, niklu, żelaza i wyższych kwasów karboksylowych i ditiokarbaminianów [4]. W Polsce najczęściej stosowanymi prodegradantami dla tworzyw są dodatki o nazwach handlowych D2W, TDPA, Eco-degran. Zastosowanie odpowiedniej ilości prodegradanta pozwala na zaprojektowanie czasu dekompozycji tworzywa w środowisku. Normą umożliwiającą ocenę podatności tworzywa na biodegradację jest PN-EN 13432:2002, norma ta jednak nie ma zastosowania dla tworzyw oksydegradowalnych. Tworzywo spełniające specyfikację przywołanej normy rozkłada się do wody i CO₂ w czasie do 180 dni. Co w przypadku foli z dodatkiem prodegradantów jest osiągalne. Obecne techniki analityczne w prosty sposób umożliwiają odróżnienie tworzyw modyfikowanych od niemodyfikowanych. Do celów certyfikacji tworzyw teoretycznie potrzebna jest uznana metodyka i laboratoria akredytowane w zakresie wymienionych badań, jednak praktyka wskazuje, że hasła reklamowe mylnie określające charakter wyrobów opakowaniowych są powszechnie stosowane i nie jest tu wymagana ocena stanu faktycznego. Dotychczas nie wprowadzono w Polsce normatywu, który dawałaby możliwość oceny tworzyw pod kątem oksydegradowalności, choć odpowiednie prace normalizatorskie zostały podjęte przez Polski Komitet Normalizacji, Komitet Techniczny ds. Tworzyw Sztucznych. W Europie taką normą wprowadzono w 2011 roku w Wielkiej Brytanii (BS 8472). Przytoczone normy określają warunki laboratoryjne dla oceny procesu degradacji tworzyw kompostowalnych i oksydegradowalnych, jednak warunki środowiskowe które napotykają odpady w istotny sposób różnią się od modelowych. Z tej przyczyny konieczna jest weryfikacja z uwzględnieniem polskich warunków klimatycznych i środowiskowych. Warunki środowiskowe takie jak: natężenie promieniowania słonecznego, temperatura, wilgotność, dostępność powietrza istotnie mogą wpływać na czas potrzebny do degradacji tworzywa. Z tego powodu lokalne warunki determinują przebieg i czas procesu rozkładu tworzywa w warunkach otoczenia.

Próbki tworzyw zawierające prodegradanty najczęściej badane są z zastosowaniem komór klimatycznych oraz procedur badawczych symulujących warunki przyspieszonego starzenia tworzywa. Prace terenowe dla pozyskania wyników w warunkach rzeczywistych, ze względu na czasochłonność są prowadzone niezwykle rzadko. Niniejsza praca podejmuje problematykę badań starzenia się tworzywa z dodatkiem handlowo dostępnego prodegradanta D2W w warunkach rozkładu aerobowego.

2. Przedmiot i metodyka badań

2.1 Przedmiot badań

Badaniu poddano reklamówkę polietylenową (HDPE) z dodatkiem popularnego prodegradanta o nazwie handlowej D2W. Taka reklamówka zaliczana jest do opakowań oksydegradowalnych, ponadto producent opakowania deklaruje konkretny czas degradacji tworzywa, co poddane zostanie weryfikacji. Reklamówka oksy-biodegradowalna poddana została działaniu czynników atmosferycznych przez okres dwóch lat (w latach 2010-2012) na terenie Polski Południowej (zima - III strefa klimatyczna, lato – II strefa klimatyczna według PN-76/B-03420), tak jak to zaprezentowano na rysunku 2.1. Okres ekspozycji atmosferycznej opakowania przekraczał o 6 miesięcy spodziewany czas degradacji tworzywa, którego trwałość producent określił na 18 miesięcy (informacja z nadruku na reklamówce).



Rys. 2.1 Ekspozycja reklamówki na działanie czynnika atmosferycznego

2.2 Pomiar zmian masy cząsteczkowej PE

W celu ilościowego określenia stopnia degradacji polimeru, z którego wykonana została reklamówka poddana dwuletniej ekspozycji na działanie czynników atmosferycznych zastosowano pomiar średniej wiskozymetrycznej masy cząsteczkowej (M_v). Zastosowanym rozpuszczalnikiem był p-ksylen, natomiast pomiar dokonano przy użyciu termostowanego lepkościomierza Ubbelohdego. Wybrana metoda daje możliwość monitorowania zmian średnich mas cząsteczkowych poliolefin, w tym tworzyw zawierających prodegradanty. Średnią masę cząsteczkową HDPE wyznaczono ze wzorów Salomona-Ciuty (2.2.1) określającego lepkość zredukowaną i równania Marka-Houwanga-Staudingera-Kuhna (2.2.2) [5]. Lepkość roztworów polimerowych w p-ksylenie wyznaczano w temperaturze 105°C. Każdy pomiar lepkości wykonano pięciokrotnie, odchylenie standardowe serii pomiarów wykorzystano do określenia niepewności wyznaczenia wiskozymetrycznej masy molowej (M_v).

$$[\eta] = \frac{2\sqrt{\eta_i - \ln \eta}}{c} \quad (2.2.1)$$

$$[\eta] = KM_v^a \quad (2.2.2)$$

gdzie: $[\eta]$ -lepkość graniczna, η_i -przyrost lepkości względnej (t/t_0), η -lepkość zredukowana, c -stężenie polimeru w roztworze, $K=16,5 \cdot 10^{-3}$, $a=0,83$, K i a stałe zależne od temperatury i rozpuszczalnika [5].

2.3 Jakościowa ocena zmian strukturalnych PE

W celu określenia chemizmu degradacji polimeru wykonano badania z zakresu spektroskopii w podczerwieni techniką ATR-FTIR. Do badań użyto spektrometr firmy Bruker model Alpha FT-IR. Rejestrowano widma w zakresie 4000-400 cm^{-1} z rozdzielczością 2 cm^{-1} , uzyskane widma poddano normalizacji wektorowej.

3. Wyniki

Na podstawie przeprowadzonych badań oznaczano średnią masę molową (M_v) polietylenu w badanej reklamówce. Badania powtarzano w odstępach co sześć miesięcy (tabela 3.1).

Tabela 3.1 Zmiany M_v w czasie ekspozycji atmosferycznej

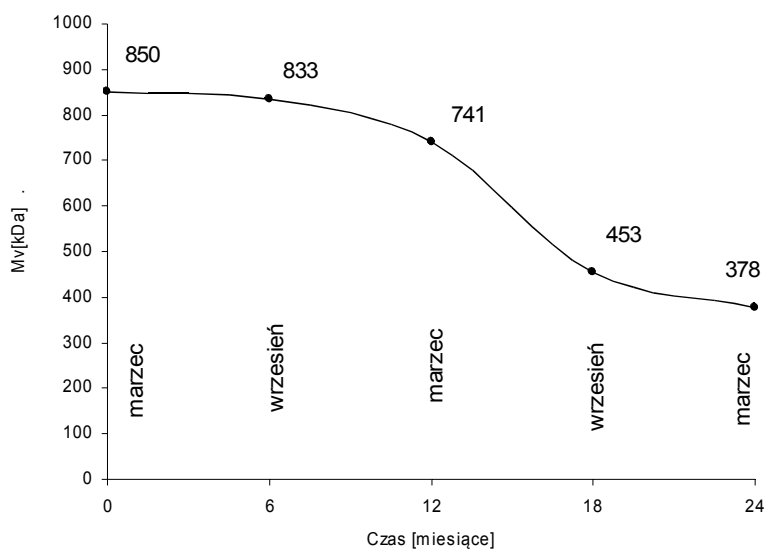
Czas ekspozycji [miesiące]	M_v [kDa]
0	850±2
6	833±1
12	741±1
18	453±1
24	378±1

Jak wynika z przytoczonych danych, w przeciągu dwóch lat nastąpiło zmniejszenie się średniej wiskozymetrycznej masy molowej łańcuchów polimerowych o 55%. Ze względu na odmienność warunków atmosferycznych w porze zimowej i letniej obserwuje się nieproporcjonalne zmiany M_v , jak to ilustruje Rys. 3.2. Obserwowane zmiany ilościowe zmniejszenia średniej wiskozymetrycznej masy molowej w poszczególnych interwałach czasowych różnią się w poszczególnych etapach eksperymentu. Szczególnie duże zmiany zaobserwowano w miesiącach letnich, co związane jest z nasileniem się intensywności destrukcyjnych czynników degradacji tworzyw jak wysoka temperatura i duże natężenie promieniowania UV. Jednak w początkowej fazie eksperymentu przypadającej na miesiące letnie (0-6 miesięcy), nie zaobserwowano szczególnie dużych zmian w wartości M_v . Taki stan rzeczy może wynikać z faktu, że tworzywo może zawierać zarówno prodegradanty jak i antyutleniające, których aktywność chemiczna z czasem maleje. Pomimo znacznego zmniejszenia masy molowej polimeru wchodzącego w skład badanego opakowania tworzywo należy uznać zmienione w stopniu nieznacznym, dalekim od termodynamicznie stabilnych produktów rozkładu jakimi są woda i CO_2 . Z tej przyczyny określenie przedmiotu mianem tworzywa biodegradowalnego o czasie degradacji 18 miesięcy jest w pewnym sensie nadużyciem zaufania konsumentów używających tego wyrobu.

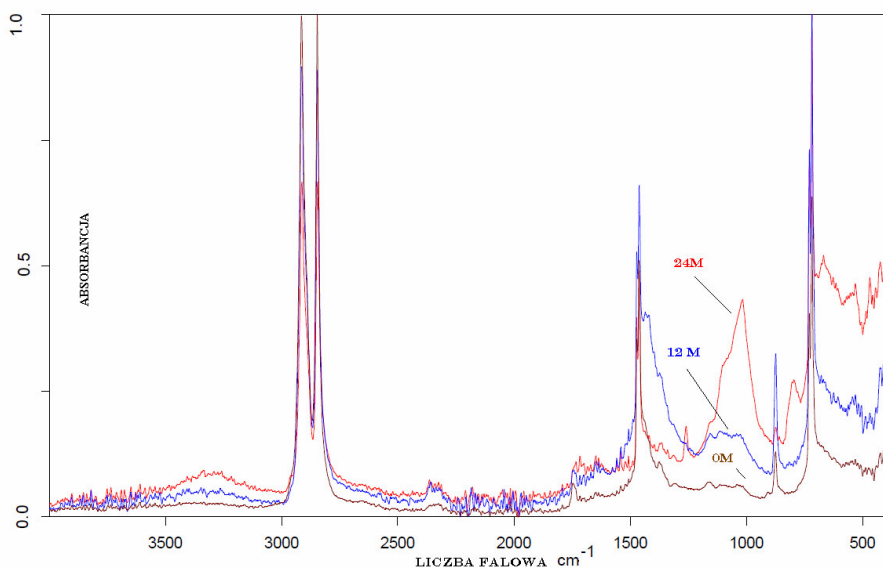
Degradacja PE zachodzi poprzez szereg reakcji chemicznych takich jak insercja tlenu do łańcucha polimerowego, tworzenie się hydroksynadtlenków, defragmentacja łańcuchów polimerowych z utworzeniem wiązań winylowych. Podstawowymi reakcjami degradacji PE są reakcje Norrisha, w wyniku których łańcuch polimerowy ulega modyfikacjom chemicznym zwiększając reaktywność cząsteczki. W wyniku degradacji fotochemicznej, oksydacyjnej i mechanicznej powstają grupy ketonowe, aldehydowe, kwasów karboksylowych, estrowe, grupy alkenowe. Zmiany te są identyfikowane przy zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni, dzięki charakterystycznym położeniom pasm diagnostycznych. Obliczenie indeksów karbonylowego (CI) i winylowego (VI) umożliwia ilościową ocenę degradacji polimeru techniką FT-IR, co jest miarą postępu degradacji tworzywa wobec braku możliwości śledzenia zmian masy molowej degradowanego polimeru.

Na rysunku 3.3 zestawiono widma z zakresu podczerwieni dla folii HDPE przed rozpoczęciem ekspozycji atmosferycznej (widmo 0M), po rocznej (widmo 12M) i dwuletniej (widmo 24M) ekspozycji atmosferycznej próbki. Badany polimer w czasie rozpoczęcia ekspozycji atmosferycznej wykazywał absorbancję w zakresie charakterystycznym dla estrowej grupy karbonylowej (w tym przypadku 1741cm^{-1}), co świadczy o częściowym utlenieniu tworzywa, bądź o zawartości prodegradanta na bazie soli kwasów karboksylowych. Ekspozycja tworzywa na działanie czynników atmosferycznych nie powoduje jednak istotnego wzrostu

intensywności pasm charakterystycznych dla grup karbonylowych. W miarę starzenia się materiału obserwuje się pojawienie szerokiego pasma charakterystycznego dla grup hydroksylowych (3370cm^{-1}) oraz pasm od grup hydroksynadtlenkowych (około 3600cm^{-1}) [6]. Największe zmiany w obrazie widma stwierdzono dla pasm 874 i 1017cm^{-1} , co wskazuje na powstawanie wiązań winyldenowych ($\text{R}^1\text{-CH=CH-R}^2$) i winylowych w łańcuchu ($\text{R}^3\text{-CH=CH}_2$) polimerowym. Na przedstawionym widmach widoczny jest efekt skrócenia łańcucha polimerowego, co przejawia się wyższą absorpcją w zakresie drgań szkieletowych ($400\text{-}700\text{cm}^{-1}$) makrocząsteczki.



Rys. 3.2 – Zmiany M_v w czasie ekspozycji atmosferycznej



Rys. 3.3 Widma ATR-FTIR badanego polietylenu

3. Podsumowanie

Torebka foliowa, bez względu na technologię w jakiej została wyprodukowana cechuje się krótkim cyklem życia wyrobu i staje się odpadem, co jest obciążeniem dla środowiska. W celu zmniejszenia negatywnych skutków jakie powodowane są przez bierność chemiczną odpadów zawierających poliolefiny opracowano dodatki przyspieszające efekty ich starzenia. Niniejsze badania wykazały, że nawet w bardzo sprzyjających warunkach rozkład tworzywa jest jedynie fragmentaryczny. W wyniku dwuletniej ekspozycji na działanie czynników atmosferycznych torebka foliowa uległa na tyle dalekiej degradacji, że materiał stał się bardzo kruchy i łatwo rozpadał się na mniejsze fragmenty. Badany materiał utracił własności użytkowe. Jednak wnikliwa analiza zmian masy molowej polimeru wskazuje na częściową degradację tworzywa. Badany polimer po dwóch latach ekspozycji atmosferycznej nadal wykazywał dużą masę cząsteczkową, co jest przeszkodą do degradacji biologicznej i mineralizacji materiału. Ponadto reklamówka, którą poddano testom była wystawiona na bezpośrednie działanie promieni słonecznych, co należy uznać za warunki znacznie bardziej korzystne niż te, które odpadowe opakowania napotykać na etapie poużytkowym. Mechanizm degradacji PE w omawianym przypadku wykorzystuje procesy z udziałem tlenu atmosferycznego, którego podstawę stanowią rodnikowe reakcje fotochemiczne. Tworzywo pozostawione w otwartej przestrzeni po około dwóch latach ekspozycji staje się kruche i powstają małe fragmenty, które są porywane z wiatrem. Nieznane są skutki zdrowotne wdychania powietrza zanieczyszczonego fragmentami rozkładających się wyrobów polimerowych zawierających prodegradanty. Z powyższych powodów powinny być przeprowadzone badania w kierunku możliwości wystąpienia negatywnych skutków stosowania omawianych dodatków tworzywowych na zdrowie i środowisko człowieka.

Literatura

1. <http://www.akademiaodpadowa.pl/228,a,4-degradacja-tworzyw-sztucznych-czy-foliowa-torebka-biodegradowal.htm>
 2. Pikoń K.: Polietylen w systemie gospodarki odpadami komunalnymi. Archiwum gospodarki odpadami i ochrony środowiska, 2008. vol. 9: p. 29-46.
 3. <http://www.sfora.pl/Darmowe-plastikowe-reklamowki-zakazane-UE-kaze-placic-zakazda-a41855>
 4. Wiles D.M., Scott G.: Polyolefins with controlled environmental degradability. Polymer degradation and stability 2006. nr 91: p.581-1592.
 5. Roy P.K., Surekha P., Rajagopal C., Chatterjee S.N., Choudhary V.: Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. Polymer degradation and stability, 2007. vol. 92: p.1151-1160.
 6. Guadagno L., Naddeo C., Vittoria V., Camino G., Cagnani G.: Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). Polymer degradation and stability, 2001, vol. 72: p. 175-186.
-

Ocena skuteczności higienizacji osadu nadmiernego suchym lodem

Ewelina Nowicka, Alicja Machnicka

1. Wstęp

Wszystkim procesom oczyszczania ścieków towarzyszy powstawanie osadów, a ich ilość i jakość zależy od rodzaju i stężeń zanieczyszczeń zawartych w ściekach surowych [1].

Osady ściekowe ze względu na własności fizyczne, chemiczne oraz na obecność bakterii chorobotwórczych, są niezwykle heterogennym materiałem, niebezpiecznym z sanitarno – epidemiologicznego punktu widzenia. Dlatego mogą stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka, a także dla środowiska, ponieważ są dobrym substratem do namnażania różnych grzybów strzępkowych, drożdżaków, grzybów drożdżopodobnych oraz mikroorganizmów patogennych [2]. W związku z tym obecność drobnoustrojów chorobotwórczych w osadach ściekowych jest jednym z decydujących czynników, jakie należy brać pod uwagę w przypadku dalszego postępowania z tego rodzaju odpadem.

Najnowsze przepisy wymuszają na wytwórcach (oczyszczalniach) zmianę tych niekorzystnych właściwości poprzez pozbawienie ich negatywnego oddziaływania na środowisko [3] z wykorzystaniem odpowiednich metod przeróbki i utylizacji osadów. Technologie te mogą przyczynić się do częściowej lub całkowitej eliminacji bakterii patogennych. Jedną z takich metod może być zastosowanie higienizacji osadów ściekowych z wykorzystaniem suchego lodu.

W wielu krajach europejskich, stosujących wymóg kontroli sanitarnej osadów ściekowych, rzadko uwzględnia się pojedynczy mikroorganizm wskaźnikowy. Przeważnie obowiązujące oraz projektowane kryteria sanitarne obejmują kilka drobnoustrojów wskaźnikowych, a do najczęściej stosowanych należą *Escherichia coli*, *Enterococcus* sp., *Clostridium perfringens*, rodzina *Enterobacteriaceae*, a wśród nich *Salmonella* [4].

W Polsce do niedawna gatunkiem będącym wskaźnikiem sanitarnym osadów ściekowych wśród bakterii była pałeczka laktozodatnia *Escherichia coli*. Obecnie na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska [5] w ocenie sanitarnej wykorzystuje się nowy wskaźnik bakteryjny *Salmonella* sp. *Salmonella* sp. to pałeczka względnie beztlenowa, powszechnie bytująca w ściekach, osadach ściekowych i zanieczyszczonej wodzie [6]. Jest najbardziej rozpowszechnionym patogenem wywołującym gastroenteritis, dury brzuszne, dury rzekome oraz schorzenia określane jako Salmonelloza [7 - 10]. Efekt toksyczny spowodowany jest zapaleniem błon śluzowych na skutek uwolnienia lipopolisacharydu [6]. W oparciu o Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 [5], osady ściekowe pochodzenia komunalnego zostają dopuszczone do użytku wtedy, gdy w 100 gramach badanego osadu nie stwierdzono obecności bakterii z rodzaju *Salmonella*.

Escherichia coli, podobnie jak rodzaj *Salmonella*, należy do rodziny *Enterobacteriaceae* [11 - 13]. Pałeczka ta jest gramujemną bakterią, nie wytwarzającą przetrwalników, zdolną do wzrostu w warunkach tlenowych jak i beztlenowych. Występuje w ściekach surowych, ściekach oczyszczonych, osadach ściekowych oraz w wodach powierzchniowych, gdzie określana jest wskaźnikiem zanieczyszczenia fekalnego. Znajduje się również w dużych ilościach w odchodach ludzkich i zwierzęcych, gdzie może osiągać stężenia do 10^9 jtk² w 1 gramie świeżych odchodów [14 - 17].

W ostatnich latach w Europie proponowano wiele metod, które przez wykorzystanie różnych bakterii (*Escherichia coli*, *Bifidobacterium* sp., *Clostridium perfringens*, *Rhodococcus coprophilus*, paciorkowce kałowe) oraz wirusów (bydlęce enterowirusy), umożliwiłyby identyfikowanie i rozróżnianie źródeł mikrobiologicznego zanieczyszczenia wód powierzchniowych, a także osadów ściekowych [18]. Stwierdzono, że do takich celów mogą posłużyć wirusy bakteryjne (bakteriofagi), które już wcześniej były brane pod uwagę jako pośredni wskaźnik obecności enterowirusów w osadach oraz jako pośredni wskaźnik zanieczyszczenia fekalnego [10, 19 - 21].

Bakteriofagi są to wirusy wewnątrzkomórkowe, które namnażają się wewnątrz bakterii poprzez biosyntezę gospodarza. Badaniom dotyczącym wód, ścieków i osadów ściekowych najczęściej poddawane są trzy grupy: somatyczne colifagi, które zakażają szczepy *Escherichia coli* poprzez receptory ściany komórkowej, F – specyficzne bakteriofagi RNA, które zakażają szczepy *Escherichia coli* poprzez fimbrie płciowe, a także bakteriofagi beztlenowców [22, 23]. Z tej grupy jako najlepsze do identyfikowania fekalnego zanieczyszczenia środowiska wodnego oraz jego pochodzenia wskazywane są somatyczne colifagi [24]. Opisano wiele różnych metod ich wykrywania, z których do najpowszechniejszych należy metoda, polegająca na izolowaniu ich w postaci lysinek na specyficznym podłożu oraz wykazywaniu ich obecności metodami biologii molekularnej [25 - 29]. Love i Sobsey [30] uważają, że bakteriofagi są lepszymi wskaźnikami jakości wody niż bakterie z grupy *coli* czy miano określane NPL.

Celem przeprowadzonych badań było dokonanie oceny skuteczności procesu higienizacji osadu nadmiernego suchym lodem. Potwierdzeniem destrukcyjnego działania suchego lodu na mikroorganizmy i kłaczkę osadu było uwolnienie materii organicznej ($ChZT_{Cr}$) oraz wzrost mętności cieczy nadosadowej.

Stały dwutlenek węgla, czyli suchy lód, to produkt powstający w wyniku rozprężania ciekłego dwutlenku węgla. Suchy lód zmienia stan skupienia w temperaturze powyżej minus 78,5 °C, a podczas ogrzewania nie topi się lecz sublimuje bezpośrednio do postaci gazowej CO₂ [31, 32]. Jest bezwodny, niepalny, nietoksyczny oraz nie posiada smaku ani zapachu. Jest wykorzystywany w cateringu, w chłodnictwie, w czyszczeniu wszelkiego typu maszyn oraz w laboratoriach do spowolnienia reakcji egzotermicznych [33], a obecnie także do przeróbki osadów ściekowych.

2. Materiał i metoda

Materiałem do badań był osad czynny nadmierny, pochodzący z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie województwa śląskiego. Oczyszczalnia ta stosuje zaawansowane procesy biologicznego oczyszczania ścieków, polegające na równoczesnym usuwaniu związków organicznych oraz biogenów azotu i fosforu. Natężenie dopływu ścieków w tej oczyszczalni wynosi 90 000 m³/d, czas zatrzymania ścieków ok. 14 dni, a stężenie suchej masy w bioreaktorze jest na poziomie 4 320 – 4 640 mg/l.

Higienizację/dezintegrację osadu nadmiernego prowadzono z wykorzystaniem suchego lodu o następujących stosunkach objętościowych osadu do suchego lodu, tj.: 1 : 0,25; 1 : 0,5; 1 : 0,75; 1 : 1.

Ocenę wpływu suchego lodu jako metody higienizacji osadu nadmiernego oparto o analizę zmian liczebności: *Escherichia coli*, somatycznych colifagów oraz *Salmonella* sp. Oznaczenia drobnoustrojów przeprowadzono według procedury Project Routes (2011-2014), Novel processing routes for effective sewage sludge management. Innovative system solutions for municipal sludge treatment and management. Grant agreement n° 265156

[34]. Badania dotyczyły również ogólnej liczby bakterii znajdujących się w osadzie nadmiernym przed i po jego destrukcji suchym lodem.

Jako podłoża hodowlane wykorzystano: Chromocult agar, agar ssMSA, MSA, MSB, agar SMS, Hektoen Enteric Agar i Nutrient Agar. W celu sprawdzenia przynależności taksonomicznej bakterii *Salmonella* sp., wykorzystano test biochemiczny API 20E i test MUCAP.

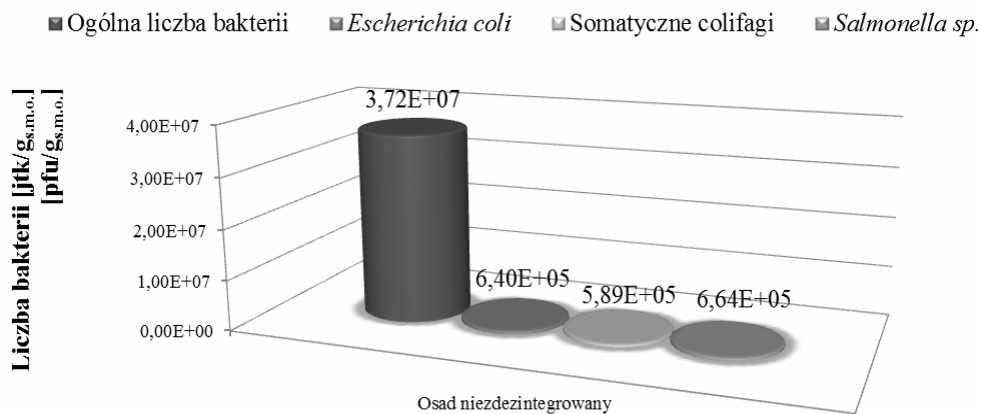
W próbkach osadu nadmiernego przed i po procesie dezintegracji suchym lodem oznaczono parametr wskazujący na uwolnienie materii organicznej ($ChZT_{Cr}$) oraz mętność fazy płynnej osadu. Oznaczenia chemiczne wykonano w oparciu o metodykę zawartą w Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 19th Edition [35], wykorzystując Spektrofotometr firmy DR LANGE Xion 500.

Przedstawiona graficznie liczebność bakterii w 1 g osadu nadmiernego przed i po procesie higienizacji suchym lodem była średnią arytmetyczną z pięciu serii badawczych.

3. Wyniki i dyskusja

Celem badań mikrobiologicznych było wykazanie możliwości zastosowania suchego lodu do higienizacji osady czynnego nadmiernego.

Przeprowadzone analizy mikrobiologiczne ujawniły skażenie osadu nadmiernego patogenami (rys. 3.1.).



Rys. 3.1. Liczba bakterii w osadzie nadmiernym przed procesem higienizacji.

W 1 gramie suchej masy osadu stwierdzono ogólną liczbę bakterii wynoszącą 37 152 848 jtk (rys. 3.1.). W tej liczbie oznaczono: 639 962 jtk/g_{s.m.o.} pałeczek *Escherichia coli*, 589 312 pfu/g_{s.m.o.} somatycznych colifagów oraz 663 828 jtk/g_{s.m.o.} pałeczek *Salmonella* sp. (rys. 3.1.).

Poddanie osadu nadmiernego higienizacji termicznej z wykorzystaniem suchego lodu spowodowało zmniejszenie ogólnej liczby bakterii *Escherichia coli*, somatycznych colifagów, a także *Salmonella* sp., o czym świadczą uzyskane wyniki analiz mikrobiologicznych (rys. 3.2. – 3.5.).

Zastosowany suchy lód spowodował destrukcję mikroorganizmów, a tym samym przyczynił się do częściowej higienizacji osadu nadmiernego (rys. 3.2.).

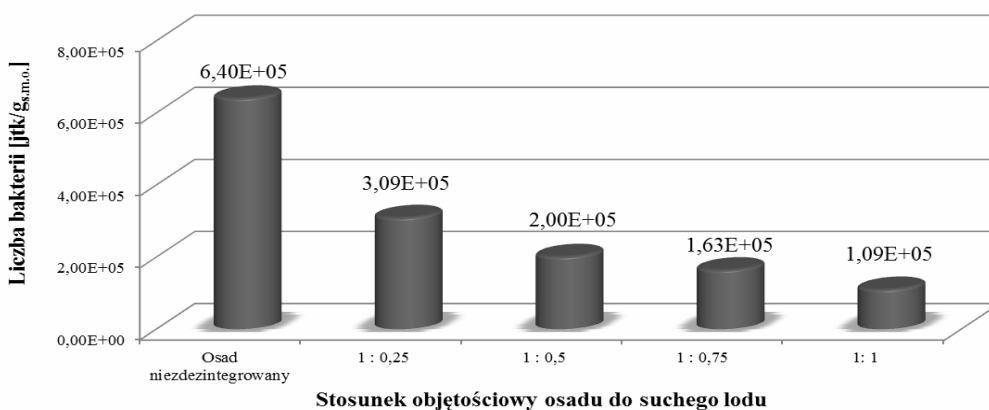


Rys. 3.2. Ogólna liczba bakterii (jtk) w 1 g osadu nadmiernego przed i po procesie higienizacji suchym lodem.

W osadzie nadmiernym niepoddanym zamrożeniu/rozrożeniu, ogólna liczba bakterii wynosiła 37 152 848 jtk/g_{s.m.o.} (rys. 3.2.). Po procesie higienizacji suchym lodem, ogólna liczba bakterii uległa redukcji (rys. 3.2.):

- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,25, o 31 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,5, o 52 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,75, o 75 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1, o 80 %.

Higienizacja termiczna osadu za pomocą suchego lodu doprowadziła do spadku liczebności *Escherichia coli* wraz ze wzrostem stosunku objętościowego suchego lodu do osadu (rys. 3.3.).

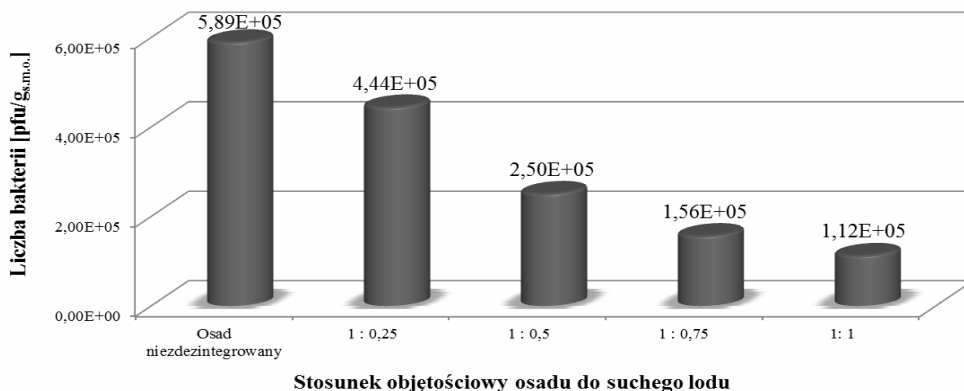


Rys. 3.3. Wpływ higienizacji osadu suchym lodem na liczebność pałeczek *Escherichia coli*.

Liczebność pałeczek *Escherichia coli* w osadzie niepoddanym higienizacji suchym lodem wynosiła 639 962 jtk/g_{s.m.o.} (rys. 3.3.), natomiast po procesie higienizacji, liczba ta uległa redukcji (rys. 3.3.):

- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,25, o 52 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,5, o 69 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,75, o 74 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1, o 83 %.

Poddanie osadu nadmiernego działaniu higienizacji przez zamrażanie spowodowało również zmniejszenie liczby somatycznych colifagów (rys.3. 4.).



Rys. 3.4. Wpływ higienizacji osadu suchym lodem na liczebność somatycznych colifagów.

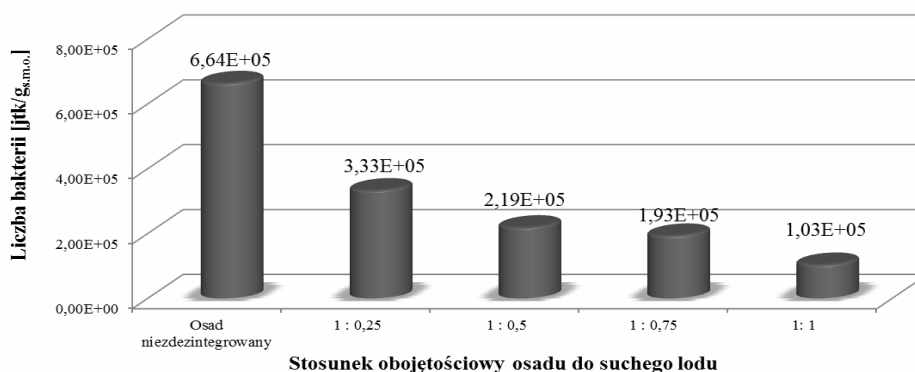
W 1 gramie suchej masy osadu niepoddanego higienizacji suchym lodem liczba colifagów wynosiła 589 312 pfu (rys. 3.4.). Proces termicznej higienizacji spowodował redukcję bakteriofagów (rys. 3.4.):

- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,25, o 25 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,5, o 58 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,75, o 74 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1, o 81 %.

Suchy lód oddziaływał niszcząco na bakteryjny wskaźnik oceny sanitarnej osadów ściekowych (rys. 3.5.).

Liczebność pałeczek z rodzaju *Salmonella* w 1 g osadu nadmiernego niepoddanego higienizacji suchym lodem wynosiła 663 828 jtk (rys.3. 5.), natomiast po procesie termicznym, liczba ta zmniejszyła się (rys. 3.5.):

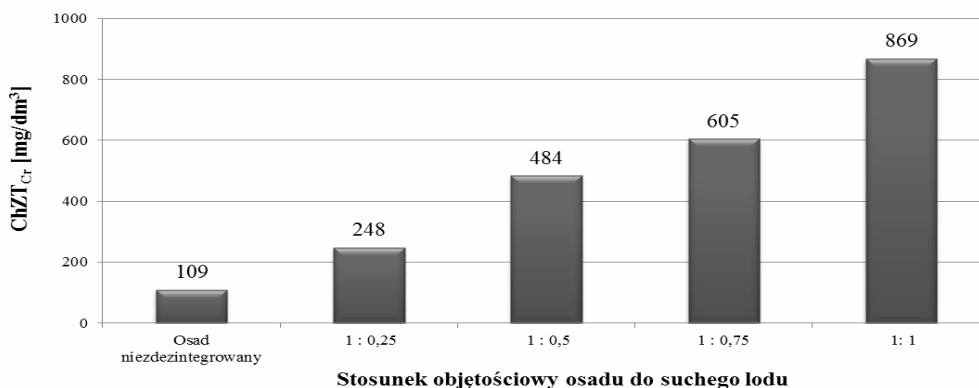
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,25, o 50 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,5, o 67 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,75, o 71 %,
- dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1, o 84 %.



Rys. 3.5. Wpływ higienizacji osadu suchym lodem na liczebność pałeczek *Salmonella sp.*

Proces zamrażania/rozmarzania jest skuteczną techniką w odwadnianiu osadów ściekowych, ale także w intensyfikacji wewnątrzkomórkowych związków organicznych do fazy płynnej osadu na co zwrócili uwagę Randall i Hong [36, 37].

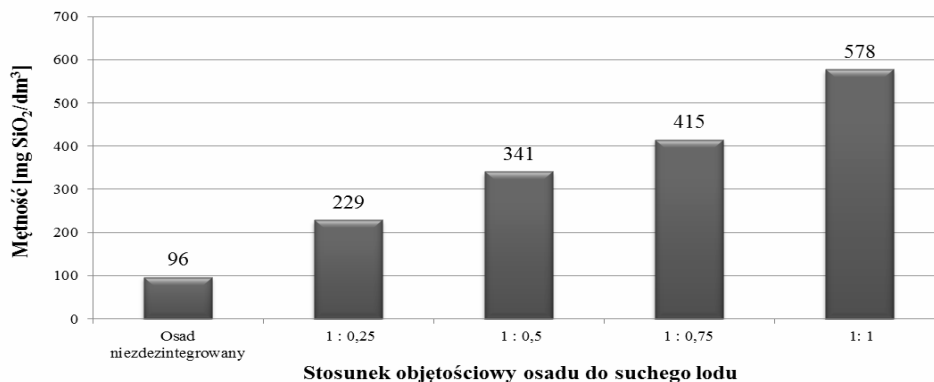
Dezintegracja osadu nadmiernego suchym lodem powodowała uwolnienie materii organicznej (wyrażonej jako $ChZT_{Cr}$) w cieczy nadosadowej. Zmiany $ChZT_{Cr}$ związane były z rozrywaniem kłaczków osadu nadmiernego oraz komórek mikroorganizmów, co prowadziło do uwolnienia wewnątrzkomórkowych związków organicznych do fazy płynnej osadu (rys. 3.6.).



Rys. 3.6. Uwolnienie materii organicznej (wyrażonej wartością $ChZT_{Cr}$) przed i po dezintegracji suchym lodem.

Dezintegracja suchym lodem dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 0,25 przyczyniła się do wzrostu $ChZT_{Cr}$ z wartości początkowej 109 mg O₂/dm³ do 248 mg O₂/dm³ (rys. 3.6.). Zwiększając dawkę suchego lodu do osadu w proporcji 1 : 1, $ChZT_{Cr}$ osiągnęło wartość 869 mg O₂/dm³ (rys. 3.6.).

Zniszczenie mikrobiologicznej struktury kłaczków suchym lodem przyczyniło się do wzrostu mętności fazy płynnej osadu, głównie na skutek uwolnienia substancji wewnątrzkomórkowej i zewnątrzkomórkowych polimerów (rys. 3.7.).



Rys. 3.7. Wzrost mętności cieczy nadosadowej przed i po procesie dezintegracji suchym lodem.

W osadzie nadmiernym niepoddanym dezintegracji suchym lodem, mętność cieczy nadosadowej wynosiła 96 mg SiO₂/dm³ (rys. 3.7.), a po procesie destrukcji dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1, mętność uległa zwiększeniu o 482 mg SiO₂/dm³ (rys. 3.7.).

4. Wnioski

Analizy mikrobiologiczne wykazały higienizujące działanie suchego lodu na osad czynny nadmierny. Ogólna liczba bakterii w 1 g osadu dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1 uległa redukcji o 80%, liczebność pałeczek *Salmonella* sp. obniżyła się o 84%, *Escherichia coli* o 83%, natomiast liczba somatycznych colifagów o 81%.

Suchy lód wpłynął destrukcyjnie na osad czynny nadmierny powodując uwolnienie materii organicznej wyrażonej wartością ChZT_{Cr} oraz wzrost mętności fazy płynnej osadu. Dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1 : 1, stwierdzono 8-krotny wzrost wartości ChZT_{Cr} oraz 6-krotny wzrost mętności cieczy nadosadowej.

Literatura

1. Fukas - Płonka Ł., Zielewicz - Madej E. Zasady wyboru technologii przeróbki osadów ściekowych. Mat. Sem. Narady Proj. BPBK Katowice. Ustroń. 1995. 43 - 51.
2. Kaźmierczuk M., Kalisz L. Bakterie hemolizujące proponowanym wskaźnikiem skuteczności i higienizacji wapnem komunalnych osadów ściekowych. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. Warszawa. 2010;42:183 - 191.
3. Zielewicz - Madej E., Fukas - Płonka Ł. Nowe techniki badań osadów ściekowych i kontroli procesów przeróbki osadów. Mat. Sem. Szk. Przeróbka i zagospodarowanie osadów dla małych i średnich oczyszczalni ścieków. Gdańska Fundacja Wody. Gdańsk. 1998.
4. Lepeuple S., Gaval G., Jovic M., De Roubin M. R. Literature review on levels of pathogens and abatements of them in the field of sludge, soil and treated biowastes. Hygienic parameters. Horizontal 6 WP - 3. 2004.
5. Rozporządzenia Ministra Środowiska (Dz. U. z 2010 Nr. 137, poz. 924).
6. Schlegel G. H. Mikrobiologia ogólna. Warszawa. 2005.

7. Bień J. Osady ściekowe. Teoria i praktyka. Częstochowa: Wyd. Polit. Częstoch. 2007.
 8. Virella G. Microbiology and infectious diseases. Baltimor: Wyd. Williams & Willins a Waverly Company; 2000.
 9. Chan S. S. W., Ng K. C., Lyon D. J., Cheung W. L., Cheng A. F. B., Rainer T. H. Acute bacterial gastroenteritis: a study of adult patients with positive stool cultures treated in the emergency department. *Emerg. Med. J.* 2003;20:335 – 338.
 10. Lunn A. D., Fàbrega A., Sánchez - Céspedes J., Vila J. Prevalence of mechanisms decreasing quinolone-susceptibility among *Salmonella spp.* clinical isolates. *Research Support, Non-U.S. Gov't.* 2010;13:15 - 20.
 11. Łoniewska - Grabińska A., Siński E. Mikroorganizmy chorobotwórcze i potencjalnie chorobotwórcze w ekosystemach wodnych i sieciach wodociągowych. Seidel-Przywecki. Warszawa. 2010.
 12. Wytyczne WHO dotyczące jakości wody do picia. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Warszawa. 1998.
 13. Elena F. S., Whittman S. T., Winkworth L. C., Riley A. M., Lenski E. R. Genomic divergence of *Escherichia coli* strains: evidence for horizontal transfer and variation in mutation rates. *Interantional Microbiology.* 2005;8:271 – 278.
 14. Sobieszkańska M. B. Hemolizyny *Escherichia coli*. *Post. Mikrobiologiczne.* 2007;46:343 - 353.
 15. Tenaillon O., Skurnik D., Picard B., Denamur E. The population genetics of commensal *Escherichia coli*. *Nature Reviews Microbiology.* 2010;8:207 - 217.
 16. Leopold S. R., Sawyer S. A., Whittam T. S., Tarr P. I. Obscured phylogeny and possible recombinational dormancy in *Escherichia coli*. *Evolutionary Biology.* 2011;11:183 - 192.
 17. Martin V. J. J., Pitera D. J., Withers S. T., Newman J. D., Keasling J. D. Engineering a mevalonate pathway in *Escherichia coli* for production of terpenoids. *Nature Biotechnology.* 2003;21:796 - 802.
 18. Kirs M., Smith D. C. Multiplex quantitative real-time reverse-transcriptase PCR for F+ – specific RNA coliphages: a method for use in microbial source tracking. *Appl. Env. Microbiol.* 2007;73:808 – 814.
 19. Anon. Bacteriophages as model viruses in water quality. IAWPRC Study Group Report. *Wat. Res.* 1991;25:529 - 54.
 20. Armon R., Kott Y. Bacteriophages as indicators of pollution. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 1995;26:299 - 335.
 21. Marbbn Ch. The Isolation and typing of *Coliphages* specific to various wild-type *Escherichia coli* strains and phage - resistant mutants. *The Journal of undergraduate Biological Studies.* 2008;1:1-3.
 22. Stanek E. J. Development of a rapid *Coliphage* detection assay. Master of Science in Microbiology. Virginia. 1997.
 23. Śliwa - Dominiak J., Tokarz - Deptuła B., Deptuła W. F - specyficzne Bakteriofagi z grupy *coli* w próbkach wody pochodzących ze śródmiejskiego jeziora w Szczecinie. *Woda – Środowisko – Obszary wiejskie.* 2010;10:189 - 199.
-

24. Green J., Bruce K., Mutesi R. The Apha standard method for the enumeration of somatic Coliphages in water has low efficiency of plating. *Wat. Res.* 2000;34:759 – 762.
 25. Brezina S. S., Baldini D. M. Detection of somatic coliphages as indicators of faecal contamination in estuarine waters. *Revista Argentina de Microbiología.* 2008;40: 72 - 74.
 26. Ibarluzea J. M., Moreno B., Serrano E., Larburu K., Maiztegi M. J., Yarzabal A., Santa Marina L. Somatic coliphages and bacterial indicators of bathing water quality in the beaches of Gipuzkoa, Spain. *Journal of Water and Health.* 2007;3:417 – 426.
 27. Grabow W., Vrey A., Uys M., De Villiers J. C. Evaluation of the application of Bacteriophages as indicators of water quality. WRC Report No. Water Research Commission, Pretoria. 1998;540/1/98.
 28. SO (1998a) Water quality - Detection and Enumeration of Bacteriophages. Part 2: Enumeration of Somatic Coliphages. ISO/DIS 10705-2.2. International Organization for Standardization, Geneva. 17 pp.
 29. Standard methods (1998) Coliphage detection. In: Clesceri LS, Greenberg AE and Eaton AD (eds.) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th edn.) American Public Health Association, Washington DC. 9-24 - 9-25.
 30. Love D.C., Sobsey D.C. Simple and rapid F+ coliphage culture, latex agglutination and typing assay to detect and source track fecal contamination. *Appl. Env. Microbiol.* 2007;73:4110 – 4118.
 31. Kozłowski Z, Gutowski R. *Chemia nieorganiczna dla techników chemicznych.* Warszawa: Wyd Szkol i Pedag; 1996.
 32. Cotton A, Wilkinson G, Gaus PL. *Chemia nieorganiczna.* Warszawa. 1995.
 33. Jean DS, Lee DJ, Chang CY. *Adv in Envir Res.* 2001;5:145–150. DOI: 10.1016/S1093-0191(00)00052-6.
 34. Project Routes (2011-2014), Novel processing routes for effective sewage sludge management. Innovative system solutions for municipal sludge treatment and management. Grant agreement n° 265156. Methodology of Detection and enumeration of spores of *Clostridium perfringens* and *Salmonella MPN* in sludge, soils and organic fertilizers: Pour plate method for quantification, University of Barcelona.
 35. Clesceri LS, Eaton AD, Greenberg AE, Franson MA. *Standard methods for the examination of water and wastewater : 19th edition supplement.* Washington: American Public Health Association; 1996.
 36. Randall C. W., Ali Khan M. Z. and Stephens N. T. Waste activated sludge conditioning by direct slurry freezing. *Water Res.* 1975;9:917.
 37. Hong S. G., Young J. D., Chen G. W., Chang I. L., Hung W. T. and Lee D. J. Freeze/thaw treatment on waste activated sludge: a FTIR spectroscopic study. *J. Environ. Sci. Health A.* 199530(8), 1717
-

Ochrona środowiska w Europejskich Programach Lotniczych - wybrane zagadnienia

Andrzej Fellner, Radosław Fellner

1. Wstęp

Dynamiczny rozwój transportu lotniczego powoduje ogromne przeobrażenia w sferze gospodarczej, prawno-instytucjonalnej i środowiskowej. Rosnący popyt na usługi lotnicze przyczynia się do rozwoju konkurencji na rynku przewoźników lotniczych, a tym samym do zagęszczenia ruchu lotniczego. To z kolei rodzi potrzebę opracowania, rozwijania i implementacji technologii nawigacyjnych prowadzących do optymalizacji zarządzania drogami powietrznymi. Równocześnie z tymi procesami następuje, szczególnie widoczna w ostatnich latach w Polsce, rozbudowa infrastruktury i decentralizacja ruchu lotniczego, w celu łatwiejszego i szybszego dostępu do lotnisk. Powyższe czynniki mają ogromny wpływ na środowisko naturalne.

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat znaczenie tej problematyki oraz konieczność minimalizacji, a nawet kompensacji negatywnych skutków środowiskowych transportu lotniczego znacząco przyczyniły się do zacieśnienia współpracy międzynarodowej oraz wypracowania systemowego podejścia w dziedzinie ochrony środowiska. W znacznej części opiera się ono na łączeniu potencjałów państw w ramach projektów dotowanych przez organizację międzynarodową w tym i Unię Europejską. Celem referatu jest przedstawienie najważniejszych z punktu widzenia polskiego transportu lotniczego europejskich programów lotniczych uwzględniających ochronę środowiska.

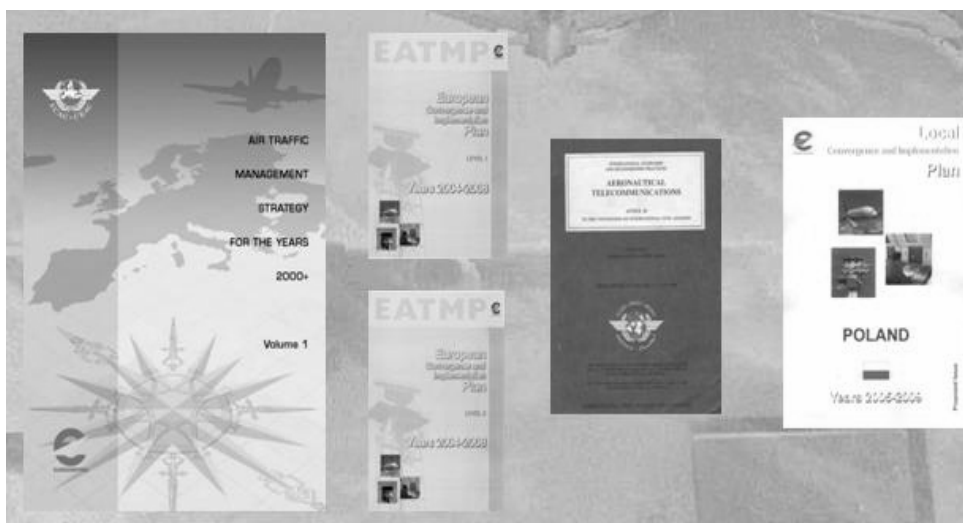
2. Ochrona środowiska w międzynarodowym transporcie lotniczym

Pierwszym międzynarodowym dokumentem ustanawiającym szereg standardów i rekomendowanych praktyk ochrony środowiska w lotnictwie jest opracowany w 1981 roku Załącznik (Aneks) 16. do Konwencji Międzynarodowej Organizacji Lotnictwa Cywilnego (ICAO). Dokument ten składa się z dwóch części. Pierwszy tom zawiera rekomendacje dotyczące poziomu hałasu emitowanego przez samoloty[1], natomiast drugi tom poświęcony jest regulacjom związanym z emisją spalin[2]. Obie części są uaktualniane za pomocą suplementów i stanowią punkt odniesienia dla kolejnych dokumentów normatywnych. Obecnie obowiązuje szósta edycja tomu I wydana w 2011 roku i trzecia tomu II opublikowana w 2008 roku.

Działania podjęte na forum międzynarodowym nie pozostały bez wpływu na europejskie standardy lotnicze. Co więcej, konieczność nowego spojrzenia na zarządzanie ruchem lotniczym (Air Traffic Management - ATM) z uwzględnieniem zdobyczy naukowych i technicznych doprowadziła w konsekwencji do opracowania europejskiej strategii zarządzania ruchem lotniczym „Air Traffic Management Strategy for the Years 2000+”[3]. Dokument, oprócz wskazywania niezbędnych do podjęcia działań, podkreśla perspektywiczną potrzebę stosowania technologii satelitarnych takich, jak GIS, RTK DGPS, DGNSS. Plan implementacji nowego, europejskiego systemu ATM w ramach powyższej strategii przewiduje trzy zasadnicze etapy: pierwszy - do 2005 r.; drugi - od 2005 do 2010 r.; trzeci - od 2010 do 2015 r. W każdym z etapów konieczne do podjęcia działania rozpatrywane są 8 działań: bezpieczeństwa, pojemności, elastyczności i wydajności, systemów ATM, komunikacji, nawigacji, nadzorowania, radiolokacji. Do korzyści ekonomicznych i środowiskowych uzyskanych po zrealizowaniu I etapu strategii w 2005 r. należy zaliczyć 3-procentową

redukcję emisji zanieczyszczeń do środowiska względem poziomu z 1995 r. Na koniec II etapu w 2010 r. odnotowano 3-procentową redukcję zużycia paliwa podczas wykonywania lotów względem poziomu z 2005 r. Przewiduje się, że po zrealizowaniu III etapu do 2015, nastąpi dalsza 3-procentowa redukcja, przy założeniu wzrastającej dynamiki ruchu lotniczego.

Wytyczne zawarte w „Air Traffic Management Strategy for the years 2000+”, mimo że są bardzo korzystne dla środowiska i zarządzania ruchem lotniczym, aby doczekać się pełnej realizacji musiały uzyskać formalną akceptację i zostać zaimplementowane w każdym państwie. Przewidywano, że implementacja ta nie będzie łatwym przedsięwzięciem, bowiem wyznaczone w dokumencie cele wymagają wykonania ogromnych prac organizacyjno-technicznych i poniesienia znacznych kosztów. W związku z tym na bazie „Air Traffic Management Strategy for the years 2000+” opracowany został dla krajów europejskich program standaryzacji, implementacji i harmonizacji działań „European Convergence and Implementation Plan”. W oparciu o ten dokument każdy kraj został zobligowany do opracowania i realizowania własnego, lokalnego programu standaryzacji, implementacji i harmonizacji działań („The Local Convergence and Implementation Plan”). Polska również uczestniczy w tym programie i podejmuje działania wynikające z „The Local Convergence and Implementation Plan Poland”[4](Rys. 1.1.).



Rys. 1.1. Wybrane dokumenty lotnicze (źródło: opracowanie własne).

3. Ochrona środowiska a rozwój polskiego transportu lotniczego

Według prognoz Urzędu Lotnictwa Cywilnego w 2030 r. polskie lotniska obsłużą 59,13 mln pasażerów, czyli prawie trzy razy więcej niż w 2010 r., kiedy to obsłużono 20,47 mln osób[5]. Pozwoli na to w głównej mierze wzrost przepustowości portów lotniczych oraz mniejszych, lokalnych lotnisk rozbudowywanych dzięki unijnym środkom finansowym pochodzącym z Funduszu Spójności w ramach Programu „Infrastruktura i Środowisko” oraz Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnych Programów Operacyjnych. Obsługa zarówno lotnisko, jak i przestrzeni powietrznej będzie wymagała licencjonowanych specjalistów z zakresu organizacji pracy w branży lotniczej, menedżerów obeznanych z lotniskową specyfiką oraz fachowców od nawigacji powietrznej. Oznacza to, że

wzrost ruchu lotniczego szacowany na 5,6% rocznie[6] będzie stale generował wzrost zatrudnienia w tym sektorze. Z wyliczeń ULC wynika, że na każdy milion pasażerów obsłużonych w porcie lotniczym, przypada około tysiąca osób zatrudnionych bezpośrednio na lotnisku, blisko 3 tys. osób wokół niego (w łańcuchu dostawców) oraz 15 tys. w regionie obsługiwanym przez port lotniczy[7]. Biorąc pod uwagę powyższe dane, można pokusić się o stwierdzenie, że w ciągu najbliższych 20 lat wielkość zatrudnienia bezpośrednio i pośrednio generowanego przez polski transport lotniczy wyniesie ok. 0,72 mln etatów.

Przewidywany intensywny wzrost sektora lotniczego nie pozostanie bez wpływu na środowisko naturalne. To skłoniło polskie władze do podjęcia zdecydowanych działań w celu zapewnienia zrównoważonego rozwoju regionów. W tym celu Ministerstwo Transportu opracowało „Program Rozwoju Sieci Lotnisk i Lotniczych Urządzeń Naziemnych”, który następnie został przyjęty Uchwałą Rady Ministrów Nr 86/2007 w dniu 8 maja 2007 r. i tym samym stał się dokumentem rządowym[8]. Podkreślić należy, że jest to pierwszy tego typu dokument, który daje konkretne wskazania, w jakim kierunku powinna rozwijać się infrastruktura lotniskowa oraz nawigacyjna, aby polskie lotniska stanowiły spójny element infrastruktury komunikacyjnej kraju i Europy. Program jest równocześnie dokumentem w zakresie rządowej polityki transportowej dotyczącej rozwoju do 2020 r. infrastruktury: lotniskowej zaliczanej do Transeuropejskiej Sieci Transportowej (TEN-T) oraz nawigacyjnej (lotniczych urządzeń naziemnych). Program stanowi strategiczny materiał wspomagający formułowanie wniosków aplikacyjnych o środki na rozwój infrastruktury lotniczej na lata 2007-2013 zarówno z Funduszu Spójności jak i z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego. Jednocześnie jest on dokumentem o charakterze kierunkowym, definiującym niezbędne narzędzia wpływu ministra na rozwój infrastruktury lotniczej (ustawy, rozporządzenia). Zwrócono w nim uwagę na realizację zadań w zakresie bezpieczeństwa państwa, spójności i komplementarności infrastruktury lotniczej, drogowej i kolejowej, zapewnienia właściwej polityki prywatyzacyjnej państwa oraz wykorzystania środków unijnych w ramach Programu Operacyjnego „Infrastruktura i Środowisko”.

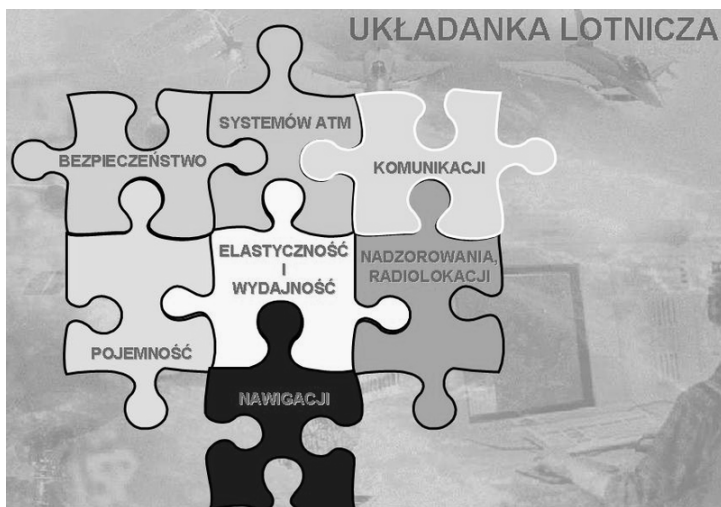
„Program Rozwoju Sieci Lotnisk i Lotniczych Urządzeń Naziemnych” jest spójny z dokumentami określającymi politykę i strategię transportową państwa (Programem Operacyjnym „Infrastruktura i Środowisko”, „Polityką Transportową Państwa 2007-2020”, „Strategią Rozwoju Transportu na lata 2007-2013”). Równocześnie przyjęto, że podstawę prawną dla „Programu” stanowią dwie ustawy: prawo lotnicze i o planowaniu zagospodarowania przestrzennego. Założono także zmniejszenie negatywnego oddziaływania transportu lotniczego na środowisko naturalne zaznaczając, że rozwój transportu lotniczego, a szczególnie jego infrastruktury, wynika w znacznym stopniu ze względów środowiskowych. Oznacza to, iż rozwój lotnisk wymaga zintegrowanego podejścia do zagadnień związanych z ochroną środowiska, przede wszystkim maksymalnego ograniczenia hałasu lotniczego oraz planowania zagospodarowania przestrzennego terenów wokół lotnisk jako warunków niezbędnych do ograniczenia ich uciążliwości hałasowej, a także włączenia lotnisk w sieć transportu intermodalnego. Zgodnie ze „Strategią Rozwoju Transportu do 2020 roku (z perspektywą do 2030 roku)” przyjętą przez Radę Ministrów 22 stycznia 2013 r. polityka transportowa państwa powinna zawierać szereg działań zmierzających do redukcji emisji gazów cieplarnianych, zachowania różnorodności biologicznej w rejonie infrastruktury lotniczej, ograniczyć negatywny wpływ transportu lotniczego na środowisko poprzez stworzenie odpowiednich narzędzi legislacyjnych i nadzór nad ich egzekwowaniem[9]. Warto nadmienić, że także zarządzający lotniskiem są wyposażeni w różnorodne instrumenty ekonomiczne (zwiększone opłaty dla głośniejszych statków powietrznych, stosowanie procedur ograniczających hałas, ograniczenie liczby operacji nocnych, itp.) umożliwiające im spełnienie kryteriów ekologicznych. Coraz większa świadomość problematyki środowiskowej mająca wyraz w zorga-

nizowanych protestach społeczności lokalnych przeciw budowie i rozwojowi lotnisk jest faktem, który zarządzający tymi obiektami muszą brać pod uwagę.

4. Przegląd unijnych programów lotniczych

Aspekty środowiskowe mają coraz większe znaczenie zarówno dla funkcjonowania istniejącej, jak i planowania przyszłej infrastruktury lotniskowej. Stanowią także istotny czynnik wpływający na ocenę projektów inwestycyjnych aplikujących o wsparcie finansowe ze środków UE. Priorytetowo traktowane są zagadnienia związane z implementacją Globalnego Systemu Nawigacji Satelitarnej (Global Navigation Satellite System - GNSS), realizacją programu Jednolitej Europejskiej Przestrzeni Powietrznej (Single European Sky - SES) czy funkcjonowania światowej sieci stacji IGS (International GPS Service). Taki stan rzeczy determinują podpisane cztery rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady Europejskiej, wszystkie z 10.03.2004 r., oznaczone odpowiednio: Nr 549/2004, Nr 550/2004, Nr 551/2004, Nr 552/2004 oraz normatywne dokumenty lotnicze m.in. Załącznik 10. do Konwencji Międzynarodowej Organizacji Lotnictwa Cywilnego. W efekcie powinno to doprowadzić do powstania ogólnoswiatowego, w pełni zintegrowanego systemu.

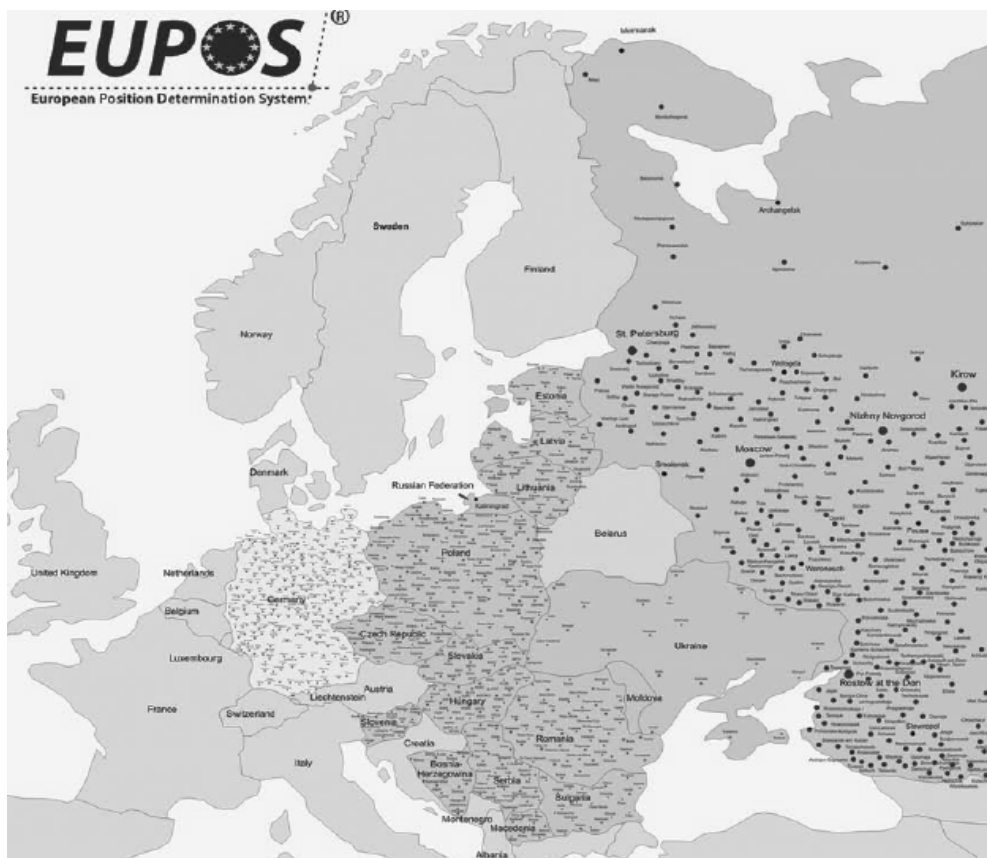
Obserwowana transformacja w branży lotniczej implikuje również określone zmiany w podejściu do istniejących rozwiązań. Przeprowadzone badania wykazują tendencje do zastępowania standardowych pomocy i systemów nawigacyjnych ich satelitarnymi odpowiednikami. Konieczność wykonywania lotów w każdych warunkach atmosferycznych oraz rozwój naukowo – techniczny, powodują, że na pokładach statków powietrznych instalowane są różnorodne urządzenia pilotażowo – nawigacyjne. Toteż wszelkie podejmowane w branży lotniczej przedsięwzięcia są wzajemnie spójne i tworzą zwartą „układankę lotniczą” (Rys. 1.2.).



Rys. 1.2. Układanka lotnicza (źródło: opracowanie własne).

Niezwykle istotna z punktu widzenia ochrony środowiska jest rozwijana od 2002 roku Europejska Sieci Wielofunkcyjnych Stacji Referencyjnych GNSS (European Network of Multifunctional Reference Stations) i wchodzący w jej skład EUPOS (European Position Determination System - Wielofunkcyjny System Precyzyjnego Pozycjonowania Satelitarnego) (Rys. 1.3.). Składa się on z 429 stacji rozmieszczonych w 16 państwach. Z założenia EUPOS stanowi również część systemu międzynarodowego sieci stacji IGS. Przyjęto, że stacje permanentne działają jako wielofunkcyjne stacje odniesienia DGNS (Differential Global

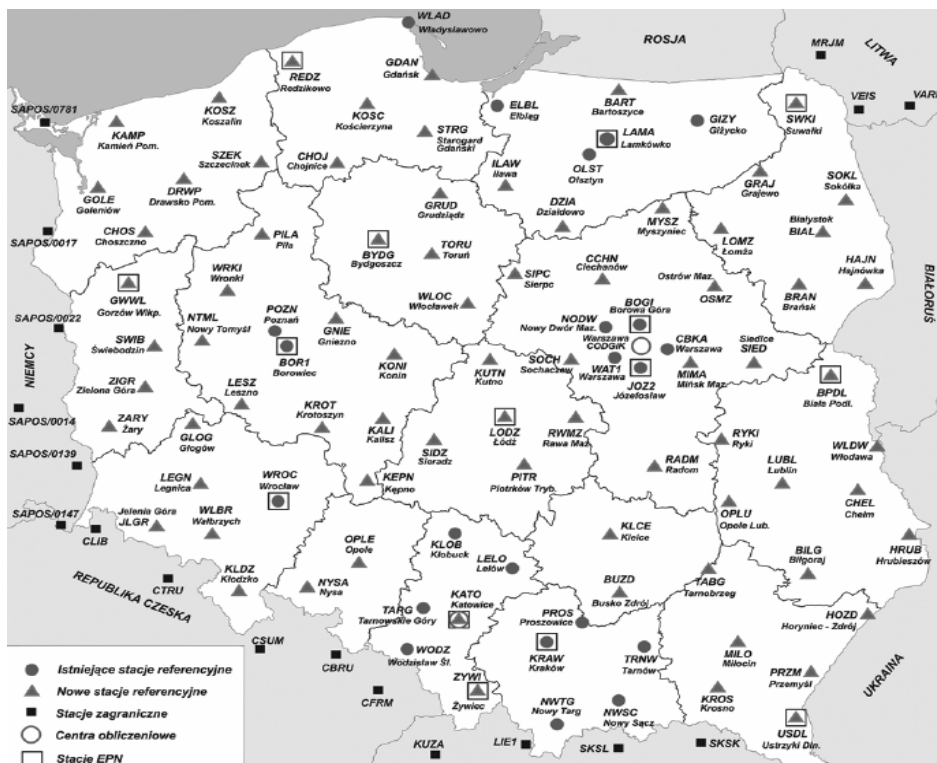
Navigation Satellite System - Różnicowy Globalny System Nawigacji Satelitarnej), a odległość pomiędzy nimi wynosi 70 km, przy czym większa gęstość stacji występuje w aglomeracjach miejskich. Istniejące systemy stacji odniesienia (np. EUREF, IGS) zostały włączone do sieci EUPOS, dzięki czemu współrzędne stacji są określane z wysoką precyzją. Sieć stacji stosuje jako podstawowy standard sygnały GPS aż do osiągnięcia operacyjności przez system Galileo. Wysoką jakość geodezyjną systemu GNSS zapewniają odbiorniki dwuczęstotliwościowe, znajdujące się w stacjach odniesienia sieci EUPOS..



Rys. 1.3. Stacje referencyjne programu EUPOS (źródło: www.asgeupos.pl).

EUPOS ułatwia monitorowanie migracji zwierząt, ewidencję zasobów naturalnych, wspomaga procesy rekultywacji terenów poprzemysłowych. Pozwala na szybką lokalizację uszkodzeń w rurociągach, sondowanie basenów portowych i dróg wodnych, a nawet śledzenie ruchów bieguna czy kontynentów. Co więcej, rozwiązania przyjęte w systemie dają możliwość korzystania z niego użytkownikom nieposiadającym kosztownej aparatury pomiarowej, a wyposażonym przykładowo w prosty odbiornik turystyczny GPS. Poszczególne serwisy świadczone przez systemy Aktywnej Siei Geodezyjnej EUPOS (ASG-EUPOS) mogą być wykorzystane zarówno przez jedno, jak i dwuczęstotliwościowe odbiorniki GPS wyposażone w moduł komunikacyjny. Rozwiązania przyjęte w systemie dają możliwość korzystania z niego także użytkownikom nie posiadającym kosztownej aparatury pomiarowej, a wyposażonym przykładowo w prosty odbiornik turystyczny GPS. Polski podsystem ASG-EUPOS (Rys. 1.4), zawiera następujące segmenty: odbiorczy, obliczeniowy, użytkownika. Istnieje możliwość korzystania z następujących serwisów:

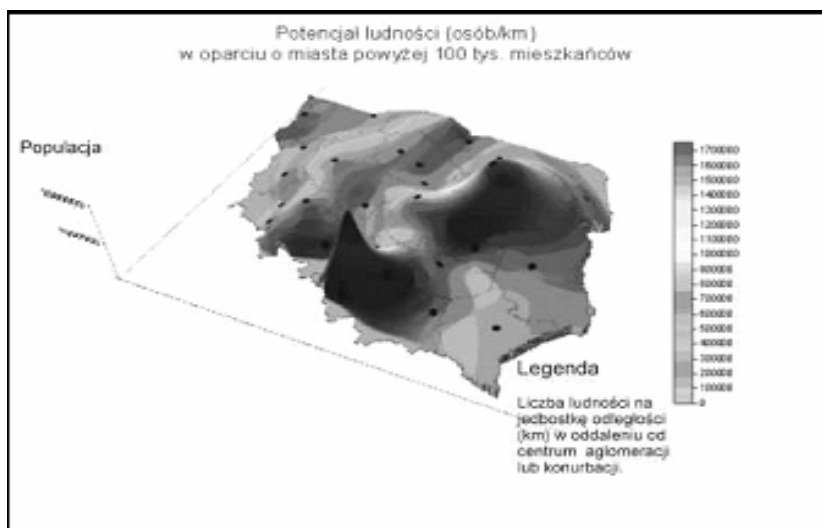
- 1) KODGIS – emitowane dane korekcyjne RTCM w czasie rzeczywistym, z wybranej stacji referencyjnej, umożliwiają prowadzenie pomiarów i nawigacji z dokładnością do 0,25 m.
- 2) NAWGEO - emitowane dane korekcyjne RTCM, RTK, VRS, FKP w czasie rzeczywistym z wybranej lub wygenerowanej wirtualnej stacji referencyjnej, umożliwiają prowadzenie pomiarów i nawigacji z dokładnością: poniżej 0,03 m w poziomie oraz 0,05m w pionie.
- 3) NAWGIS - emitowane dane korekcyjne RTCM w czasie rzeczywistym, z wybranej stacji referencyjnej, umożliwiają prowadzenie pomiarów i nawigacji z dokładnością do 1,0 m.
- 4) POZGEO - przeznaczony jest do obliczeń w trybie postprocessingu obserwacji GNSS wykonywanych metoda statyczną. Do obliczeń wykorzystywane są obserwacje fazowe z odbiorników jedno i dwuczęstotliwościowych, przekonwertowane do ustalonego formatu danych obserwacyjnych.
- 5) POZGEO D - udostępnia dane obserwacyjne do samodzielnych obliczeń w trybie postprocessingu i umożliwia uzyskanie dokładności na poziomie 0,1 m dla odbiorników L1 oraz 0,01 m dla odbiorników L1/L2. Użytkownik po zakończeniu pomiaru oraz sesji pomiarowych na stacjach referencyjnych może pobrać poprzez stronę internetową pliki obserwacyjne dla wybranych lub wirtualnych stacji referencyjnych do indywidualnego opracowywania danych.



Rys. 1.4. Polski podsystem ASG-EUPOS (źródło: www.asgeupos.pl).

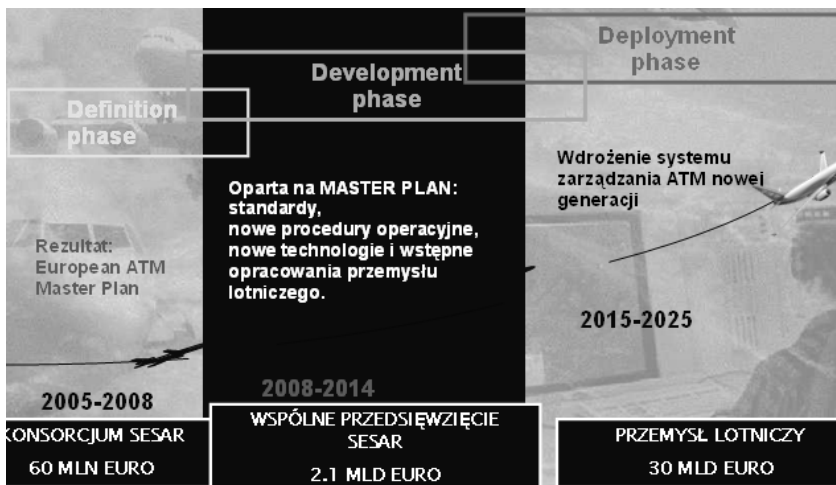
5. Wybrane przykłady realizacji programów lotniczych

Uwzględniając powyższe uwarunkowania oraz posiadany potencjał ludnościowy i intelektualny (Rys. 1.5), powołane zostało Centrum Kształcenia Kadr Lotnictwa Cywilnego Europy Środkowo-Wschodniej na Politechnice Śląskiej z Radą Programowo – Naukową w składzie: wiceprezes ULC, prezes Polskiej Agencji Żeglugi Powietrznej, prezes GTL SA (podlega MPL Katowice w Pyrzowicach), prorektor Politechniki Śląskiej, prezes Aeroklubu Polskiego. Centrum współpracując z wyższymi uczelniami, instytutami, firmami, ośrodkami naukowo-badawczymi, podejmuje przedsięwzięcia innowacyjne w branży lotniczej w ramach realizowanych programów: CNS/ATM, EGNOS, GNSS, EUPOS, EUMETSAT, GIS/DEMETER. Podkreślić należy, że powyższe programy wymagają ścisłej współpracy naukowo-technicznej również na forum międzynarodowym, w celu pozyskiwania środków z Unii Europejskiej.



Rys. 1.5. Wykres pola potencjału ludnościowego (źródło: prof. dr hab. W. Ratajczak, Zakład Ekonometrii Przestrzennej, UAM).

Choć istnieje możliwość wzajemnej współpracy między uczelniami a sektorem lotniczym, to jednak wciąż potrzebne jest przełamanie sztucznych barier i schematów działania. Pomocna w tym względzie jest ustawa o szkolnictwie wyższym, gdyż umożliwia współpracę uczelni z otoczeniem gospodarczym (sprzedaż lub nieodpłatne przekazywanie wyników badań i prac rozwojowych przedsiębiorcom) oraz szerzenie idei przedsiębiorczości w środowisku akademickim w formie działalności gospodarczej wyodrębnionej organizacyjnie i finansowo. Jest to zgodne z podstawowymi zadaniami uczelni - kształceniem studentów i przygotowania ich do pracy zawodowej, prowadzeniem badań naukowych i prac rozwojowych oraz świadczenie usług badawczych, kształcenie i promowanie kadr naukowych, upowszechnianie i uzupełnianie wiedzy, działania na rzecz społeczności. Dzięki temu zrealizowane zostały, w oparciu o powołane do tego celu konsorcja międzynarodowe, programy „HEDGE” i „EGNOS APV. Obecnie jest rozwijany drugi etap projektu SESAR (Single European Sky ATM Research – Przedsięwzięcie w celu opracowania Systemu Zarządzania Ruchem Lotniczym w ramach Jednolitej Europejskiej Przestrzeni Powietrznej) i istnieją możliwości pozyskiwania środków na prowadzenie badań i implementacji różnorodnych rozwiązań (Rys. 1.6).



Rys. 1.6. Etapy programu SESAR (źródło: opracowanie własne).

6. Podsumowanie

Podstawy prawne umożliwiły systemowe podejście do ochrony środowiska w transporcie lotniczym, a przy tym połączenie możliwości poszczególnych państw w ramach dotowanych przez UE programów europejskich. Niestety, mimo stale rosnącej liczby ogłaszanych projektów lotniczych, w Polsce wciąż brakuje specjalistów zajmujących się tą problematyką. Niżejszym referatem autorzy pragną zwrócić uwagę na konieczność podjęcia wspólnych działań na rzecz ochrony środowiska w branży lotniczej, wszak „lotnictwo jest interdyscyplinarne”[10]. Międzywydziałowe Centrum Kształcenia Kadr Lotnictwa Cywilnego Europy Środkowo-Wschodniej Politechniki Śląskiej jest przykładem ośrodka naukowo-badawczego, który z powodzeniem realizuje tego typu przedsięwzięcia.

Literatura

1. Annex 16 to the Convention on International Civil Aviation - Environmental Protection, Volume I - Aircraft Noise, ICAO, 6th edition, July 2011.
2. Annex 16 to the Convention on International Civil Aviation - Environmental Protection, Volume II - Aircraft Engine Emissions, ICAO, 3rd edition, July 2008.
3. Air Traffic Management Strategy for Years 2000+, Volume 1 and 2, European Civil Aviation Conference, 1998, http://www.vams.arc.nasa.gov/activities/opicons_archive/isis/Plans/Europe_P/
4. The Local Convergence and Implementation Plan Poland (LCIP), Years 2009 – 2013 Executive Summary, EUROCONTROL, Brussels 2009.
5. http://www.eurocontrol.int/Issip/gallery/content/public/LCIP20092013PL_WEB_ExceSum.pdf
6. Prognoza ruchu lotniczego w polskich portach lotniczych do roku 2030, Urząd Lotnictwa Cywilnego, Warszawa 2012.
7. Global Market Forecast 2012-2031: Navigating the future, Airbus, str. 80.
8. Eksperti: za 25 lat polskie lotniska mogą obsługiwać 60-70 mln pasażerów, <http://wiadomosci.gazeta.pl/wiadomosci/2029020,114873,5274143.html>

9. Program Rozwoju Sieci Lotnisk i Lotniczych Urządzeń Naziemnych, Ministerstwo Transportu, Warszawa 2007.
http://bip.transport.gov.pl/pl/bip/programy_i_strategie/transport_lotniczy/px_program_sieci_lotnisk_2007.pdf
 10. Strategia Rozwoju Transportu do 2020 roku (z perspektywą do 2030 roku), Ministerstwo Transportu, Budownictwa i Gospodarki Morskiej, Warszawa 2013, str. 79-84.
 11. Słowa dra inż. Eugeniusza Wróbla, pierwszego przewodniczącego Rady Naukowo-Programowej Centrum Kształcenia Kadr Lotnictwa Europy Środkowo-Wschodniej Politechniki Śląskiej.
 12. European Air Traffic Management Master Plan, EUROCONTROL/European Commission, 2009.
 13. The 2015 Airspace Concept & Strategy for the ECAC area, EUROCONTROL, 2008.
 14. National Plan for CNS/ATM Systems Guidance Material, Circular 278, ICAO, 2000.
 15. European Region Air Navigation Plan, Doc. 7754, ICAO, 2011.
 16. Global Air Navigation Plan for CNS/ATM Systems, Doc. 9750, ICAO, 2002.
-

Odzysk srebra z odpadowych pyłów polerskich

Tomasz Matuła, Tomasz Maciąg

1. Wstęp

Srebro (Ag, łac. argentum) to pierwiastek chemiczny z grupy metali przejściowych (grupa 11, okres 5 w układzie okresowym). Obok platynowców i złota zaliczany do tzw. metali szlachetnych. Należy do najstarszych znanych człowiekowi metali ze względu na fakt występowania w postaci samorodków. Innymi źródłami srebra są rudy np. argentyt (Ag_2S), chlorargyryt (AgCl) czy pirargyryt (Ag_3SbS_3). Najwięcej srebra uzyskuje się podczas przerobu rud miedzi, miedzi z niklem, złota, ołowiu i ołowiu z cynkiem. W Polsce rocznie produkuje się około 1000 Mg srebra, głównie w zagłębiu Legnicko-Głogowskim (1260 Mg w 2011r. [1]), co pozwala zaliczyć nasz kraj do jednego z głównych producentów tego metalu na świecie [2].

Srebro charakteryzuje się największą wśród metali przewodnością cieplną i elektryczną oraz posiada największy współczynnik odbicia światła. Wykorzystuje się je na szeroką skalę w fotografii, w postaci związków – azotanu srebra i halogenków. Związki srebra wykorzystuje się również w medycynie ze względu na ich toksyczność dla bakterii, wirusów, glonów i grzybów. Natomiast w przemyśle srebro stosuje się obecnie głównie przy produkcji elektroniki oraz materiałów światłoczułych. Jednak największe zastosowanie srebro znajduje jako metal szlachetny do produkcji biżuterii, naczyń, sztućców, medali czy instrumentów muzycznych.

Duża ilość wytwarzanych produktów zawierających w swoim składzie znaczący udział srebra wiąże się nieodłącznie z wymogiem opracowania metod oraz technologii pozwalających na zagospodarowanie zużytych materiałów. Istnieje duża liczba publikacji przedstawiających technologie oraz możliwości odzysku srebra ze zużytych kliszy fotograficznych oraz zdjęć rentgenowskich [3-5]. Źródła te pozwalają w skali światowej na znaczną produkcję srebra. Z uwagi na światową produkcję podzespołów elektronicznych trwają obecnie prace nad możliwością odzysku srebra jak i innych metali szlachetnych z tych źródeł [6]. Chodzi o przemysłowe wdrożenie nowatorskich oraz opłacalnych ekonomicznie technologii odzysku. Mniej zasobne źródło srebra w stosunku do wyżej wymienionych stanowią: zużyte roztwory srebra oraz odpady powstałe w gabinetach stomatologicznych [7,8].

W Polsce znaczącym źródłem srebra które można poddać recyklingowi jest przemysł jubilerski. Odpady z tego przemysłu (zwane dalej pyłami polerskimi) powstają podczas polerowania i obrabiania wszelkiego rodzaju wyrobów artystycznych wykonanych ze srebra. Obecnie wszystkie odpady tego typu powstałe na terenie naszego kraju są eksportowane za granicę w celu dalszego ich przetworzenia. Fakt ten stał się jedną z głównych sugestii dla autorów tego artykułu do przedstawienia możliwej do wykorzystania w praktyce metody postępowania z tymi odpadami na terenie kraju.

2. Cel i zakres pracy

Głównym celem badań było opracowanie i przedstawienie metody pozwalającej na wydajny oraz opłacalny odzysk srebra z odpadów pochodzących z zakładów jubilerskich. Warto podkreślić tutaj fakt, że najczęściej w jubilerstwie stosuje się srebro próby 925 co oznacza że zawiera ono 92,5% srebra, resztę w stopie stanowi miedź. Można dzięki temu oczekiwać wysokiej zawartości srebra w odpadowych pyłach polerskich. Zakres podjętych badań obejmował odpowiednie przygotowanie pyłów polerskich oraz ich przerób poprzez zastosowanie

zarówno metod piro- jak i hydrometalurgicznych. Końcowym efektem przeprowadzonych badań było uzyskanie metalicznego srebra o dużej czystości.

3. Metodyka i wyniki badań

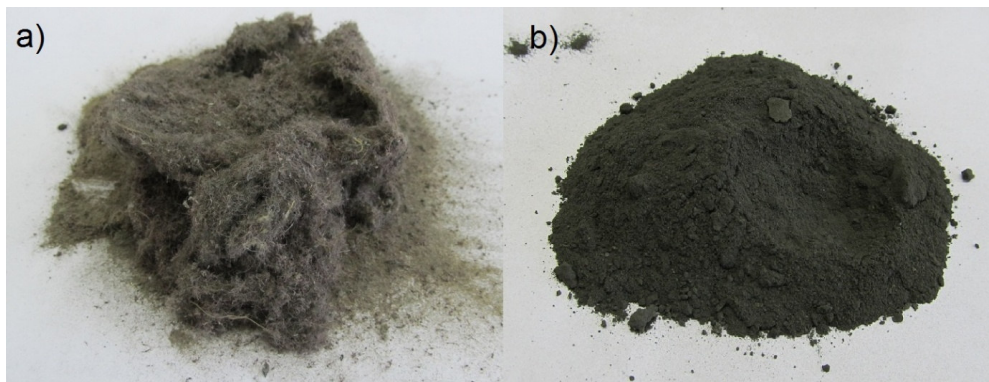
Do badań wytypowano srebronośne odpadowe pyły polerskie pochodzące z wybranych zakładów jubilerskich działających na terenie kraju. Dla określenia procentowej zawartości srebra w badanym materiale pobrano z 5 różnych miejsc próbki do analizy. W wyniku przeprowadzonych badań składu chemicznego na Spektrometrze Absorpcji Atomowej SOLAAR M6 firmy UNICAM, stwierdzono iż zawartość srebra w analizowanych próbkach, w zależności od miejsca pobrania próbki wahała się w zakresie 18-22% mas. Ag (tabela 3.1).

Tabela 3.1. Zawartość srebra w analizowanych próbkach

Próbka nr	Zawartość Ag, % mas.
1	18,5
2	18
3	18,5
4	22
5	20

3.1. Procesy pirometalurgiczne

W celu zwiększenia zawartości srebra w badanych pyłach, próbkę materiału o masie 1000g poddano obróbce termicznej. Polegała ona na pirolitycznym spalaniu (bez kontaktu z tlenem i innymi utleniaczami) w oporowym piecu węglowym w temperaturze 700⁰C. Proces spalania prowadzono przez okres 2 godzin. W wyniku zastosowania pirolizy nastąpiła znaczna redukcja masy próbki, co w efekcie spowodowało zwiększenie się zawartości Ag z początkowych 18-22 % mas. do zawartości 29,6% mas. Rys. 3.1.1 przedstawia odpadowe pyły polerskie przed i po procesie pirolizy.



Rys. 3.1.1. Odpadowe pyły polerskie: a) w stanie początkowym, b) po pirolizie

Z otrzymanej w wyniku pirolizy partii materiału wyodrębniono cztery próbki o masie 200g każda. Zostały one zmieszane z tetraboranem sodu (boraksem) w proporcji 1:1. Proporcje mieszania obydwu składników wyznaczono na podstawie wcześniejszych badań doświadczalnych. Zastosowanie boraksu jako topnika miało na celu pochłonięcie zanieczyszczeń

niemetalicznych znajdujących się w próbkach, związanie ich w żużlu oraz obniżenie temperatury samego procesu. Sporządzone mieszaniny przetapiano w oporowym piecu wglębnym w temperaturze 1200°C przez okres 2 godzin. Produktem stopienia była frakcja metaliczna oraz żużel szklisty. Bilans masy przetopionych w piecu próbek przedstawiono w tabeli 3.1.1.

Tabela 3.1.1. Bilans masy próbek po procesie pirometalurgicznym

Lp.	Masa próbki [g]	Masa topnika [g]	Zawartość Ag w próbce [%]	Masa części metalicznej [g]	Zawartość Ag w części metalicznej [%]
1	200	200	29,6	61	94
2				56	89
3				58	95
4				59	92

Zawartość srebra w wytopionym metalu we wszystkich badanych próbkach wynosiła ponad 89%, resztę fazy metalicznej stanowiła miedź (rys. 3.1.2).



Rys.3.1.2. Srebro wytopione w procesie pirometalurgicznym

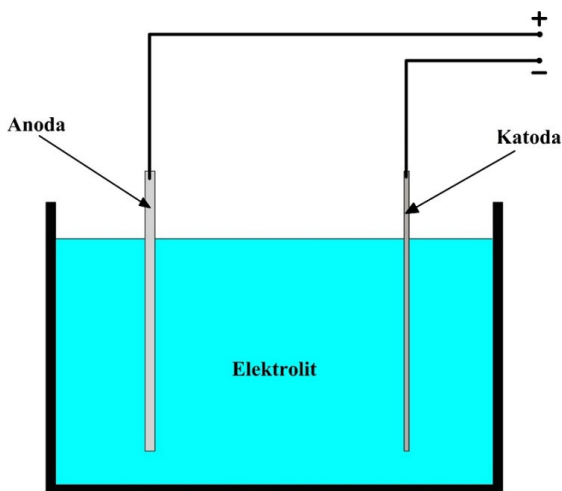


Rys. 3.1.3. Zdjęcie żużlu po procesie pirometalurgicznym

Otrzymany w wyniku procesu żużel charakteryzował się bardzo wysoką czystością (rys. 3.1.3). Nie zawierał on żadnych uwieczonych kropli metalu widocznych gołym okiem.

3.2. Procesy hydrometalurgiczne

Zgodnie z przyjętym celem badań następnym etapem doświadczeń było uzyskanie srebra charakteryzującego się jak największą czystością. Dla osiągnięcia tego celu cztery próbki zdecydowano przetopić w temperaturze 1150⁰C w oporowym piecu węglowym. Otrzymano srebrno-miedzianą anodę o masie 153g. Wytopioną anodę wykorzystano do procesu elektrorefinacji w 1% roztworze azotanu srebra (AgNO₃), zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 3.2.1. Jako katodę wykorzystano blaszkę ze stali nierdzewnej, której część robocza (zanurzona) miała wymiary 100x80mm.



Rys 3.2.1. Schemat stanowiska do elektrorefinacji srebra. Anoda – stop srebra i miedzi, katoda – blaszka ze stali nierdzewnej, elektrolit – roztwór 1% AgNO₃

Natężenie prądu wynoszące 2,2A, niezbędne do prawidłowego przebiegu procesu elektrorefinacji zostało wyznaczone na podstawie prawa elektrolizy Faradaya:

$$m = k \cdot I \cdot t \text{ [g]} \quad (3.2.1)$$

gdzie:

m – masa wydzielonej substancji [g]

k – równoważnik elektrochemiczny [g/A*h]

I – natężenie prądu [A]

t – czas [h]

Proces elektrorefinacji prowadzono aż do całkowitego rozpuszczenia anody. Na katodzie otrzymano wydzielone w postaci kryształów srebro. Po przeprowadzeniu analizy składu chemicznego na Spektrometrze Absorpcji Atomowej SOLAAR M6 firmy UNICAM stwierdzono, iż otrzymane srebro ma czystość na poziomie 99,95% mas (rys. 3.2.2.).

Oprócz metalicznego srebra powstał produkt uboczny - roztwór azotanu srebra i azotanu miedzi. W skutek zwiększenia się zawartości miedzi w roztworze azotanu srebra, nastąpiła zmiana jego koloru, początkowo bezbarwny stał się niebieski.

W celu odzysku pozostałości srebra zawartego w zużytych roztworze elektrorefinacyjnym zastosowano proces cementacji srebra przy użyciu Cu. Cementacja polega na wytrącaniu z soli metalu bardziej szlachetnego przez metal mniej szlachetny (znajdujący się niżej w szeregu napięciowym metali). Miedź wprowadzono do nagrzanego do temperatury 60°C roztworu w postaci prętów. Wycementowane z roztworu srebro zostało oddzielone od roztworu poprzez sączenie oraz kilkakrotnie przepłukane wodą destylowaną. Wynikiem połączonych procesów elektrorefinacji oraz cementacji był odzysk srebra o wysokiej czystości (99,95 %) na poziomie 92%.



Rys. 3.2.2. Srebro o czystości 99,95% otrzymane w wyniku procesu elektrorefinacji. Po prawej stronie kryształy srebra wydzielone na katodzie; po lewej stronie srebro wyciągnięte z elektrolizera

4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono metodologię postępowania pozwalającą na odzysk srebra z odpadowych pyłów polerskich powstałych w przemyśle jubilerskim. Pyły takie cechują się zgodnie z przeprowadzoną analizą zawartością srebra na poziomie 18-22%. Jest to zdecydowanie więcej niż zawartość srebra w rudach, z których jest pozyskiwane w tradycyjny sposób. Przykładowo zawartość srebra na poziomie 56ppm w złożu miedzi Lubin-Małomice jest uważana za wysoką [1]. Recykling pyłów polerskich w omawianym przypadku polega na połączeniu metod piro- i hydrometalurgicznych.

Poddanie odpadów srebronośnych pirolitycznemu spalaniu pozwoliło zwiększyć zawartość srebra w pyłach oraz dostarczyło znakomitego materiału wsadowego do dalszego procesu pirometalurgicznego. Zastosowanie w dalszej przeróbce boraksu jako topnika pozwoliło na pochłonięcie zanieczyszczeń niemetalicznych znajdujących się w próbkach, związanie ich w zużlu oraz wpłynęło na obniżenie temperatury samego procesu. W wyniku przetopu, uzyskana ilość frakcji metalicznej we wszystkich zbadanych próbkach oscylowała w przedziale 56-61g. Świadczyć to może o dobrej powtarzalności procesu i właściwym doborze jego parametrów.

Wykorzystanie procesu elektrorefinacji jako metody o największej skuteczności rafinacji pozwoliło na uzyskanie srebra o dużej czystości (99,95% mas). O dobrze dobranych parametrach procesu świadczą oprócz dających jednoznaczny wynik badań składu chemicznego również formujące się w roztworze podczas elektrorefinacji, doskonale widoczne dendryty

Ag. Z oczyszczaniem srebra tą metodą wiąże się jednak również zagrożenie związane ze wzrostem zawartości miedzi w roztworze. Uwidacznia się to w postaci zmiany koloru roztworu z bezbarwnego na niebieski. Wzrost zawartości miedzi ponad graniczną wartość wywiera bardzo negatywny wpływ na proces elektorafinacji srebra, powodując zmianę rafinowanego metalu z Ag na Cu. Wówczas srebro wydziela się w postaci szlamów anodowych na dnie elektrolizera, natomiast na katodzie osadza się miedź.

W celu odzysku pozostałości srebra zawartego w zużytych roztworze elektorafinacyjnym zastosowano proces cementacji srebra przy użyciu Cu. Powstały w skutek cementacji roztwór azotanu miedzi jako produkt uboczny procesu może zostać wykorzystany w innych procesach hydrometalurgicznych, np. do miedziowania elementów wykonanych ze stali. Alternatywną metodą zagospodarowania roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ może być cementacja miedzi przy pomocy pyłu cynkowego. Wytworzony azotan cynku jest związkiem chemicznym, który znajduje wykorzystanie w przemyśle chemicznym.

Każdy z zaprezentowanych powyżej etapów stanowi istotny wkład w proces odzysku srebra, który w tym przypadku wyniósł 92%. Oznacza to, że proponowany sposób nadaje się do zastosowania w praktyce.

5. Wnioski

1. Odzysk srebra z odpadów pochodzących z pyłów jubilerskich przy pomocy przedstawionego sposobu postępowania wyniósł 92%.
2. Odpady pochodzące z pyłów polerskich powstałych w przemyśle jubilerskim cechowały się zawartością srebra na poziomie 18-22%. Ich pirolityczne spalanie pozwoliło na zwiększenie zawartości srebra do wartości około 29,6%. Jest to wielkość wielokrotnie większa niż w rudach, z których srebro jest wydobywane w tradycyjny sposób.
3. W wyniku przetopu poddanych pirolizie pyłów z tetraboranem sodu (boraksem) uzyskano bardzo czysty, pozbawiony wtrąceń metalicznych żużel oraz frakcję metaliczną zawierającą dla poszczególnych badanych próbek od 89 do 96% Ag.
4. Przeprowadzenie procesu elektorafinacji na odlanej z badanych próbek anodzie pozwoliło na uzyskanie srebra o czystości 99,95%.
5. Odzysk srebra zawartego w zużytych roztworze po elektorafinacji wykonano przy wykorzystaniu procesu cementacji srebra za pomocą miedzi. Pozostały roztwór zawierający miedź może być wykorzystany w innych procesach hydrometalurgicznych lub przeznaczony do wydzielenia Cu przez cementację przy użyciu np. cynku.

Literatura

1. <http://www.kghm.pl/index.html> (z dnia 05.12.2012)
 2. Kucharski M.: *Recykling metali nieżelaznych*, wydawnictwo: AGH (2010),
 3. Shankar S., More S. V., Seeta Laxman R.: Recovery of silver from waste X-ray film by alkaline protease from *Conidiobolus coronatus*. *Kathmandu University Journal of Science, Engineering and Technology*, Vol. 6 (2010), s. 60-69,
 4. Nakiboğlu N., Toscali D.: A Novel Silver Recovery Method from Waste Photographic Films with NaOH Stripping. *Turk J Chem* 27 (2003), s. 127-133,
-

-
5. Marinković J1, Korać M., Kamberović Ž.: Recycling of silver from exposed X-ray films. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12 (2006), s. 262-268,
 6. Youssef. Chehade, Ameer. Siddique, Hisham. Alayan: Recovery of Gold, Silver, Palladium, and Copper from Waste Printed Circuit Boards. International Conference on Chemical, Civil and Environment engineering (ICCEE'2012) March 24-25, 2012 Dubai, s. 226-234,
 7. Ada Council On Scientific Affairs: Managing silver and lead waste in dental offices. *The Journal of the American Dental Association*, vol. 134 (2003), s. 1095-1096,
 8. Thasan Raju, Sang Joon Chung: Electrochemical recovery of silver from waste aqueous Ag(I)/Ag(II) redox mediator solution used in mediated electro oxidation process. *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 26 (2009), s. 1053-1057
-

Pogłębione oczyszczanie ścieków komunalnych w procesie nanofiltracji

Jolanta Bohdziewicz, Gabriela Kamińska, Dagmara Wysińska

1. Wstęp

Poważne zagrożenie dla wód powierzchniowych stanowią zanieczyszczenia wprowadzane wraz z odpływami z oczyszczalni ścieków. Niejednokrotnie dowiedziono, że oczyszczone biologicznie ścieki komunalne nie spełniały wymaganych norm czystości [1,2]. Przyczyną tego jest fakt, że oczyszczalnie często stanowią odbiornik ścieków z zakładów przemysłowych, a nie posiadają technologii przystosowanych do usuwania substancji silnie toksycznych. Do środowiska przedostaje się więc liczna grupa mikrozanieczyszczeń, wśród których szczególne zagrożenie stanowią metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle, oraz związki o estrogenicznej aktywności biologicznej (EDCs). Specyfika toksycznego działania EDCs polega na zaburzaniu funkcjonowania układu hormonalnego, który w warunkach naturalnych reguluje pracę całego organizmu przy pomocy bardzo niskich stężeń wydzielanych hormonów. Dlatego też już śladowe ilości EDCs są w stanie naśladować działanie naturalnych hormonów i wywoływać niekorzystne zmiany w organizmie człowieka [3,4,5]. Zagrożenie jakie wynika z ich obecności potęguje fakt, że są trudnobiodegradowalne, a w środowisku, szybko się przemieszczają oraz zmieniają w sposób niekorzystny właściwości fizykochemiczne wody. Zaistniała zatem potrzeba pogłębionego oczyszczania ścieków, która pozwoli w przyszłości wyeliminować te substancje z odpływów i tym samym ochronić wody powierzchniowe.

Alternatywą dla konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków są membranowe techniki separacji, których siłą napędową jest gradient ciśnienia. Duże znaczenie ma proces nanofiltracji, który umożliwia separację mikrozanieczyszczeń [6-9]. Celem niniejszej pracy było doczyszczanie ścieków stanowiących odpływ z komunalnej oczyszczalni ścieków w procesie nanofiltracji. W badaniach określono wpływ pH ścieków i ciśnienia transmembranowego na wydajność membran oraz efektywność usuwania zanieczyszczeń.

2. Metodyka badań

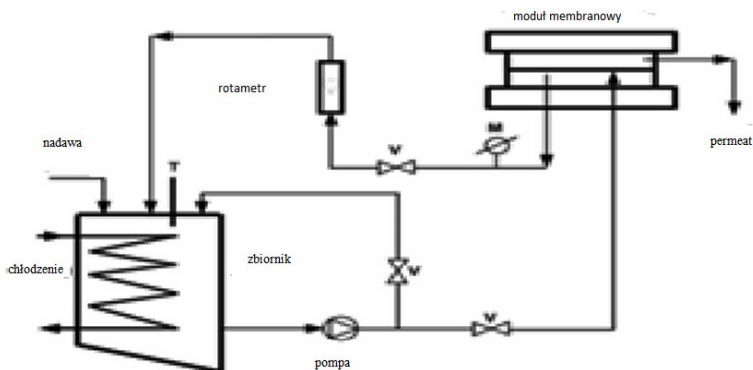
W badaniach wykorzystano ścieki oczyszczone pochodzące z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie Śląska. Próbkę pobierano bezpośrednio ze zbiornika, w którym gromadzone są ścieki odprowadzane do odbiornika wodnego. Badania przeprowadzono w okresie październik-listopad 2012. Charakterystyka fizykochemiczna ścieków pobieranych w tym okresie była zmienna dlatego też poszczególne cykle badawcze różniły się między sobą nie tylko parametrami technologicznymi, ale również stężeniami poszczególnych ich składników. Charakterystykę fizykochemiczną ścieków wprowadzonych do układu membranowego przedstawiono w tabeli 2.1. Wartości wskaźników zanieczyszczeń nie przekraczały norm zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska.

Proces ciśnieniowej filtracji membranowej realizowano w układzie aparaturowym wyposażonym w płytowo-ramowy moduł membranowy amerykańskiej firmy Osmonics typu SEPA CH-NP, zbiornik nadawy z układem chłodzącym, rotometr, pompę wysokociśnieniową, manometry i zawory (Rys. 2.1.). Instalacja pracowała w układzie zamkniętym i umożliwiała prowadzenie procesu w systemie cross-flow, w którym retentat zawracano do zbiornika nadawy. W ciśnieniowej filtracji stosowano membranę o powierzchni 144 cm², która w przeprowadzanych badaniach wstępnych [10] charakteryzowała się najlepszymi właściwo-

ściami separacyjnymi, transportowymi i odpornością na fouling. Szczegółową jej charakterystykę przedstawiono w tabeli 2.2. Efektywność procesu doczyszczania ścieków określono na podstawie zmiany wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń (ChZT, TOC, IC, indeks fenolowy) charakteryzujących nadawę i permeaty. Dodatkowo posłużono się oznaczeniem stężenia bisfenolu A, który wydzielono ze ścieków metodą ekstrakcji do fazy stałej i oznaczono na chromatografie cieczowym. Przed każdą filtracją ścieków oraz po niej, przez membranę była filtrowana woda dejonizowana w celu określenia względnego strumienia permeatu (α_v) i wody dejonizowanej (α_w). Obliczenia wykonano na podstawie zależności matematycznych przedstawionych w tabeli 2.3.

Tabela **Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu..1** Charakterystyka fizykochemiczna ścieków.

Wskaźnik	Wartość	Rozporządzenie Ministra Środowiska [10]
ChZT [mg/dm^3]	32,4-62,6	125
BZT ₅ [mg/dm^3]	5-10	25
N _{og.} [mg/dm^3]	4,5-5,5	30
N-NH ₄ ⁺ [mg/dm^3]	2,1-5,1	10
N-NO ₃ ⁻ [mg/dm^3]	0,14-0,63	30
PO ₄ ³⁻ [mg/dm^3]	<1,5	2
Indeks fenolowy [mg/dm^3]	0,21-0,23	0,1
Bisfenol A [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	8,6-8,9	-
TOC [mg/dm^3]	14,2-22,9	30
IC [mg/dm^3]	39,9-69,7	-
pH	7,3	6,5-9



Rys. **Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu.**7. Schemat instalacji membranowej pracującej w układzie cross-flow.

Tabela **Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu.**2 Charakterystyka membrany.

Producent	TriSep
Symbol membrany	TS40
Polimer	Amidek polipiperazyny
Graniczna masa molowa; cut-off [Da]	200
Współczynnik retencji NaCl [%]	45
Współczynnik retencji MgSO ₄ [%]	99
Objętościowy strumień permeatu (J _v) [m ³ /m ² ·s] (ΔP=0,75 MPa)	0,94·10 ⁻⁵
Potencjał zeta (mV) ¹	pH=3; PZ= 20 mV pH=4,8; PZ= 0 mV pH=10; PZ= -30 mV
Punkt izoelektryczny	pH=4,8

1) Według danych podanych w [11]

Tabela **Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu.**3. Zależności określające właściwości transportowe i separacyjne membrany nanofiltracyjnej

Właściwości	Parametr	Jednostka	Wzór
Transportowe	Objętościowy strumień wody () i permeatu (J _v)	m ³ /m ² ·s	$J_v(t_w) = \frac{V}{F \cdot t}$
	Względny strumień permeatu α _v	-	$\alpha_v = \frac{J_v}{J_w}$
	Względny strumień wody dejonizowanej α _w	-	$\alpha_w = \frac{J_{wD}}{J_w}$
Separacyjne	Współczynnik retencji	%	$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_n}\right) \cdot 100\%$

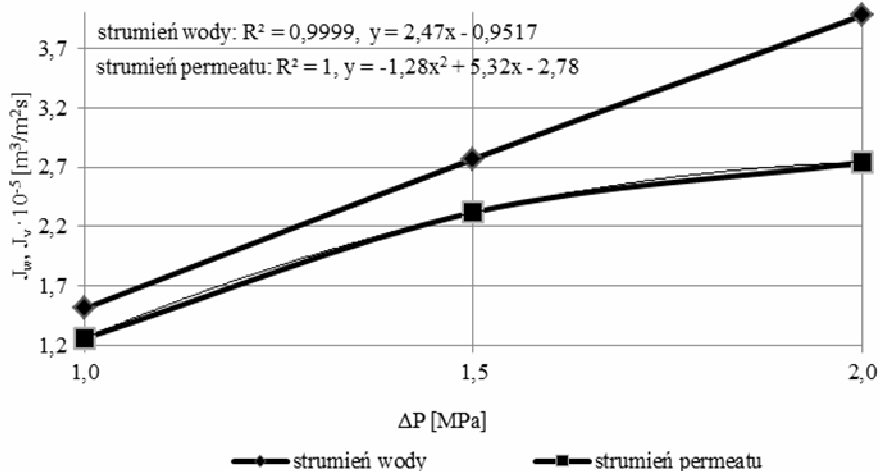
V – objętość permeatu (dm³), F – powierzchnia membrany (m²), t – czas (s), C_p – stężenie w permeacie (mg/dm³), C_n – stężenie w nadawie (mg/dm³),
J_{wD} – strumień wody demineralizowanej po filtracji ścieków (dm³/m²·s)

3. Wyniki i dyskusja

Charakterystyka transportowa membrany

W przypadku stosowania technik membranowych w przemyśle lub ochronie środowiska istotnymi czynnikami decydującymi o celowości ich eksploatacji obok właściwości separacyjnych membrany jest jej przepuszczalność. W początkowym etapie badań wyznaczono charakterystykę transportową membrany. Na rysunku 3.1.1. przedstawiono zmiany strumienia wody dejonizowanej (J_w) i permeatu (J_v) w zależności od ciśnienia transmembranowego. Wykazano, że strumień permeatu był niższy od strumienia wody dejonizowanej, a obserwo-

wana różnica pomiędzy nimi rosła wraz ze wzrostem ΔP , co było związane z intensywniejszym foulingiem membrany przy wyższych wartościach ciśnienia. Należy zaznaczyć, że zastosowanie wyższego ciśnienia transmembranowego skutkuje większą intensywnością penetracji zanieczyszczeń w strukturę membrany [12]. Wynikiem tego zjawiska było częściowe zablokowanie porów membrany i/lub wytworzenie na jej powierzchni warstwy, generującej dodatkowy opór poza oporem samej membrany. Dlatego też mimo iż obserwowano coraz wyższy objętościowy się wzrost strumienia permeatu wraz ze wzrostem ΔP , to wydajność membrany była obniżona wskutek nasilającego się zjawiska foulingu.



Rys. **Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu.**8.1. Zmiana strumieni wody i permeatu w zależności od ciśnienia transmembranowego.

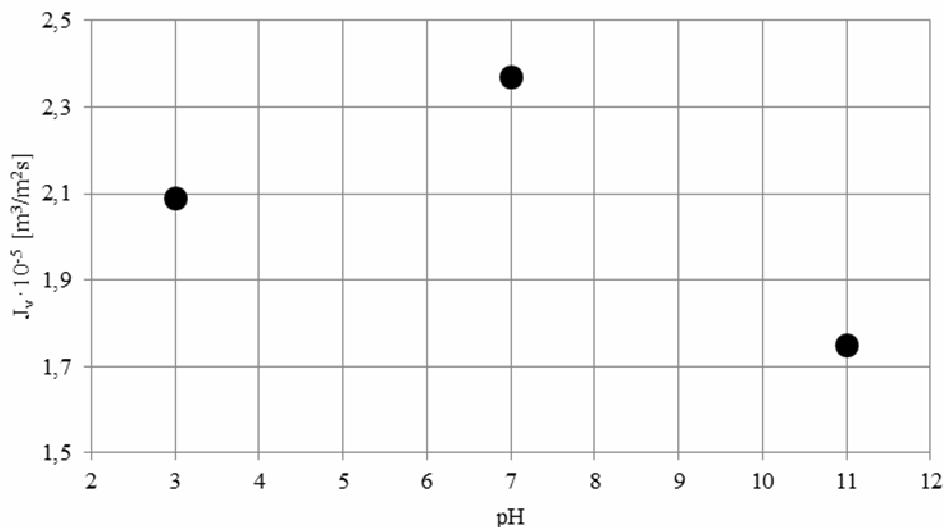
Porównanie wielkości uzyskanego strumienia permeatu ze strumieniem wody dejonizowanej pozwoliło określić podatność membrany na powlekanie warstwą zanieczyszczeń. Dodatkowo intensywność foulingu oceniono na podstawie wartości względnego strumienia wody dejonizowanej (α_w). Jest ona tym mniejsza im większy obserwuje się wpływ foulingu na wydajność hydrauliczną membran [13]. Wyznaczone w badaniach α_v i α_w zestawiono w tabeli 3.1.1. Potwierdzają one wcześniejsze obserwacje, bowiem wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego obniżał się objętościowy strumień wody wyznaczony dla membrany po procesie filtracji ścieków. Dlatego też oczywisty jest fakt, że w przypadku ΔP równego 2 MPa odzyskano jedynie 73% początkowej wydajności membrany na wodę ($\alpha_w=0,73$), a dla niższych ciśnień 88% i 83% ($\alpha_v=0,88$ dla $\Delta P=1$ MPa, $\alpha_v=0,83$ dla $\Delta P=1,5$ MPa).

Tabela **Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu.**4.1. Wpływ ciśnienia transmembranowego na wartości względnych objętościowych strumieni wody dejonizowanej i permeatu.

Ciśnienie transmembranowe, ΔP	Względny objętościowy strumień wody demineralizowanej, α_v	Względny objętościowy strumień permeatu, α_w
1,0 MPa	0,88	0,83
1,5 MPa	0,83	0,84
2,0 MPa	0,73	0,69

Wydajność procesu nanofiltracji została wyznaczona również w zależności od pH ścieków wprowadzonych do instalacji. Analizując otrzymane wyniki (Rys. 3.1.2, tabela 3.1.2) stwierdzono, że szybkość filtracji była najwyższa przy pH równym 7. W tych warunkach tendencja membrany do blokowania okazała się nieznaczna ($\alpha_w=0,93$). Stwierdzono, że zarówno odczyn kwaśny jak i zasadowy filtrowanych ścieków intensyfikował proces foulingu, co przekładało się na obniżenie strumieni permeatów oraz niższe wartości współczynników przepuszczalności względnej membrany (α_v). Efekt ten związany był prawdopodobnie z niewielkim powierzchniowym ładunkiem elektrycznym membrany przy pH wynoszącym około 7 (tabela 2.2.). Z danych literaturowych [14,15] wynika, że odczyn filtrowanego medium zmienia właściwości powierzchniowe membran nanofiltracyjnych i wpływa na wzajemne oddziaływanie polimer membrany – składniki filtrowanego roztworu. Materiały polimerowe, z których wytwarzane są membrany różnie zachowują się w środowisku kwaśnym i alkalicznym. Przykładowo może dochodzić do dysocjacji grup karboksylowych lub protonacji grup aminowych polimeru membranotwórczego, prowadzących do silnych oddziaływań elektrostatycznych. Oczywiście jest fakt, że pomiędzy skrajnymi wartościami pH istnieje taka jego wartość, przy której deprotonacja grupy karboksylowej i protonowanie grupy aminowej będzie równoważne (punkt izoelektryczny) i ładunek powierzchniowy membrany będzie obojętny. Tak też jest w przypadku membrany TS40, preparowanej z amidku polipiperazyny, na powierzchni której znajdują się zarówno grupy aminowe jak i karboksylowe.

Charakter zasadowy grup aminowych tłumaczy wolna para elektronowa atomu azotu, która w środowisku kwaśnym przyłącza proton i grupa NH_2 przechodzi w formę R-NH_3^+ , obdarzoną ładunkiem dodatnim. W warunkach tych potencjał zeta membrany ma wartość dodatnią. Z kolei gdy ta sama membrana znajduje się w środowisku zasadowym grupy karboksylowe są zdysocjowane, co powoduje, że potencjał zeta membrany przyjmuje wartości ujemne. W pracy [15,16] potwierdzono, że struktura membrany jest bardziej otwarta, a jej przepuszczalność większa w przypadku gdy jej ładunek elektryczny jest niewielki. Natomiast gdy powierzchnia membrany posiada duży dodatni lub ujemny ładunek elektryczny średnice porów membrany ulegają zmniejszeniu. Wskutek wzajemnego odpychania elektrostatycznego grup $-\text{COO}^-$ w środowisku zasadowym i R-NH_3^+ w środowisku kwaśnym tworzą się długie konformacje łańcuchów grup funkcyjnych prowadzące do zwężenia porów membrany [16].



Rys. **Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu.**1.2 Wpływ pH nadawy na wielkość objętościowego strumienia permeatu.

Tabela **Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu.**1.2 Względne przepuszczalności membrany w zależności od odczynu ścieków.

Względny objętościowy strumień wody demineralizowanej, α_{w}	pH	Względny objętościowy strumień permeatu, α_p
0,89	2,5	0,96
0,93	7,0	0,93
0,66	12,0	0,61

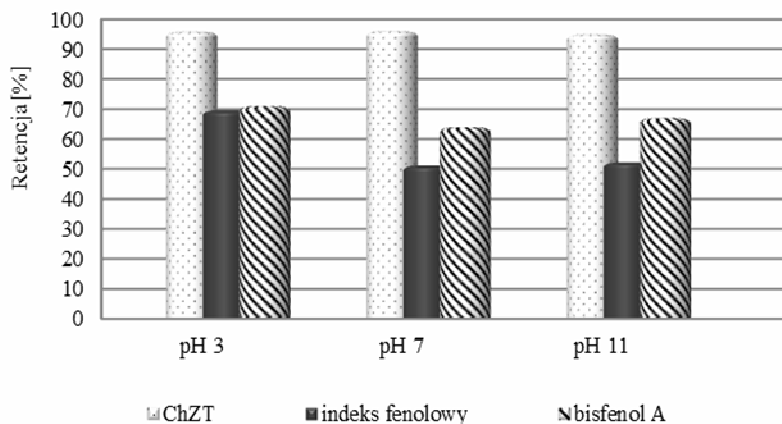
Efektywność doczyszczania ścieków

Uzyskane wyniki wskazują, że proces nanofiltracji jest skutecznym sposobem doczyszczania przedmiotowych ścieków (tabela 3.2.1.). Wysokie stopnie eliminacji uzyskano dla barwy i mętności, które w ściekach po procesie doczyszczania oznaczono na poziomie śladów. Spośród chemicznych wskaźników zanieczyszczeń organicznych wysokie obniżenie wartości uzyskano dla ChZT (74%-86%), BZT₅ (do poziomu poniżej zakresu oznaczalności), TOC (68-81%) oraz indeksu fenolowego (60-73%). W znacznym stopniu usunięto również bisfenol A (61-80%). Efektywność usuwania zanieczyszczeń wzrastała wraz ze wzrostem ΔP , w związku z coraz większym stopniem powlekania powierzchni membrany przy wyższych wartościach stosowanego ciśnienia transmembranowego. Jak już wspomniano wcześniej stosowanie wyższego ciśnienia skutkuje zwiększeniem intensywności penetracji zanieczyszczeń w strukturę membrany i blokowanie jej porów. Powoduje to również wytworzenie się na jej powierzchni warstwy zanieczyszczeń, która stanowi dodatkową barierę, zatrzymującą substancje chemiczne w retentacie.

Tabela **Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu.**2.1 Wpływ ciśnienia transmembranowego na stopień doczyszczania ścieków komunalnych.

Parametr	Stężenie w nadawie	Permeat					
		1 MPa		1,5 MPa		2 MPa	
		Stężenie	Współczynnik retencji %	Stężenie	Współczynnik retencji %	Stężenie	Współczynnik retencji %
Barwa mg Pt/dm ³	90	30	66,6	26	71,1	26	71,1
ChZT mg/dm ³	32,4	7,3	77,47	8,3	74,38	4,3	86,57
TOC mg/dm ³	22,9	7,18	68,64	5,88	74,32	4,24	81,48
IC mg/dm ³	69,72	17,2	75,3	16,32	75,6	11,94	82,8
Indeks fenolowy mg/dm ³	0,21	0,085	59,52	0,075	64,29	0,055	73,81
Bisfenol A µg/dm ³	8,9	3,5	60,67	2,6	70,78	1,8	79,77

Jak wiadomo w przypadku membran nanofiltracyjnych transport masy przez membrany ma trojaki charakter. Odbywa się na zasadzie sita molekularnego, rozpuszczania i dyfuzji oraz wskutek oddziaływań elektrostatycznych membrana – składniki filtrowanego roztworu. Dlatego odczyn filtrowanego medium ma tak istotny wpływ na stopień usunięcia zanieczyszczeń ze ścieków. Zależy od niego potencjał zeta membrany, który jest miarą jej powierzchniowego ładunku elektrycznego i determinuje siłę oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy powierzchnią membrany, a składnikami występującymi w nadawie. W przeprowadzonych badaniach wpływ pH na stopień oczyszczenia ścieków permeatu był różny w zależności od oznaczanego wskaźnika. Jednak widać, że większe obniżenie wartości wskaźników zanieczyszczeń następowało gdy odczyn ścieków był zdecydowanie kwaśny (Rys. 3.2.1.), co potwierdza wcześniejsze stwierdzenie, że stosowana w badaniach membrana polimerowa w środowisku kwaśnym charakteryzowała się dużym ładunkiem elektrycznym, który czynił jej strukturę bardziej zwartą. Dla pH równego 7, przy którym oddziaływania elektrostatyczne grup funkcyjnych polimeru nie były już tak silne, struktura membrany była bardziej przepuszczalna i otwarta.



Rys. Błąd! W dokumencie nie ma tekstu o podanym stylu..2.1 Wpływ pH ścieków na stopień obniżenia wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń.

4. Podsumowanie

Zastosowanie procesu nanofiltracji do pogłębionego oczyszczania ścieków komunalnych po procesie biologicznym gwarantuje poprawę ich jakości. Stwierdzono eliminację barwy i mętności do poziomu śladów, bardzo dobre efekty uzyskano w przypadku obniżenia wartości wskaźnika ChZT, oraz w usuwaniu, rozpuszczonego węgla organicznego i nieorganicznego. Jednak co najważniejsze uzyskano wysoki stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń z grupy fenoli. Wzrost ciśnienia transmembrańowego w trakcie filtracji membranowej skutkowało wyższymi wartościami retencji zanieczyszczeń organicznych. Związane to było z postępującym zjawiskiem foulingu membrany i wytworzeniem na jej powierzchni dodatkowej warstwy separacyjnej. Wykazany wpływ pH na efektywność oczyszczania ścieków był bezpośrednio związany ze zmieniającym się potencjałem zeta membrany, od którego zależą fizykochemiczne oddziaływania zachodzące na powierzchni membrany oraz pomiędzy powierzchnią membrany, a zdysocjowanymi składnikami ścieków.

Biorąc pod uwagę wydajność procesu, stopień oczyszczenia ścieków, podatność membran na zjawisko foulingu, stwierdzono, że najefektywniej proces zachodził przy ciśnieniu równym 1,5 MPa. Szczególnie widoczny był również wpływ pH filtrowanych ścieków na wydajność membrany. Strumień permeatu uzyskany dla alkalicznego i kwaśnego odczynu ścieków był niższy w porównaniu z otrzymanym dla ścieków o pH=7. Było to związane z oddziaływaniami elektrostatycznymi grup $\equiv\text{COO}^-$ w pH zasadowym oraz R-NH_3^+ w pH kwaśnym, które tworzyły długie konformacje łańcuchów powodując zmniejszenie wielkości porów i wydajności membrany.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/n/st8/02413.

Współautorka Gabriela Kamińska jest stypendystką w projekcie SWIFT (Stypendia Wspomagające Innowacyjne Forum Technologii) POKL.08.02.01-24-005/10 współfinansowanym ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Literatura

1. Kaczor G., Stężenia zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z wiejskich systemów kanalizacyjnych województwa małopolskiego, Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich. 2009; 9:97-104.
2. Wiśniewska-Kadžajan B., Jankowski K., Sosnowski J., Skuteczność oczyszczania ścieków komunalnych w wybranych oczyszczalniach powiatu siedleckiego, Ochrona środowiska i zasobów naturalnych. 2012; 52:32-41.
3. Newbold R., Jefferson W., Padilla-Banks E., Prenatal exposure to bisphenol A at environmentally relevant doses adversely affects the murine female reproductive tract later in life, Environmental health perspectives. 2009; 117.
4. Yokota H., Seki M., Maeda M., Oshima Y., Tadokoro H., Honjo T., Kobayashi K., Life-cycle toxicity of 4-nonylphenol to medaka (*Oryzias latipes*), Environmental Toxicology & Chemistry. 2001; 20.
5. Liu R., Chen G., Tam N., Luan T., Shin P., Cheung S., Liu Y., Toxicity of bisphenol A and its bioaccumulation and removal by a marine microalga *Stephanodiscus hantzschii*, Ecotoxicology and Environmental safety. 2009; 72:321-32.
6. Bodzek M., Dudziak M., Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane process, Desalination. 2006; 198: 24-32.
7. Dudziak M., Bodzek M., Usuwanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z roztworów wodnych w wysoko ciśnieniowych procesach membranowych, Ochrona środowiska. 2009; 3: 33-36.
8. Izadpanah A., Javidnia A., The ability of nanofiltration membrane to remove hardness and ions from diluted seawater, Water. 2012; 4:283-294.
9. Mänttari M., Viitikko K., Nyström M., Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry, Journal of membrane science. 2006; 272:152-160.
10. Bohdziewicz J., Kamińska G., Widziewicz K., Usuwanie związków fenolowych ze ścieków w procesie nanofiltracji, Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk. 2012; 95: 467-478.
11. Mandale S., Jones M., Interaction of electrolytes and non-electrolytes in nanofiltration, Desalination. 2008; 219:262-271.
12. Kaya Y., Gönder Z., Vergili I., Barlas H., The effect of transmembrane pressure and pH on treatment of paper machine process waters by using a two-step nanofiltration process: Flux decline analysis, Desalination. 2010; 250:150-157.
13. Kwiecińska A., Konieczny K., Zastosowanie procesów membranowych w gospodarce gnojowicą, Membrany i procesy membranowe, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk. 2012; 95: 355-364.
14. Arsuaga J., Lopez-Munoz M., Aguado J., Sotto A., Temperature, pH and concentration effects on retention and transport of organic pollutants across thin-film composite membranes, Desalination. 2008; 221:253-258.

15. Bódalo A., Gómez E., Hidalgo A., Gómez M., Murcia M., López I., Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater, *Desalination*. 2009; 245:680-686.
 16. Childers A., Elimelech M., Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environmental Science & Technology*. 2000; 34: 3710-3716.
-

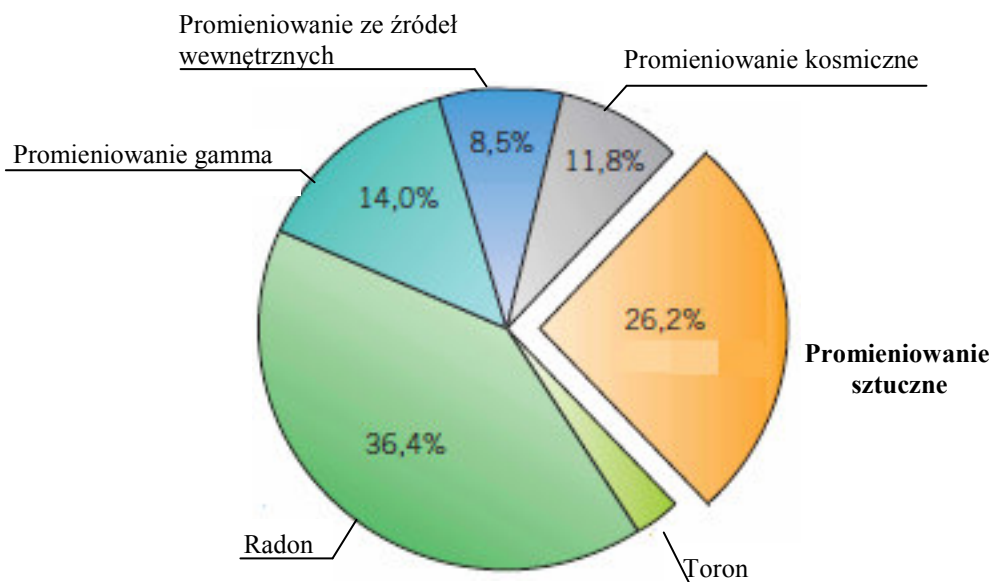
Radon – sprzymierzeniec czy wróg?

Aleksandra Pala, Jolanta Biegańska

1. Wstęp

Promieniotwórczość naturalna związana jest z występowaniem w przyrodzie naturalnych pierwiastków promieniotwórczych, które w warunkach otoczenia tworzą trzy podstawowe szeregi promieniotwórcze [1]: uranowo-radowy, torowy oraz uranowo-aktynowy. Radionuklidy należące do wymienionych szeregów promieniotwórczych stanowią w środowisku przyrodniczym Ziemi najbardziej rozpowszechnioną grupę związków, co wynika przede wszystkim z bardzo długiego czasu połowicznego rozpadu pierwszych członów szeregów [2].

Na Rysunku 1.1. przedstawiono procentowy udział naturalnych źródeł promieniowania jonizującego w średniej rocznej dawce skutecznej otrzymywanej przez statystycznego mieszkańca Polski, w roku 2011 [3].



Rys. 1.1. Procentowy udział naturalnych źródeł promieniowania jonizującego w średniej rocznej dawce skutecznej otrzymywanej przez statystycznego mieszkańca Polski, w roku 2011 [3].

W roku 2011 udział naturalnych źródeł w średniej skutecznej dawce promieniowania jonizującego wyniósł 73,8%. W analizowanym roku, podobnie jak w latach ubiegłych, największy wkład w narażenie radiacyjne miał radon oraz produkty jego rozpadu.

2. Radon w środowisku przyrodniczym

Będący produktem połowicznego rozpadu izotopu radu ^{226}Ra radon, jest bezbarwnym i bezwonym gazem szlachetnym, który w przyrodzie występuje w postaci czterech izoto-

pów [4]: ^{222}Rn , ^{220}Rn (toron), ^{219}Rn (aktynon) oraz ^{218}Rn . W środowisku naturalnym największe znaczenie odgrywa jednak izotop ^{222}Rn . Wynika to przede wszystkim z okresu półrozpadu tego pierwiastka, który wynosi 3,8 doby podczas, gdy dla pozostałych radionuklidów okres ten nie przekracza jednej minuty [4, 5].

Radon jest gazem cięższym od powietrza oraz dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Podobnie jak jego izotop macierzysty, jest obecny we wszystkich rodzajach skał budujących skorupę ziemską, występuje także w glebie, wodzie oraz w atmosferze [6]. Do środowiska radon może przedostawać się na drodze dyfuzji lub adwekcji.

Z punktu widzenia ochrony radiologicznej, najistotniejszym źródłem radonu w przyrodzie są powierzchniowe i podziemne kopalnie rud uranu, a także zakłady wstępnej przeróbki rud, emitujące do atmosfery największe ilości promieniotwórczego gazu [7]. Niebezpieczne dla środowiska naturalnego mogą być również odpady pozostałe po działalności górniczej - hałdy pouranowe, osadniki „tailing ponds” oraz stawy „evaporation ponds”.

W trakcie prac związanych z podziemną eksploatacją górniczą złoża, wydostający się ze skał poprzez spękania i szczeliny, ^{222}Rn gromadzony jest w atmosferze obiektu podziemnego, a w wyniku jego rozpadu produkowane są pochodne radionuklidy ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi oraz ^{214}Po , które wykazują właściwości nowotworowe i mutagenne [8]. Szczególnie duże ilości radonu gromadzone są w obiektach o słabej wentylacji i znikomej wymianie powietrza z atmosferą. Brak odpowiedniego systemu wentylacji kopalni sprawia, iż niejednokrotnie średnie stężenie radonu w atmosferze podziemnej osiąga wartości mieszczące się w przedziale od kilku do kilkuset tysięcy Bq/m^3 , podczas gdy maksymalne dopuszczalne stężenie radonu dla miejsc pracy pod ziemią nie powinno przekroczyć $1\ 500\ \text{Bq}/\text{m}^3$ [4]. Największe wartości stężenia aktywności radonu i produktów jego rozpadu, obserwowane są zatem w rejonach opuszczonych wyrobisk podziemnych, oddalonych od szybów wentylacyjnych, a także w obrębie sztolni nie mających naturalnego kontaktu z atmosferą [4].

Radon występuje także w budynkach mieszkalnych, do których przedostaje się ze skał i gleb budujących podłoże. Źródłem radonu w pomieszczeniach mieszkalnych mogą być również materiały budowlane [9]. Podstawowymi drogami migracji promieniotwórczego radonu z podłoża do wnętrza budynków są przestrzenie między elementami konstrukcyjnymi, a także nieszczelności wokół instalacji kanalizacyjnych, gazowych, sanitarnych i elektrycznych [10]. Zgodnie z zarządzeniem Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki dopuszczalne są dwa poziomy stężenia radonu w pomieszczeniach przeznaczonych na stały pobyt ludzi – 200 oraz 400 Bq/m^3 w ciągu roku (akt prawny ma status nieobowiązującego, natomiast w działaniach związanych z ochroną radiologiczną, ze względu na brak dokumentu zastępczego, jest nadal aktualny) [11]. Normowane są również zawartości poszczególnych radionuklidów w surowcach budowlanych.

Pewne ilości radonu obecne są również w wodach. W wodach podziemnych radon powstaje głównie w wyniku rozpadu α atomów ^{226}Ra , a jego stężenie zależy przede wszystkim od zawartości radu w skałach zbiornikowych [12, 13]. Czynnikiem wpływającym na zawartość radonu w wodzie podziemnej jest także współczynnik emanacji skały (K_{em}), który określa jaki procent, wytworzonych w obrębie struktury minerałów, atomów radonu wydostaje się do przestrzeni porowych skały. Im wyższa wartość współczynnika K_{em} , tym stężenie radonu w wodzie podziemnej jest większe. Wody podziemne o zwiększonych zawartościach radonu bardzo często określane są mianem „wód radonowych” i wykazują właściwości lecznicze [14].

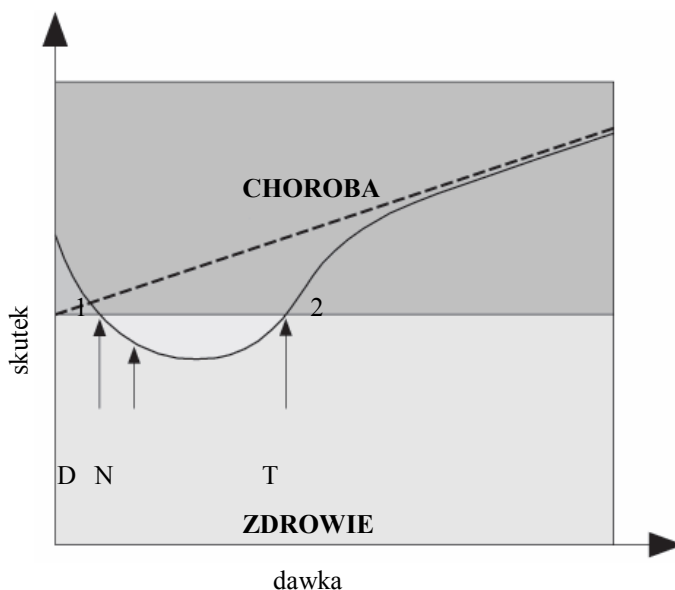
Izotopy radonu obecne są również w wodach pitnych, przy czym uznaje się, że zagrożenie radiologiczne powodowane przez zawarte w wodzie izotopy ^{222}Rn oraz produkty jego rozpa-

du, jest niewielkie [15]. W przypadku zawartości radonu w wodach przeznaczonych do spożycia dokumentem regulującym kwestię jego dopuszczalnego stężenia jest Dyrektywa 2001/928/Euratom [16]. Dokument ten określa dwa poziomy koncentracji radonu – referencyjny, wynoszący 100 Bq/dm^3 , a także zaradczy równy $1\,000 \text{ Bq/dm}^3$ dla, którego konieczne jest podjęcie działań mających na względzie ochronę radiologiczną.

3. Teorie dotyczące promieniowania jonizującego

Istnieją dwie podstawowe hipotezy dotyczące wpływu promieniowania jonizującego na stan zdrowia organizmów żywych – liniowa teoria bezprogowa LNT (*Line No-threshold Theory*) oraz teoria hormezy radiacyjnej.

Rys. 3.1. przedstawia zależność biologicznego skutku od dawki promieniowania jonizującego [17].



Rys.3.1. Zależność biologicznego skutku od dawki promieniowania [17]. 1 – teoria LNT, 2 – teoria hormezy radiacyjnej, D – minimalna dawka nie powodująca objawów niedoboru, N – średnia dawka pochodząca od tła promieniowania naturalnego, T – maksymalna dawka nie wywołująca skutków szkodliwych.

Liniowa teoria bezprogowa wprowadzona została przez Międzynarodową Komisję Ochrony Radiologicznej i zakładała, iż narażenie na każdą dawkę promieniowania jonizującego jest dla organizmu żywego w tym samym stopniu niebezpieczne i szkodliwe. Przeprowadzone wówczas badania wykazały, iż nie ma żadnego minimalnego progu, od którego mogłoby się zaczynać szkodliwe działanie promieniowania [8]. Nieścisłości, które pojawiły się jednak podczas dogłębnej analizy postulatów teorii LNT sprawiły, iż hipoteza ta ewoluowała i obecnie za słuszną przyjmuje się teorię hormezy radiacyjnej, która oparta jest na regule Arndta - Schultza [8, 13].

Teoria hormezy radiacyjnej zakłada występowanie skutków stymulujących organizm zwierzęcy przy małych dawkach czynnika (dawki biopozytywne) oraz jednoczesne występowanie skutków ubocznych przy dużych dawkach tego samego czynnika (dawki bionegatywne) [18]. Postulaty teorii hormezy potwierdzają, iż niewielkie dawki promieniowania jonizującego pobudzają mechanizmy ochronne komórek, chroniąc je przed uszkodzeniami materiału genetycznego i indukując procesy nowotworzenia [7]. Wysokie dawki promieniowania pro-

wadzą natomiast do radiacyjnego uszkodzenia DNA, aberracji chromosomów, śmierci radio-czułych komórek, obniżają liczbę podziałów komórkowych, tempo procesu mitozy, a także odporność na infekcje.

4. Wpływ mediów radonowych na organizmy żywe

W oparciu o teorię hormezy w wielu uzdrowiskach na świecie prowadzone są zabiegi balneoterapeutyczne, w których najczęściej stosowanymi mediami są woda lub powietrze nasycone radonem i produktami jego rozpadu [13]. Terapia mediami radonowymi stosowana jest głównie w postaci kąpeli w wannach lub basenach, w postaci kuracji pitnych oraz w postaci inhalacji [19]. Przeprowadzane badania wykazują, iż w trakcie wszystkich wspomnianych kuracji, z wyjątkiem kuracji pitnych, radon wchłaniany jest w największym stopniu przez drogi oddechowe (68%) [20].

Tabela 4.1. zawiera dane dotyczące podziału wód podziemnych w zależności od średniej zawartości ^{222}Rn [13].

Tabela 4.1. Podział wód podziemnych w zależności od zawartości radonu [13]

Typ wody	Zawartość radonu, Bq/dm ³
Wody bezradonowe	< 1
Wody ubogie w radon	1-9,9
Wody niskoradonowe	10-99,9
Wody radonowe	100-999,9
Wody wysokoradonowe	1 000-9 999,9
Wody ekstremalnie radonowe	≥ 10 000

Za lecznicze, uważane są wody podziemne, w których zawartość izotopu ^{222}Rn przekracza 370 Bq/dm³ [8]. Uzyskiwane z naturalnych źródeł lub odwiertów wody radonowe wykazują korzystne działanie w wielu schorzeniach, przede wszystkim w chorobach reumatycznych i narządu ruchu, w chorobach układu oddechowego oraz zaburzeniach w funkcjonowaniu obwodowego układu nerwowego [21, 22]. Media radonowe regulują gospodarkę hormonalną i węglowodanową, a także zwiększają produkcję witamin z grupy B i C [23]. Promieniotwórczy radon wykazuje również działanie przeciwzapalne, przeciwbólowe oraz przyspiesza proces regeneracji naskórka [8, 19, 20]. W Polsce wody o dużej zawartości radonu występują między innymi w Łądku Zdroju (650-1 000 Bq/dm³) oraz w Świeradowie Zdroju (400-650 Bq/dm³) [8].

Terapie mediami radonowymi cieszą się na świecie dużą popularnością i stosowane są również w Polsce. Pierwsze polskie inhalatorium radonowe powstało w nieczynnej już kopalni uranu „Podgórze” w Podgórzu koło Kowar. Zespół inhalatoryjny składał się z dwóch komór zabiegowych, pomieszczenia roboczego, sanitariatów oraz komory technicznej. Wydzielający się w sztolni radon przetłaczany był za pomocą systemów wentylacyjnych do komory technicznej, gdzie po zmieszaniu ze świeżym powietrzem był podgrzewany i nawilżany, a następnie tłoczony do komór inhalacyjnych. Średnie stężenie, używanego do inhalacji leczniczych, radonu mieściło się najczęściej w granicach 67-185 Bq/dm³ [8]. Niestety, mający miejsce na przełomie lat 70. i 80. XX wieku kryzys gospodarczo-polityczny doprowadził do zamknięcia inhalatorium radonowego.

Swoją działalność inhalatorium w Kowarach rozpoczęło ponownie w roku 2002, wznawiając leczenie inhalacjami radonowymi, które prowadzone były w tym miejscu do roku 1989. Dzięki prowadzonej działalności kowarskie inhalatorium jest jedynym w Polsce i piątym w

świecie ośrodkiem prowadzącym leczenie promieniotwórczym radonem, zgodnie z wymogami speleoterapii. Podobne sanatoria znajdują się jedynie w Austrii, Niemczech, Włoszech oraz w Stanach Zjednoczonych.

Skutki skrajnie inne mogą występować natomiast w przypadku narażenia organizmu na wysokie dawki i długotrwałą, intensywną ekspozycję ciała na promieniowanie. Grupą zawodową szczególnie narażoną na negatywny wpływ dużych stężeń radonu są górnicy uranowi [24]. Zwiększone koncentracje radonu w atmosferze obiektów podziemnych mogą być przyczyną występowania u tych osób chorób nowotworowych, układu krwiotwórczego, narządu wzroku oraz chorób układu oddechowego [24]. W przypadku ekspozycji zawodowej bardzo ważne jest zatem prowadzenie stałej kontroli radiologicznej, mającej na względzie ochronę zdrowia pracowników.

W chwili obecnej, w oparciu o postulaty teorii hormezy radiacyjnej oraz prowadzone badania można stwierdzić, iż korzyści płynące ze stosowania w lecznictwie małych dawek promieniowania jonizującego wyraźnie przewyższają potencjalne ryzyko [8]. Pomimo korzyści, jakie niesie za sobą „lecznictwo radonowe” należy jednak pamiętać, iż terapie mediami radonowymi powinny być prowadzone zgodnie ze wskazaniami i jedynie w uzasadnionych medycznie przypadkach [23].

5. Posumowanie

Kwestia wpływu promieniowania jonizującego na zdrowie organizmów żywych, jest w chwili obecnej zagadnieniem wywołującym duże kontrowersje, a teoria hormezy radiacyjnej ma zarówno zwolenników jak i przeciwników.

Postulaty teorii hormezy dowodzą, iż małe dawki promieniowania jonizującego wykazują korzystne działanie w przypadku wielu schorzeń, co uzasadnia stosowanie terapii mediami radonowymi. Stosowane, w postaci kuracji wodnych lub inhalacji, zabiegi lecznicze oddziałują bowiem pozytywnie między innymi na drogi oddechowe oraz układ krążenia. Wysokie dawki radonu (występujące np. w źle wentylowanych kopalniach rud uranu) mogą powodować natomiast różnego rodzaju choroby nowotworowe. Dlatego też, bardzo ważnym jest prowadzenie stałej kontroli radiologicznej obiektów podziemnych, która pozwoli na wczesne wyeliminowanie istniejącego zagrożenia radiacyjnego.

Literatura

1. Maciejewski P., Robak W.: *Zagrożenia radiologiczne w Polsce*, Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Oficerskiej Wojsk Lądowych 148(2) (2008), s. 41-57.
2. Olkusi T., Stala-Szlugaj K.: Pierwiastki promieniotwórcze w węglu oraz w produktach odpadowych powstających podczas jego spalania, *Rocznik Ochrony Środowiska* 11 (2009), s. 913-922.
3. Działalność Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki oraz ocena stanu bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej w Polsce w roku 2011. Państwowa Agencja Atomistyki. Warszawa 2012.
4. Przylibski T.A.: Radon i promieniowanie jonizujące w obiektach podziemnych w czasie prac eksploracyjnych, dokumentacyjnych i udostępniających, *Dzieje górnictwa-element europejskiego dziedzictwa kultury* 3 (2010), s. 369-379.
5. Kaixuan T., Zehua L., Liangshu X., Junven L., Hanqiao H.: *The influence of fractal size distribution of covers on radon exhalation from uranium mill tailings*, *Radiation Measurements* 47 (2012), s. 163-167.

6. Girault F., Gajurel A.P., Perrier F., Upreti B.N., Richon P.: *Radon emanation of heterogeneous basin deposits in Kathmandu Valley, Nepal*, Journal of Asian Earth Sciences 40 (2011), s. 595-610.
7. Mudd G.M.: Radon releases from Australian uranium mining and milling projects: assessing the UNSCEAR approach, Journal of Environmental Radioactivity 99 (2008), s. 288-315.
8. Zdrojewicz Z., Belowska-Bień K.: *Radon i promieniowanie jonizujące a organizm człowieka*, Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej 58 (2004), s. 150-157.
9. Rahman S.U., Rafique M., Matiullah, Anwar J.: Radon measurement studies in work-place buildings of the Rawalpindi region and Islamabad Capital area, Pakistan, Building and Environment 45 (2010), s. 421-426.
10. Skowronek J.: *Zagrożenia naturalnymi źródłami promieniowania jonizującego w przemyśle wydobywczym*, Wyd. Główny Instytut Górnictwa, Katowice 2007.
11. Zarządzenie Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z dnia 7 lipca 1995 r. zmieniające zarządzenie w sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego i wskaźników pochodnych określających zagrożenie promieniowaniem jonizującym (M.P. 1995 nr 35 poz. 419).
12. Przylibski T.A., Adamczyk-Lorenc A., Żak S.: *Wyznaczenie obszarów występowania potencjalnie leczniczych wód radonowych w Sudetach. Cz. II. Raport Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej 2006*.
13. Adamczyk-Lorenc A., Bielecka A.: *Naturalna radioaktywność wód podziemnych w granicie karkonoskim i w metamorfiku izerskim*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej (116) (2006), s. 51-61.
14. Nikolopoulos D., Vogiannis E., Petrarki E., Zisos A., Louizi A.: Investigation of the exposure to radon and progeny in the thermal spas of Loutraki (Attica-Greece): Result from measurements and modeling, Science of the Total Environment 408 (2010), s. 495-504.
15. Shweikkani R.: *Variation of radon exposure in Damascus dwellings*, Applied Radiation and Isotopes 70 (2012), s. 785-789.
16. Dyrektywa 2001/928/Euratom: Commission Recommendation on the protection of the public against exposure to radon in drinking water supplies, 2001.
17. Przylibski T.A.: *Radon – składnik swoisty wód leczniczych Sudetów*, Wyd. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 2005.
18. Mosse I.B.: *Genetic effects of ionizing radiation - some questions with no answers*, Journal of Environmental Radioactivity 112 (2012), s. 70-75.
19. Demczyszak I., Perkowska K., Wrzosek Z., Sutkowska E.: *Możliwości zastosowania alfaterapii w aspekcie lecznictwa uzdrowiskowego*, Acta Balneologica 51(1) (2009), s. 56-60.
20. Belowska-Bień K., Zdrojewicz Z.: *Ocena stężenia estradiolu u kobiet poddanych zabiegom radonowym*, Advances in Clinical and Experimental Medicine 14(1) (2005), s. 113-121.
21. Przylibski T.A.: Występowanie i znaczenie radonu środowisku naturalnym Dolnego Śląska, Ochrona Środowiska 1(52) (1994), s. 15-21.

22. Minta P., Orzechowska M.: Zagadnienie wpływu ^{222}Rn i jego pochodnych na wybrane markery obrotu kostnego i poziom DHEA-S u kobiet z obniżoną masą kostną, *Acta Balneologica* 116(2) (2009), s. 115-125.
 23. Belowska-Bień K., Zdrojewicz Z.: *Wpływ zabiegów radonowych na wydzielanie prolaktyny*, *Advances in Clinical and Experimental Medicine* 14(5) (2005), s. 995-1000.
 24. Wilczyńska U., Szeszenia-Dąbrowska N.: Choroby zawodowe spowodowane działaniem promieniowania jonizującego w Polsce w latach 1971 - 2006, *Medycyna Pracy* 59(1) (2008), s. 1-8.
-

Rola katalizatorów w ochronie powietrza

Agnieszka Bok, Joanna Guziałowska-Tic, Wilhelm Jan Tic

1. Wstęp

W dniu dzisiejszym, kiedy zmiany demograficzne wpływają w istotny sposób na równowagę pomiędzy naturążywioną i nieżywioną, obligatoryjne jest zapobieganie zanieczyszczeniu środowiska. Kluczowe znaczenie w związku z ciągłym wzrostem populacji mają negatywne zmiany w składzie atmosfery, hydrosfery i stratosfery. Władze publiczne są zobowiązane do ochrony środowiska i zapobiegania negatywnym dla zdrowia skutkom degradacji środowiska. Każdy obywatel ma konstytucyjny obowiązek „dbałości o stan środowiska i ponosi odpowiedzialność za spowodowane przez siebie jego pogorszenie”, jednak wyjątkową rolę mają nauki chemiczne wpływające w istotny sposób na przemysł chemiczny.

Istotny proces technologiczny generujący wielorakiego rodzaju zanieczyszczenia to spalanie. W procesach spalania stosowane są paliwa o różnym stanie skupienia, w tym paliwa ciekłe. Paliwa te, głównie jako produkty destylacji frakcyjnej ropy naftowej należą jednoznacznie do grupy substancji organicznych. Rektyfikacja prowadzona w rafineriach na dużą skalę nie pozwala jednak na uzyskanie produktów całkowicie oczyszczonych. Substancje zanieczyszczające paliwa obejmują zarówno pierwiastki metaliczne jak i niemetaliczne. Proces spalania oprócz efektu stricte energetycznego powoduje więc emisję do atmosfery typowych szkodliwych związków chemicznych, tzw. gazów przemysłowych. Ich ilość zależy od jakości paliwa, ale też od warunków spalania. Wielkość emisji powstających podczas spalania niebezpiecznych dla środowiska gazów, takich jak: tlenki węgla, tlenki azotu, tlenki siarki, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (w tym pireny) i pyły są unormowane ustawą. Prawo dotyczące ochrony powietrza określa limity emisji tych substancji do środowiska. Regulacja ochrony powietrza przed zanieczyszczeniami w Polsce zawarta jest przede wszystkim w ustawie z 27.04.2001r. Prawo Ochrony Środowiska oraz w aktach wykonawczych do tej ustawy [1]. Standardy europejskie, którym podlegamy od momentu wejścia Polski do Unii Europejskiej określają w sposób jednoznaczny poziomy dopuszczalne dla składników spalin pochodzących z instalacji. Z kolei ustawa o zagospodarowaniu przestrzennym ma bezpośredni wpływ na rozmieszczenie źródeł zanieczyszczeń, a poprzez to na generalny (regionalny) stan jakości powietrza.

Istotne jest, aby w miarę możliwości dokonywać redukcji na poziomie powstawania zanieczyszczeń, a nie ograniczanie ich emisji – co jest rozwiązaniem „ostatecznym”. Jednym ze sposobów ograniczenia emisji zanieczyszczeń na etapie ich generacji jest zastosowanie katalizatorów ochrony środowiska.

W procesach spalania, w których emisja zanieczyszczeń do atmosfery jest szczególnie uciążliwa odpowiednio dobrany katalizator pozwala na jednoczesne podniesienie efektywności procesów utleniania i redukcję zanieczyszczeń. Między innymi dynamiczny wzrost produkcji i obecnie stosowane technologie polegające na zastosowaniu olejów opałowych dla celów energetycznych powodują zapotrzebowanie na katalizatory poprawiające ich spalanie.

W pracy przedstawiono katalizatory ochrony środowiska stosowane w procesach spalania różnych paliw i emitowanych zanieczyszczeń w silnikach, kotłach, spalarniach odpadów oraz w instalacjach chemicznych i rafineriach.

2. Zastosowanie katalizatorów w ochronie środowiska

Prowadzone są intensywne badania nad nowymi stechiometrycznymi i katalitycznymi procesami przyjaznymi dla środowiska w przemyśle chemicznym, metalurgicznym, transporcie i wielu innych dziedzinach gospodarki.

Rolę katalizatorów w promowaniu ochrony środowiska przedstawiono na rysunku poniżej (rys. 2.1).



Rys.2.1. Drzewo przedstawiające rolę katalizy w promowaniu środowiska [2].

Katalizatory ochrony środowiska mają niestandardowe zastosowania, między innymi w gospodarstwach domowych:

- katalizatory do oczyszczania wody na bazie MnO_2 i filtra węglowego w celu usunięcia Cl_2 i $HClO$,
- aparatura do odwadniania i chłodziarki,
- domowe katalityczne komory spalania,
- przenośne podgrzewacze,
- katalityczne systemy dezodoryzacji.

Powyższe przykłady ilustrują koncepcję, iż kataliza ma zastosowanie nie tylko w chemii, ale również w życiu codziennym.

Katalizatory mają szczególnie korzystne zastosowanie w procesach dopalania zanieczyszczeń emitowanych z procesów spalania paliw.

Priorytetem jest zminimalizowanie emisji lotnych związków organicznych (VOC's) i tlenku węgla (CO) do poziomu uzasadnionego technologicznie. Jest to zgodne z dyrektywą IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) dotyczącą zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń. Kompleksowe podejście do ochrony środowiska i udzielenie pozwolenia zintegrowanego na funkcjonowanie danej instalacji opiera się zasadniczo na zastosowaniu Najlepszej Możliwej Techniki Wytwarzania (BAT). W szczególności pozwolenie takie jest wymagane w instalacjach przemysłowych szczególnie uciążliwych – o wysokich progach emisji zanieczyszczeń do środowiska. Zalicza się tu między innymi instalacje technologiczne w ramach: przemysłu paliwowo-energetycznego, chemicznego, mineralnego, metalurgicznego, ale także instalacje związane z gospodarką odpadami technologicznymi i komunalnymi. Otrzymanie pozwolenia to pierwszy krok – kolejny to stała kontrola parametrów zachodzących przemian i procesów oraz ich optymalizacja. Pozwala to na utrzymanie zintegrowanego pozwolenia dla instalacji, a co za tym idzie na funkcjonowanie w najbardziej optymalnej dla środowiska konfiguracji. Zastosowanie Najlepszej Dostępnej Techniki prowadzi do ustalenia takich limitów emisyjnych, dla których proporcja pomiędzy korzyściami i kosztami produkcji jest optymalna. Określone limity emisji dotyczą przede wszystkim zanieczyszczeń, które są niebezpieczne i/lub mają największy udział w strukturze produktów ubocznych wytwarzanych podczas eksploatacji analizowanej instalacji [3].

Dotychczasowe wyniki badań wskazują, że najskuteczniejszy w eliminacji zanieczyszczeń zawartych w odgazach z procesu spalania jest proces katalitycznego dopalania. Przykłady stosowania katalizatorów poprawiających proces spalania są następujące:

- ICSO Chemical Production Sp. z o.o. wyprowadziło na rynek katalizator dopalania o nazwie Katalizator PD-1. Nośnikiem w tym przypadku jest granulata γ - Al_2O_3 o średnicy granuli: 4-8 mm. Zostaje on poddany impregnacji solami niklu i platyny. Następnie nasycony nośnik suszy się. Kolejny krok polega na redukcji wysuszonego surowca w środowisku beztlenowym. Otrzymany w ten sposób katalizator osiąga stopień konwersji tlenku węgla w granicach 97-99% przy użytkowaniu przez okres 2-3 lat
- $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ to przykład katalizatora stosowanego do redukcji związków chloroorganicznych. Skuteczność dopalania tych związków można przedstawić w szeregu:
$$\text{CH}_2=\text{CCl}_2 > \text{CICH} = \text{CCl}_2 > \text{CICH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Cl}_2$$
- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ i $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ pozwalają na katalityczne usuwanie tlenków azotu NO_x ze spalin za pomocą amoniaku NH_3 . Proces ten prowadzi w głównej mierze duże elektrownie i spalarnie odpadów - wymaga on spełnienia wielu warunków, jednak jako jedyny spełnia wymagania zawarte w Prawie ochrony środowiska [1].

Katalizatory spalania paliw w silnikach spalinowych:

- w przypadku silników Diesla stosowany jest katalizator wymieniony powyżej, jednak zamiast amoniaku stosowany jest 32% roztwór mocznika o nazwie handlowej AdBlue
- silnikach o zapłonie iskrowym procesowi spalania paliw towarzyszy katalizator trójfunkcyjny: umożliwia jednoczesną redukcję NO_x oraz utlenianie węglowodorów i tlenku węgla.
- w silnikach samoczynnych stosowane są z kolei katalizatory utleniające węglowodory i CO. Stosowane w tym przypadku paliwa są jednak zbyt ubogie, aby prowadzić równoległe redukcję NO_x .

Tlenki azotu, węglowodory i tlenek węgla w zależności od źródła pochodzenia mogą być usuwane z zastosowaniem katalizatorów trójfunkcyjnych:

- Katalizator Pt/Pd/Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ / (La, Ba) – Al₂O₃ jest stosowany w silnikach benzynowych.
- Pt/Pd/Rh/BaO/ Al₂O₃ – jest stosowany w lekkich pojazdach napędzanych silnikiem Diesla.

Inne stosowane katalizatory niejednorodne:

- V₂O₅ / TiO₂ (usuwa tlenki azotu) + Pt/Pd/Al₂O₃ na ceramicznych i metalicznych monolitach stosowane są w pojazdach ciężkich napędzanych silnikami Diesla do redukcji CO, HC_s.
- Pt/Al₂O₃, Cu, V, K, tlenki ceru i żelaza - powoduje ograniczenie emisji pyłów przez silniki Diesla.
- Pt, Pd/Al₂O₃ na ceramicznych i metalicznych monolitach stosowany jest:
 - w turbinach gazowych pozwalają ograniczyć emisję CO i węglowodorów.
 - w rafineriach, zakładach chemicznych produkujących farby - minimalizują VOC's
- Rh/Ce-ZrO₂, Rh - w zakładach produkujących kwas azotowy.

W transporcie samochodowym zastosowanie znalazł katalizator monolityczny typu plaster miodu, np.: pokryty warstwą γ -Al₂O₃ kordieryt: 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂[4].

3. Katalizatory spalania ciężkich olejów opałowych

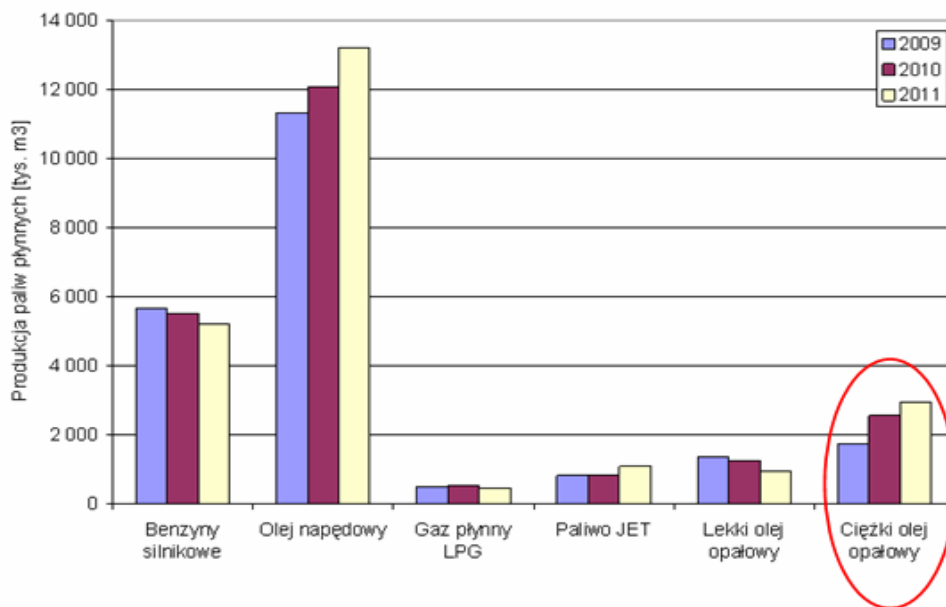
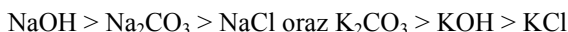
Modyfikacja procesów spalania dotyczyła dotychczas przede wszystkim paliw silnikowych. Jednak w związku ze stale rosnącym zapotrzebowaniem na energię przy jednoczesnym „kryzysie” paliw konwencjonalnych coraz większa rola przypada w udziale lekkim i ciężkim olejom opałowym.

W ostatnich latach można zaobserwować znaczny przyrost produkcji ciężkich olejów opałowych. W 2011 roku, produkcja ta wyniosła ponad 2,9 mln m³ i wzrosła o ponad 68% w stosunku do roku 2009 (produkcja na poziomie ok. 1,7 mln m³). Taki znaczny wzrost produkcji wiąże się ze zwiększeniem przerobu ropy naftowej w rafineriach krajowych oraz z uruchomieniem nowych i modernizacją istniejących już instalacji przetwórczych [5]. Na poniższym wykresie porównano produkcję paliw płynnych w latach 2009-2011, ze szczególnych uwzględnieniem ciężkich olejów opałowych (rys.3.1).

Ciężkie oleje opałowe charakteryzują się obecnością w swojej budowie dużej ilości trudno-palnych ciężkich parafin i związków smolistych. Spalanie tych paliw bez uprzedniego ich przygotowania powoduje znaczne przekroczenia emisji do otoczenia, głównie benzopirenu i pyłu. Uszlachetnienie omawianych paliw ciężkich przez dodatnie modyfikatora (katalizatora) w znacznym stopniu może poprawić proces ich spalania, co daje zmniejszenie emisji niepożądanych substancji.

Modyfikatory stosowane w energetyce zawodowej działają głównie na zasadzie ograniczenia emisji NO_x i SO₂ oraz niespalonej pozostałości organicznej. Drugi aspekt to czyszczenie płaszczyzn ogrzewalnych kotła. Aplikacja tego typu modyfikatorów odbywa się w formie emulsji lub pod postacią sproszkowaną. W tej grupie wymienić należy tlenki magnezu, którym towarzyszyć mogą związki powierzchniowo czynne. Druga grupa obejmuje chlorki magnezu, żelaza i miedzi, jednak ich stosowanie wiąże się z trudnościami głównie na etapie wprowadzania do oleju. Otrzymane z ich udziałem zawiesiny charakteryzują się małą stabilnością. Trzecia grupa czyli związki sodu i potasu, które wykazują działanie katalityczne w

dość wąskim zakresie temperatur: 650 – 710 K. Aktywność tych katalizatorów przedstawiają poniższy szereg:



Rys. 3.1. Porównanie produkcji paliw płynnych w latach 2009-2011, w tys m³ [4].

Czwartą grupę stanowią sole organiczne metali ziem rzadkich z grupy lantanowców – ceru, prazeodymu i neodymu. Sole te otrzymywane są w wyniku reakcji rozpuszczonego w wodzie metalu lub wodorotlenku metalu z kwasami karboksylowymi o długości łańcucha węglowego około 7-8 atomów węgla. Ze względu na wysoką cenę podejmowane są próby przynajmniej częściowego zastąpienia lantanowców metalami typu Ca, Mg, Fe. W efekcie tych „podmian” nie zaobserwowano wyraźnego spadku efektywności katalizatora. Mechanizm działania opiera się na wprowadzeniu do paliwa ciekłego katalizatora w ilości 10 – 100 ppm w przeliczeniu na metal, który zostaje zaabsorbowany na powierzchni cieczy i poprzez to determinuje przebieg proces utlenienia [6-8].

Katalizatory mogą być aplikowane przy dnie kotła – wtedy pełnią funkcję ochronną: zapobiegają korozji wysoko- i niskotemperaturowej. Eliminują też powstawanie sadzy. Katalizatory dozowane w tym miejscu to związki magnezu: zawiesiny tlenków magnezu, metaloorganiczna mieszanka magnezu i żelaza oraz asfaltenów.

Z kolei paliwo do którego dozowano katalizator bezpośrednio na etapie magazynowania powoduje przede wszystkim ograniczoną w znacznym stopniu emisję trójtlenku siarki i/lub NO_x w spalinach. Przykładowo mieszanka składająca się z katalizatorów, w skład których wchodzi surfaktanty, dyspergatory umożliwia redukcję niespalonych węglowodorów o 80%, zaś w spalinach obniża ilość emitowanych NO_x o 20% i SO₃ o 50%. Dodatkowa zaleta tego typu mieszanek to również oczyszczanie stałych pozostałości w instalacjach. W przypadku katalizatora metaloorganicznego na bazie żelaza i surfaktantów polepsza się nie tylko proces spalania i skład ilościowy spalin ale też usuwany jest nadmiar powietrza z środowiska reakcji. Wzbogacenie powyżej opisanego modyfikatora magnezem nie zmienia w istotny sposób przebiegu procesu spalania i jego efektów [9].

W Polsce i w Europie popularnością cieszy się katalizator REDUXCO, jakkolwiek trudności przysparzać może dozowanie go do oleju. Stosuje się tu metodę rozpylania, a więc konieczne jest stosowanie atomizera. Procesowi temu towarzyszy wprowadzanie wody do układu.

Roztwór REDUXCO przyspiesza jonizację gazowych składników reakcji, zwiększa szybkość dystrybucji tlenu do wszystkich części kuli płomienia. W ten sposób wpływa na poprawę procesu spalania. Na skutek działania roztworu tego modyfikatora wyeliminowane zostają w strefie spalania miejsca, w których występuje mała ilość powietrza, co w konsekwencji powoduje, że ostatecznym efektem spalania na wyjściu z tej strefy jest całkowite spalanie i eliminacja lotnych zanieczyszczeń [10]. Zastosowanie katalizatora REDUXCO zmniejsza zużycie paliwa w przypadku mazutu nawet o 10 %.

Efekty spalania w postaci ograniczenia emisji szkodliwych dla środowiska składników spalin są różne i w dużej mierze uzależnione są od stosowanego rodzaju czynników m.in. od: rodzaju zastosowanego paliwa, efektywności technologii spalania paliwa, sprawności palników i pieca i mogą wynieść od 4 do 30 %.

3.1 Zastosowanie katalizatorów metalicznych w procesach spalania ciężkich olejów opalowych

Katalizatory metaliczne są atrakcyjną propozycją skierowaną nie tylko do energetyki zawodowej, ale również odbiorców indywidualnych w związku ze wzrostem znaczenia podejścia prosumenckiego w branży energetycznej. Produkcja tych katalizatorów opiera się między innymi na wodorotlenkach i mydłach Fe, Ce i Mg. Dyspersja tych związków w środowisku organicznym jest trwała w warunkach przechowywania i charakteryzuje się wysokim stopniem rozproszenia w zadanym paliwie. Jako ośrodek dyspersji brane są pod uwagę następujące paliwa: lekki olej opalowy, mazut - ciężki olej opalowy, paliwa okrętowe i kaloryczne mieszanki paliwowe stosowane w rafineriach.

Katalizator metaliczny zawiera mydła metali z grupy przejściowej (blok d), np.: żelazowców, ale też wapniowców (blok s) i lantanowców (blok f). Mydła jako estry metali kwasów tłuszczowych występują często w mieszaninach dwu- lub trzyskładnikowych – w zależności od mnogości metali rozpuszczonych w solwencie organicznym.

Analiza przeprowadzona dla katalizatora żelazowego wskazuje na konieczność obecności około 25% Fe w formie mydła rozpuszczonego w paliwie, zaś pozostała część może zostać zawieszona w węglowodorze w postaci koloidalnego wodorotlenku żelaza (III).

Autorzy niniejszego artykułu syntezowali katalizator na bazie Fe i Fe/Ce, które następnie zastosowali w testach spalania mazutu. Badany katalizator Fe zawiera 200 gFe/dm³, zaś katalizator Fe/Ce: 150 gFe/dm³ i 50 gCe/dm³. Roztwory opisanych katalizatorów wykazują niską lepkość i dużą stabilność w czasie.

Pomiary ilości ciepła i emisji NO_x przeprowadzono w trzech wariantach: spalanie mazutu bez katalizatora, w obecności katalizatora Fe i z dodatkiem katalizatora Fe/Ce.

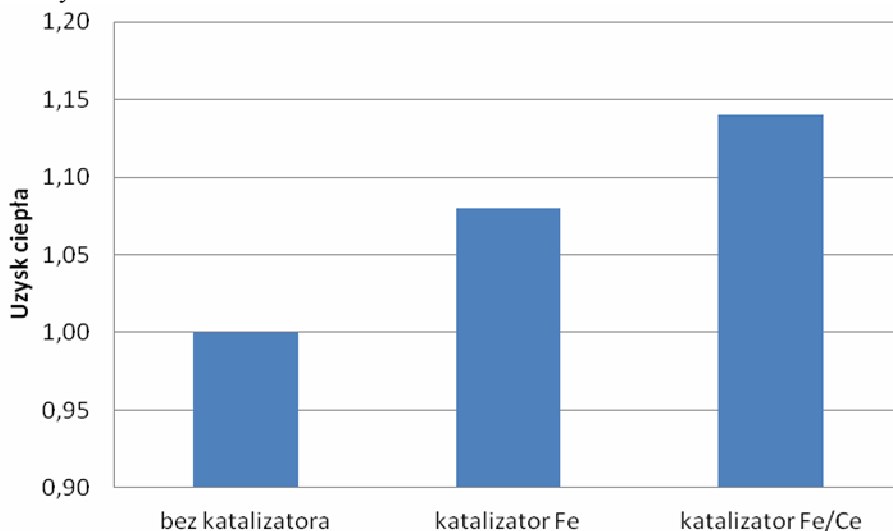
Parametry testów spalania wykonano w następujących warunkach: stężenie metalu na poziomie 60 ppm, przepływ mazutu z prędkością 1,2 dm³/h, krotność nadmiaru powietrza: 2.

Wyniki pomiaru ciepła w zadanym układzie prezentuje poniższy wykres (Rys. 3.1.1).

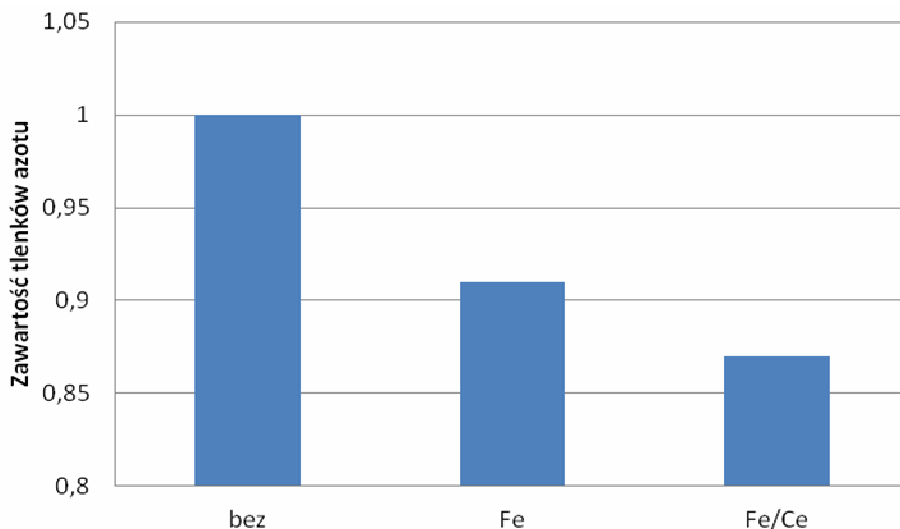
Wartość spalania mazutu bez udziału katalizatora wynosi 1.

Proces spalania jest bardziej efektywny w obecności modyfikatorów – wzrasta uzysk ciepła z jednostki masy paliwa. Najlepszy wynik energetyczny osiągnął katalizator Fe/Ce.

Wyniki pomiaru emisji tlenków azotu w badanym układzie dla trzech wariantów prezentuje poniższy wykres (Rys. 3.1.2). Zawartość NO_x podczas spalania mazutu bez udziału katalizatora wynosi 1.



Rys. 3.1.1 Uzysk ciepła w procesie spalania mazutu wg [11]



Rys. 3.1.2. Zawartość tlenków azotu w odgazach z procesu spalania mazutu wg [11]

Ograniczenie emisji NO_x w przypadku zastosowania monometalicznego katalizatora wyniosło około 9%. Obecność katalizatora dimetalicznego w procesie spowodowała redukcję emisji tlenków azotu w spalinach na poziomie 13%. Dla badanych katalizatorów została zmierzona również emisja SO_2 – wyniki pomiarów wskazują na zminimalizowanie ilości dwutlenku siarki (IV) o 7%.

Przeprowadzone testy spalania wskazują na możliwość ograniczenia ilości powstającego popiołu. Zanotowano wzrost sprawności kotła o 4% [11]. Również ilość nagaru pozostałego

w komorze spalania i zawieszono na ruszcie zmniejszyła się w wyniku zastosowania opisanych powyżej modyfikatorów. Wymierne wnioski płynące z badań nad katalizatorami Fe i Fe/Ce to nie jedyne pozytywne aspekty ich ewentualnego stosowania. Niewymierne skutki użytkowania tych związków mają bardziej odczuwalny na co dzień wpływ na jakość życia:

- ograniczenie korozyjności spalin
- ograniczenie ilości składowania uciążliwych ubocznych produktów spalania.

4. Podsumowanie

Badania nad nowymi katalizatorami, które pozwalają na zachowanie stechiometrycznych i przyjaznych dla środowiska procesów spalania prowadzone są intensywnie. Przemysł chemiczny, metalurgiczny, ale również transport dostrzega szansę na optymalizację efektów procesu spalania paliw.

Katalizatory ochrony środowiska promują lepsze zużycie surowców. Oznacza to wzrost sprawności procesu przetwarzania substratów w produkty i energię. Jest to możliwe między innymi poprzez „uszlachetnianie” surowców katalizatorami. Większa ilość energii wyprodukowana z określonej jednostki paliwowej to jednocześnie mniejszy koszt transportu widoczny szczególnie w produkcji na dużą skalę. Emisja zanieczyszczeń jest w ten sposób zredukowana zarówno w procesie stricte produkcyjnym jak i w fazie zaopatrzenia. Równowagę, która kształtuje się pomiędzy procesami i produktami opisuje eko-efektywność procesów chemicznych. Wielkość ta wyraża najmniejszą uzasadnioną emisję zanieczyszczeń do środowiska. Oczyszczanie gazów i cieczy przed wprowadzeniem do instalacji technologicznej, a także zwracanie substancji szkodliwych ze strumienia wylotowego to obecnie podstawy każdego procesu produkcyjnego. Zamknięte cykle produkcyjne pozwalają na ścisłą kontrolę i lepsze dopasowanie procesów oczyszczania do potrzeb konkretnego przedsiębiorstwa.

Jakość życia i środowiska lub poprawę tej jakości odzwierciedla przede wszystkim „lepszy”, mniej szkodliwy skład powietrza, wody, gleby. Stan tych mediów jest więc ściśle powiązany ze stosowanymi w ramach produkcji technologiami oczyszczania. Rozwiązania proekologiczne mają szansę na adaptację indywidualną – w gospodarstwach domowych. Wszystko to prowadzi do redukcji emisji zanieczyszczeń co jest celem nadrzędnym polityki Unii Europejskiej.

Praca realizowana w ramach projektu PO IG.01.04.00-16-159/12.

Literatura

1. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r.: Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z dnia 20 czerwca 2001 r.)
2. Centi G., Ciambelli P., S. Perathoner S., Russo P: *Environmental catalysis: trends and Outlook*, Catalysis Today, nr 3, str 3-15, 2002
3. Dyrektywa Unii Europejskiej nr 96/61/WE z 24 września 1996 r. w sprawie zintegrowanego zapobiegania i zmniejszania zanieczyszczeń.
4. Guziałowska-Tic J., Tic W. J.: Modyfikatory stosowane w procesie spalania olejów opałowych i paliw stałych, *Chemik* 2012, 66,11, 1203-1210.
5. Przemysł i handel naftowy w 2011 roku. Polska Organizacja Przemysłu i handlu naftowego.

6. Pat. EP 0946681 (1999r.).
 7. Pat. US 6096104 (2000r.).
 8. Zvereva E.R., Ganina L.V. Effects of additives on the working properties of furnace heavy fuel oil. *Chemistry and Technology of Fuels and Oil*. 2009, **45**, 5, 349-353.
 9. Paullikkas A. Cost-benefit analysis for the use of additives in heavy fuel oil fired boilers. *Energy Conversion and Management*. 2004, **45**, 1725-1734.
 10. Raport techniczny z badań, określających wpływ na efektywność i niezawodność pracy kotła BKZ-210-140 PT po dodaniu do paleniska kotła katalizatora Reduxco, 2009 r., <http://www.hadleytr.com/pl> z dnia 07.12.12r.
 11. Tic W. J., Guziałowska-Tic J. (2011): Charakterystyka katalizatorów efektywnego spalania ciężkich olejów opałowych, [w] *Innowacyjne rozwiązania w przemyśle chemicznym*, red. Tic W. J., Opole 2011, 55-66.
-

System gospodarki odpadami w skali gminy na przykładzie Norwegii

Anna Rolewicz-Kalińska, Judyta Wesółowska

1. Wstęp

W Europie już wiele lat temu odkryto, że najdroższym sposobem zagospodarowania odpadów jest składowanie, gdyż po zakończeniu użytkowania składowiska nadal należy ponosić koszty związane z monitoringiem, który trzeba prowadzić przez 50 lat po zamknięciu składowiska oraz rekultywacją i oczyszczaniem wód odciekowych [1,5]. Dlatego, uwzględniając względy ekonomiczne, jak i ekologiczne, kraje UE prowadzą dokładne badania nad stałym poprawianiem systemu gospodarki odpadami, zwiększając procent odpadów podlegających odzyskowi. Wspólną cechą we wszystkich krajach jest przejście pełni odpowiedzialności za odpady przez samorządy lokalne i wprowadzenie opłat na odbiór odpadów z gospodarstw domowych, a niekiedy również z instytucji [2].

Kraje skandynawskie od lat przodują w realizacji zaleceń tzw. hierarchii postępowania z odpadami, kładąc w pierwszej kolejności nacisk na recykling, następnie na termiczne przekształcanie odpadów z odzyskiem energii a resztę przekazując na składowiska [4,10]. Istotną sprawą w całym systemie jest tworzenie warunków do nowoczesnej i zintegrowanej gospodarki odpadami opartej na idei zrównoważonego rozwoju. Zgodnie z tymi założeniami właściwa hierarchia postępowania z odpadami zaczyna się od minimalizacji wytwarzanych odpadów, przez sortowanie u źródła, recykling, odzysk energii, a skończywszy na najmniej preferowanym składowaniu. Aby cele te zostały osiągnięte, a recykling odpadów odbywał się na poziomie ok. 50%, należy rozwijać segregację u źródła, zapewniając niezbędną infrastrukturę w postaci gniazd recyklingowych, do odzysku odpadów opakowaniowych, oraz centrów recyklingu gdzie będzie możliwość przekazywania odpadów wielkogabarytowych i niebezpiecznych.

Z badań wynika, że wysoki poziom i jakość odzyskiwanych surowców są efektem rzetelnej informacji o zasadach zrównoważonego rozwoju, zaletach recyklingu i sposobach odzyskiwania energii oraz dokładnych wskazówkach i edukacji co do poprawnego sortowania wraz z informacją o lokalizacji punktów recyklingowych [6,13,15]. Kluczową sprawą w całym procesie wdrażania systemu jest szeroko zakrojona edukacja obejmująca wszystkie grupy wiekowe od przedszkolaków po emerytów. Dodatkowo proces powinien być wspierany systemem zachęt takich jak obniżenie kosztów odbioru odpadów wyselekcjonowanych, czy możliwość przekazywania ich nieodpłatnie w odpowiednich punktach [1,7].

2. Doświadczenia norweskie w gospodarowaniu odpadami

Norwegia od lat należy do światowej czołówki pod względem poziomów odzysku, który wynosi ponad 80 proc. Dane z 2008 r. podają, że 50% odpadów poddawane jest recyklingowi, zaś 30% odzyskowi energetycznemu [7]. Tak wysoki odsetek jest osiąganym również dzięki przepisom prawa, które zakazują składowania odpadów nadających się do recyklingu lub spalania. 1 lipca 2009 r. zaczęła obowiązywać ustawa zakazująca składowania odpadów, które zawierają więcej niż 10 proc. TOC (Total Organic Carbon). Zgodnie z prawem, cała gospodarka odpadami prowadzona jest przez gminy które, w celu zwiększenia efektywności swoich działań, tworzą związki gminne.

2.1. Kaucja za butelki po napojach

Jednym ze skutecznych rozwiązań przyjętych i rozpropagowanych w Skandynawii jest system kaucji, obejmujący opakowania po napojach. Stopień odzysku tego typu odpadów w krajach, które wprowadziły systemem jest, zdecydowanie wyższy i w Norwegii kształtuje się na poziomie ok. 95-100% [13]. Dla kupującego ta forma stanowi pozytywny bodziec ekonomiczny, w postaci możliwości odzyskania części kosztów poniesionych, a dla producentów opakowań pozwala na obniżenie opłaty środowiskowej, którą zgodnie z prawem są objęte wszystkie firmy produkujące odpady opakowaniowe.

Cały proces odbioru odpadów opakowaniowych odbywa się automatycznie, co zmniejsza jego koszty jednocześnie zwiększając zyski dla środowiska naturalnego. Punkty skupu odpadów opakowaniowych mieszczą się w sklepach spożywczych. Przynosząc do odpowiednich punktów opakowania szklane, plastikowe i metalowe, wrzuca się je do automatów przypominających bankomaty, a następnie uzyskuje paragon, na podstawie którego można uregulować część rachunku za zakupy. Nowoczesne, zautomatyzowane punkty zbiórki wyposażone są w mechanizmy zgniatające i tnące, zmniejszając w ten sposób objętość transportowanych surowców.

Za system ten odpowiedzialny jest producent i to jemu najbardziej zależy na jak najwyższym odsetku odzyskanych opakowań, bowiem za każde wprowadzone na rynek opakowanie musi wnieść podatek, który ulega zmniejszeniu w zależności od stopnia odzyskanych opakowań. Jeżeli np. 90 proc. opakowań po napojach zostanie zebranych, to producent zapłaci podatek o 90 proc. niższy.



Rys. 2.1.1. Punkt zwrotu opakowań po napojach w osiedlowym sklepie spożywczym w Oslo (zdjęcie: opracowanie własne)

2.2. Odpady biodegradowalne

Skandynawskie podejście do odpadów biodegradowalnych, uwzględniające zasady zrównoważonego rozwoju, jest warte naśladowania. W większości gmin mieszkańcy mają obowiązek segregacji u źródła spożywczych odpadów organicznych [10]. Odpady biodegradowalne są poddawane procesowi gazowania, dzięki którym odzyskuje się nie tylko energię zawartą w tych odpadach, ale również poddaje recyklingowi ważne składniki odżywcze, takie jak fosfor, którego zasoby światowe drastycznie maleją. Pozyskiwany w tym procesie biogaz służy jako paliwo dla autobusów miejskich, czy też samochodów odbierających odpady, a z pozostałego materiału biologicznego uzyskuje się nawóz ogrodniczy, który może być odprzedawany lub wykorzystywany przez służby miejskie w zieleńcach i parkach [9].

2.3. Odpady z gospodarstw domowych

Jednostki odpowiadające w gminie za nadzór nad sprawami związanymi z gospodarką odpadami wybierają w przetargu firmy, które przez kilka kolejnych lat będą się zajmowały odbiorem i utylizacją poszczególnych frakcji odpadów [4]. Program odbioru odpadów komunalnych określa, jakie frakcje odpadów odbierane są bezpośrednio z gospodarstw domowych (z przydomowych koszy), a jakie zanoszą się do gniazda lub centrum recyklingu.

Przetargi odbywają się na zasadach wolnego rynku. Przedsiębiorstwa spełniające wymogi, zarówno prywatne jak i komunalne, odbierają odpady na danym obszarze. Wielkość danego obszaru określana jest przez jednostki gminne. Najważniejszym aspektem przy wyborze firm jest poziom działań podejmowanych przez nie w celu redukcji szkodliwych emisji ze środków transportowych. Dlatego też dokłada się wszelkich starań aby zminimalizować liczbę firm obsługujących dany obszar.

2.4. Koszty zagospodarowania odpadów

Zgodnie z zasadą „zanieczyszczający płaci” wszystkie koszty związane z funkcjonowaniem systemu ponoszą mieszkańcy. Rocznie jedno gospodarstwo domowe płaci za odbiór odpadów ok. 2500-4000 koron co stanowi ok. 1% średnich rocznych zarobków. Opłata pokrywa wszystkie koszty związane z zagospodarowaniem odpadów. Koszty ponoszone przez mieszkańców są tym mniejsze, im więcej surowców wtórnych przekazywanych jest do recyklingu i im lepszej są one jakości, dzięki czemu można uzyskać wyższe zyski z ich sprzedaży. Mimo to wpływy ze sprzedaży surowców stanowią jedynie 5-10% przychodów. Pozostałe 90-95% stanowią wpływy z opłat od mieszkańców. Główną część kosztów stanowi odbiór odpadów od mieszkańców (ok. 50%), a co za tym idzie, podnoszenie poziomu selektywnej zbiórki u źródła jest ekonomicznie uzasadnione, gdyż dzięki tym działaniom istnieje możliwość obniżenia opłat wnoszonych przez mieszkańców [3].

3. System gospodarki odpadami na przykładzie Oslo

Kilka lat temu władze miasta Oslo ustawiły nowe, ambitne cele klimatyczne - zmniejszenie o połowę emisji CO₂ do 2030 r. w stosunku do roku 1990 r. – odbiór śmieci został zidentyfikowany jako główne wyzwanie stojących na drodze realizacji tego celu [12]. Uznano, że zwiększenie selektywnej zbiórki odpadów jest doskonałą metodą do wzrostu świadomości ekologicznej, a jednocześnie przyczynia się do obniżenia emisji CO₂ ze składowisk [11].

Z wyjątkiem papieru, odpadów niebezpiecznych, metalu i frakcji szklanych, wszystkie odpady z gospodarstw domowych były przekazywane do spalania z odzyskiem energii. Aby osiągnąć do 2030 roku założone cele podjęto decyzję o rozwoju systemu ciepłowniczego w Oslo poprzez rozbudowę jednej ze spalarni (Klemetsrud). Dodatkowo położono nacisk na zwiększenie segregacji i recyklingu, szczególnie odpadów organicznych. Aby działania te

mogły mieć miejsce w istniejącej zabudowie mieszkaniowej, bez potrzeby odciążania ogrodów i ulic dodatkowymi pojemnikami, podjęto decyzję o wprowadzeniu systemu automatycznej, optycznej segregacji odpadów. System podziału odpadów w różnokolorowych workach w instalacji segregującej, zdeponowanych we wspólnym pojemniku, eliminując potrzebę dodatkowego miejsca do przechowywania frakcji. Pojemniki są zbierane w sposób konwencjonalny i transportowane do punktu segregacji.

3.1. Automatyczny system segregacji

Nowy system zagospodarowania odpadów został wprowadzony w Oslo w 2010 r. Został on oparty na segregacji odpadów u źródła, gdzie odpady surowcowe są umieszczane w różnokolorowych torbach w zależności od rodzaju frakcji. Odpady organiczne są umieszczane w torbach zielonych, a opakowaniowe w niebieskich. Torby te można pobrać nieodpłatnie w wielu punktach na terenie miasta, tj. urzędach czy sklepach. Pozostałe odpady są wrzucane do dowolnych toreb jednobarwnych (nie niebieskich i zielonych). Wszystkie worki, związane podwójnym węzłem, trafiają do jednego pojemnika, odbieranego w tym samym czasie, a następnie oddzielane w punkcie automatycznej segregacji [8,15].

W początkowej fazie wprowadzania nowego systemu, objęto nim jedynie 20000 gospodarstw domowych, analizując ten sposób podziału odpadów na frakcję organiczną i tworzyw sztucznych. W krótkim czasie dołączono kolejne 20000 gospodarstw wyposażając je w worki i materiały informacyjne. Od 2012 roku w system włączeni są już wszyscy mieszkańcy Oslo, obsługując 340.000 gospodarstw domowych, czyli ok. 600.000 mieszkańców. Worki do frakcji podlegających odzyskowi są dystrybuowane do gospodarstw domowych - niebieskie na tworzywa sztuczne i zielone do odpadów organicznych. Niebieskie worki są wysyłane do recyklingu tworzyw sztucznych, zielone do biogazowni (w Vänersborg).

Optyczna instalacja do separacji odpadów (w Haraldrud) przetwarza 30 ton odpadów w ciągu godziny [15]. Zmieszane worki są opróżniane na taśmę, gdzie worki są automatycznie sortowane przy użyciu fotokomórki, który rozpoznaje kolor torby. Następnie urządzenie odrzucające, usuwa worki na pozostałe taśmy. Wysegregowane odpady są umieszczane w odpowiednich pojemnikach skąd są transportowane do dalszej obróbki.

3.2. Biogaz paliwem do samochodów

Wraz z budową instalacji do segregacji rozpoczęto działania w kierunku utworzenia biogazowni zagospodarowującej odpady organiczne. Instalacja może przerobić rocznie do 50.000 ton wytwarzając oczyszczony biogaz do zasilania pojazdów tj. autobusy miejskie i tabor firm odbierających odpady, a pozostała część może stanowić doskonały nawóz [9,11].

4. System gospodarki odpadami na przykładzie Drammen

Pierwsze rozmowy w celu zawiązania związku gmin do wspólnego prowadzenia polityki odpadowej rozpoczęły się w rejonie Drammen w połowie lat 90. XX w. Celem działań było zwiększenie ilości odpadów objętych wspólnym systemem zagospodarowania, wyższych poziomów ich odzysku i recyklingu, a tym samym wzrostu ich wartości rynkowej. Określono najistotniejsze założenia, oparte na zasadach zrównoważonego rozwoju, proporcjonalnych kosztowo oraz dobrej jakości usług [3].

W rejonie Drammen powstała spółka, na którą zostały przeniesione obowiązki ustawowe dotyczące gospodarki odpadami. Spółka skupia dziewięć gmin, nad którymi nadzór sprawuje zgromadzenie burmistrzów, które jest ciałem politycznym. Na terenie objętym działaniami znajduje się 78 tys. gospodarstw domowych (ok. 175 tys. mieszkańców). Zlokalizowanych jest 170 gniazd recyklingowych i 7 centrów recyklingu [3]. Taka struktura i wielkość zapew-

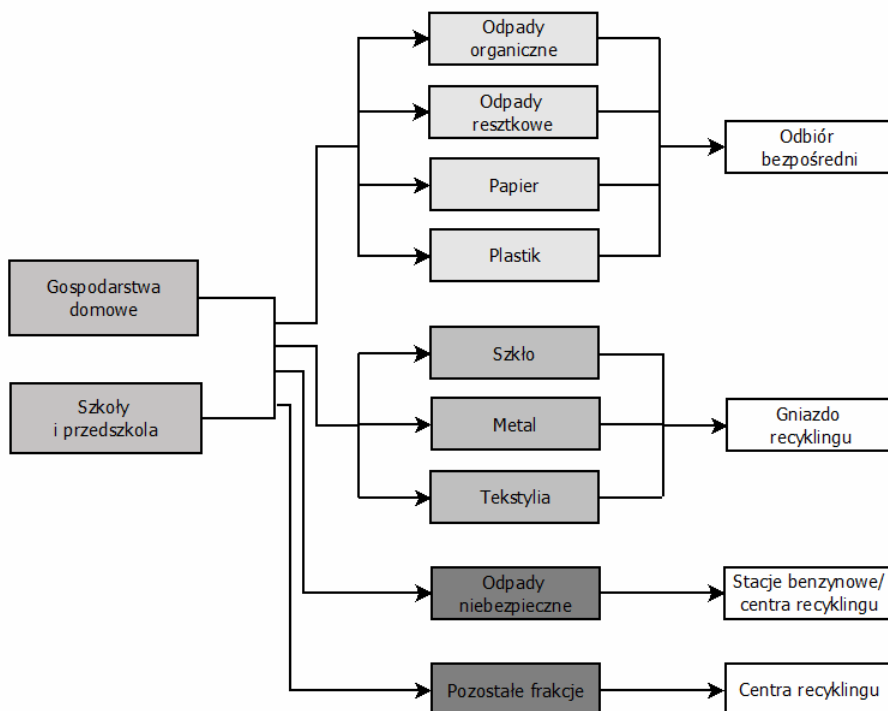
nia skuteczny odbiór i transport odpadów oraz ich pełne zagospodarowanie, w tym odzysk, gdyż jednostki zajmujące się gospodarką odpadami nie mogą być zbyt małe, aby można zapewnić odpowiednią ilość stale dostarczanych odpadów.

System jest stale monitorowany a mieszkańcy gmin i media mają stały dostęp do informacji, w celu zapewnienia pełnej przejrzystości działań i dalszej edukacji.

4.1. Trzy poziomy zagospodarowania odpadów

Cały system opiera się na rozwijaniu selektywnej zbiórki odpadów. Zbiórka ok. 25 różnych frakcji odpadów odbywa się na trzech poziomach: w systemie bezpośredniego odbioru z gospodarstw domowych, w gniazdach recyklingu oraz centrach recyklingu.

W zabudowie jednorodzinnej odpady są odbierane w systemie pojemnikowym z podziałem na odpady organiczne i resztkowe (jeden pojemnik dwukomorowy), odpady papierowe (pojemnik) oraz odpady opakowaniowe plastikowe zmieszane (w plastikowym worku). W zabudowie wielorodzinnej mieszkańcy deponują wysegregowane odpady w przeznaczonych do tego celu pomieszczeniach, w których znajdują się kontenery na cztery frakcje odpadów (organiczne, resztkowe, papierowe i plastikowe).



Rys. 4.1.1. System zbiórki odpadów w rejonie Drammen (opracowanie własne na podstawie [3])

W gniazdach recyklingu można zostawić wysegregowane w domu odpady opakowaniowe (szklane i metalowe) oraz tekstylia. Odpady wielkogabarytowe (w tym budowlane), zielone, elektryczne i elektroniczne oraz niebezpieczne należy przywieźć do centrów recyklingu. Odzysk odpadów z centrów recyklingu jest na bardzo wysokim poziomie i tak w jednym z

centrów recyklingu w 2009 r. zebrano 17 tys. ton odpadów, z czego ponad 70% przekazano do recyklingu i odzysku energetycznego [3]. Odpady zielone służą jako materiał strukturalny w biokomorze, odpady elektryczne przewożone są do specjalnych zakładów demontażu, zaś odpady drewniane kierowane są do spalarni.

4.2. Edukacja podstawą wprowadzania zmian

Pomimo tego, że zgodnie z prawem gminy norweskie nie mają obowiązku odbierać odpadów z sektora usług i handlu, w rejonie Drammen włączono do niego szkoły i przedszkola. Decyzja ta została podjęta ze względu na aspekt informacyjno-edukacyjny stawiając sobie za cel szkolenie na przykładzie dzieci i młodzieży, które są najważniejszą grupą docelową. Powinny one otrzymać spójny obraz gospodarki odpadami zarówno w miejscu zamieszkania, jak i nauki. Dlatego tak ważne są akcje uczące dzieci właściwego postępowania z odpadami.

Związek regionu Drammen prowadzi szeroko zakrojone akcje edukacyjno-informacyjne. Broszura dotycząca podstawowych zasad selektywnej zbiórki odpadów przekazywana jest mieszkańcom w formie papierowej i jest dostępna na stronie internetowej w języku norweskim i angielskim oraz językach pięciu głównych mniejszości narodowych [15]. Wszystkie działania mają na celu propagowanie zachowań proekologicznych, również w rozszerzonych na inne aspekty życia tj. oszczędne zużycie energii i wody oraz transport.

5. Podsumowanie

Obecnie, po prawie trzech dekadach od momentu, kiedy rozpoczęto działania zmierzające do redukcji odpadów, w Europie w krajach tj. Norwegia na składowiska trafia maksymalnie około 10% ogółu wytworzonych frakcji. Na drugim krańcu tego zestawienia są kraje tj. Polska, gdzie odzyskiwane jest ok. 10% [13,14]. Należy dokładać wszelkich starań aby wprowadzić zmiany pozwalające na poprawienie naszych statystyk. Prowadząc wszystkie działania związane z wprowadzeniem nowych zasad gospodarowania odpadami, warto bazować na doświadczeniu innych państw i korzystać z gotowych, sprawdzonych wzorców.

Świadomość społeczna konieczności segregowania i recyklingu odpadów jest systematycznie podnoszona i często wyprzedza prawne usankcjonowanie w tej tematyce na szczeblu rządowym. Istotnym jest by wprowadzając nowy system gospodarki odpadami nie przedstawiać go jako konieczność spełnienia uciążliwych wymogów prawa Unii Europejskiej, a jako efekty naszej dbałości o środowisko naturalne i zmniejszenia kosztów finansowych ponoszonych przez indywidualne gospodarstwa domowe.

Literatura

1. A. Jędraszko, Komunalna gospodarka odpadami w Niemczech na przykładzie Stuttgartu, Unia Metropolii Polskich, Warszawa 1997
2. Gniadkowski, RECYKLING W Unii Europejskiej odpadów się nie składa, Forum Samorządowe nr 2/39
3. A. Larsson, Gospodarka odpadami w regionie Drammen, Przegląd Komunalny 3(222)/2010
4. A. Larsson, Nowoczesna i zrównoważona gospodarka odpadami w Skandynawii, <http://infopzs.pl>
5. A. Łuniewski, St. Łuniewski, Od prymitywnych wysypisk do nowoczesnych zakładów zagospodarowania odpadów, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2011

6. Cz. Rosik-Dudlewska, Podstawy gospodarki odpadami, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010
 7. I. A. Tałałaj, Gospodarowanie odpadami komunalnymi – wybrane zagadnienia, Tom I, Białystok 2008
 8. J. Törnblom, Oslo. Optibag pionier, 1/11 Envac Concept
 9. 50,000 TPA Food Waste Thermal Hydrolysis to Fuel Oslo's Busses, Waste Management World - <http://www.waste-management-world.com/articles/print/volume-13/issue-2/regulars/news/50000-tpa-food-waste-thermal-hydrolysis-to-fuel-oslos-busses.html>, dostęp do strony w dniu 15.11.2012
 10. Gospodarka odpadami w Norwegii, Odpady i Środowisko, nr 2(68)/11
 11. Green energy from waste, Waste-to-Energy Agency
 12. <http://www.renovasjonsetaten.oslo.kommune.no/> - dostęp do strony w dniu 15.11.2012
 13. <http://www.ssb.no/en> - dostęp do strony w dniu 10.12.2012
 14. <http://www.stat.gov.pl/gus> - dostęp do strony w dniu 10.12.2012
 15. Materiały uzyskane z urzędu miasta Oslo i Drammen
-

Trendy w metodach analiz systemów gospodarki odpadami

Anna Rolewicz-Kalińska, Judyta Wesołowska

1. Wstęp

Istnieje wiele narzędzi modelowania i podejść, które mogą być wykorzystywane w procesie podejmowania decyzji w zarządzaniu systemami gospodarowania odpadami. Na przestrzeni ostatnich lat podejście do tej problematyki się zmieniło. Oczekiwania wobec narzędzi analizy są coraz wyższe. Najczęściej zastosowanie jednej metody okazuje się niewystarczające i aby uzyskać wyczerpujące wnioski oraz pokonać występujące ograniczenia, w analizie trzeba stosować kompilację dwóch lub więcej metod. Istotną barierą w wykorzystywaniu metod/modeli analizy jest niepewność i brak wystarczającej liczby danych, która sprawia, że trudno jest uzyskać jednoznaczne wnioski.

Narzędzia stosowane do analizy systemu gospodarki odpadami muszą określać relacje pomiędzy powstawaniem strumieni odpadów i sposobami postępowania z nimi, a oddziaływaniami zdrowotnymi, środowiskowymi i ekonomicznymi. W efekcie powinny umożliwiać wybór najkorzystniejszych (z punktu widzenia ustalonych kryteriów) rozwiązań technologicznych, logistycznych i lokalizacyjnych w planowanym wariantcie systemu gospodarki odpadami oraz wskazywać newralgiczne jego punkty.

Na podstawie przeglądu literatury, można stwierdzić, że w ostatnich latach najszersze zastosowanie mają metody analizy wielokryterialnej (ang. *Multicriteria Decision Analysis MCDA*), metody oparte na ocenie cyklu życia (ang. *Life Cycle Analysis LCA*), metody uwzględniające ocenę ryzyka ekologicznego (ang. *Environmental Risk Assessment ERA*) oraz metody oparte na analizie kosztów i korzyści (ang. *Cost-Benefit Analysis CBA*). Rzadko jednak chcąc dokonać kompleksowej oceny systemu gospodarki odpadami stosuje się tylko jedną z nich, są to najczęściej kombinacje tych metod, czasami jeszcze powiązane z systemem informacji geograficznej (GIS).

2. Elementy oceny systemu gospodarki odpadami

Z uwagi na skomplikowany układ zależności występujących w obrębie systemów gospodarki odpadami i ich oddziaływanie na otoczenie, zwykle nie można mówić o jednym celu który ma o realizować, ale o grupie zadań wymagających jednoczesnej realizacji. Wybór szczygółowych celów jest ściśle związany z rodzajem systemu gospodarki odpadami inne wymagania stawia się systemom gospodarki odpadami komunalnymi, a inne systemom odpadów przemysłowych. Inna jest również ich specyfika i skala zasięgu. Są jednak pewne ogólne cele, wynikające z ramowej Dyrektywy odpadowej i krajowych aktów prawnych, które muszą spełniać systemy gospodarki odpadami. Należą do nich:

- przestrzeganie hierarchii postępowania z odpadami,
- bezpieczny zbieranie i transport odpadów,
- skuteczne odzysk i unieszkodliwienie odpadów,
- minimalizacja ryzyka zdrowotnego i środowiskowego,
- przestrzeganie zasad racjonalności ekonomicznej.

W analizie nie można pomijać różnego rodzaju ograniczeń. W przypadku systemu gospodarowania odpadami do najważniejszych ograniczeń można zaliczyć:

- ograniczenia finansowo-ekonomiczne,
- ograniczenia lokalizacyjno-logistyczne,
- ograniczenia wynikające ze specyfiki odpadów (dla poszczególnych rodzajów odpadów),
- ograniczenia środowiskowe,
- ograniczenia społeczne, etyczne i inne.

Wybrane metody, które mogą być wykorzystywane w szeroko rozumianej analizie systemów gospodarowania odpadami zostały omówione w kolejnych rozdziałach.

3. Analiza wielokryterialna MCDA

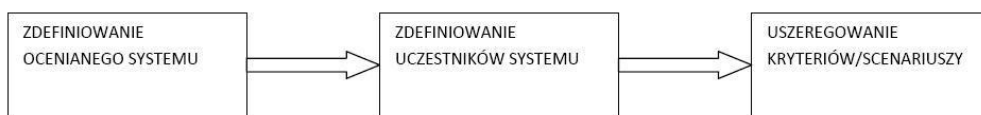
Metody analizy wielokryterialnej, stosowane do wspomagania procesów decyzyjnych, umożliwiają uszeregowanie możliwych wariantów decyzji pod względem stopnia realizacji założonych celów i spełnienia ustalonych kryteriów. Wielokryterialna sytuacja decyzyjna charakteryzuje się następującymi cechami 1:

- określona jest skończona liczba mierzalnych celów definiujących problem decyzyjny,
- podstawę oceny i podjęcia decyzji stanowi zespół kryteriów sformułowanych w stosunku do celów,
- większy stopień realizacji jednego z celów oznacza zmniejszenie stopnia realizacji innych celów.

W MCDA wykorzystuje się metody optymalizacji ciągłej lub dyskretnej w zależności od istoty rozważanego problemu decyzyjnego. Wśród wielu metod analizy wielokryterialnej warto wyróżnić te najczęściej stosowane:

- metodę AHP (ang. Analytic Hierarchy Process)
- metodę MAUT (ang. Multi-Attribute utility theory)
- grupę metod ELECTRE (ang. ELimination and Choice Expressing REality) i PROMETHEE (ang. Preference Ranking Organisation METHod for Enrichment Evaluations)

W metodzie AHP preferencje decydenta reprezentowane są przez arbitralne oceny ważności wariantów, tworzone przez porównanie parami wszystkich obiektów znajdujących się w danym poziomie hierarchii. Werbalnie zdefiniowane oceny przekładane są na wartości liczbowe w przedziale od 1 do 9 1. Na tej podstawie konstruuje się macierze porównań dla wszystkich kryteriów i tworzy się ranking w ramach każdego z nich. W efekcie końcowym otrzymuje się zbiorczą macierz porównań.



Rys. 3.1. Scenariusz postępowania przy metodzie AHP 3

Wieloatrybutowa teoria użyteczności MAUT zakłada, że preferencje decydenta są spójne z pewną nieznaną funkcją, która nadaje każdemu wariantowi wartość zwaną użytecznością.

Dzięki tej metodzie można przełożyć zróżnicowane kryteria na pewną mierzalną wartość, która jest opisana za pomocą funkcji użyteczności. Ponadto zakłada się, że decydent działa racjonalnie a preferencje się nie zmieniają i są przechodnie. Metoda MAUT opiera się na maksymalizowaniu funkcji użyteczności 9.

W metodach należących do rodzin ELECTRE i PROMETHEE wykorzystywana jest relacja przewyższania, polegająca na przyjęciu założenia, że jedne warianty mogą mieć jakiś stopień dominacji nad innymi (nie jest poszukiwana jedna najlepsza alternatywa jak w przypadku metod AHP i MAUT). Metody przewyższania porównują parami warianty z punktu widzenia poszczególnych kryteriów, wskazując preferencje decydenta dla każdego kryterium. Wszystkie metody oparte na zasadzie przewyższania dopuszczają nieporównywalność i nieprzechodność preferencji 7.

Przedstawione przykłady metod nie wyczerpują tematu wielokryterialnych metod wspomagania decyzji. Metod jest wiele i każda z nich charakteryzuje się odmiennymi założeniami i sformułowaniem matematycznym. Przytoczone przykłady stanowią tylko zarys zasad postępowania w MCDA.

Zastosowanie metody analizy wielokryterialnej w podejmowaniu decyzji związanych z funkcjonowaniem systemów gospodarki odpadami ma swoje zalety i wady, z których najważniejsze to, że MCDA 10:

- pozwala usystematyzować różne scenariusze działań i zrozumieć występujące w systemie problemy,
- pozwala na wprowadzenie wielu kryteriów o różnym charakterze i zestawienie ich razem (łączenie kryteriów ekonomicznych, środowiskowych, społecznych),
- pozwala zestawić kryteria różnych grup decydentów (często o sprzecznych interesach),
- nie generuje najlepszego rozwiązania, ale tworzy ranking rozwiązań dopuszczalnych (ostateczna decyzja należy do decydenta),
- niektóre z technik stosowanych w MCDA są nieporęczne i skomplikowane,
- alokacja wag do kryteriów jest subiektywna; jej zmiana może prowadzić do zmiany rezultatów końcowych,

Modele gospodarki odpadami oparte na MCDA biorą zwykle pod uwagę tylko odpady wytworzone, procesy zapobiegania powstawaniu odpadów i minimalizacja wytwarzanych odpadów nie są zwykle w tych modelach uwzględniane.

W modelowaniu systemów gospodarki odpadami najczęściej wykorzystywane są metody oparte na relacji przewyższania (ELECTRE i PROMETHEE) oraz metoda AHP. Często czynnikiem determinującym zastosowanie określonej metody jest dostępność gotowego oprogramowania 10.

4. Metoda cyklu życia LCA

LCA jest metodą oceny efektów, jakie dany obiekt wywiera na środowisko podczas całego życia, przy czym główne kategorie wpływu na środowisko wymagają rozważenia zdrowia ludzkiego, wykorzystania zasobów naturalnych oraz jakości środowiska. Ocena wpływu na środowisko może być prowadzona zarówno dla wyrobu (lub usługi), jak i dla jego funkcji. Całość oceny odnosi się do modelowego systemu, rozumianego jako zbiór materiałowo i energetycznie połączonych procesów jednostkowych, które spełniają jedną lub więcej określonych funkcji. LCA wymaga gromadzenia informacji dotyczących wszystkich faz życia

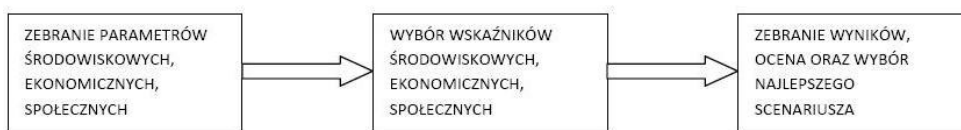
danego wyrobu. W trakcie analizy LCA tworzone są diagramy reprezentujące poszczególne procesy jednostkowe zachodzące w systemie, wraz z opisem wejść (input) i wyjść (output) (charakteryzują przepływy energetyczno-materiałowe zachodzące w trakcie poszczególnych procesów). Porównanie wariantów następuje w wyniku oceny wpływu na środowisko całego cyklu życia produktu 6, co zdecydowanie odróżnia LCA od innych metod analizy.

Analiza faz cyklu życia odbywa się w czterech etapach 10:

- określenie celu i zakresu- określenie granic badanego modelu i wybór parametrów jakościowo-ilościowych, zależnych od założonego celu oraz planowanego sposobu wykorzystania wyników,
- analiza zbioru wejść i wyjść – stworzenie tabel odzwierciedlających wielkość wejść i wyjść dla poszczególnych procesów jednostkowych (i całego systemu), wykonanie zestawienia ilości materiałów i energii wchodzących oraz wychodzących (wytrobów ubocznych, emisji, odpadów itp.) dla danego procesu,
- ocena wpływu – wykonanie klasyfikacji wyników i przypisanie ich do odpowiednich kategorii oddziaływania w oparciu o przyjęte kryteria, kategoriom oddziaływania przypisuje się wskaźniki charakteryzujące stopień uciążliwości dla środowiska,
- interpretacja – identyfikacja, kwalifikacja i ocena informacji uzyskanych w wyniku badania, formułowanie wniosków zgodnie z założonym na początku celem i zakresem badań.

Metoda LCA jest wykorzystywana do porównywania różnych systemów gospodarowania odpadami od końca lat dziewięćdziesiątych. Na bazie LCA i zintegrowanego systemu gospodarki odpadami, uwzględniającego poszczególne etapy postępowania z odpadami (wytwarzanie, zbieranie, transport, unieszkodliwianie/recykling, postępowanie z odpadami końcowymi) powstały modele umożliwiające ocenę systemów gospodarki odpadami z punktu widzenia kryteriów środowiskowych, ekonomicznych, a nawet społecznych 10.

Modele opierające się na LCA są stosowane głównie w odniesieniu do gospodarowania odpadami komunalnymi.



Rys. 4.1. Wybór scenariusza gospodarki odpadami za pomocą LCA [11]

Metodyka oparta na LCA posiada następujące zalety i ograniczenia [7]:

- LCA obejmuje bardzo szerokie spektrum oddziaływań środowiskowych danego produktu/usługi na poszczególnych etapach jego funkcjonowania,
- metoda została zestandaryzowana w normach ISO,
- nie obejmuje danych geograficznych i efektu synergii,
- LCA powinno być wsparte przez dodatkowe narzędzia takie jak ocena oddziaływania na środowisko lub analiza ryzyka,

- część danych potrzebnych do LCA jest trudno dostępna, w związku z czym LCA bazuje często na uśrednionych lub uproszczonych danych.

5. Ekologiczna ocena ryzyka (ERA)

Metoda środowiskowej oceny ryzyka wywodzi się z metody oceny ryzyka dla zdrowia ludzkiego. Ekologiczną ocenę ryzyka (ERA) można zdefiniować jako proces logiczny i systematyczny, w celu obiektywnego określenia prawdopodobieństwa niekorzystnej ekspozycji elementów środowiska (rośliny, zwierzęta) na szkodliwe czynniki pochodzenia antropogenicznego [8]. ERA była szeroko rozwijana przez Amerykańską Agencję Środowiska już w latach 80-tych. EPA wydała szereg wytycznych dotyczących stosowania ERA. Drugą organizacją zajmującą się kształtowaniem i rozwojem ERA jest Stowarzyszenie Chemii i Toksykologii Środowiskowej *Society of Environmental Toxicology and Chemistry* (SETAC).

ERA w praktyce jest stosowana do oceny prawdopodobieństwa wystąpienia negatywnych skutków ekologicznych zachodzących w wyniku narażenia elementów środowiska na czynniki fizyczne lub chemiczne (emisja substancji niebezpiecznych). Czynniki te stanowią element uciążliwy dla środowiska, i są zdefiniowane jako wszelkie fizyczne, chemiczne, biologiczne działania, które mogą powodować niekorzystne oddziaływania dla elementów środowiska takie jak np.: niszczenie siedlisk, zanieczyszczenia chemiczne, rozprzestrzenianie mikroorganizmów chorobotwórczych.

W ocenach w ERA uwzględnia się szczegółowe informacje dotyczące kontaktu lub współwystępowania czynników narażenia z komponentami środowiska w danym miejscu. Opracowywane są profile ekspozycji i prawdopodobieństwo narażenia elementów środowiska w danym miejscu, ze szczególnym uwzględnieniem ryzyka dla poszczególnych gatunków, siedlisk itp.

ERA obejmuje cztery kluczowe fazy [8]:

- sformułowanie problemu (tj. identyfikacja zagrożeń i narażonych organizmów);
- równoległa analiza narażenia i skutków (tj. prawdopodobieństwo wystąpienia i analiza ryzyka);
- charakterystyka ryzyka,
- zarządzanie ryzykiem i komunikacja.

ERA jest szeroko stosowana w gospodarce odpadami. Najczęściej aplikowana jest w ocenie systemów unieszkodliwiania odpadów (zakłady termicznego przekształcania odpadów, składowiska), niemniej jednak występuje również w innych zastosowaniach [2].

6. Podsumowanie

Ocena skuteczności funkcjonowania systemu gospodarowania odpadami powinna uwzględniać zróżnicowane kryteria, w tym aspekty dotyczące efektywności samego systemu oraz aspekty środowiskowe, ekonomiczne i społeczne. System powinien być oceniany z punktu widzenia poszczególnych etapów postępowania z odpadami od momentu wytworzenia, przez selektywną zbiórkę, transport i unieszkodliwianie/odzysk. Analizowane powinny być zarówno zastosowane rozwiązania organizacyjne jak i techniczno-technologiczne. Ponadto ocena powinna uwzględniać pełny obraz stanu wyjściowego systemu gospodarki odpadami, wraz z jego możliwościami i ograniczeniami. Taka złożoność zagadnienia wymaga zastosowania odpowiednio zaawansowanych narzędzi. Wydaje się, że stosowanie pojedynczych metod może być niewystarczające do głębokiej analizy zagadnień o takiej złożoności i liczbie powiązań. Obecne trendy [152] wskazują, że rozwiązaniem jest tworzenie modeli bazują-

cych na kilku technikach jednocześnie. Wymienione w niniejszym artykule metody nie wyczerpują zagadnienia, istnieją inne, które również mogą być stosowane w odniesieniu do systemów gospodarowania odpadami. Analiza przepływów materiałowych (ang. *Material Flow Analysis* MFA), ślad ekologiczny (ang. *Ecological Footprint* EF), wykorzystanie materiału na jednostki wyrobu (ang. *Material Input Per Unit Service* MIPS), analiza kosztów i korzyści (ang. *Cost-Benefit Analysis* CBA). Interesujące wydaje się również zastosowanie metod probabilistycznych, w tym opartych na prawdopodobieństwie warunkowym, taki jak Sieci Bayesa (ang. *Bayesian Networks* BN) 11[12].

Wybierając metody analizy systemu gospodarki odpadami należy uwzględnić jego specyfikę i zasięg, cele jakie chcemy osiągnąć oraz dostępność danych i narzędzi, które chcemy wykorzystać. Istotne znaczenie ma również przejrzystość otrzymanych wyników, które muszą być na tyle czytelne, aby można je było przedstawić uczestnikom systemu, decydentom czy społeczeństwu. Finalny cel stosowania tych zaawansowanych narzędzi jest bowiem taki, aby wspomóc system wyboru najlepszych scenariuszy postępowania, uwzględniając wszystkie niezbędne uwarunkowania.

Literatura

1. Ananda J., Herath G., A critical review of multi-criteria decision making methods with special reference to forest management and planning, *Ecological Economics* 68(2009), Elsevier 2009, str. 2535–2548.
2. Benetto E., Tiruta-Barna L., Perrodin Y., Combining lifecycle and risk assessments of mineral waste reuse scenarios for decision making support, *Environmental Impact Assessment Review* 27 (2007), str. 266–285
3. Brent A. Rogers D., Application of AHP for the development of waste management systems that minimize infection risks in developing countries: Case studies Lesotho and South Africa, Council for Scientific and Industrial Research, Ramabitsa-Siimane 2006.
4. Chang-Ju L, Ku Jai L., Application of Bayesian network to the probabilistic risk assessment of nuclear waste disposal, *Reliability Engineering and System Safety*, Nrume: 91, Issue: 5, May, 2006, str. 515-532.
5. Finnveden G, Björklund A., Ekval T., Moberg A, Models For Waste Management: Possibilities And Limitations, ISWA / DAKOFA Annual Congress 2006. Copenhagen, Denmark. 1-5 October 2006
6. Grzesik K., Wprowadzenie do oceny cyklu życia (LCA) – nowej techniki w ochronie środowiska, *Zeszyty Naukowe AGH Inżynieria Środowiska*, tom 11, zeszyt 1, Kraków 2006.
7. Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M., Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych (LCA), Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
8. Leung KMY, Dudgeon D., Ecological risk assessment and management of exotic organisms associated with aquaculture activities. In *Understanding and Applying Risk Analysis in Aquaculture*, FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper No. 519., p. 67-100. Rome: FAO, 2008
9. Linkov, I., Ramadan, A., Comparative Risk Assessment and Environmental Decision Making, Kluwer, 2004, str. 15-54.
10. Morrissey A., Browne J., Waste management models and their application to sustainable waste management, *Waste Management* 24(2004), Elsevier 2004, str. 297–308.

11. Rolewicz-Kalińska A., Możliwości modelowania systemu gospodarki odpadami medycznymi, Zeszyty Naukowe „Współczesne problemy inżynierii i ochrony środowiska”, z.55, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2009
 12. Uusitalo L., Advantages and challenges of Bayesian networks in environmental modelling, *Ecological modelling* 203(2007)312–318
-

Wpływ wód kopalnianych na stan jakości wód powierzchniowych na przykładzie GZW

Katarzyna Walaszek, Arnost Grmela

1. Wstęp

Obszar Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) należy do najbardziej przemysłowych terenów w Europie. Jest to przede wszystkim spowodowane występowaniem na tym obszarze bogatych złóż minerałów, do których zaliczamy w szczególności bogate złoża węgla i cynku. Eksploatacja bogactw naturalnych, a głównie dynamiczny rozwój górnictwa węglowego, który rozpoczął się na przełomie XVIII-XIX w., spowodowała szereg niekorzystnych antropogenicznych zmian środowiskowych. Zaliczmy do nich: osuszanie poziomów wodonośnych, tzw. osiadanie znacznych obszarów oraz zanieczyszczenie wód powierzchniowych. Jednym z największych problemów i zagrożeń środowiskowych związanych z eksploatacją złóż węgla są wody kopalniane. Są one najczęściej wypompowywane na powierzchnię terenu, a następnie zrzucane do powierzchniowych cieków i co za tym idzie przyczyniają się do ich zanieczyszczenia, charakterystycznymi dla wód kopalnianych związkami chlorków i siarczanów. Negatywny wpływ wód kopalnianych na stan jakości wód powierzchniowych potwierdzony został przez analizy prowadzone w ramach monitoringu środowiska na obszarze Polski i Czech. Najważniejszymi ciekami przyjmującymi znaczne ilości wód kopalnianych zarówno z Polskiej i Czeskiej strony Górnośląskiego Zagłębia Węglowego są Olza i Odra. Szczególnie istotne jest negatywne oddziaływanie wód kopalnianych na rzekę Olzę, ze względu na fakt że jest to ciek o znacznie mniejszym od Odry przepływie, co powoduje że zasolone wody kopalniane doprowadzić mogą do zaniku życia biologicznego w tejże rzece. Jako przykład skali negatywnego oddziaływania górnictwa na środowisko wskazać można, że jedynie w 2000 roku kopalnie odprowadziły do wód powierzchniowych 164 hm³ ścieków w tym 94,3 hm³ słonych wód kopalnianych [1].

2. Zasoby wodne na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Teren Górnośląskiego Zagłębia Węglowego znajduje się na obszarze zlewni dwóch największych rzek Polski-Wisły i Odry. Dział wodny który dzieli zlewnie tych cieków przebiega przez centralną część GZW. Silna antropopresja która jest skutkiem intensywnej i wieloletniej eksploatacji bogactw naturalnych wywarła znaczący wpływ na wszystkie komponenty środowiska biotycznego i abiotycznego, w tym również na powierzchniową sieć hydrograficzną. W rezultacie składa się ona obecnie z następujących elementów:

- cieków przekształconych w wyniku silnej antropopresji;
- sieci kanałów i rowów odwadniających jak również odprowadzających ścieki komunalne i przemysłowe;
- sztucznych zbiorników wodnych które powstały w nieckach, będących rezultatem działalności górniczej.

Należy pamiętać, że sieć rzeczna GZW charakteryzuje się niewielkimi zasobami wodnymi. Jest to przede wszystkim spowodowane wspomnianym wyżej położeniem analizowanego obszaru w strefie dwóch działów wodnych głównych rzek Polski. W konsekwencji zasoby wodne Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w przeliczeniu na jednego mieszkańca są prawie trzykrotnie niższe od średniej wartości obliczonej dla całego kraju [1]. Warto zaznaczyć, że zasoby wodne naszego kraju należą do najniższych w Europie. Nie ulega wątpliwo-

ści, że intensywna działalność górnicza przyczyniła się do zmniejszenia, już i tak niewielkich zasobów wodnych GZW. Mając to na uwadze za celowe uznać należy podejmowanie działań mających na celu ograniczenie negatywnego wpływu eksploatacji górniczej na wody powierzchniowe.

3. Wody kopalniane

Eksploatacji kopalnin towarzyszy nieodłącznie wypływ naturalnych wód podziemnych do wyrobisk górniczych. Wody te niemalże równocześnie z wydobyciem są wypompowywane na powierzchnię, a następnie zrzucane do rzek. Stanowią one specyficzny rodzaj wód odpadowych, gdyż nie są wynikiem tradycyjnie rozumianych procesów technologicznych. Wody te odznaczają się dużą mineralizacją zwykle większą im większa jest głębokość eksploatacji [2]. Znaczne zróżnicowanie tych wód, pod względem składu chemicznego i wartości mineralizacji, stanowiło podstawę do opracowania tzw. górniczej klasyfikacji jakościowej wód kopalnianych. Dzieli ona wody kopalniane na cztery grupy, jako kryterium różnicujące przyjmując możliwość ich wykorzystania. Są to wody słodkie (I), przemysłowe (II), miernie zasolone (III) i solanki (IV). Poszczególne grupy jakości wód kopalnianych dzieli się, przyjmując następujące kryteria:

1. wody słodkie, grupa I – wody o suchej pozostałości poniżej $1,0 \text{ g/dm}^3$ oraz zawartości jonów Cl i SO_4 poniżej $0,6 \text{ g/dm}^3$; wody tej grupy nadają się do użytku gospodarczego, w tym również do celów pitnych;
2. wody przemysłowe, grupa II – wody o suchej pozostałości od $1,0 \text{ g/dm}^3$ do $3,0 \text{ g/dm}^3$ i zawartości jonów Cl i SO_4 od $0,6 \text{ g/dm}^3$ do $1,8 \text{ g/dm}^3$; wody tej grupy mogą być używane do celów przemysłowych, bezpośrednio lub po uzdatnieniu;
3. wody miernie zasolone, grupa III – wody o suchej pozostałości od $3,0 \text{ g/dm}^3$ do 70 g/dm^3 i zawartości jonów Cl i SO_4 od $1,8 \text{ g/dm}^3$ do 70 g/dm^3 ; są to wody o znikomej przydatności gospodarczej, będącymi uciążliwymi ściekami w głębszych kopalniach, powodującymi po wypompowaniu zasolenie wód powierzchniowych;
4. solanki, grupa IV – wody o suchej pozostałości powyżej 70 g/dm^3 oraz zawartości jonów Cl i SO_4 przekraczającej 42 g/dm^3 ; wody te ze względu na wysoką mineralizację stanowią bardzo duże zagrożenie wód powierzchniowych, mogą jednak poddawane utylizacji i po tym procesie służyć do produkcji soli oraz wody użytkowej.

Wody o najmniejszym stopniu zasolenia, a więc zaliczone w powyższej klasyfikacji do grupy I i II (słodkie i przemysłowe), występują w strefie infiltracyjnej wód podziemnych. Ich skład chemiczny jest bardzo zróżnicowany, ponieważ tworzyły się one w różnych formacjach geologicznych. Z chemicznego punktu widzenia są to wody typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_3\text{-Ca}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ oraz $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$. Z kolei wody miernie zasolone są zaliczane do hydrochemicznych typów $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ oraz $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$. Natomiast dla solanek charakterystyczne są typy Cl-Na i Cl-Na-Ca [3].

Na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego obserwuje się systematyczny wzrost dopływu wód podziemnych do wyrobisk górniczych – z $494,2 \text{ m}^3/\text{min}$ w 1956 roku do $558,5 \text{ m}^3/\text{min}$ w 1996 roku. W tym samym czasie średnia mineralizacja wód wypompowywanych kopalń wzrosła z $4,9 \text{ g/dm}^3$ w 1970 roku do $12,5 \text{ g/dm}^3$ w 1996 roku. Pogorszenie warunków hydrogeologicznych eksploatacji górniczej w GZW zostało spowodowane wyczerpywaniem się płytko zalegających zasobów złóż węgla na obszarach górniczych starych kopalń. W nowych kopalniach węgla, a także w nowych poziomach eksploatacyjnych starych kopalń, eksploatację prowadzi się na znacznych głębokościach, na ogół poniżej 700 m. W starych kopalniach eksploatowane są pokłady węgla serii paralicznej, a w kopalniach no-

wych – pokłady serii mułowcowej. Duże głębokości eksploatacji powodują dopływ do wyrobisk górniczych wysoko zmineralizowanych solanek. Dopływy całkowite wód podziemnych do poszczególnych kopalń węgla kamiennego obecnie mieszczą się w granicach od 0,1 m³/min do 52,8 m³/min. Tak duży zakres zmienności natężenia dopływu wód naturalnych do kopalń ma związek ze zróżnicowaną budową geologiczną GZW. Istotną rolę może odgrywać również czas, głębokość eksploatacji, jak również powierzchnia rozcięcia górotworu robotami górniczymi [4].

4. Działalność górnicza na analizowanym obszarze

Działalność górnicza na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, zarówno w kopalniach położonych po polskiej jak i czeskiej stronie GZW, ma kilkusetletnią tradycję.

Roczna produkcja węgla w polskiej części zagłębia wynosi około 110 mln Mg. Najstarszymi zakładami górniczymi węgla kamiennego są kopalnie: „Murcki” z 1740 roku, „Reden” z 1785 roku i „Siemianowice” z 1788 roku. Obszary górnicze kopalń węgla kamiennego obejmują powierzchnię ok. 2000 km². Głębokość poziomów eksploatacyjnych waha się od 270 m do 1160 m. Należy podkreślić, że w związku z eksploatacją nowych, głębszych poziomów wydobywczych w starych kopalniach oraz budową nowych głębszych kopalń na terenie niecki głównej przeciętna głębokość prowadzonej eksploatacji wzrasta. W 1957 roku przeciętna głębokość eksploatacji wynosiła ok. 300 m, gdy tymczasem w 1996 roku - 711 m [4].

Górnictwo w czeskiej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego miało swój początek w 1789 roku. Maksymalne wydobycie, wynoszące ponad 24 mln Mg, przypada na lata 1974 – 1983. Eksploatację w niecce ostrawskiej wstrzymano w roku 1995, a wody kopalniane pompowane są na głębokości 385 m p.p.m. Wypompowane wody z wyrobiska Jeremenko w Ostrawie odprowadzane są do rzeki Ostrawica, a następnie do Odry w ilości ok. 140 l/s.

W roku 2000 wstrzymano wydobycie w niecce pietrzwałdzkiej (PDP). Wody kopalniane pompowane są na głębokości 480 m p.p.m.. Wypompowane wody z wyrobiska Zofia w Orłowej odprowadzane są do cieku Strużka, a następnie do rzeki Odry w ilości ok. 37 l/s. Obecnie eksploatacja w niecce karwińskiej prowadzona jest na czterech kopalniach (KWK ČSM, KWK ČSA, KWK Lazy i KWK Darkow), a w Przyborsko – Cieszyńskim Okręgu na kopalni Paskow. Wydobycie jest prowadzone na głębokości 650 – 900 m w ilości ok. 10,8 mln Mg rocznie [5].

5. Monitoring wód powierzchniowych na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Problematyka wpływu wód kopalnianych na stan jakości wód powierzchniowych jest przedmiotem wieloletniej współpracy międzynarodowej w zakresie monitoringu środowiska pomiędzy Polską a Republiką Czeską. Współpraca w tym zakresie zapoczątkowana została w 1958 roku, kiedy to doszło do zawarcia pomiędzy Polską a ówczesną Czechosłowacją umowy międzynarodowej o współpracy w zakresie badań stanu jakości wód rzek Olzy i Odry. Po rozpadzie Czechosłowacji, w maju 1996 roku podpisano nową umowę o współpracy w tym zakresie. Stosownie do postanowień tejże umowy analizy wód prowadzone są w tych samych punktach zlokalizowanych po obu stronach granicy z częstotliwością 2 razy w ciągu miesiąca. Jedynym wyjątkiem jest monitoring stanu jakości rzeki Odry zlokalizowany w Chałupkach, gdzie dokonywane są codzienne badania pobranych próbek.

Opisywane działania po czeskiej stronie granicy koncentrują się na analizach stanu jakości wód rzeki Olzy, która stanowi najważniejszy odbiornik wód kopalnianych z Czeskiej części GZW. W sposób szczególnie dokładny badany jest wpływ jaki na jakość wód Olzy wywiera

tw. Karwiński potok – sztuczny hydrowęzeł, którym odprowadzane są wody kopalniane pochodzące z niecki karwińskiej Ostrawsko – Karwińskiego Okręgu Węglowego.

Przekroje pomiarowe, zgodnie z postanowieniami polsko – czeskiej umowy międzynarodowej zlokalizowane są w następujących miejscach:

- Karwiński potok – ujście do Olzy,
- Olza – Darkov-Raj – przekrój, który usytuowany jest nad miejscem ujścia Karwińskiego Potoku do rzeki Olzy,
- Olza nad Piotrówką – niecały kilometr pod ujściem Karwińskiego Potoku do rzeki Olzy,
- Olza ujście – przed ujściem Olzy do Odry.

Dane o jakości wód rzek granicznych po polskiej stronie GZW uzyskiwane są w następujących profilach pomiarowych:

- Odra w Chałupkach,
- Olza poniżej Kaczyc i Otrębowa,
- Olza powyżej ujścia Piotrówki,
- Olza ujście do Odry.

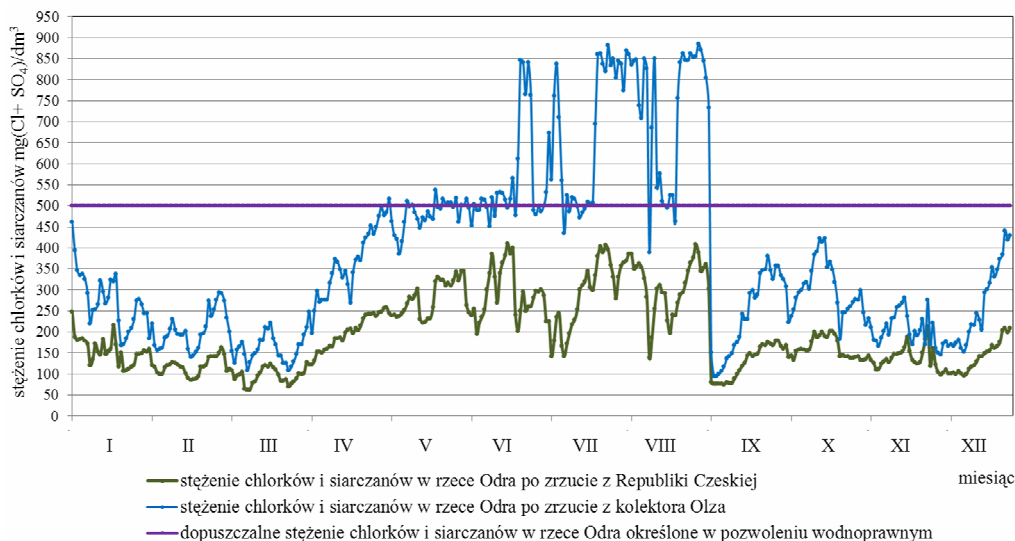
Zakres badań obejmuje wskaźniki fizyczne (temperatura, zapach, barwa, zawiesiny ogólne), tlenowe (tlen rozpuszczony, BZT₅, ChZT), biogenne (azotany, fosforany) oraz szczególnie istotne dla oceny wpływu wód kopalnianych na zmiany jakości wód wskaźniki zasolenia (substancje rozpuszczone, zasadowość ogólną oraz chlorki i siarczany). Analizy wykonywane są przez laboratoria w Polsce i w Czechach. W Polsce analizy wód prowadzi Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska – delegatura w Bielsku – Białej, natomiast w Czechach Povodi Odry w Ostrawie.

Przykładowe wyniki pomiarów w punktach poboru próbek zlokalizowanych po Czeskiej stronie GZW zestawiono w tabeli 5.1.

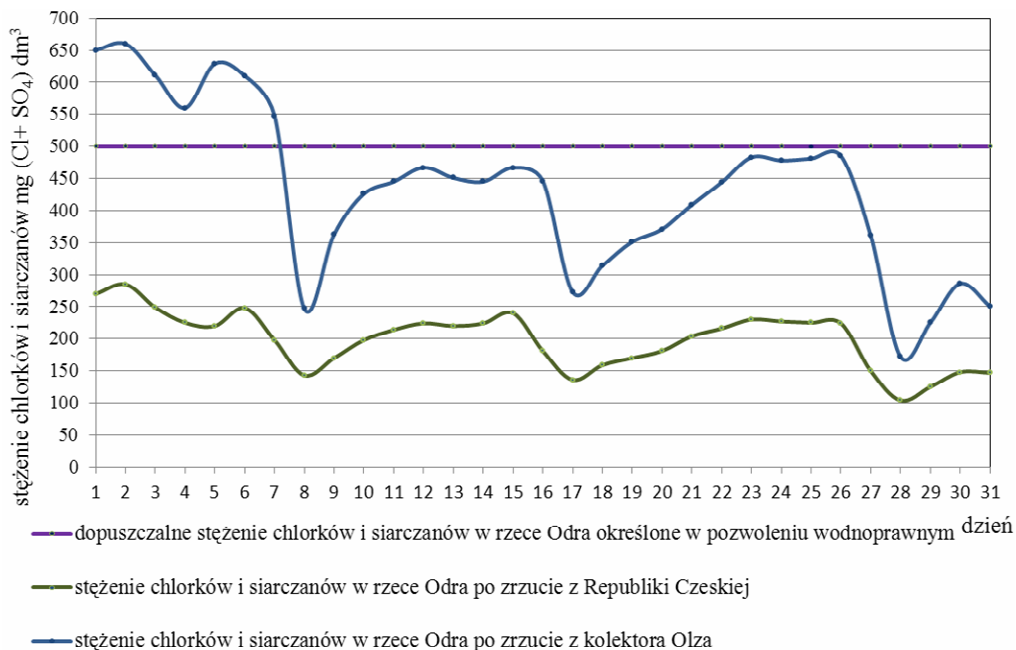
Tabela 5.1. Przykładowe wyniki badań stanu jakości wód po Czeskiej stronie GZW [6]

Ostravice - Ostrawa			Karwiński potok ujście		
Rok	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Rok	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]		[mg/dm ³]	[mg/dm ³]
2006	116	123	2006	264	1583
2007	141	161	2007	318	2578
2008	116	122	2008	445	2296
2009	128	145	2009	258	2015
2010	102	105	2010	237	1464
2011	124	167	2011	251	1682

W Polsce badania stanu jakości wód koncentrują się na analizach wpływu Kolektora Olza na stan jakości wód rzeki Odry. Na wykresie 5.1. i 5.2. przedstawiono przykładowe zestawienie sumarycznych stężeń jonów chlorkowych i siarczanowych dopływających z Republiki Czeskiej z analogicznymi parametrami po zrzucie słonych wód kopalnianych z Kolektora Olza.



Rys. 5.1. Odra przed i po dozowaniu wód zasolonych z kolektora Olza w 2007 [5].

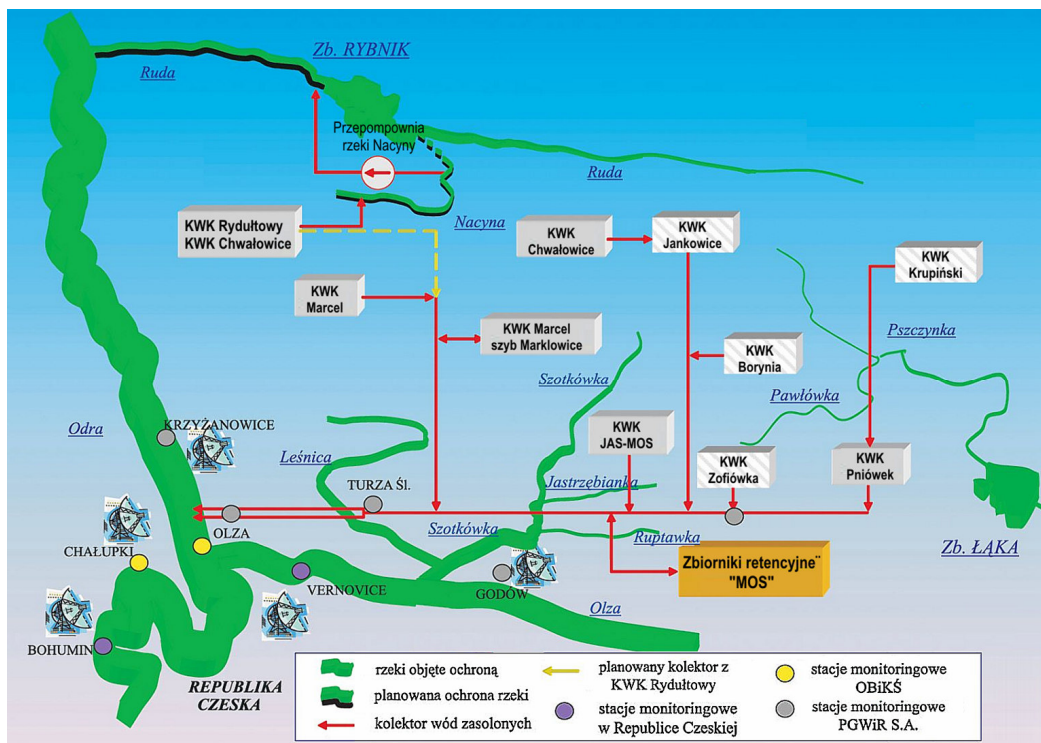


Rys. 5.2. Odra przed i po dozowaniu wód zasolonych z kolektora Olza miesiącu październik 2012 roku [5].

Zaprezentowana aktywność stanowi przykład wieloletniej, owocnej współpracy w zakresie monitoringu środowiska, pomiędzy sąsiednimi państwami wynikającej z zawartej umowy międzynarodowej.

6. Kolektor Olza

Do 2006 roku, głównym odbiornikiem wód kopalnianych z polskiej i czeskiej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego była rzeka Olza. Było to związane przede wszystkim z jej położeniem w centralnej części GZW w bezpośrednim sąsiedztwie licznych miejsc, w których prowadzono intensywną eksploatację górnictw. Dalsze doprowadzanie słonych wód kopalnianych do tej rzeki mogło doprowadzić do jej biologicznej degradacji. Aby temu przeciwdziałać podjęto decyzję o przedłużeniu do rzeki Odry zbiorczego systemu odprowadzenia wód kopalnianych „Kolektora Olza”, za pośrednictwem którego odprowadzane są wody zasolone z kopalń należących do Jastrzębskiej Spółki Węglowej i Kompanii Węglowej. Istota jego działania polega na tym, iż słone wody kopalniane przetrzucane są poza zlewnie rzek o małych przepływach i bezpiecznie odprowadzane do Odry. System retencyjny – dozujący „Olza” odejmuje osadniki powierzchniowe, przepompownie wprowadzające wody z tych osadników do kolektora zbiorczego, zbiorniki retencyjne oraz instalację zrzutową. Jego całkowita długość wraz z rurociągami dosyłowymi z kopalń wynosi ponad 100 km. Istota eksploatacji systemu polega na odprowadzeniu do Odry takiej ilości wód zasolonych, która nie spowoduje przekroczenia dopuszczalnego poziomu zanieczyszczeń. Schemat systemu Olza przedstawiono na rysunku 6.1.



Rys. 6.1. Schemat systemu „Kolektor Olza” [7]

Precyzyjne dozowanie wód zasolonych pozwala z ponad 90 % prawdopodobieństwem utrzymać w Odrze sumaryczne stężenia jonów Cl^- i SO_4^{2-} , na poziomie określonym w pol-

sko-czeskiej umowie międzynarodowej, tj. poniżej 500 mg/dm³. System „Olza” może służyć za przykład rozwiązania, w którym zastosowanie zasady zrównoważonego rozwoju pozwala na połączenie efektywności gospodarczej z poprawą stanu środowiska i ochroną jego zasobów przyrodniczych.

7. Podsumowanie

Teren Górnośląskiego Zagłębia Węglowego należy do najbardziej uprzemysłowionych obszarów w Europie. Wśród różnorodnych czynników gospodarczych powodujących przeobrażenia środowiska na analizowanym obszarze, działalność górnicza powoduje największe i najbardziej różnorodne zmiany. Jednym z najistotniejszych obciążeń środowiskowych związanych z działalnością górniczną są wody kopalniane. Wody te niemal równocześnie z wydobyciem są wypompowywane na powierzchnię i odprowadzane do powierzchniowych cieków. Stanowią one istotne zagrożenie środowiskowe ponieważ charakteryzują się znacznym zasoleniem. Znaczne stężenia charakterystycznych dla tych wód chlorków i siarczanów przyczyniają się do wzrostu zanieczyszczenia najważniejszych rzek GZW – Odry i Olzy, co potwierdzają wyniki badań prowadzonych po obu stronach granicy. Działania podjęte w ostatnich latach miały na celu ochronę przed nadmiernym zasoleniem rzeki Olzy, która stanowi główny odbiornik wód kopalnianych zrzucanych z kopalń z czeskiej części GZW. Bardzo pozytywnie ocenić należy działania podjęte w tym zakresie po stronie polskiej, które polegały na budowie systemu retencyjno-dozującego „Olza”. Dzięki temu bowiem słone wody kopalniane z kopalń należących do Jastrzębskiej Spółki Węglowej i Kompanii Węglowej przerculane są poza zlewnie rzek o małych przepływach, w szczególności Olzy i bezpiecznie odprowadzane do Odry.

Literatura

1. Czernińska B., Głęb J., Szamańska L. 2003: Stan środowiska w województwie śląskim w roku 2002. Inspekcja Ochrony Środowiska. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Katowice, 57-90.
 2. Chełmicki W. Woda. Zasoby, degradacja, ochrona. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2001.
 3. Pluta I. Grmela A. Odprowadzanie wód kopalnianych do Odry w świetle przepisów prawnych w Polsce i Republice czeskiej. VI konferencja naukowo techniczna „Ochrona środowiska na terenach górniczych”. AGH Kraków, GIG Katowice 2006.
 4. Rózkowski A., „Środowisko hydrochemiczne karbonu produktywnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego”, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2004.
 5. Materiały Wysoka Skola Banská, TU Ostrava, Hornicko-Geologická Faculta (nie publikowane).
 6. Dane udostępnione przez Laboratorium POVODI ODRY, Ostrawa.
 7. Strona internetowa Przedsiębiorstwa Gospodarki Wodnej i Rekultywacji S.A.; ww.pgwir.pl; dostęp 4.12.2012.
-

Wpływ wybranych mineralnych substancji pylistych na właściwości sedymentacyjne osadu czynnego

Adam Masłoń, Ireneusz Opaliński, Janusz A. Tomaszek

1. Wstęp

Pęcznienie osadu czynnego oraz powstawanie piany na powierzchni bioreaktorów stanowi istotny problem w biologicznych systemach oczyszczania ścieków na całym świecie. Bezpośrednim czynnikiem tych zjawisk jest nadmierny, niekontrolowany rozwój określonych bakterii nitkowatych. Masowy wzrost mikroorganizmów nitkowatych prowadzi przede wszystkim do zaburzeń procesu sedymentacji osadu czynnego i w konsekwencji do obniżenia efektywności oczyszczania ścieków. Dodatkowo występuje szereg utrudnień eksploatacyjnych takich jak: problemy z recyrkulacją osadu, pogorszenie właściwości osadu nadmiernego w procesach zagęszczania i odwadniania, utrudnienia pracy zgarniaczy w osadnikach wtórnych, zagniwanie piany itp. [7, 10, 12, 13].

Kryterialnym wskaźnikiem pogorszenia się właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego jest indeks objętościowy osadu czynnego. Osad spęczniały określany jako osad źle sedymentujący charakteryzuje się indeksem objętościowym $IO > 150 \text{ cm}^3/\text{g s.m.}$ Przyjmuje się, że przy niskich wartościach IO zjawisko osadu spęczniałego nie występuje [7, 13].

Jako zapobiegawcze i przeciwdziałające pęcznieniu i pienieniu osadu w pierwszej kolejności powinny być stosowane rozwiązania technologiczne w postaci utrzymywania stałego obciążenia osadu i stężenia tlenu, stosowania wysokiego stopnia recyrkulacji lub dodawania osadu przefermentowanego [13]. Poprawę właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego można uzyskać stosując chemiczne utleniacze (ozon, podchloryn sodu, nadtlenek wodoru) [20], nieorganiczne koagulanty – sole glinu [4, 6] i sole żelaza [14], oraz organiczne syntetyczne polimery [11]. Możliwe jest stosowanie reagentów hybrydowych np. chlorku poliglinu i polimeru kationowego [3]. Pomimo korzystnych efektów zastosowania koagulantów w aspekcie zwalczania bakterii nitkowatych ich aplikacja jest kosztowna i wiąże się z dodatkową produkcją osadu nadmiernego z uwagi na strącanie fosforanów. Mankamentem stosowania chemicznych środków jest jednocześnie negatywny wpływ na pozostałą biocenozę osadu czynnego.

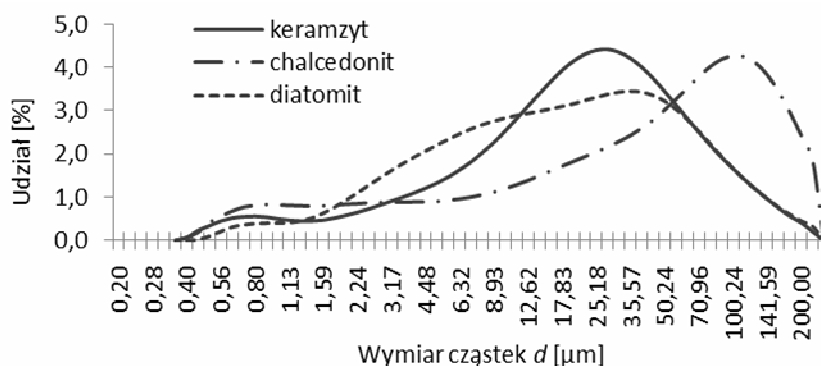
Alternatywnie, jako zapobiegawcze i przeciwdziałające pęcznieniu i pienieniu osadu może być stosowanie mineralnych substancji pylistych. W odróżnieniu od chemicznych środków nie wywierają one ujemnego działania na aktywność biologiczną osadu czynnego [13, 15]. Dodatek substancji pylistych wpływa na charakterystykę morfologiczną osadu czynnego. Mikrocząstki pyliste ulegają zintegrowaniu z osadem czynnym, wobec czego zmienia się kształt, wygląd, struktura i wielkość kłaczków. Inkorporacja cząstek pylistych w kłaczki osadu czynnego zwiększa jego ciężar właściwy. Mineralne substancje pyliste stanowią „obciążnik” poprawiający właściwości sedymentacyjne osadu czynnego [1, 2, 13, 15]. Oprócz funkcji obciążnika kłaczków osadu czynnego substancje pyliste o wielkości ziaren $< 300 \mu\text{m}$ mogą w technologii osadu czynnego również spełniać równoległe następujące zróżnicowane, ale wzajemnie uzupełniające się funkcje sorbenta substancji chemicznych występujących w ściekach oraz mikroośnika błony biologicznej [15].

2. Metodyka badań

Badania wpływu wybranych substancji pylistych na właściwości sedymentacyjne wykonano w warunkach laboratoryjnych w oparciu o obserwację opadalności osadu czynnego z dodat-

kiem zróżnicowanych dawek substancji mineralnych. W odróżnieniu od klasycznych testów sedymentacyjnych osadu czynnego wykonywanych w lejach Imhoffa, badania przeprowadzono w cylindrach miarowych o objętości 1 dm^3 , w celu eliminacji zakłóceń sedymentacji oporem ściany leja sedymentacyjnego. Do badań wykorzystano osad czynny pobrany z komory nityfikacji z oczyszczalni ścieków w Rzeszowie. Pobrany do badań w okresie jesienno-zimowym osad czynny charakteryzował się właściwościami osadu spęczniałego ($IO=158,9\div 373,7 \text{ cm}^3/\text{g s.m.}$, $FI=4\div 5$ (*filamentous index*)). Stężenie osadu czynnego wykorzystanego w badaniach kształtowało się na poziomie $2,32\div 6,01 \text{ g s.m./dm}^3$.

W badaniach wykorzystano mineralne substancje w postaci pylistej o wielkości ziaren $<200\mu\text{m}$ – keramzyt (K); chalcedonit (C) oraz diatomit (D) (Tab.1, Rys. 2.1). Charakterystykę uziarnienia pylistych substancji mineralnych wyznaczono przy pomocy analizatora Mastersizer 2000 firmy Malvern Instruments Ltd. Pylisty keramzyt stanowi odpad technologiczny powstający w trakcie sortowania kruszywa Leca® KERAMZYT (ekspandowanej gliny) w Zakładzie Produkcyjnym w Gniewie (Saint-Gobain Sp. z o.o.). Z kolei pyliste formy chalcedonitu i diatomitu uzyskane zostały w wyniku mechanicznego zmielenia materiału gruboziarnistego do postaci proszku.



Rys. 2.1. Rozkład uziarnienia mineralnych substancji pylistych.

Badania przeprowadzono z użyciem każdego materiału w 5 seriach badawczych. Zakres badań obejmował w zależności od zawartości pylistego materiału w osadzie czynnym analizę opadalności z wyznaczaniem indeksu objętościowego i prędkości sedymentacji osadu oraz pomiary pH i redox. Sposób prowadzenia badań był następujący: 5 zlewek o pojemności $2,0 \text{ dm}^3$ napełniano 1200 cm^3 osadu czynnego. Do 4 z nich wprowadzono odpowiednie porcje substancji pylistych w ilości zapewniającej jej stężenie w osadzie czynnym na poziomie $0,25$ (1); $0,5$ (2); $0,75$ (3) oraz $1,0$ (4) g/dm^3 . Za poziom odniesienia (0) przyjęto próbę osadu czynnego bez dodatku materiału pylistego. W mieszadle mechanicznym przeprowadzono szybkie (1 minuta) i wolne mieszanie (10 minut). Oznaczano stężenie suchej masy osadu czynnego w próbce kontrolnej (0). Zawartość suchej masy osadu czynnego (X) określano metodą wagową zgodnie z PN-EN 872:2007. Dla pozostałych prób (1; 2; 3; 4) stężenie suchej masy osadu czynnego ustalono jako sumę osadu w próbce kontrolnej (0) i masy substancji pylistej. Następnie w cylindrach miarowych dokonano obserwacji sedymentacji przez okres $t=90$ minut (Fot. 1). Po 90 minutach pobrano z każdej próby 50 cm^3 ścieków nadosadowych celem oznaczenia zawiesiny ogólnej. Obliczenia indeksu objętościowego IO przeprowadzono zgodnie ze standardowymi zależnościami [PN-EN 14702-1:2008.]. Prędkość sedymentacji osadu czynnego v_s określono wg wzoru (2.1) [8, 16]. Wysokość warstwy osadu h_i wyliczono na podstawie objętości sedymentującego osadu czynnego V_i w czasie t_i (2.2).

$$v_s = 7,27 \cdot e^{-(0,0281 + 0,00229 \cdot 10) \cdot X} \text{ [m/h]} \quad (2.1)$$

$$h_i = V_i \cdot 0,34 \text{ [m/h]} \quad (2.2)$$

Tabela 2.1. Parametry uziarnienia materiałów wykorzystanych w badaniach.

Parametr	Jednostka	Chalcedonit	Diatomit	Keramzyt
d ₁₀	[μm]	2,24	3,234	3,643
d ₅₀	[μm]	52,391	20,017	24,11
d ₉₀	[μm]	174,089	86,932	85,279
SMD	[μm]	6,91	7,772	7,576
VMD	[μm]	72,089	35,221	36,421
C _u	-	1,04	1,34	1,05
C _C	-	2,19	0,92	1,43
rozpiętość	-	3,285	4,181	3,386
S _v	[cm ² /cm ³]	868,0	772,0	792,0

d₁₀, d₅₀, d₉₀ – średnica ziaren, dla której udział objętości ziaren mniejszych stanowi 10, 50 i 90%

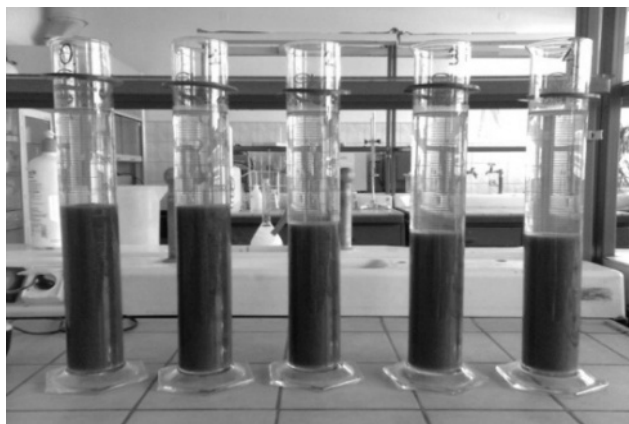
SMD (*Surface Mean Diameter*) – średnia średnica powierzchniowa

VMD (*Volume Mean Diameter*) – średnia średnica objętościowa

C_u – wskaźnik jednorodności uziarnienia

C_C – wskaźnik krzywizny uziarnienia

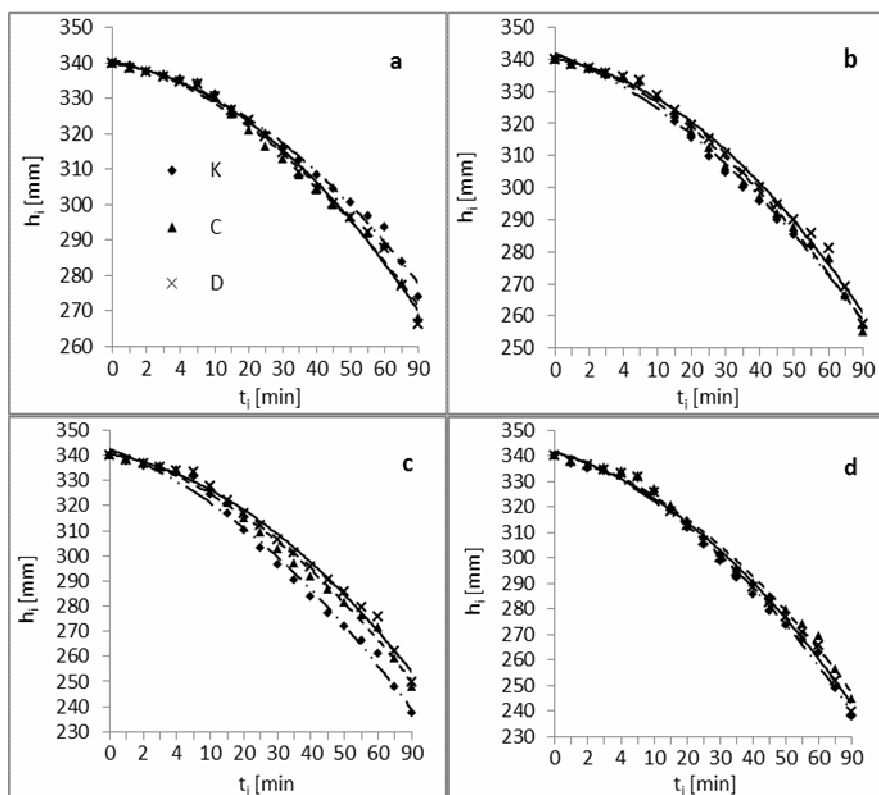
S_v – proporcja powierzchni do objętości ziaren



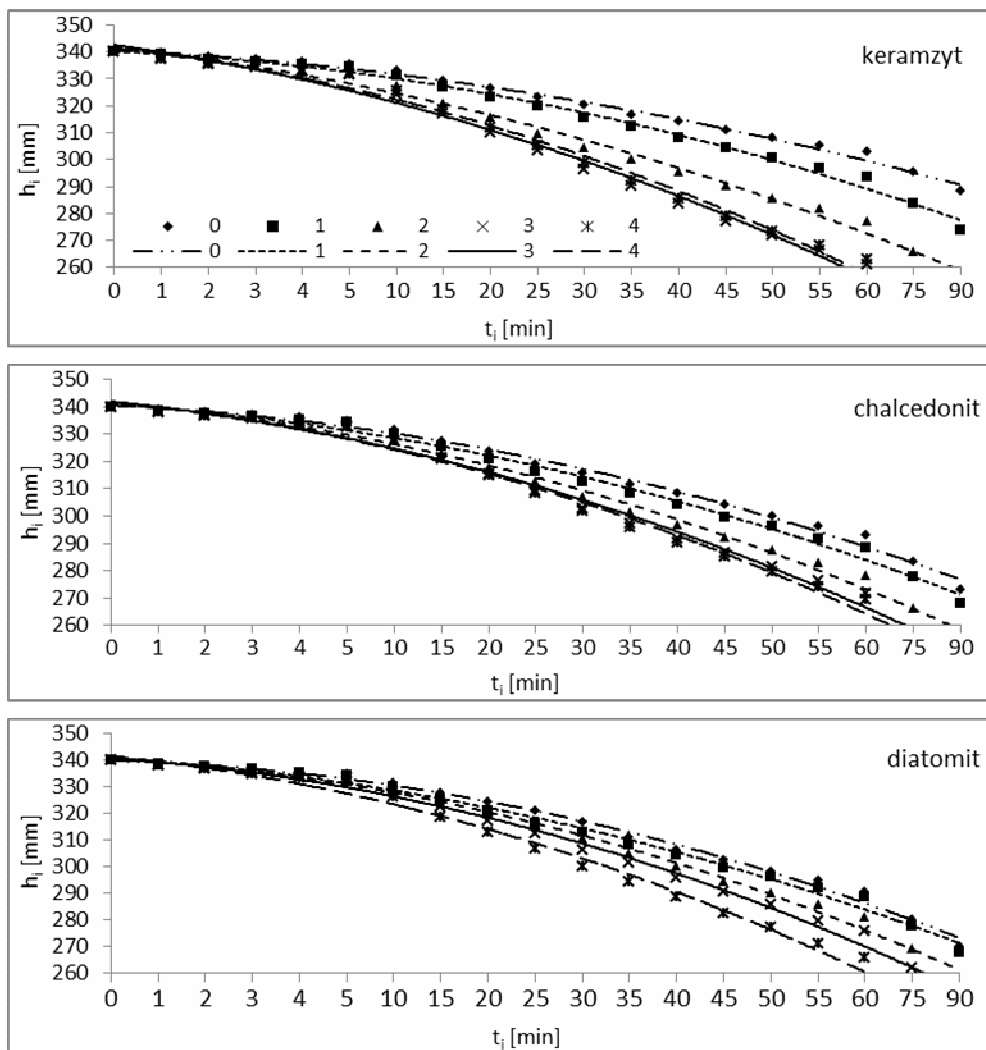
Rys. 2.2. Przebieg badań laboratoryjnych.

3. Wyniki badań i dyskusja

Mimo zastosowania w badaniach materiałów pylistych – chalcedonitu (C), diatomitu (D), keramzytu (K), charakteryzujących się podobnymi parametrami uziarnienia (Tab. 2.1) uzyskano zróżnicowane rezultaty poprawy właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego. Z uwagi na zmienne stężenie osadu czynnego poddawanego badaniom zawartość substancji pylistych w osadzie czynnym kształtowała się na poziomie od $0,040 \div 0,097$ g/g s.m. dla stężenia $0,25$ g/dm³; $0,077 \div 0,177$ g/g s.m. dla stężenia $0,5$ g/dm³; $0,111 \div 0,244$ g/g s.m. dla stężenia $0,75$ g/dm³ oraz $0,143 \div 0,301$ g/g s.m. dla stężenia $1,0$ g/dm³; stanowiąc odpowiednio średnią zawartość procentową na poziomie: 5,9%; 11,1%; 15,7% i 19,9%. Analiza opadalności osadu czynnego z dodatkiem mineralnych substancji pylistych wykazała, że pomimo zaaplikowanej tej samej ilości obciążnika uzyskano zróżnicowane rezultaty poprawy właściwości sedymentacyjnych. Sedymentacja osadu czynnego odbywała się z porównywalną intensywnością tylko do 30 minut, jednakże po tym czasie zaobserwowano jej przebieg w zróżnicowany sposób (Rys. 3.1). Opadalność osadu czynnego z dodatkiem wyższych ilości obciążnika ($0,75$ i $1,0$ g/dm³) była wyraźnie spokojniejsza i stabilniejsza aniżeli prób z mniejszą zawartością proszków ($0,25$ oraz $0,5$ g/dm³). W przypadku prób z dodatkiem keramzytu sedymentacja przebiegała w sposób bardziej zrównoważony, aniżeli w przypadku prób z pozostałymi materiałami. Jednocześnie obserwacje wykazują, że dodatek keramzytu bardziej oddziałuje na charakterystykę sedymentacyjną aniżeli dozowanie pozostałych substancji (Rys. 3.2).



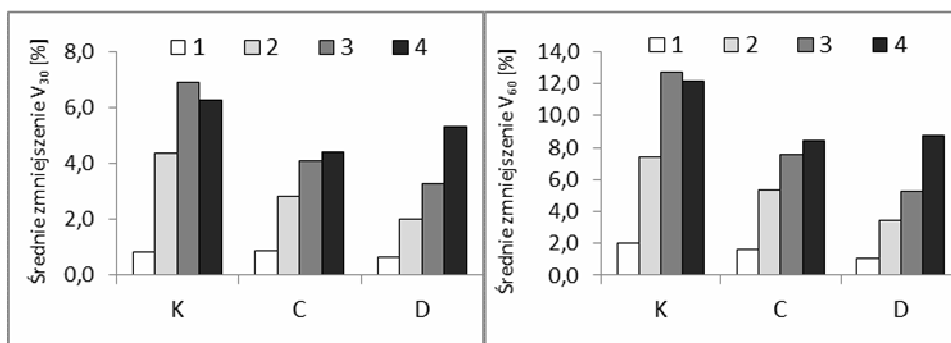
Rys. 3.1. Porównanie sedymentacji osadu czynnego z dodatkiem substancji pylistych w zależności od rodzaju stosowanego materiału: (a) $0,25$ g/dm³; (b) $0,5$ g/dm³; (c) $0,75$ g/dm³; (d) $1,0$ g/dm³; (wartość średnia dla całości badań).



Rys. 3.2. Przebieg sedymentacji osadu czynnego z dodatkiem substancji pylistych w zależności od ilości obciążnika: 0 – próba odniesienia; 1 – 0,25 g/dm³; 2 – 0,5 g/dm³; 3 – 0,75 g/dm³; 4 – 1,0 g/dm³; (wartość średnia dla całości badań).

W zakresie poprawy charakterystyki sedymentacyjnej osadów nie odnotowano jednak proporcjonalności wpływu ilości obciążnika na wskaźniki opadalności V_{30} i V_{60} . W odniesieniu do zaaplikowania obciążnika w ilości 0,25 g/dm³ najlepsze efekty poprawy sedymentacji uzyskano dla prób z chalcedonitem, natomiast najslabsze z diatomitem. Średnia opadalność V_{30} kształtowała się na poziomie od 919,8 cm³ (C) do 929,0 cm³ (K), z kolei średnia opadalność V_{60} wyniosła od 846,0 cm³ (D) do 863,2 cm³ (K). Badania wykazały, że dodatek 0,25 g/dm³ substancji pylistych umożliwił poprawę opadalności V_{30} zaledwie o ok. 1-2%, a V_{60} o ok. 2-4%. Najwyższe rezultaty poprawy sedymentacji dla prób osadu czynnego z dodatkiem 0,5 g/dm³ substancji pylistej uzyskano dla keramzytu, zaś najslabsze dla diatomitu. Wartości średnie parametrów V_{30} i V_{60} oscylowały w zakresie, odpowiednio, od 895,6 cm³ (K) do 912,8 cm³ (D), oraz od 814,8 cm³ (K) do 827,0 cm³ (D). Maksymalny stopień poprawy opadalności V_{30} i V_{60} wyniósł odpowiednio: 4,8% i 6,9% dla prób z diatomitem; 5,5% i 10,5%

dla prób z chalcedonitem oraz 11,8% i 19,4% dla prób z keramzytem. Przy podobnej ilości obciążnika – alginitu, Fazekaz i wsp. [5] osiągnęli z kolei ok. 18% poprawę wskaźnika V_{30} . Dawkowanie materiału pylistego w ilości $0,75 \text{ g/dm}^3$ pozwoliło uzyskać wartości V_{30} w przedziale od $871,8 \text{ cm}^3$ (K) do $901,2 \text{ cm}^3$ (D), a V_{60} w zakresie od $768,2 \text{ cm}^3$ (K) do $811,0 \text{ cm}^3$ (D). Osiągnięto poprawę opadalności V_{30} i V_{60} na poziomie do 9,1% i 9,8% (diatomit), do 8,5% i 14,6% (chalcedonit) oraz do 15,6% i 31,1% (keramzyt). Keramzyt okazał się najlepszym materiałem intensyfikującym opadalność, z kolei diatomit materiałem najłabszym. W zakresie badań wpływu dodatku $1,0 \text{ g/dm}^3$ substancji pylistych wartości średnie wskaźników V_{30} i V_{60} osiągnęły poziom, odpowiednio, od $878,2 \text{ cm}^3$ (K) do $888,0 \text{ cm}^3$ (C) oraz od $774,0 \text{ cm}^3$ (K) do $792,0 \text{ cm}^3$ (C). Obecność $1,0 \text{ g/dm}^3$ substancji pylistych w osadzie czynnym umożliwił poprawę jego opadalności V_{30} i V_{60} maksymalnie do 8,9% i 15,8%, 11,1% i 12,6% oraz 15,8% i 32,8% w przypadku aplikacji chalcedonitu, diatomitu i keramzytu. Wyniki przeprowadzonych badań dowodzą, że spośród aplikowanych do osadu czynnego substancji pylistych najwyższą efektywność intensyfikacji opadalności wykazał keramzyt, z kolei najniższą diatomit (Rys. 3.3).

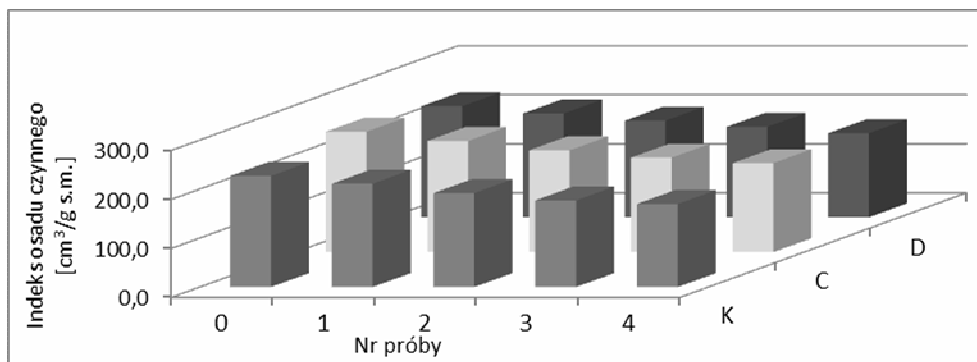


Rys. 3.3. Wpływ dodatku substancji pylistych na poprawę opadalności osadu czynnego po 30 i 60 minutach sedymentacji, 1 – $0,25 \text{ g/dm}^3$; 2 – $0,5 \text{ g/dm}^3$; 3 – $0,75 \text{ g/dm}^3$; 4 – $1,0 \text{ g/dm}^3$.

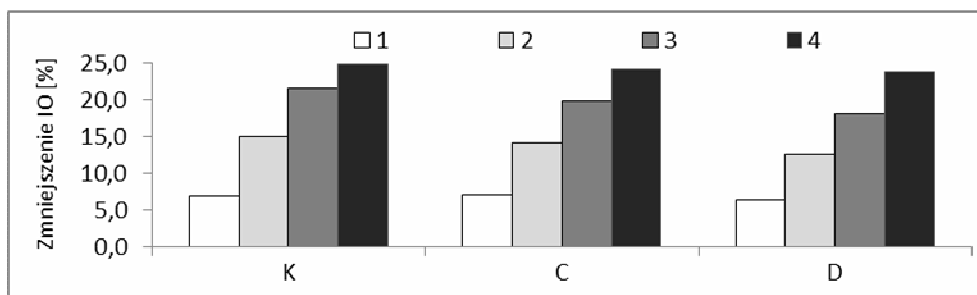
W zależności od ilości i rodzaju substancji pylistej dozowanej w odniesieniu do stężenia osadu czynnego oraz sposobu jej aplikowania można uzyskać nawet 8-krotne zmniejszenie indeksu objętościowego [15]. Prezentowane w pracy badania wskazują bezwzględnie, że wraz ze wzrostem ilości aplikowanego obciążnika maleje indeks osadu czynnego. Dodatkowo stwierdzono istotną korelację między zawartością substancji pylistych w osadzie czynnym (g/g s.m.) a zmniejszeniem indeksu osadu czynnego. W zależności od badanego osadu czynnego osiąga on zmienne wartości (Rys. 3.4.). W zależności od rodzaju i ilości aplikowanej substancji pylistej osiągnięto zróżnicowane procentowe zmniejszenie indeksu osadu czynnego w odniesieniu do próby kontrolnej (Rys. 3.5). Najmniej efektywnym materiałem w zakresie zmniejszania indeksu osadu czynnego okazał się diatomit, z kolei keramzyt i chalcedonit wykazały bardzo zbliżone efekty obniżenia wartości IO. Nie mniej jednak badania wykazały, że najwyższe średnie zmniejszenie indeksu osadu w zakresie dawki substancji pylistej w ilości od $0,5$ do $1,0 \text{ g/dm}^3$ uzyskano w przypadku zaaplikowania keramzytu. Podobne efekty obniżenia IO na poziomie 22,5% uzyskali Vanderhasselt i Verstraete (1999), jednak stosując pylisty talk w ilości $6,5$ - $8,5 \text{ g/dm}^3$ [19].

Inkorporacja cząstek pylistych materiałów powoduje wzrost gęstości osadu czynnego, efektem czego jest progresja prędkości sedymentacji osadu czynnego [13, 17, 18]. W badaniach odnotowano istotne zależności zmiany prędkości sedymentacji osadu czynnego w odniesieniu do rodzaju dozowanego materiału pylistego. Średnia prędkość sedymentacji osadu w

próbach kontrolnych (0) kształtowała się na poziomie 0,766 m/h i wynikała bezpośrednio z kondycji analizowanego osadu czynnego. Z kolei po aplikacji pylistego obciążnika średnia prędkość sedimentacji wyniosła: 0,776 m/h, 0,811 m/h, 0,838 m/h oraz 0,842 m/h odpowiednio dla dawki 0,25 g/dm³, 0,5 g/dm³, 0,75 g/dm³ i 1,0 g/dm³. Odnotowano przede wszystkim, że małe ilości substancji pylistych (0,25 g/dm³) w minimalny, prawie śladowy, sposób oddziałują na szybkość opadania kłaczków osadu czynnego (Rys. 3.6).



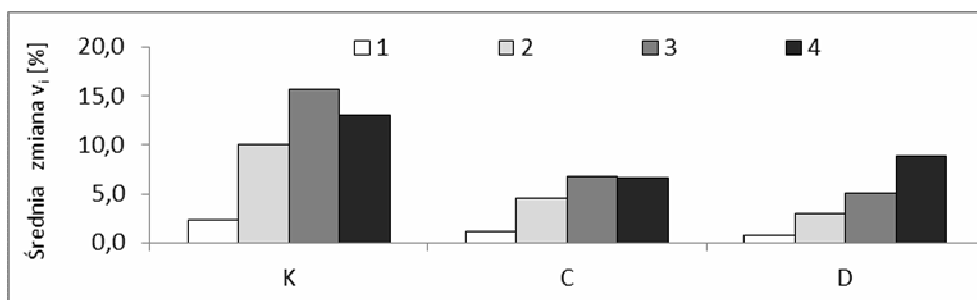
Rys. 3.4. Wpływ wybranych substancji pylistych na zmianę indeksu osadu czynnego (wartość średnia dla całości badań).



Rys. 3.5. Średnie zmniejszenie indeksu osadu czynnego w zależności od rodzaju i dawki substancji pylistej

Maksymalny przyrost prędkości dla takiej dawki wyniósł zaledwie 4,7%. Jednocześnie zaobserwowano, że w niektórych przypadkach (IO >230 cm³/g s.m.) dodatek substancji pylistych wywołuje odwrotny efekt od zamierzonego, czyli gwałtowne obniżenie prędkości sedimentacji. Prawdopodobnie mikrocząstki pyliste łączą się wówczas z hydrofobowymi nitkami. Obecność obciążnika w ilości 0,5 g/dm³ w osadzie czynnym prowadziła do progresji prędkości sedimentacji v_s maksymalnie o 8,6% (D), 10,08% (C) i 27,5% (K). Dopiero aplikacja większej ilości obciążnika pylistego (0,75÷1,0 g/dm³) zwiększa w znacznym stopniu gęstość osadu skutkującą wzrostem prędkości v_s . Dozowanie 0,75 g/dm³ substancji mineralnej doprowadziło do przyrostu prędkości opadania osadu czynnego maksymalnie o 15,8%, 17,6% i 37,5% w przypadku prób z chalcodonitem, diatomitem i keramzytem. Natomiast maksymalny przyrost prędkości osadu czynnego w obecności 1,0 g/dm³ obciążnika wyniósł 15,9% (C), 21,7% (D) i 37,1% (K). Literatura donosi również o jeszcze bardziej dynamicznej możliwości poprawy prędkości opadania osadu czynnego. Hosseinlou i Taebi [9] wykazali z kolei, że

dodatek gliny w ilości $1,863 \text{ g/dm}^3$ może wywołać ponad 2-krotny wzrost prędkości sedymentacji osadu czynnego z $1,22$ do $3,83 \text{ m/h}$.



Rys. 3.6. Średnia zmiana prędkości osadu czynnego w zależności od rodzaju i dawki substancji pylistej.

4. Posumowanie i wnioski

W ramach przeprowadzonych badań uzyskano zróżnicowane efekty poprawy parametrów sedymentacyjnych osadu czynnego w zależności od rodzaju i ilości stosowanych mineralnych substancji pylistych o uziarnieniu $< 200 \mu\text{m}$. Na zróżnicowane usprawnienie opadalności osadu czynnego, a tym samym zmianę indeksu objętościowego i prędkości sedymentacji przy tej samej ilości substancji pylistej wpływa przede wszystkim charakterystyka zaaplikowanego materiału. Mimo znacznego podobieństwa w zakresie uziarnienia stosowanych materiałów pylistych $C_u=1,04\div 1,34$ decydujący wpływ ma budowa i kształt mikroziaren. Keramzyt pylisty stanowi materiał o „naturalnym” uziarnieniu. Z kolei w przypadku pozostałych substancji, ich forma pylista uzyskana była w wyniku zmielenia materiału gruboziarnistego do postaci proszku. Keramzyt posiadał gro mniejszych cząstek aniżeli pozostałe substancje, w efekcie czego wystąpiła prawdopodobnie intensywniejsza inkorporacja w kłaczkii osadu czynnego. Pochodzenie oraz właściwości fizyczno-chemiczne dawkowanego materiału mineralnego determinuje skuteczność poprawy charakterystyki sedymentacyjnej osadu czynnego.

Badania wykazały, że małe ilości substancji pylistych ($< 0,5 \text{ g/dm}^3$) w sposób nieznaczny oddziałują na właściwości sedymentacyjne osadu czynnego, przede wszystkim na gęstość osadu czynnego, opadalność i prędkość opadania kłaczków osadu czynnego. Dopiero obecność w osadzie czynnym większej ilości obciążnika pylistego ($0,75\div 1,0 \text{ g/dm}^3$) determinuje poprawę charakterystyki sedymentacyjnej, czego efektem jest zrównoważony przebieg opadalności osadu czynnego. Ma to istotne znaczenia w zakresie eksploatacji osadników wtórnych i przede wszystkim sekwencyjnych reaktorów w porcjowych, w których wszelkie zaburzenia sedymentacyjne prowadzą do obniżenia efektywności oczyszczania ścieków. Dodatkowo zaobserwowano, że w przypadku osadu spęczniałego ($IO > 230 \text{ cm}^3/\text{g s.m.}$) dodatek materiałów pylistych w niewielkich ilościach ($< 0,5 \text{ g/dm}^3$) może prowadzić do zmniejszenia prędkości opadania.

Przedmiotowe badania jednoznacznie wykazały, że spośród testowanych materiałów pylistych najwyższą skuteczność w aspekcie poprawy właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego wykazał keramzyt, o czym świadczy bardzo dobra inkorporacja cząstek w kłaczkii osadu czynnego, najwyższy ponad 20% poziom zmniejszenia indeksu osadu czynnego, skuteczna poprawa opadalności oraz intensyfikacja prędkości sedymentacji osadu czynnego.

Literatura

1. Cantet J., Paul E., Claus F.: Upgrading performance of an activated sludge process through addition of talqueous powder. *Water, Science and Technology*, 1996, 34(5-6), 75-83.
 2. Chudoba P., Pannier M.: Use of Powdered Clay to Upgrade Activated Sludge Process. *Environmental Technology*, 1994, 15, 863-870.
 3. Czerwionka K.: Zastosowanie reagentów chemicznych do zwalczania bakterii nitkowatych *Nocardia*. Seminarium Naukowo-Techniczne pt. „Różnorodność zastosowań chemii w oczyszczaniu ścieków, obróbce osadów i zwalczaniu odorów”. Darłówek, 12-14 września 2007 r., 67-79.
 4. Drzewicki A.: Effect of application of polyaluminium chloride on reducing exploitation problems at the wastewater treatment plant in Olsztyn. *Polish Journal of Natural Sciences*, 2009, 24(3), 158-168.
 5. Fazekas B., Pitás V., Thury P., Kárpáti Á.: Examination of the use of support materials of natural origin in wastewater treatment. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém*, 2009, 37(1), 1-4.
 6. Geneja M.: Zastosowanie glinu do ograniczania rozwoju bakterii nitkowatych w systemach osadu czynnego. *Przemysł Chemiczny*, 2008, 87, 5, 452-455.
 7. Gerardi M.H.: *Settleability problems and loss solids in the activated sludge process*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2002.
 8. Giokas D.I., Daigger G.T., von Sperling M., Kim Y., Paraskevas P.A.: Comparison and evaluation of empirical zone settling velocity parameters based on sludge volume index using a unified settling characteristics database. *Water Research*, 2003, 37, 3821-3836.
 9. Hosseinlou R., Taebi A.: Comparison of influence of walnut shell, clay and powdered activated carbon on settleability of activated sludge. *Journal of Environmental Studies*, 2010, 36, (53), 63-70.
 10. Jenkins D., Richard M.G., Daigger G.T.: *Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming, and other solids separation problems*, 3rd Edition, IWA Publishing, London, 2004.
 11. Juang D.: Effects of synthetic polymer on the filamentous bacteria in activated sludge. *Bioresource Technology*, 2005, 96, 31-40.
 12. Kocwa - Haluch R., Woźniakiewicz T.: Analiza mikroskopowa osadu czynnego i jej rola w kontroli procesu technologicznego oczyszczania ścieków. *Czasopismo Techniczne. Środowisko*, 2011, 6, 108, 141-162.
 13. Lemmer H.: *Przyczyny powstawania i zwalczania osadu spęczniałego*. Wyd. Seidel-Przywecki, Szczecin, 2000.
 14. Mamais D., Kalaitzi E., Andreadakis A.: Foaming control in activated sludge treatment plants by coagulants addition. *Global NEST Journal*, 2011, 13, 3, 237-245.
 15. Masłoń A., Tomaszek J.A.: Kierunki zastosowania mineralnych materiałów pylistych w technologii osadu czynnego – studium literatury. *Prace Naukowe Inżynieria Środowiska – Współczesne problemy inżynierii i ochrony środowiska*, 2012, 59, 5-23.
-

16. Mines R.O., Vilagos J.L., Echelberger W.F., Murphy R.J.: Conventional and AWT mixed-liquor settling characteristics. *Journal Environmental Engineering*, 2001, 127(3), 249-258.
 17. Rasmussen M.R., Larsen T., Claus F.: Improving settling dynamics of activated sludge adding fine talc powder. *Water, Science and Technology*, 1996, 34, 5-6, 11-18.
 18. Rasmussen M.R., Larsen T., Claus F.: Poprawa dynamiki sedimentacji osadu czynnego poprzez dawkowanie talku w postaci pylistej. *Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Usuwanie związków biogennych ze ścieków”* Kraków, 16-18 czerwca 1997 r.
 19. Vanderhasselt A., Verstraete W.: Short-term effects of additives on sludge sedimentation characteristics. *Water Research*, 1999, 33(2), 381-390.
 20. Walczak M., Cywińska A.: Application of selected chemical compounds to limit the growth of filamentous bacteria in activated sludge. *Environmental Protection Engineering*, 2007, 33, 2, 221-230
-

Zastosowanie procesu MIEX®DOC w połączeniu z procesami membranowymi do usuwania zanieczyszczeń z wód powierzchniowych

Mariola Rajca, Ewa Szymura

1. Wstęp

Naturalne substancje organiczne (NOM) stanowią problem w prawidłowej eksploatacji stacji uzdatniania wody m.in. poprzez blokowanie powierzchni żywic jonowymiennych i membran. Do głównych składników NOM należy zaliczyć substancje humusowe, które powszechnie występują w środowisku wodnym. Substancje humusowe nadają wodzie barwę i mętność, uczestniczą w transporcie mikrozanieczyszczeń (metali ciężkich, pestycydów, substancji powierzchniowo czynnych), a w procesach utleniania i dezynfekcji wody stanowią mogą prekursory związków kancerogennych i mutagennych – produktów ubocznych chlorowania wody [1, 2]. Mając na uwadze powyższe przesłanki nowoczesne stacje uzdatniania wody powinny skłaniać się do eliminacji ubocznych produktów dezynfekcji poprzez usunięcie naturalnych substancji organicznych przed procesem chlorowania.

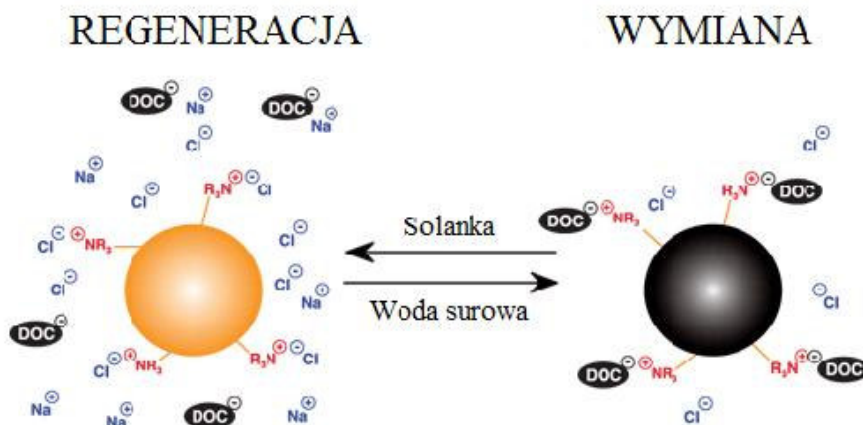
Tradycyjne sposoby usuwania związków organicznych wymagają zastosowania skomplikowanych procesów uzdatniania implikujących znaczne wydatki inwestycyjne i wysokie koszty eksploatacyjne. Stając naprzeciw nowoczesnym rozwiązaniom firma Orica Watercare opracowała technologię MIEX®DOC, która bazuje na wykorzystaniu jonowymiennej żywicy magnetycznej MIEX® (*Magnetic Ion Exchange Resin*). Drobna granulacja żywicy, od 2 do 5 razy mniejsza w porównaniu z tradycyjnymi anionitami, pozwala wytworzyć większą powierzchnię właściwą, co zwiększa dostępność do miejsc aktywnych i powoduje większą zdolność wymienną żywicy w stosunku do konwencjonalnych metod wymiany jonowej. W wyniku procesu wymiany jonowej obniżeniu ulega rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) przy niewielkim przyroście stężenia chlorków. Żywica MIEX®DOC pozwala również na usunięcie anionów nieorganicznych, takich jak siarczany, siarczki, bromki, fluorki i arseniany. Stopień ich usunięcia zależy od konkurencji pomiędzy wszystkimi jonami obecnymi w wodzie o miejsca aktywne żywicy [3-6]. Zasadę działania żywicy MIEX® przedstawiono na rysunku 1.1.

Zawarty w polimerowej strukturze żywicy MIEX® składnik magnetyczny ułatwia sedymentację ziaren i zapewnia wysoki odzysk żywicy. Do procesu regeneracji żywicy stosuje się roztwory solanki, np. NaCl, KCl, MgCl₂, NaSO₄. Na rysunku 1.2 przedstawiono obraz mikroskopowy żywicy świeżej/poregeneracyjnej i zużytej [4,5,7,8].

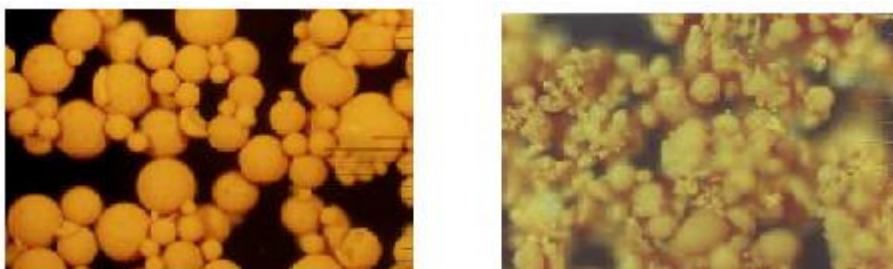
Technologia MIEX®DOC bardzo dobrze współpracuje z technikami membranowymi, pozwalając na zmniejszenie zawartości ubocznych produktów dezynfekcji i ograniczenie zjawiska blokowania membran tzw. *foulingu*. W procesie wymiany jonowej preferencyjnie usuwane są substancje o małej masie cząsteczkowej (<10 kDa), które w znacznym stopniu odpowiedzialne są za blokowanie membran. Technologia MIEX®DOC może być stosowany jako wstępny proces oczyszczania wody, bądź też proces doczyszczający stanowiący jeden z ostatnich etapów uzdatniania wody. Zastosowanie procesu MIEX® na jednym z pierwszych etapów uzdatniania wody skutkuje zmniejszeniem ilości powstających osadów oraz przedłużeniem cykli filtracyjnych.

Proces MIEX®DOC wdrożony został na stacjach uzdatniania wody w australijskich miastach Adelaide Hills i Perth. Zastosowanie żywicy MIEX® przed koagulacją i filtracją pozwoliło

na obniżenie dawki koagulantu o 45%, RWO o ponad 24 %, zapotrzebowania na chlor o 18%, stężenia THM-ów o 56% [4].



Rys. 1.1. Zasada działania żywicy MIEX[®] [3]



Rys. 1.2. Mikroskopowy obraz żywicy świeżej/poregeneracyjnej (po lewej) i zużytej (po prawej) [4]

Ocena przydatności procesu MIEX[®]DOC do oczyszczania wody powierzchniowej wymaga wykonania wstępnych badań technologicznych. Standardowa procedura obejmuje kolejne etapy badawcze: analizę składu chemicznego i właściwości domieszek wody, testy naczyniowe oraz badania pilotowe. Celem przeprowadzonych badań było uzyskanie większej sprawności oczyszczania wód powierzchniowych z zastosowaniem procesów zintegrowanych MIEX[®]DOC - MF/UF.

2. Proces MIEX[®]DOC – filtracja membranowa

2.1 Metodyka badań

W badaniach efektywności procesów jednostkowych i zintegrowanych zastosowano wodę powierzchniową otrzymaną przez zmieszanie wód ze stawu leśnego i łąkowego zlokalizowanych na terenie województwa śląskiego. Wodę surową wytypowano ze względu na zawartość związków organicznych wynoszącą 14,25 mg/l mierzonych jako ogólny węgiel organiczny (OWO). W tabeli 2.1.1 zestawiono parametry fizyczno-chemiczne wody powierzchniowej.

Tabela 2.1.1. Parametry fizyczno-chemiczne wody powierzchniowej.

Parametr	Woda surowa
Temperatura, °C	20
pH	7,62
Przewodnictwo, mS	0,94
Twardość ogólna, mg CaCO ₃ /l	224
Mętność, NTU	1,45
Absorbancja, UV _{254nm}	0,39
Barwa, mg Pt/l	53
F ⁻ , mg/l	0,47
Br ⁻ , mg/l	0,41
NO ₃ ⁻ , mg/l	18,63
SO ₄ ²⁻ , mg/l	98,23
Cl ⁻ , mg/l	309,1
OWO, mg/l	14,25
RWO, mg/l	13,64

Na podstawie wyników badań testów naczyniowych procesu MIEX[®]DOC wyznaczono dawkę żywicy MIEX[®] zastosowaną w procesach zintegrowanych. Testy naczyniowe prowadzono na stanowisku składającym się z pięciu zlewek wyposażonych w mieszadła elektryczne z systemem regulacji prędkości obrotów. Badania polegały na mieszaniu kolejnych dawek żywicy z wodą powierzchniową z intensywnością mieszania, zgodną z zaleceniami literatury [9], 150 obr/min. Testy naczyniowe prowadzono stosując dawki żywicy MIEX[®] 5, 10, 15, 20 ml/l przy czasie kontaktu żywicy z wodą wynoszącym 30 minut oraz 30 minutowym czasie sedymentacji. W cieczy nadosadowej oznaczono intensywność barwy, absorbancję przy długości fali 254 nm oraz stężenie rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). Stopnie obniżenia wartości analizowanych wskaźników zanieczyszczeń (R) wyznaczono zgodnie z wzorem 2.1.1.

$$R=(x_p-x_n)100/x_p, \% \quad (2.1.1.)$$

gdzie:

x_p -wartość wskaźnika x wody surowej,

x_k -wartość wskaźnika x wody poprocesowej.

Proces ultrafiltracji prowadzono w układzie jednokierunkowym *dead-end* przy zastosowaniu zestawu badawczego Millipore CDS10 System (Millipore&Amicon) z membraną ultrafiltracyjną płaską UH030 wykonaną z polieterosulfonu o wielkości porów 30kDa. Proces zintegrowany MIEX[®]DOC-UF polegał na mieszaniu wody surowej z dawką żywicy MIEX[®]

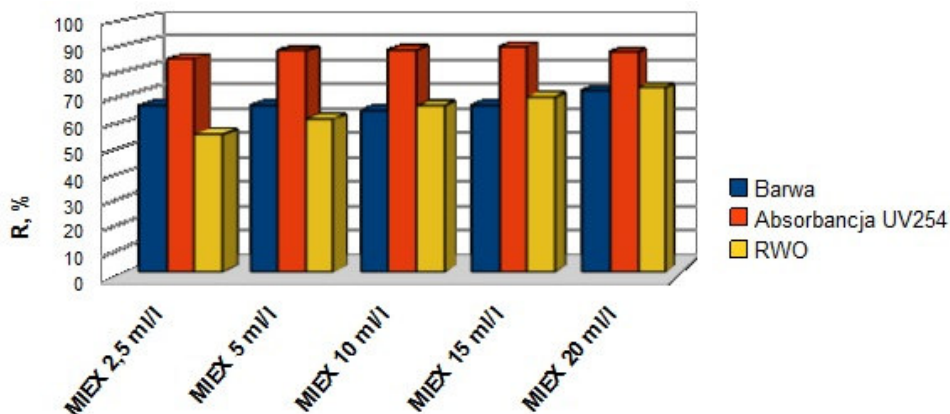
5ml/l, po czym po 30 minutowej sedymentacji żywicę wodę nadosadową poddawano procesowi ultrafiltracji.

Proces zintegrowany MIEX[®]DOC-MF realizowano w układzie *cross-flow*. W procesie zastosowano membranę kapilarną mikrofiltracyjną z polipropylenu o wielkości porów 0,2 mikrometry. Membrana pracowała pod ciśnieniem roboczym 0,1 MPa, przy prędkości liniowej wody nad powierzchnią membrany 3,35 m/s. Realizowany proces polegał na mieszaniu wody surowej z dawką żywicę MIEX[®] 5ml/l, a następnie ciecz nadosadową podawano bezpośrednio do węzła recyrkulującego (zbiornika nadawy) układu membranowego.

Wodę surową poddano jednostkowym procesom ultrafiltracji i mikrofiltracji prowadzonych adekwatnie do procesów zintegrowanych.

2.2 Testy naczyniowe

Pierwszy etap badań polegał na przeprowadzeniu testów naczyniowych dla procesu MIEX[®]DOC podczas oczyszczania wytypowanej wody powierzchniowej. Celem testów naczyniowych było ustalenie optymalnej dawki żywicę MIEX[®] do prowadzenia procesów zintegrowanych MIEX[®]DOC-MF/UF. W wodzie powierzchniowej stwierdzono ponad 60%-ową redukcję barwy dla dawek od 2,5ml/l do 15 ml/l MIEX[®] -u i 70%-ową dla dawki 20 ml/l żywicę. Obniżenie absorbancji przy długości fali 254 nm dla wszystkich dawek kształtowało się na poziomie ponad 80%. Stopień redukcji RWO wzrastał wraz ze zwiększeniem dawki żywicę z 54,9% do 73%. Wyniki badań testów naczyniowych wody powierzchniowej przedstawiono graficznie na rysunku 2.2.1.



Rys. 2.2.1 Wpływ dawki żywicę MIEX[®] na obniżenie barwy, absorbancji oraz RWO w wodzie powierzchniowej

Na podstawie wyników testów naczyniowych do procesów zintegrowanych przyjęto dawkę żywicę MIEX[®] w ilości 5 ml/l. Przeprowadzone badania potwierdziły skuteczność żywicę w zakresie usuwania barwy i naturalnych substancji organicznych oraz wykazały konieczność przeprowadzenia tego typu badań przed zastosowaniem procesu MIEX[®]DOC w powiązaniu z innymi procesami.

2.3 Proces zintegrowany MIEX[®] DOC-UF

Analizując parametry wody poddanej samodzielnemu procesowi ultrafiltracji zaobserwowano 20%-ową redukcję barwy i RWO oraz 15%-owe obniżenie absorbancji. W procesie zin-

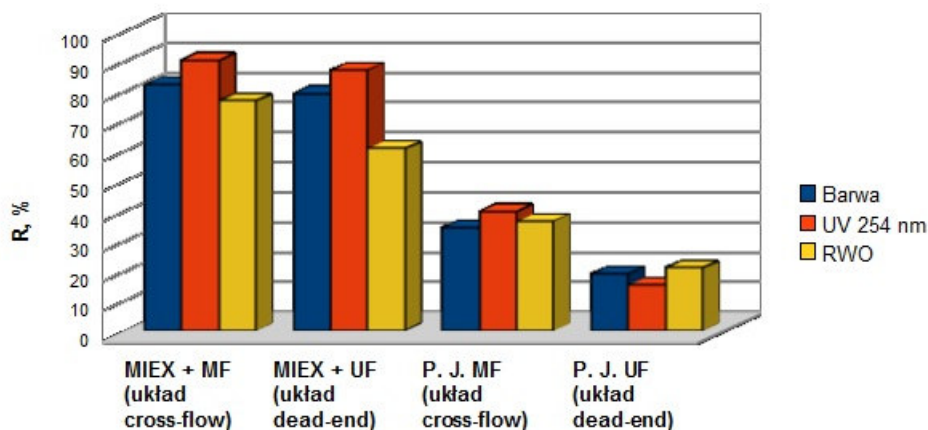
tegowanym MIEX[®]DOC-UF efektywność usunięcia barwy i absorpcji zwiększyła się ponad czterokrotnie w stosunku do procesu jednostkowego. Stwierdzono również 60%-owe zmniejszenie RWO. Zastosowanie dwustopniowego procesu oczyszczania wody MIEX[®]DOC-UF pozwoliło na 10%-owy wzrost obniżenia rozpuszczalnych substancji organicznych, scharakteryzowanych jako RWO, w porównaniu do jednostkowego procesu MIEX[®]DOC. Podobne stopnie obniżenia barwy i absorpcji zaobserwowano w obu procesach. Zastosowanie procesu UF po wymianie jonowej MIEX[®] spowodowało zmniejszenie intensywności *foulingu* w porównaniu do samodzielnego procesu ultrafiltracji. Uzyskane wyniki badań świadczą o tym, iż żywica MIEX[®] usuwa z wody małocząsteczkowe frakcje naturalnych substancji organicznych, które odpowiedzialne są za blokowanie membrany.

2.4 Proces zintegrowany MIEX[®]DOC-MF

Zastosowana membrana mikrofiltracyjna w procesie zintegrowanym MIEX[®]DOC-MF tylko w niewielkim stopniu doczyściła wodę po procesie MIEX[®]DOC. Odnotowano około 10%-owe obniżenie barwy i absorpcji przy długości fali 245 nm oraz ponad 16%-we zmniejszenie stężenia rozpuszczonych substancji organicznych w stosunku do procesu jednostkowego MIEX[®]DOC. Analiza parametrów wody po procesie samodzielnej mikrofiltracji potwierdziła jej niską skuteczność. Porównując efektywność procesu jednostkowego MF z procesem dwustopniowym MIEX[®]DOC-MF stwierdzono 40%-we zwiększenie efektywności usuwania barwy, absorpcji i RWO po zastosowaniu żywicy MIEX[®].

2.5 Analiza porównawcza MF i UF w procesach jednostkowych i zintegrowanych

Analizę porównawczą procesów jednostkowych i zintegrowanych zastosowano do opisu efektywności oczyszczania wody powierzchniowej dla procesów MIEX[®]DOC-UF/MF oraz bezpośredniej MF/UF. Uzyskane stopnie obniżenia barwy, absorpcji i RWO dla poszczególnych procesów zestawiono na rysunku 2.3.1.



Rys. 2.3.1 Redukcja wskaźników jakości wody w procesie zintegrowanym MIEX[®]DOC-MF/UF oraz procesach jednostkowych MF i UF.

Porównując stopnie redukcji zanieczyszczeń w wodzie powierzchniowej dla procesów jednostkowych stwierdzono ponad 15%-owe zwiększenie skuteczności usunięcia wskaźników jakości wody powierzchniowej dla membrany mikrofiltracyjnej. Zastosowanie żywicy MIEX[®] w pierwszym etapie uzdatniania wody spowodowało dwukrotne zwiększenie efektywności procesów membranowych. Zarówno dla membrany UF jak i MF w procesie zinte-

gromy stwierdzono porównywalny stopień redukcji barwy i absorpcji niezależnie od sposobu prowadzenia procesu. Lepsze efekty usuwania zanieczyszczeń organicznych jako RWO odnotowano jedynie dla mikrofiltracji prowadzonej w układzie *cross-flow*.

3. Posumowanie

1. Uzyskane wyniki testów naczyniowych potwierdzają teoretyczne możliwości wykorzystania procesu MIEX[®]DOC w stosunku do usunięcia rozpuszczonego węgla organicznego, zmniejszenia wartości absorpcji oraz intensywności barwy. Otrzymane wyniki świadczą o wysokiej skuteczności procesu MIEX[®]DOC.
2. W testach naczyniowych wykazano, że stopień obniżenia barwy, absorpcji i RWO w procesie jednostkowym zależy od dawki żywicy MIEX[®] dodanej do wody.
3. Wykazano wysoką efektywność oczyszczania wody z naturalnych substancji organicznych w procesie MIEX[®]DOC-MF. Stwierdzono, iż skuteczność separacji w procesie zintegrowanym zależy od rodzaju (cut-off) membrany.
4. Uzyskane wyniki w pełni uzasadniają połączenie procesu MIEX[®]DOC z filtracją membranową, ze względu na poprawę skuteczności usuwania zanieczyszczeń w porównaniu do procesów jednostkowych.

Literatura

1. Anielak A., Jaworska E., Pitrus K., Wybrane substancje organiczne występujące w wodach powierzchniowych, będące prekursorami UPUD, *Technologia Wody* nr 4, 2012, str. 33-38
2. Nawrocki J., *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012, str. 33-46
3. Dissolved Organic Carbon Removal for DBP Reduction & Improved Process Performance, Orica Watercare, www.miexresin.com, marzec 2010
4. Bourke M., Slunjski M., Leary B., Smith P., Scale-up of the scale-up of the MIEX[®]DOC process for full scale water treatment plants, 18th Federal Convention AWWA Proceedings, 1999, Adelaide, www.miexresin.com, marzec 2010
5. Kabsch-Korbutowicz M., Wymiana jonowa jako metoda wstępnego uzdatniania wody przed procesem niskociśnieniowej filtracji membranowej, *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska*, nr 23, 2006, str. 515-526
6. Mołczan M., Biłyk A., Slunjski M., Celer K., Zastosowanie testów naczyniowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX[®]DOC, *Ochrona Środowiska*, nr 2, 2005, str. 3-7
7. Pelekani C., Drikas D., Bursill d., Application of direct filtration to MIEX[®] treated river Murray water, www.miexresin.com, marzec 2010
8. Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska a., Proces MIEX[®]DOC jako metoda przydatna do wstępnego oczyszczania wody przed procesem filtracji na membranach ceramicznych, *Rocznik Ochrony Środowiska*, Tom 11, 2009, str. 595-605
9. Mołczan M., Karpińska-Portela A.M., Ocena teoretycznych i praktycznych możliwości usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany jonowej, *Ochrona Środowiska*, nr 1, 2009, str. 31-36

Biotransformacja niesterydowych leków przeciwzapalnych

Dorota Domaradzka, Sylwia Łabużek

1. Wstęp

Niesterydowe leki przeciwzapalne (NLPZ) są bardzo zróżnicowanymi związkami pod względem chemicznym [3]. Pochodne kwasu arylopropionowego, do których należy naproksen i ibuprofen, pochodna kwasu fenylooctowego – diklofenak oraz pochodna aminofenolu – paracetamol należą do najbardziej popularnych leków dostępnych bez recepty [4]. Naproksen, ibuprofen, diklofenak oraz paracetamol wykazują działanie przeciwbólowe, przeciwzapalne i przeciwgorączkowe, poprzez hamowanie syntezy prostanoidów. Prostanoidy, do których zalicza się prostaglandyny (PG), prostacyliny (PGI₂) i trombosan A₂ (TXA₂), powstają na drodze utleniania i cyklizacji uwalnianego przez fosfolipazę A₂ kwasu arachidonowego z błon komórkowych przez syntazę cyklicznego nadtlenu prostaglandynowego, nazywanej także cyklooksygenazą (COX). Wyróżnia się trzy izoenzymy cyklooksygenazy: COX-1, COX-2 i COX-3. COX-1 określana jest jako enzym „konstrytuwny”, gdyż jej aktywność w komórce związana jest z udziałem w regulacji homeostazy komórkowej. COX-2 to postać indukowana – ulega aktywacji pod wpływem czynników uwalnianych w stanie zapalnym, natomiast aktywność COX-3 została wykazana zwłaszcza w ośrodkowym układzie nerwowym. Naproksen oraz ibuprofen hamują nieswoiście zarówno COX-1 jak i COX-2. Diklofenak wykazuje większe powinowadztwo do COX-2, natomiast paracetamol hamuje COX-3 w ośrodkowym układzie nerwowym. Działanie przeciwzapalne paracetamolu jest zdecydowanie słabsze w porównaniu z pozostałymi przeciwzapalnymi lekami niesterydowymi ze względu na hamowanie działania cyklooksygenaz głównie w ośrodkowym układzie nerwowym. Lek ten jest również stosowany w produkcji barwników azowych jak i chemikaliów fotograficznych [2, 5, 6, 11, 16].

Ze względu na łatwą dostępność (bez recepty) niesterydowych leków przeciwzapalnych, w ostatnich latach obserwuje się wzrost ich produkcji i sprzedaży. Szacuje się, że niesterydowe leki przeciwzapalne sprzedawane są w setkach ton przeliczając na substancję czynną, a następnie konsumowane przez ludzi, jak i stosowane w weterynarii, ostatecznie stanowią zanieczyszczenie wód powierzchniowych, podziemnych, a nawet wody pitnej [9, 13].

2. Występowanie niesterydowych leków przeciwzapalnych w środowisku

Można wyróżnić wiele dróg przedostawania się farmaceutyków do środowiska (Rys. 2.1). Głównym ich źródłem są gospodarstwa domowe oraz szpitale. Leki oraz ich metabolity, których aktywność biologiczna często jest porównywalna ze związkiem macierzystym, wraz z moczem i kałem trafiają do kanalizacji. Ponadto niezużyte lub przeterminowane są często splukiwane w toaletach [9, 13]. Niektóre gospodarstwa domowe nie posiadają kanalizacji, a ścieki są gromadzone w niedostatecznie zabezpieczonych przydomowych szambach. Nieszczelność ta pozwala na przedostawanie się NLPZ do wód powierzchniowych i podziemnych. Ostatecznie ścieki komunalne (wypompowywane z szamb, bądź dostarczane kanalizacją) są kierowane do miejskich oczyszczalni. Tradycyjne technologie oczyszczania niestety nie są w stanie zapewnić wystarczającego usunięcia tego rodzaju zanieczyszczenia [13]. Farmaceutyki, często pozostające w fazie wodnej, słabo wiążą się z osadami ściekowymi, a większość z nich, w późniejszym etapie oczyszczania, nie jest rozkładana przez osad czynny. Ksenobiotyk będący substancją o dużej aktywności biologicznej, bądź związkiem silnie toksycznym, może prowadzić nawet do niewielkiego zaburzenia homeostazy - parametrów fizyko-chemicznych wody w oczyszczalni, co prowadzi m. in. do rozprzęgnięcia

metabolizmu komórkowego. Powoduje to zmiany ekosystemu: zachwianie równowagi międzygatunkowej i eliminację wrażliwych gatunków, czego następstwem jest zaburzenie pracy oczyszczalni [10]. Obiekty uzdatniania wody pitnej (poprzez procesy takie jak koagulacja i flokulacja, filtracja i dezynfekcja) również nie są w stanie efektywnie usuwać farmaceutyków, przez co niesterydowe leki przeciwzapalne mogą być nieumyślnie spożywane przez ludzi. Dokładnym przykładem obecności NLPZ w wodzie pitnej jest wykrycie około 10ng/l diklofenaku, w jednym z prywatnych kranów w Berlinie [13, 15].

Farmaceutyki często trafiają na wysypiska i po rozpuszczeniu (jeżeli wyrzucono je w stanie stałym), poprzez odcieki przedostają się do wód gruntowych. Leki weterynaryjne, trafiają do środowiska wodnego głównie ze spływami powierzchniowymi z pól uprawnych nawożonych nawozem zwierzęcym; natomiast na terenach o deficycie wody, stosowanie systemu irygacyjnego, sztucznego zasilania wodami podziemnymi i ponownego wykorzystania wody odpadowej, prowadzi do akumulacji ciągle dostarczanych farmaceutyków. Źródłem NLPZ w środowisku wodnym są także ścieki przemysłowe jak i infiltracja wód z cmentarzy [12, 13, 14].



Rysunek 2.1. Drogi przedostawania się farmaceutyków do środowiska wodnego [na podstawie: 13].

3. Biotransformacja wybranych niesterydowych leków przeciwzapalnych

3.1. Metody fizyko-chemiczne w usuwaniu NLPZ a ich biotransformacja

Opracowano wiele metod fizyko-chemicznych, które skutecznie usuwają ze środowiska niesterydowe leki przeciwzapalne (Tabela 3.3.1). Pomimo, że po ich zastosowaniu, w danym środowisku, nie wykrywa się obecności leku macierzystego, to prowadzą one do akumulacji półproduktów, które w wyniku badań okazały się bardziej toksyczne niż związki wyjściowe. Stąd też alternatywą wydaje się być biotransformacja, która mogłaby ostatecznie prowadzić nawet do mineralizacji, co byłoby korzystne z punktu widzenia środowiska (biodegradacja związku) [1, 6, 7, 15].

Tabela 3.3.1. Metody fizyko-chemiczne stosowane w degradacji wybranych NLPZ.

NPLZ	Naproksen	Ibuprofen	Diklofenak	Paracetamol
Metody fizyko-chemiczne	-chlorowanie -ozonowanie -fototransformacja -poddawanie działaniu H ₂ O ₂ oraz UV	fotokataliza TiO ₂	fototransformacja	-oksydacja H ₂ O ₂ /UV -fotokataliza TiO ₂ -oksydacja fotoelektro-fentonowa

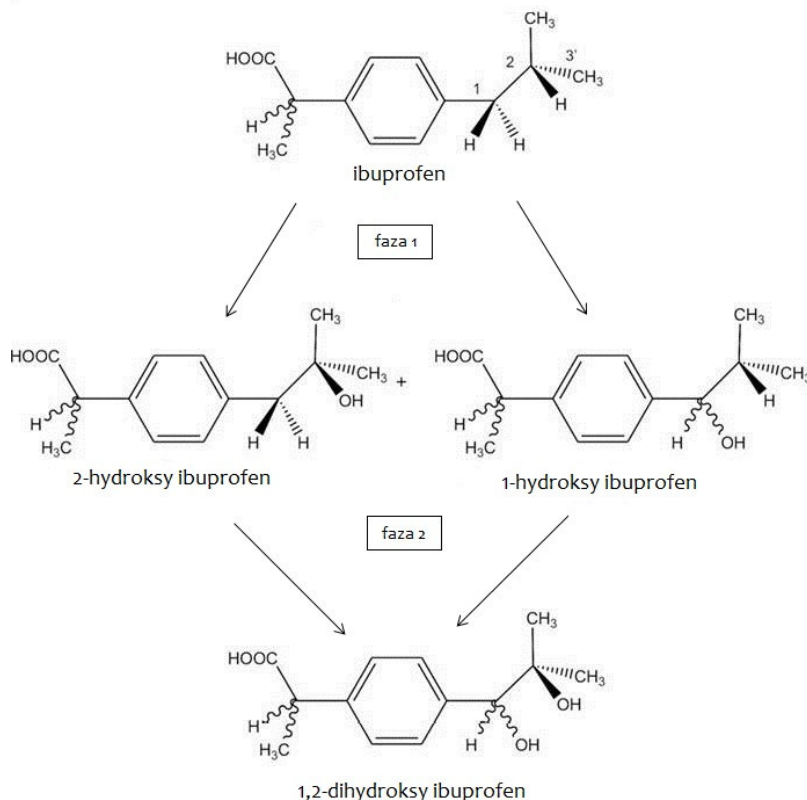
3.2. Biotransformacja wybranych NLPZ

Z danych literaturowych wynika, że procesy biologicznej transformacji niesteroidowych leków przeciwzapalnych zachodzą z udziałem niewielkiej grupy mikroorganizmów należących głównie do grzybów mikroskopowych. Grzyby zgnilizny białej są organizmami, które wykazały się zdolnością do biotransformacji niesterydowych leków przeciwzapalnych takich jak naproksen i ibuprofen. W badaniach przeprowadzonych przez Marco-Urrea i wsp. w 2010 roku oznaczono metabolity naproksenu; rok wcześniej natomiast zaproponowano szlak rozkładu ibuprofenu przez *Trametes versicolor*. Organizmy te są wyposażone w mało specyficzne enzymy ligninolityczne (wykazano wysoki potencjał redukcyjny peroksydazy manganowej i ligninowej oraz lakkazy), które produkowane są konstytutywnie, ponadto posiadają wewnątrzkomórkowy cytochrom P-450, co pozwala im na alternatywną drogę biotransformacji ksenobiotyku [7, 8].

W celu zbadania rozkładu naproksenu przez grzyba zgnilizny białej przeprowadzono inkubację *Trametes versicolor* w obecności tego leku. W eksperymencie uwzględniono kontrolę abiotyczną jak i również wzięto pod uwagę możliwość absorpcji leku na powierzchni komórek. Wykazano, że naproksen ulegał biotransformacji w 95%, a absorpcja na powierzchni grzyba była niewielka - jedynie 23,7% [7]. W badaniach wykazano, że za rozkład naproksenu odpowiedzialne są enzymy ligninolityczne – jak i cytochrom P-450. Rolę lakkazy określono w układzie doświadczalnym z oczyszczonym enzymem, natomiast wpływ cytochromu P-450 na biotransformację farmaceutyku badano w obecności jego inhibitora 1-aminobenzotriazolu. W układzie z inhibitorem cytochromu P450 zaobserwowano inhibicję transformacji naproksenu, co wskazywało na udział układu cytochromowego w przemianach tego leku [7]. Podczas prowadzenia hodowli zaobserwowano pojawienie się dwóch metabolitów: kwasu 2-(-6-hydroksynaftalen-2-ilo)- propionowego (6-desmetylonaproksen), który jest również typowym metabolitem naproksenu wydalany przez ludzi zażywających lek, oraz 1-(6-metoksynaftalen-2-ilo) etanonu. Pierwszy metabolit powstawał w wyniku hydroksylacji z udziałem cytochromu P-450. Metabolit drugi natomiast pojawił się w układach zawierających oczyszczoną laktazę. W trakcie dalszego prowadzenia hodowli oba metabolity zanikały, co może świadczyć o całkowitej mineralizacji związku [7].

Marco-Urrea i wsp. badali zdolność grzybów zgnilizny białej: *T. versicolor*, *Irpex lacteus*, *Ganoderma lucidum* i *Phanerochaete chrysosporium* do biotransformacji ibuprofenu. W doświadczeniach podjęli próbę opisanie układów enzymatycznych odpowiedzialnych za ten proces. Autorzy ci wykluczyli udział peroksydazy manganowej, lakkazy oraz cytochromu P-450 w biotransformacji ibuprofenu i zasugerowali alternatywną drogę rozkładu tego leku (Rys. 3.2.2) [8]. W trakcie trwania hodowli *T. versicolor* w obecności ibuprofenu wykryto dwa jego metabolity: 1-hydroksyibuprofen oraz 2-hydroksyibuprofen, które następnie ulegały drugiej hydroksylacji do 1,2-dihydroksyibuprofenu. Opisane przemiany przed-

stawiono na rysunku 3.2.1. Otrzymany 1,2-dihydroksyibuprofen odznaczał się wyższą toksycznością w środowisku od leku macierzystego [8].



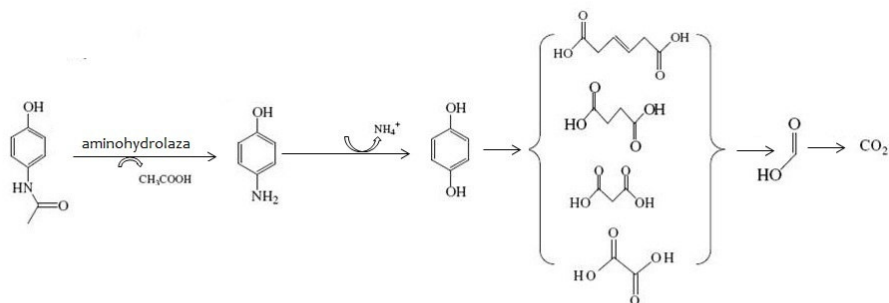
Rysunek 3.2.1. Szlak rozkładu ibuprofenu [na podstawie: 8].

Lekiem niesterydowym przeciwzapalnym często występującym w środowisku wodnym jest paracetamol. W doświadczeniu przeprowadzonym przez Lilię wsp. wykazano, że jest on całkowicie mineralizowany przez szczepy z rodzaju *Stenotrophomonas* oraz *Pseudomonas*. Rozkład paracetamolu prowadzono zarówno w monokulturach jak też po zastosowaniu populacji mieszanej. Wykazano, że najbardziej efektywnie proces ten zachodził w mieszanym konsorcjum; prawdopodobnie pomiędzy szczepami zachodzą interakcje synergiczne ułatwiające degradację tego ksenobiotyku [6]. Identyfikacja metabolitów pośrednich pozwoliła na zaproponowanie szlaku degradacji paracetamolu. W każdej z hodowli oznaczono dwa metabolity pośrednie: 4-aminofenol oraz hydrochinon. Ponadto zidentyfikowano takie związki jak: kwasy 2-karboksyheksanowy, bursztynowy, mrówkowy, szczawiowy, maleinowy oraz azotany i azotyny. Zaproponowany szlak rozkładu paracetamolu przedstawiono na rysunku 3.2.2 [6].

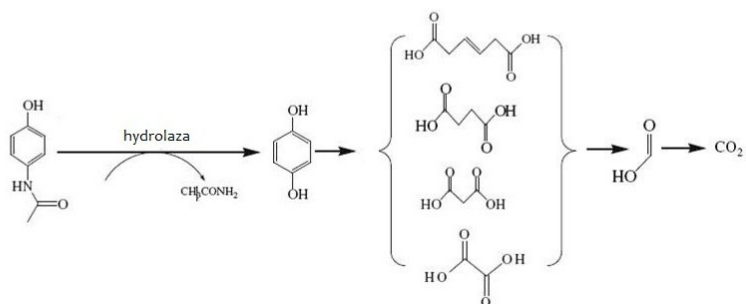
W pierwszym etapie rozkładu paracetamol jest przekształcany do 4-aminofenolu przez aminohydrolazę z równoczesnym uwolnieniem kwasu octowego. Następnie grupa aminowa zostaje zastąpiona grupą hydroksylową w wyniku czego powstaje hydrochinon. Pierścień hydrochinonu ulega rozszczepieniu do kwasów alifatycznych: 2-karboksyheksanowego, bursztynowego, maleinowego i szczawiowego. Alternatywnie paracetamol może ulegać hydroksylacji z równoczesnym odłączeniem acetamidu. Powstały hydrochinon ulega następ-

nie rozszczepieniu do alifatycznych produktów. Ostatecznie paracetamol ulega całkowitej mineralizacji do H_2O i CO_2 [6].

(1)



(2)



Rysunek 3.2.2. Szlak biodegradacji paracetamolu [na podstawie: 6].

4. Posumowanie

Podsumowując, nadal niewiele wiadomo na temat biotransformacji niesterydowych leków przeciwzapalnych przez bakterie. Procesy zostały lepiej poznane w układach z grzybami mikroskopowymi. Na uwagę zasługuje jednak fakt, że biodegradacja okazuje się mniej szkodliwa dla środowiska w porównaniu z metodami fizyko-chemicznymi stąd istotne jest prowadzenie dalszych badań nad pozyskiwaniem szczepów o zwiększonej zdolności do degradacji niesteroidowych związków przeciwzapalnych.

Literatura

1. Adamek E., Jakubczyk J., Baran W., Makowski A., Lipska I., Ziemiańska J., Sobczak A. (2011) Fotodegradacja wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku wodnym. Proceedings of ECOpole 5, 147-153.
2. Burdan F., Chałas A., Szumiało J. (2006) Cyklooksigenaza i prostanoidy – znaczenie biologiczne. Postępy Hig Med. Dosw. 60, 129-141.
3. Danysz A. (1995) Kompendium farmakologii i farmakoterapii. Wydawnictwo Volumed, Wrocław.
4. Janiec W., Kupińska J. (2002) Farmakodynamika. Podręcznik dla studentów farmacji. PZWL, Warszawa.
5. Janiec W. (2001) Kompendium farmakologii. PZWL, Warszawa.

6. Lili Z., Jun H., Runye Z., Qingwei Z., Jianmeng C. (2012) Degradation of paracetamol by pure bacterial cultures and their microbial consortium. *Appl Microbiol Biotechnol.* DOI 10.1007/s00253-012-4170-5.
 7. Marco-Urrea E., Pérez-Trujillo M., Blánquez P., Vicent T., Caminal G. (2010) Biodegradation of the analgesic naproxen by *Trametes versicolor* and identification of intermediates using HPLC-DAD-MS and NMR. *Bioresource Technology* 101, 2159–2166.
 8. Marco-Urrea E., Pérez-Trujillo M., Vicent T., Caminal G. (2009) Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor*. *Chemosphere* 74, 765–772.
 9. Nałęcz-Jawecki G. (2007) Farmaceutyki - nowe zanieczyszczenie środowiska. *Przegląd komunalny*. 9 (192), 20-22.
 10. Nałęcz-Jawecki G. (2006) Metody bioindykacyjne w oczyszczalniach ścieków. *Wodociągi-Kanalizacja*. 11 (33), 36-37.
 11. Obuchowicz E., Małecki A., Kmieciak-Kołada K., Okopie B. (2011) *Farmakologia dla studentów i absolwentów kierunków medycznych*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice.
 12. Rzepa J. (2009) *Oznaczanie leków i pestycydów w wodach powierzchniowych*. Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Monografie. 111, 67-77.
 13. Sosnowska K., Styczko-Grochowiak K., Gołas J. (2009) *Leki w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia*. Krakowska Konferencja Młodych Uczonych 395-404.
 14. Tiehm A., Schmidt N., Stieber M., Sacher F., Wolf L., Hoetzl H. (2011) Biodegradation of Pharmaceutical Compounds and their Occurrence in the Jordan Valley. *Water Resour Manage.* 25, 1195-1203.
 15. Yougjun Z., Sven – Uwe G., Carmen G. (2008) Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73, 1151-1161.
 16. <http://www.drugbank.ca>
-

Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska

<http://awmep.org>

Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska jest czasopismem naukowym związanym z tematyką szeroko pojętej gospodarki odpadami i wybranych zagadnień ochrony środowiska. *Archiwum* jest redagowane przez komitet redakcyjny oraz komitet naukowy złożony ze znanych i uznanych autorytetów z dziedziny gospodarki odpadami, ochrony środowiska oraz energetyki i techniki ciepłej. Czasopismo jest wydawane w formie elektronicznej na płytach CD. Artykuły są publikowane w języku polskim lub angielskim.

Tematyka

Na łamach *Archiwum* publikowane są artykuły związane z tematyką:

- gospodarka odpadami
- systemy i urządzenia ochrony środowiska
- procesy i technologie termicznego oraz biotermicznego przetwarzania odpadów
- technologie zagospodarowania odpadów
- paliwa z odpadów oraz paliwa formowane
- budowa maszyn i urządzeń ochrony środowiska
- technologie spalania paliw i odpadów
- skuteczność ekologiczna i ekonomiczna
- zrównoważony rozwój i uciążliwość ekologiczna
- czyste technologie i LCA

Artykuły

Wszystkie publikowane artykuły są wybierane przez redakcję oraz recenzowane przez członków komitetu naukowego lub innych uznanych specjalistów z dziedziny, której artykuł dotyczy.

Informacja dla autorów

Przyjmujemy teksty oryginalne, napisane zgodnie ze standardami obowiązującymi dla tekstów naukowych w języku polskim lub angielskim. Publikacja artykułów jest bezpłatna. Szczegóły na temat sposobu przygotowania artykułów są dostępne na naszej stronie internetowej.

**AGO znajduje się na Liście Czasopism Punktowanych
Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego
Przyznane punkty - 4**



**Archiwum Gospodarki Odpadami
i Ochrony Środowiska**
<http://awmep.org>
e-mail: ago@helion.pl
Published by Mastermedia sp. z o.o.
ISBN 978-83-937255-0-2