

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY OCHRONY ŚRODOWISKA i ENERGETYKI 2017

**CZYSTA
ENERGIA**

**POD REDAKCJĄ:
KRZYSZTOF PIKOŃ
MAGDALENA BOGACKA**

**WIZJA
PRZYSZŁOŚCI**



Clean
Alternative



Praca zbiorowa pod redakcją
Krzysztofa Pikonia i Magdaleny Bogackiej

**WSPÓŁCZESNE PROBLEMY
OCHRONY ŚRODOWISKA
I ENERGETYKI
2017**

Gliwice, 2018

Redakcja naukowa: Krzysztof Pikoń, Magdalena Bogacka

Redakcja techniczna: Martyna Badera, Nismah Rizwan, Omais Abdur Rehman, Muhammad Ferdous Raiyan, Magdalena Bogacka, Lucyna Czarnowska

Projekt okładki: Muiz Sajid, Corinna Wróbel

Recenzenci:

- dr hab. inż., prof. PRz Tomasz Trzepieciński
- dr hab. inż., prof. AGH Tadeusz Michał Wójcik
- dr hab. inż. Marian Bartoszek
- dr hab. inż. Mariusz Dudziak
- dr hab. inż. Monika Harnisz
- dr hab. inż. Wioletta Przysaś
- dr hab. inż. Leszek Remiorz
- dr hab. inż. Waldemar Sawiniak
- dr hab. inż. Tadeusz Michał Wójcik
- dr hab. Krzysztof Józwiakowski
- dr hab. Marek Siwulski
- dr inż. Mieczysław Bałys
- dr inż. Krzysztof Bochon
- dr inż. Marcin Fice
- dr inż. Edyta Kudlek
- dr inż. Jerzy Kozłowski
- dr inż. Marcin Landrat
- dr inż. Sebastian Michalski
- dr inż. Ewa Puszczało
- dr inż. Waldemar Ścierański
- dr inż. Maciej Thomas
- dr inż. Daniel Węcel
- dr inż. Joanna Wyczarska-Kokot
- dr inż. Artur Wyrwa

ISBN 978-83-950087-0-2

Wydawca: Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów

Copyright © Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów 2018

Wersja monografii dostępna pod adresem: <http://cleanalternative.eu>

Informacja o prawach autorskich

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 jakiejkolwiek postaci jest zabronione. Wykonywanie kopii metodą kserograficzną, fotograficzną a także kopiowanie książki na nośniku filmowym, magnetycznym lub innym powoduje naruszenie praw autorskich niniejszej publikacji.

Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki

Technologia stwarza ogromne możliwości w zakresie rozwoju nowych sposobów ochrony środowiska oraz w obszarze szeroko pojętej energetyki. Wszystkie problemy, które stawiane są przed młodym pokoleniem mogą być sukcesywnie rozwiązywane dzięki inwestycjom w badania i rozwój. Wyzwania, które stawia rynek dla nowoczesnych technologii to przede wszystkim magazynowanie energii, zmiany w funkcjonowaniu gospodarki paliw kopalnych, ale też ciągły rozwój technologii, które muszą być udoskonalane każdego dnia dla wspólnego otoczenia.

Monografia Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki jest V tomem wydania naukowego, stworzonego z prac młodych naukowców, w tym w większości studentów, zaprezentowanych podczas V Konferencji Environmental Protection and Energy. Konferencja odbyła się 8 grudnia 2017 w Gliwicach, w Centrum Nowych Technologii Politechniki Śląskiej. Konferencja była wspaniałą okazją do wymiany poglądów i pomysłów pomiędzy młodymi naukowcami, którzy chcą brać czynny udział w budowaniu lepszej przyszłości, w zgodzie ze środowiskiem naturalnym, przy zachowaniu odpowiedniego bilansu energetycznego dla otoczenia.

Jak co roku wydarzenie zostało zorganizowane w całości przez studentów, w ramach przedmiotu Project Management, jako jeden z istotnych elementów rozwoju Pedagogical evolution. W programie InnoEnergy Msc School Clean Fossil and Alternative Fuels Energy stawia się akcent na aktywne uczenie, a learning by doing jest jednym z tych sposobów, dzięki którym studenci mogą wynieść z zajęć więcej niż dotychczas. Dodatkowo studenci zorganizowali konferencję zgodnie z metodyką zarządzania projektami PRINCE2. Wszyscy na początku odbyli kurs i zdali akredytowany egzamin, by móc przystąpić do profesjonalnego podejścia organizacji wydarzenia i sprawdzić się w realnym świecie, ale z minimalną pomocą przyjaznego otoczenia uczelni. Organizacja tego wydarzenia wymaga ogromnego wysiłku zarówno w zakresie planowania, jak i realnego działania. Wierzymy, że praca, mimo, że wymaga więcej czasu, jest cenniejszym doświadczeniem i przydatnym w każdej przyszłej pracy studentów, gdzie można zetknąć się z wszechobecną strukturą projektową działania firm.

Jesteśmy dumni z zaangażowania studentów i z ich umiejętności behawioralnych, które staramy się podczas programu rozwijać i doskonalić.

Szczególne podziękowania dla Innoenergy za wsparcie i finansowanie dodatkowych aktywności programu Clean Fossil and Alternative Fuels Energy, dzięki któremu zarówno konferencja jak i monografia mogły zostać zrealizowane.

Krzysztof Pikoń
Magdalena Bogacka

Spis treści

Uproszczony sposób dynamicznej analizy silnika Stirlinga pracującego w układzie mikrogeneracyjnym <i>Uchman W., Jurczyk M.</i>	7
Potencjał i perspektywy rozwoju układów turbin gazowych <i>Mońka P.</i>	15
Ocena możliwości odzysku ciepła z kompresorów sprężonego powietrza. Analiza opłacalności oraz prostego czasu zwrotu inwestycji z uwzględnieniem białych certyfikatów <i>Broniszewski M., Werle S.</i>	25
Możliwość zastosowania chłodziarek adsorpcyjnych z funkcją chłodzenia / odsalania napędzanych niskotemperaturowym ciepłem odpadowym <i>Sztekler K., Stefański S., Kalawa W., Krzywański J., Grabowska K.</i>	35
Power-to- Fuel - magazynowanie energii w postaci paliw syntetycznych <i>Dubiel-Jurgaś K.</i>	41
Procesy adsorpcyjne w uzdatnianiu biogazu <i>Brodawka E.</i>	49
Analiza energetyczno-ekonomiczna budowy mikrobiogazowni w wybranym gospodarstwie rolnym <i>Jeżowska A., Kozłowski K., Chelkowski D., Brzoski M.</i>	55
Membrany separacyjne wykorzystywane w energetyce <i>Janusz-Szymańska K.</i>	61
Poprawa wydajności ogniwa krzemowego za pomocą koncentratora <i>Milewicz B., Pikoń K.</i>	71
Dyfuzorowe turbiny wodne sposobem na zwiększenie potencjału technicznego i ekonomicznego hydroenergetyki w Polsce <i>Kubulus P.</i>	75
Analiza sytuacji energetycznej województwa małopolskiego oraz kierunki rozwoju <i>Łysik M., Zyśk J.</i>	81
Recykling krzemowych paneli fotowoltaicznych <i>Potempa M., Lewandowski D., Gawliczek M., Mikłasz W.</i>	91
Recykling odpadów ogniwo pierwotnych Li-MnO ₂ poprzez termiczną dezaktywację <i>Gawliczek M., Potempa M., Mikłasz W., Lewandowski D.</i>	99
Miejsce spalarni w Circular Economy <i>Wajda A., Jaworski T.</i>	107
Sposoby zagospodarowania odpadów metalowych po obróbce skrawaniem <i>Jarosz K., Löschner P.</i>	115
Ustawodawstwo polskie – remedium na krajową gospodarkę odpadami <i>Pasak J., Pikoń K.</i>	121

Rekultywacja zbiornika Paprocany - problemy i wyzwania <i>Wielgus P., Moraczewska-Majkut K., Nocoń W.</i>	127
Wykorzystanie odpadów organicznych w uprawie wybranych gatunków grzybów z rodzaju boczniak (<i>Pleurotus</i> spp.) <i>Dawidowicz L.</i>	135
Rozwiązanie zagospodarowania ścieków deszczowych dla budynku administracyjnego i biurowego na przykładzie skrzynek rozsączających <i>Galko G., Janik M.</i>	145
Wpływ rodzaju materiału filtracyjnego na jakość wody w obiekcie basenowym <i>Łaskawiec E., Dudziak M., Wyczarska-Kokot J.</i>	151
Kupelacja jako sposób oznaczania zawartości metali szlachetnych w próbkach złomów płyt obwodów drukowanych <i>Lewandowski D., Grzegorzczak M., Potempa M., Gawliczek M., Hryniszyn A.</i>	161
Porównanie usuwania karbamazepiny w bioreaktorach membranowych połączonych z adsorpcją na węgla aktywnym <i>Jureczko M., Kociołek B.</i>	173
Porównanie możliwości wytwarzania wodoru dla różnych typów elektrolizerów niskotemperaturowych <i>Jurczyk M.</i>	179
Wpływ różnych metod modyfikacji fotokatalizatorów na skuteczność fotokatalitycznego rozkładu bisfenolu A <i>Zawadzki P., Kudlek E., Dudziak M.</i>	185
Występowanie bakterii opornych na ampicylinę w Zakładzie Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie <i>Koniuszewska I., Czatzkowska M., Amenda E.</i>	193
Występowanie oporności na erytromycynę wśród bakterii wyizolowanych z powietrza w Zakładzie Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie <i>Amenda E., Czatzkowaska M., Koniuszewska I.</i>	205
Problematyka utylizacji katalizatorów zawierających metale szlachetne <i>Chyc M., Wielgus Ż.</i>	213
Niekonwencjonalne metody kondycjonowania osadów ściekowych <i>Wójcik M.</i>	221
Oporność na antybiotyki tetracyklinowe u bakterii wyizolowanych z powietrza na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie <i>Czatzkowska M., Amenda E., Koniuszewska I.</i>	233
Występowanie bakterii antybiotykoopornych w jeziorze Niegocin <i>Osińska A., Jachimowicz P.</i>	241
Ocena stanu sanitarno-bakteriologicznego wód kąpieliska miejskiego jeziora Niegocin w Giżycku <i>Jachimowicz P., Osińska A.</i>	247
Rodzaje zanieczyszczeń w wodzie basenowej <i>Lempart A, Kudlek E., Dudziak M.</i>	257
Indeks autorów.....	265

Uproszczony sposób dynamicznej analizy silnika Stirlinga pracującego w układzie mikrogeneracyjnym

Wojciech Uchman¹, Michał Jurczyk¹

¹Institut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Politechnika Śląska, e-mail: wojciech.uchman@polsl.pl, michal.jurczyk@polsl.pl

Streszczenie

W artykule zaprezentowano uproszczony sposób wykorzystania transmitancji operatorowej do przedstawienia charakterystyki bezkorbowego silnika Stirlinga pracującego w układzie mikrogeneracyjnym. Omówiono schemat obliczeniowy oparty na rzeczywistych wynikach pomiarów przeprowadzonych w Instytucie Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej. Zaproponowano możliwość wykorzystania modeli dynamicznych urządzeń energetycznych do analiz systemowych.

Słowa kluczowe: Transmitancja operatorowa, element inercyjny, charakterystyka czasowa, silnik Stirlinga, badania eksperymentalne

1. Wstęp

Instalacje energetyczne oraz ich poszczególne urządzenia bada się w sposób eksperymentalny oraz poprzez matematyczne modelowanie procesów w nich zachodzących. Istotą procesu modelowania matematycznego jest odwzorowanie zachowania obiektu rzeczywistego, choć proces obliczeń wymaga często szeregu uproszczeń, co może prowadzić do błędnych wniosków. W wielu przypadkach przeprowadzenie eksperymentu jest niemożliwe ze względów technologicznych lub ze względów na koszty, które musiałyby zostać poniesione do budowy stanowiska laboratoryjnego. Dlatego też, oba podejścia do analizy zjawisk fizycznych oraz pracy urządzeń użytkowych winny się uzupełniać, co przejawia się na przykład w postaci walidacji modeli matematycznych na podstawie wyników eksperymentów.

Znajomość fenomenologicznego opisu modelowanego zjawiska pozwala na modelowanie predykcyjne (*ang.* forward models) [1], w wyniku którego otrzymamy odpowiedź na konkretne wartości wejściowe, przy założeniu znajomości parametrów i struktury danego modelu, która to bywa bardzo złożona i często wymaga długich kalkulacji.

Jednakże, gdy istnieje możliwość wykonania pomiarów rzeczywistego urządzenia, jedną z możliwości matematycznego opisu jego zachowania jest zastosowanie modelowania w oparciu o dane pomiarowe (*ang.* data-driven models), co nierzadko pozwala na dokładniejsze odwzorowanie pracy urządzenia. Co więcej, modele instalacji energetycznych są zazwyczaj analizowane w punktach pracy nominalnej układu, a wykorzystanie danych pomiarowych umożliwia uwzględnienie w opisie matematycznym stanów przejściowych.

W celu uproszczenia procesu identyfikacji modelu matematycznego z danych pomiarowych wykorzystuje się rachunek operatorowy, który polega na przejściu z funkcji czasowych na transformaty Laplace'a, czyli funkcje zmiennej operatorowej (s). W praktyce transformaty Laplace'a wykorzystywane są do rozwiązywania liniowych równań różniczkowych, poprzez sprowadzenie równania różniczkowego do postaci równania algebraicznego zmiennej (s). Zmienna ta jest określana jako tzw. operator Laplace'a, który jest liczbą zespoloną opisaną równaniem (1).

$$s = \sigma + j\omega \quad (1)$$

Gdzie:

σ człon rzeczywisty liczby zespolonej,

$j\omega$ człon urojony liczby zespolonej, gdzie $j = \sqrt{-1}$.

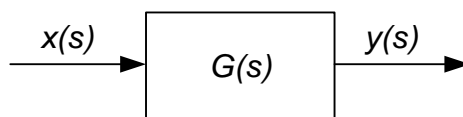
Jeżeli więc funkcja spełnia warunek (2) to transformatę Laplace'a danej funkcji można wyznaczyć z zależności (3):

$$\int_0^{\infty} f(\tau) e^{-\sigma\tau} d\tau < \infty \quad (2)$$

$$F(s) = L[f(\tau)] = \int_0^{\infty} f(\tau) e^{-s\tau} d\tau \quad (3)$$

Transmitancję, czyli funkcję przejścia dla obiektu (rysunek 1), przy zerowych warunkach początkowych definiuje się jako stosunek transformaty Laplace'a sygnału wyjściowego $y(s)$ do transformaty Laplace'a sygnału wejściowego $x(s)$ [2]:

$$G(s) = \frac{y(s)}{x(s)} \quad (4)$$



Rys 1. Obiekt automatyki i jego transmitancja.

Korzystając z powyższych zależności transmitancję jednowymiarowego układu inercyjnego rzędu n z opóźnieniem można zapisać jako [3]:

$$G_n(s) = \frac{k}{(T_1 \cdot s + 1) \cdot (T_2 \cdot s + 1) \dots (T_n \cdot s + 1)} \cdot e^{-sT_0} \quad (5)$$

gdzie:

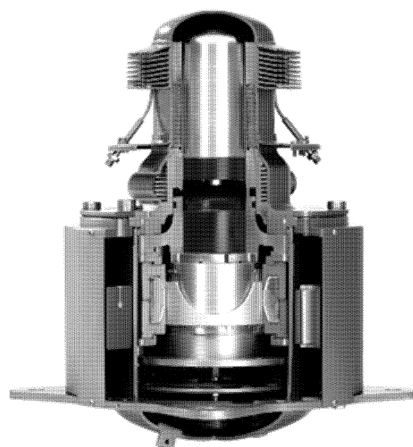
- k wzmocnienie
- T stała czasowa
- e^{-sT_0} opóźnienie transportowe.

2. Badania obiektu

Badanym obiektem jest bezkorbowy silnik Stirlinga pracujący w układzie mikrokogeneracyjnym (μ CHP) Viessmann Vitotwin 300-W, który wchodzi w skład infrastruktury badawczej Zakładu Miernictwa i Automatyki Procesów Energetycznych w Instytucie Maszyn i Urządzeń Energetycznych Politechniki Śląskiej. Silnik wykorzystany w module μ CHP jest produktem firmy Microgen o następujących parametrach:

- Maksymalna moc elektryczna: 1 kW,
- Napięcie nominalne: 230 V,
- Częstotliwość: 50 Hz,
- Waga (bez palnika): 49 kg,
- Wymiary (bez palnika): 450 mm wysokości, 300 mm średnicy,
- Hermetycznie zamknięty, bezobsługowy.

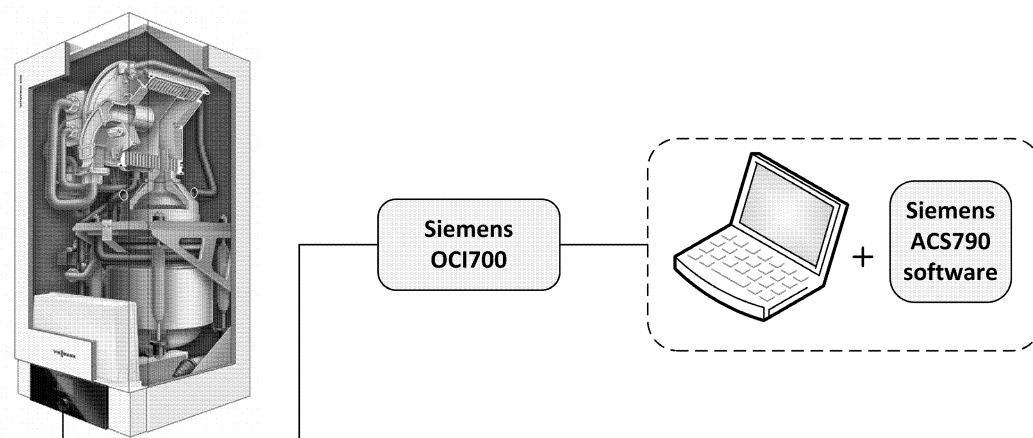
Urządzenie przedstawiono na rysunku 2.



Rys 2. Bezkorbowy silnik Stirlinga Microgen.

Silnik Stirlinga z wolnym tłokiem charakteryzuje się brakiem połączenia mechanicznego poruszającego się tłoka z wałem korbowym, co minimalizuje możliwość awarii. Wypornik poruszany jest przez zmianę ciśnienia, a moc jest generowana z wykorzystaniem alternatora liniowego, który umieszczony jest na tłoku napędowym.

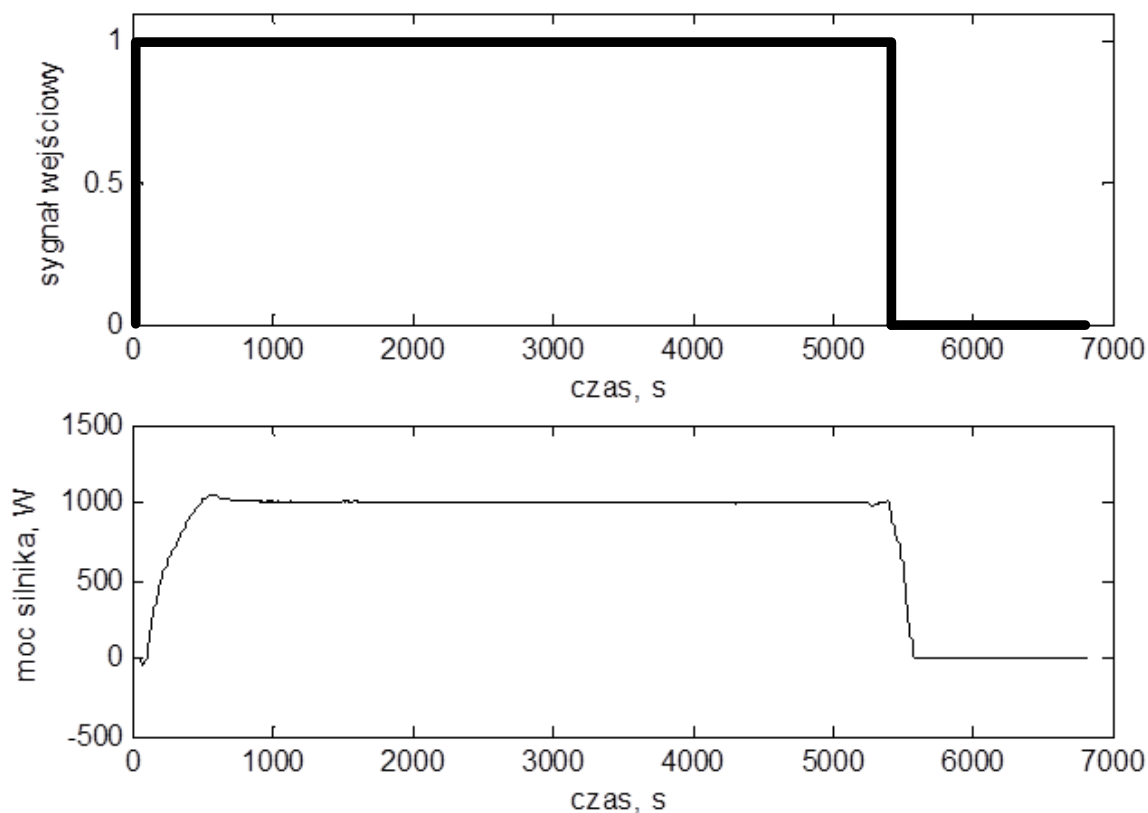
Instalacja badawcza została opisana szczegółowo w [4-6]. W celu wyznaczenia charakterystyki pracy silnika wykorzystano oprogramowanie serwisowe Siemens ACS790 (umożliwiające monitorowanie pracy instalacji HVAC), które poprzez interfejs Siemens OCI700 połączono z badaną jednostką. System ten umożliwił pozyskiwanie danych z wewnętrznych czujników układu Viessmann Vitotwin co 1 sekundę. Schemat zastosowanego układu przedstawiono na rysunku 3.



Rys 3. Instalacja badawcza.

Przeprowadzony pomiar miał na celu wyznaczenie zmiany mocy silnika Stirlinga w funkcji czasu. Pomiar uwzględniał rozruch silnika, czas stabilnej pracy (z mocą równą mocy znamionowej) oraz moment zatrzymania silnika. Przyjęto, że praca silnika uzależniona jest od sygnału włącz – wyłącz (1-0), gdzie start pracy silnika

wyznacza moment włączenia palnika (1) dostarczającego ciepło, a stop pracy - moment wyłączenia palnika (0). Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiono na rysunku 4.



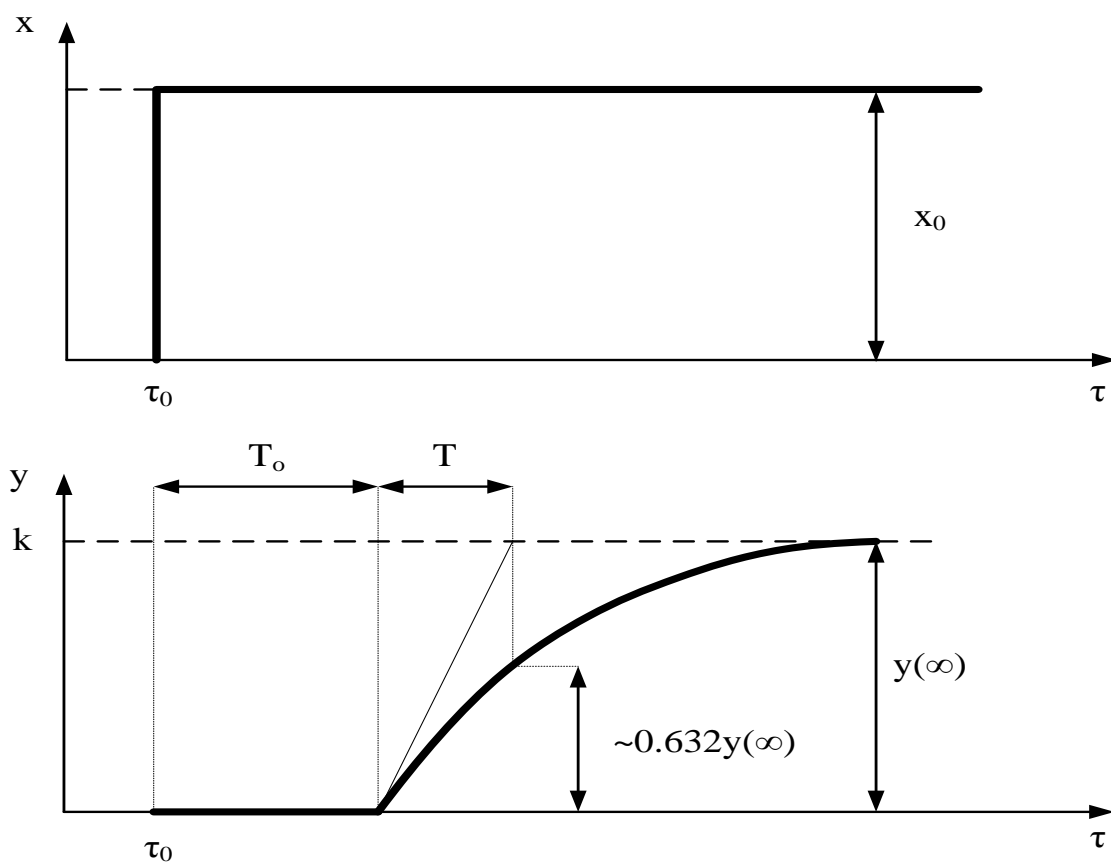
Rys 4. Przebieg sygnału wejściowego oraz mocy elektrycznej silnika Stirlinga.

3. Model obiektu

Modelowanie bezkorbowego silnika Stirlinga jest powinno uwzględniać zarówno część termodynamiczną jak i część mechaniczną (układ drgający) [7-8]. Dodatkowym utrudnieniem przy opisie matematycznym konkretnego urządzenia jest brak znajomości dokładnych parametrów występujących w nim elementów (np. sprężyn). Potraktowanie badanego obiektu jako elementu automatyki, zastosowanie rachunku operatorowego oraz identyfikacja parametrów modelu z danych pomiarowych może znacznie uprościć zamodelowanie pracy urządzenia.

Założono, że badany układ zachowuje się jak element inercyjny pierwszego rzędu z opóźnieniem, którego teoretyczną charakterystykę czasową przedstawiono na rysunku 5. Transmitancja elementu zapisana jest równaniem:

$$G(s) = \frac{k}{(T \cdot s + 1)} \cdot e^{-s \cdot T_0} \quad (6)$$



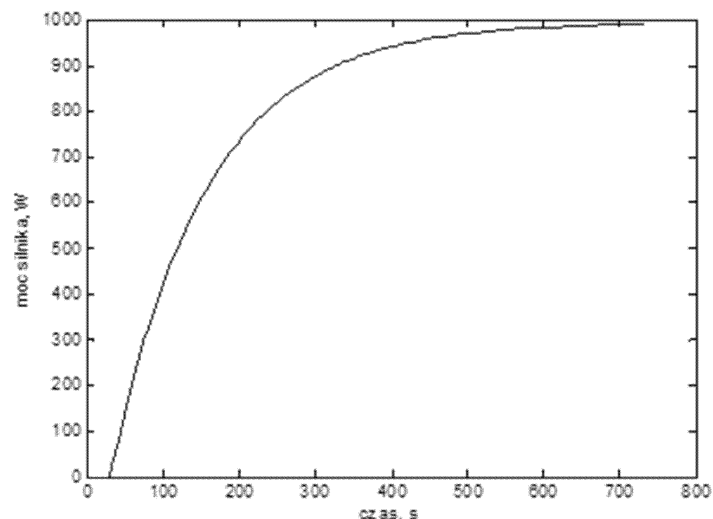
Rys 5. Charakterystyka czasowa elementu inercyjnego pierwszego rzędu z opóźnieniem.

Wyznaczone wartości parametrów transmitancji przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry transmitancji badanego obiektu

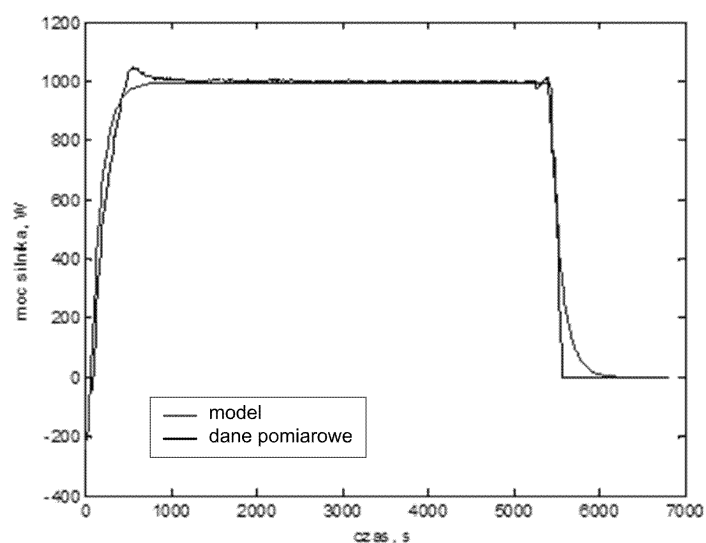
Parametr	Wartość
$k, -$	994,47
T, s	126,13
T_0, s	30

Wyznaczona postać transmitancji pozwoliła na zaimplementowanie modelu o wskazanej charakterystyce obiektu do środowiska Matlab. Na rysunku 6 przedstawiono odpowiedź modelu na skok jednostkowy sygnału wejściowego.



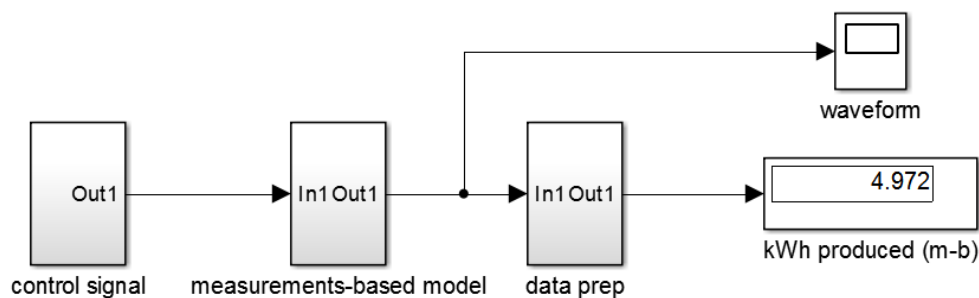
Rys 6. Przebieg mocy elektrycznej modelu silnika Stirlinga w odpowiedzi na skok jednostkowy $1(\tau)$.

Na rysunku 7 przedstawiono porównanie danych pomiarowych oraz odpowiedzi modelu na odpowiadający im przebieg sygnału wejściowego. Można uznać, że zaproponowany model w dobrym stopniu odwzorowuje pracę rzeczywistego silnika Stirlinga.



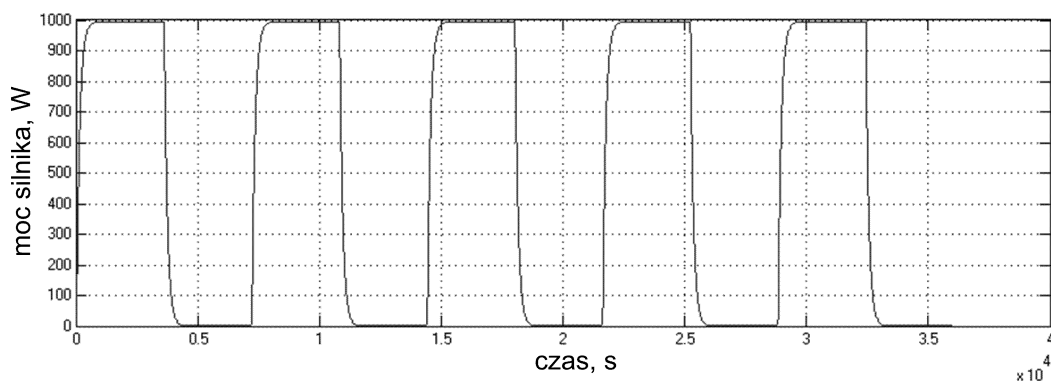
Rys 7. Porównanie przebiegu mocy elektrycznej silnika Stirlinga z danych pomiarowych oraz z modelu na podstawie transmitancji operatorowej.

Przedstawiony model urządzenia z powodzeniem może być stosowany do analiz systemowych. Implementacja modelu do środowiska Simulink (rysunek 8) pozwala na określanie zmiennych w czasie efektów pracy silnika. Blok funkcyjny „*control signal*” składa się z generatora sygnału prostokątnego (odpowiedzialnego za uruchomienie silnika) oraz jego przekształcenia na sygnał 0-1. Blok „*measurements-based model*” zawiera opracowaną transmitancję silnika Stirlinga, a blok „*data prep*” służy zamianie jednostek oraz scałkowaniu przebiegu mocy, w celu uzyskania całkowitej ilości wyprodukowanej energii elektrycznej.



Rys 8. Model w środowisku Simulink.

W celu prezentacji możliwości modelu założono, że silnik w trakcie 10 godzin uruchomił się 5 razy na czas jednej godziny. Sytuacja taka jest możliwa w okresie letnim, kiedy układ mikrokogeneracyjny (pokrywający zapotrzebowanie na energię elektryczną oraz ciepło: c.o. i c.w.u.) uruchamia się częściej, na krótki okres. W okresie zimowym silnik Stirlinga, który jednocześnie pracuje jako podstawowe źródło ciepła zwykle pracuje przez większość doby. Przebieg mocy silnika przedstawiono na rysunku 9. W trakcie tego przykładowego harmonogramu pracy silnik wyprodukował 4,97 kWh energii elektrycznej.



Rys 9. Przykładowy przebieg opisujący pracę silnika na podstawie zbudowanego modelu.

4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono przykładowe pomiary przebiegu mocy elektrycznej bezkorbowego silnika Stirlinga oraz uproszczony sposób modelowania jego pracy w oparciu o uzyskane dane pomiarowe. Zaproponowany sposób analizy obiektu może zostać z powodzeniem zastosowany także do innych urządzeń energetycznych, szczególnie tych, których stany przejściowe (rozruch, wygaszenie) są długie i mają istotny wpływ na ich całościową efektywność. Potraktowanie urządzeń energetycznych jako obiektów automatyki pozwala na uniknięcie skomplikowanego procesu modelowania zjawisk fizycznych. Przedstawione podejście ma potencjał zastosowania do analizy zarówno układów rozproszonych małej mocy z uwzględnieniem dynamicznych zmian obciążenia sieci oraz zmian w charakterystyce ich pracy, jak i w przypadku „dużej” energetyki, kiedy układy wytwórcze sprzęgnięte są z magazynami energii. Postuluje się, że modelowanie w oparciu o dane pomiarowe może prowadzić do dokładnych wyników analiz systemowych instalacji energetycznych, zarówno w ujęciu termodynamicznym jak i ekonomicznym.

Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach badań statutowych.

Literatura

- [1] S. Ogonowski. *Identyfikacja modeli matematycznych i sterowanie systemem ogrzewania małych budynków*, Praca doktorska. Politechnika Śląska. Gliwice 2011.
- [2] J. Kowal. *Podstawy automatyki*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2006.
- [3] J. Kurek. Aproksymacja modelem inercyjnym I rzędu z późnieniem układu inercyjnego n-tego rzędu, *Automatyka i Robotyka* 11/2010, Instytut Automatyki i Robotyki Politechniki Warszawskiej.
- [4] J. Kotowicz, W. Uchman, K. Janusz-Szymańska. Stanowisko badawcze układu mikrogeneracyjnego opartego na silniku Stirlinga, *Rynek Energii* 6, 2016, str. 70-75.
- [5] J. Kotowicz, L. Remiorz, W. Uchman. Charakterystyki stanów przejściowych silnika Stirlinga z wolnym tłokiem pracującego w układzie mikrogeneracyjnym, *Rynek Energii* 4, 2017, str. 41-46.
- [6] W. Uchman. Symulacja warunków pracy dla domowego układu mikrogeneracyjnego, *Współczesne Problemy Energetyki IV*. Praca zbiorowa pod redakcją Krzysztofa Pikonia i Magdaleny Bogackiej, Gliwice 2017, str. 159-164.
- [7] S. Żmudzki, *Silniki Stirlinga*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1993.
- [8] A. Chmielewski, R. Gumiński, J. Mączak. Wielodomenowy model silnika Stirlinga z wolnym tłokiem – studium przypadku, *Rynek Energii* 6, 2016, str. 62-69.

Potencjał i perspektywy rozwoju układów turbin gazowych

Paweł Mońka¹

¹*Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Politechnika Śląska, email:pawel.monka@polsl.pl*

Streszczenie

W artykule przedstawiono wybrane zagadnienia i trendy dotyczące układów energetycznych zawierających w swoich strukturach turbiny gazowe. W pierwszej kolejności omówiono podział i zastosowanie omawianej technologii. Następnie scharakteryzowano i wymieniano zalety i wady turbin gazowych. Przedstawiono syntetyczne informacje na temat aktualnie planowanych i budowanych instalacji z turbinami gazowymi dużej mocy wraz z określonymi lokalizacjami. W pracy skupiono się na przedstawieniu podstawowych trendów rozwoju turbin na przestrzeni określonych ram czasowych. Opisano instalacje zawierające w swoich strukturach turbiny gazowe i odznaczające się dużym potencjałem rozwoju. Do instalacji tych można zaliczyć układy turbin gazowych, turbiny zasilane wodorem oraz układy do magazynowania energii z wykorzystaniem turbin gazowych. Opisano podstawowe wyzwania w kontekście rozwoju technologii turbin mających bezpośredni wpływ na zwiększenie efektywności wytwarzania energii. Pracę zakończono krótkim podsumowaniem zawierającym podstawowe tezy związane z rozwojem turbin gazowych w najbliższych latach.

Słowa kluczowe: Nowoczesne turbiny gazowe, turbina wodorowa, CAES, układy gazowo-parowe, instalacje

1. Wstęp

Aktualnie można zaobserwować dynamiczny rozwój przemysłu wraz ze wzrostem poziomu życia społeczeństwa. Ma to decydujący wpływ na stale rosnące zapotrzebowanie na energię i powstające przy jej wytwarzaniu zanieczyszczenia oraz kurczące się zasoby paliw pierwotnych. Dodatkowo pogłębiający się trend wykorzystywania odnawialnych źródeł energii do generacji energii nie sprzyja systemowi elektroenergetycznym w kontekście stabilności i niezawodności systemu.

Reasumując powyższe przesłanki, nie dziwi zaangażowanie w podejmowaniu działań, których celem jest zwiększenie efektywności i bezpieczeństwa wytwarzania energii elektrycznej z jednoczesnym obniżeniem negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne. Racjonalnym jest, zatem coraz częstsze wykorzystywanie w przemyśle układów opartych o technologie zawierające w swoich strukturach turbiny gazowe. Ma to miejsce ze względu na bezproblemowe spełniania zakładanych wymagań przez wymienione układy.

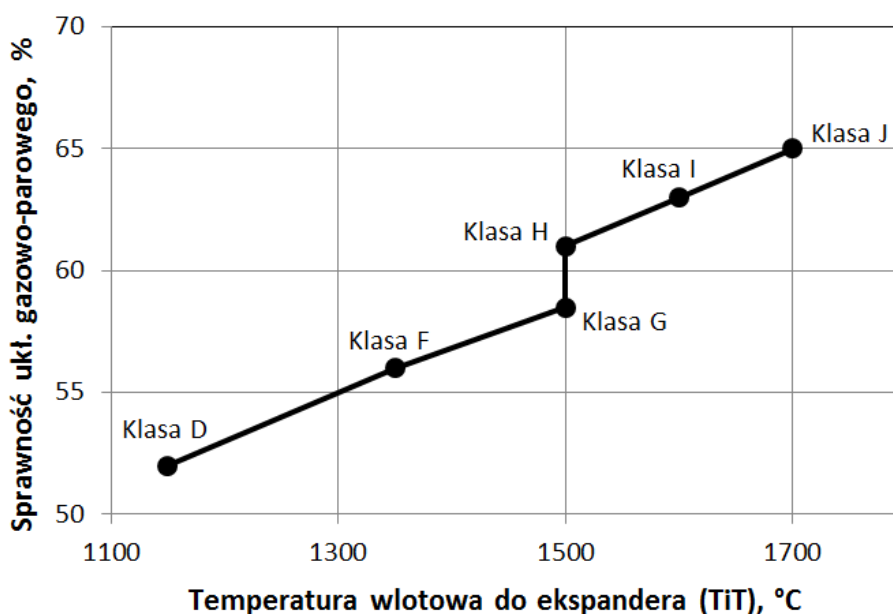
2. Klasyfikacja i zastosowanie turbin gazowych

Układy turbin gazowych scharakteryzować można, jako uniwersalne silniki cieplne. Jest to głównie spowodowane szerokim zakresem zastosowań, do których można je wykorzystać. Ich uniwersalność wynika zarówno z wielu rodzajów paliw, jakimi mogą być zasilane, jak i również otrzymywanych efektów pracy, do których zaliczyć można energię mechaniczną, ciepło i elektryczność. Pierwotnie turbiny zasilane były gazem ziemnym, jednakże elastyczność ich pracy, pozwoliła na zasilanie innymi paliwami gazowymi, ciekłymi oraz przetworzonymi paliwami stałymi. Dlatego też, koncepcja turbinowych silników gazowych znalazła zastosowanie nie tylko w układach predysponowanych dla energetyki zawodowej, ale również w strukturach układów IGCC (z ang.: Integrated gasification combined cycle) zgazowujących paliwa stałe, takie jak na przykład węgiel kamienny. Ponadto, turbiny można spotkać w instalacjach utylizujących metan z kopalń czy biogazowniach, gdzie głównym paliwem jest biogaz pochodzący z fermentacji odpadów rolnych i komunalnych. Prowadzone są również badania i projekty, którym celem jest wykorzystanie wodoru, jako paliwa do zasilania turbiny gazowej. Rozwiązanie takie jest perspektywiczne, ze względu na fakt, iż wodór uważany jest za paliwo przyszłości, które jest ekologiczne oraz praktycznie niewyczerpalne, gdyż stosunkowo prosta jest jego

produkcja. Turbiny zasilane paliwami ciekłymi wykorzystywane są głównie w transporcie lotniczym i morskim, rzadziej lądowym.

Podział turbin gazowych można sklasyfikować nie tylko w zależności od przedstawionego wcześniej wykorzystywanego paliwa, ale również ze względu na strukturę układu. Mianowicie, wyszczególnić można układy otwarte i zamknięte. W pierwszym przypadku, medium robocze pobierane jest z otoczenia i po rozprężeniu w ekspanderze wydalone z powrotem do otoczenia. Natomiast w układach zamkniętych, czynnik roboczy krąży w układzie (pętli) zamkniętym, z wykorzystaniem recyrkulacji czynnika z wyjścia układu ponownie na wejście, to jest podawanie medium za ekspandera na wlot sprężarki [1].

Praktycznym podziałem turbin gazowych wykorzystywanych w przemyśle, stosowanym przez wszystkich wiodących producentów owej technologii (z wyłączeniem firmy Alstom) jest klasyfikacja symbolowa (literowa). Klasyfikacja ta nie rozróżnia turbin ze względu na rodzaj wykorzystywanego paliwa, przeznaczenie czy osiąganą moc. Określa natomiast, temperaturę spalin wlotowych do członu ekspandera turbiny gazowej (TiT). Jednocześnie, pośrednio określa sprawność układu. Aktualnie komercyjnie wykorzystywane i spotykane w przemyśle są turbiny klasy od „D” do „H”, przy uwzględnieniu, iż turbiny klasy „I” i „J” są w opracowywaniu i w fazie testów. Przykładowy podział turbin i ich klasyfikacje przedstawiono na Rys. 1 [4, 5].



Rys. 1 Klasyfikacja i parametry turbin gazowych [5, 6, 10, 11, 12].

3. Charakterystyka turbin gazowych

Turbiny gazowe coraz częściej znajdują zastosowanie nie tylko w energetyce zawodowej. Dzieje się tak za sprawą wprowadzenia zróżnicowanego mix'u energetycznego rynku krajowego oraz polityki Unii Europejskiej, ale przede wszystkim poprzez szereg zalet, jakim można opisać układy turbin gazowych. Do głównych zalet turbin gazowych można zaliczyć wysoką sprawność wytwarzania elektryczności. Dla autonomicznych układów turbin gazowych wynosi ona ponad 40%, natomiast dla układów kombinowanych (hybrydowych), wyposażonych w dodatkowe wymienniki, czy też kocioł odzyskowy wraz z częścią parową, sprawność przekracza 60%. Cechą ważną dla przyszłych inwestorów jest szybki czas budowy jednostek, który w przypadku dużych mocy wynosi jedynie 24÷36 miesięcy, dodatkowo układy te charakteryzują się budową modułową, co ułatwia przeprowadzanie remontów i modernizacji. Modułowa budowa, sprzyja nie tylko skróceniu czasu budowy, ale również poprawie wysokiej jakości wykonania. Wynika to z faktu, że konkretne komponenty mogą być wykonywane bezpośrednio w halach produkcyjnych dostawców technologii, z wykorzystywaniem wykwalifikowanego personelu, a nie na budowie, gdzie warunki pracy i możliwości produkcyjne są drastycznie

różne od oczekiwanych [1, 2, 3, 8, 9]. Elektrownie wykorzystujące w swoich strukturach turbiny gazowe, charakteryzują się dużą elastycznością pracy, zarówno w cyklu dobowym jak i w rocznym. Technologie te predysponowane są do ciągłych zmian mocy, zgodnie z zapotrzebowaniem systemu elektroenergetycznego. To one są między innymi odpowiedzialne za regulowanie mocy systemu oraz wytwarzanie energii w szczytach zapotrzebowania i w nagłych jego zmianach. Na atrakcyjność opisywanej technologii wpływa również małe oddziaływanie na środowisko oraz niski poziom emisji substancji szkodliwych [1, 2, 9]. Na przestrzeni ostatnich lat można zauważyć wzmożoną aktywność w budowaniu instalacji z wykorzystaniem turbin gazowych. Wykorzystanie gazu ziemnego do wytwarzania elektryczności wyraźnie dywersyfikuje osiągalne moce krajowego systemu elektroenergetycznego. W roku 2012 udział gazu ziemnego w produkcji elektryczności osiągnął poziom 3,9% [3]. Uwzględniając planowaną realizację celów klimatycznych Unii Europejskiej, jak i politykę energetyczną Polski, spodziewać się można znaczącego wzrostu wykorzystania gazu do poziomu 6,6% w roku 2030 [2] (Agencja Rynku Energii przewiduje wzrost nawet do 10% [2]). Potwierdzenia powyższych danych można szukać w strategiach rozwoju koncernów energetycznych, które zdecydowały się inwestować w technologie oparte na turbinach gazowych. Na Rys. 2 zostały przedstawione inwestycje aktualnie planowane oraz już w trakcie realizacji. Zaliczyć do nich można instalacje średnich i dużych mocy zlokalizowane w: Elektrowni Łagisza, Koksowni Przyjaźń w Dąbrowie Górniczej, EC Katowice, Elektrowni Blachownia, EC Stalowa Wola, EC Przemysł, ZA Puławy, EC Zerań, EC Płock, PKN Orlen Włocławek, EC Bydgoszcz, EC Grudziądz, EC Gorzów, Zespole Elektrowni Dolna Odra [1, 2, 3].



Rys. 2. Planowane i realizowane inwestycje w energetyce zawodowej z wykorzystaniem turbin gazowych średniej i dużej mocy [opracowanie własne na podstawie [2] i [3]].

Należy zwrócić uwagę, iż turbiny gazowe pomimo dobrych referencji w kwestii uniwersalności zastosowania, posiadają pewne przesłanki, które niejednokrotnie przyczyniają się do zaniechania wykorzystania tych technologii przy budowie nowych mocy wytwórczych. Główna kwestia dotyczy sytuacji politycznej na arenie międzynarodowej przekładającej się na bezpieczeństwo dostaw paliwa. Jedyne 30% krajowego zapotrzebowania na gaz pochodzi ze złóż rodzimych, a blisko trzy czwarte surowca należy importować z za wschodniej granicy [3]. Stosunkowo wysoka cena gazu, jak i trudności z jej prognozowaniem w dłuższym czasie, nie wpływają pozytywnie na realizacje inwestycji [3]. Sytuacja ta może w najbliższych latach ulec drastycznej zmianie, ze względu na nowe kierunki importu błękitnego paliwa. Do pierwszych z nich należy zaliczyć terminal gazu LNG w Świnoujściu, który został oddany do użytkowania w grudniu 2015 roku. Kwestią drugą jest rozważana od połowy lat 90-tych koncepcja podwodnego połączenia gazowego z Norwegią [3]. Zmiana struktury dostaw gazu ziemnego do Polski na pewno poprawi bezpieczeństwo nie tylko sektora energetycznego, ale całego kraju. Tematem powiązanim z bezpieczeństwem dostaw będzie obniżka cen importowanego surowca. W latach 2013–2015 sytuacja na arenie międzynarodowej, w tym niskie ceny ropy naftowej, przyczyniły się do obniżki cen o około 25% [3]. Aktualne prognozy przewidują dalszą obniżkę cen na przestrzeni nadchodzących trzech lat. Sytuacja taka będzie sprzyjać inwestycjom w źródła gazowe

4. Kierunek rozwoju układów turbin gazowych

Układy turbin gazowych są coraz częściej wykorzystywane w przemyśle oraz w transporcie. Można spekulować, że trend ten zostanie podtrzymany w najbliższych dziesięcioleciach. Jest to spowodowane nie tylko bezproblemowym spełnianiem przekładanych zadań, czy też długą listą zalet, jakimi cechują się turbiny gazowe oraz pozytywnymi referencjami, jakie otrzymały. Przede wszystkim, turbiny gazowe dysponują znacznym potencjałem rozwoju. Pomimo iż, opisywana technologia swój „bum” technologicznych rozpoczęła w okresie międzywojennym (głównie za sprawą odrzutowych napędów lotniczych) to do dziś, cały czas prężnie się rozwija [1, 9].

W Tabeli 1 przedstawione zostały orientacyjne charakterystyczne parametry pracy turbin gazowych produkowanych w poszczególnych latach obecnego i ubiegłego wieku. Na podstawie przedstawionych danych można określić trend zmiany parametrów oraz zaawansowanie techniczne turbin gazowych w określonych ramach czasowych. Trudno szacować koniec tego trendu. Natomiast pewne jest, że w najbliższych latach rozwój stacjonarnych turbin gazowych, koncentrować będzie się na zwiększeniu efektywności wytwarzania oraz zmniejszeniu emisji substancji szkodliwych. Jednocześnie, nie można zapominać o próbach przystosowania turbin gazowych do spalania wodoru. Jest to spowodowane wyczerpywaniem się złóż surowców naturalnych, co zmusza do wykorzystywania odnawialnych źródeł energii, w tym również do paliwa wodorowego, które nosi miano „paliwa przyszłości” [1, 4, 5, 7, 8, 9].

Tabela 1. Zmiana charakterystycznych parametrów pracy energetycznych turbin gazowych w latach 1960÷2015 [4, 5, 7, 8]

Rok	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2015 (obecnie)
TiT, °C	900	1000	1150	1250	1450	1500	1600 (1700)
β , -	10	12	14	16	20	25	25-35
Temp. wylotowa z TG, °C	400	450	520	550	560	580	600-650
Chłodzenie łopatek ekspandera*	k (1)	k (1, 2) + w (1)	k (1, 2) + w (1, 2)	k (1, 2, 3) + w (1÷3)	k (1, 2, 3) + w (1÷3)	k (1, 2, 3) + w (1÷3)	k (1, 2, 3) + w (1÷3)
Moc maksymalna, MW	50	70	100	250	300	400	600
Sprawność ukł. prostego TG, %	27	30	34	36	38	40	44
Sprawność ukł. gazowo-parowego, %	42	46	50	52	58	60	62

* k – łopatki kierownic, w – łopatki wirnika, (rząd łopatek)

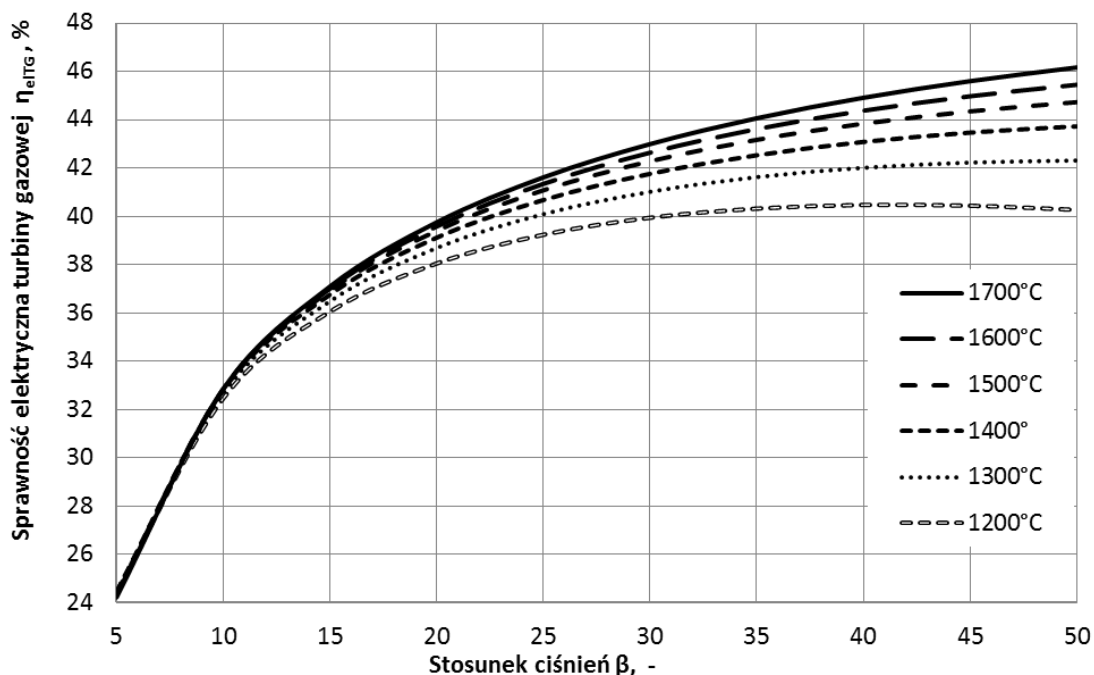
5. Wzrost efektywności pracy turbin gazowych

Powszechnie stosowaną praktyką podwyższającą sprawność turbin gazowych jest wzrost parametrów pracy takich jak: temperatura spalin na wejściu do członku ekspansyjnego (TiT) oraz ciśnienie czynnika w układzie. Wyższe parametry pracy w układzie przekładać będą się na wyższe osiągnięte sprawności.

Ciśnienie panujące w układzie określane jest poprzez współczynnik β określane, jako stosunek ciśnień panujących przed i za sprężarką w układzie turbiny gazowej. Współczynnik β średnio przyjmuje wartość 10÷30 dla układów stacjonarnych średniej i dużej mocy. Natomiast, dla silników odrzutowych, turbin gazowych małej mocy, oraz wykorzystywanych w transporcie $\beta=15\div50$ [1, 3, 4, 8, 9].

W aktualnie komercyjnie budowanych instalacjach turbin gazowych temperatura na wejściu do ekspandera wynosi 1300÷1500°C. Na Rys. 3 przedstawiono analizę wrażliwości stopnia sprężania w sprężarce $\beta = 5\div50$, dla temperatury spalin na wlocie do ekspandera $t = 1200\text{°C}\div1700\text{°C}$. Zauważyć można, iż niezależnie od rozpatrywanego przykładu, wzrost temperatury spalin przekłada się na wzrost sprawności. Natomiast, tendencji podobnej, nie można zauważyć dla współczynnika β . Wzrost stosunku ciśnień powoduje zwiększenie

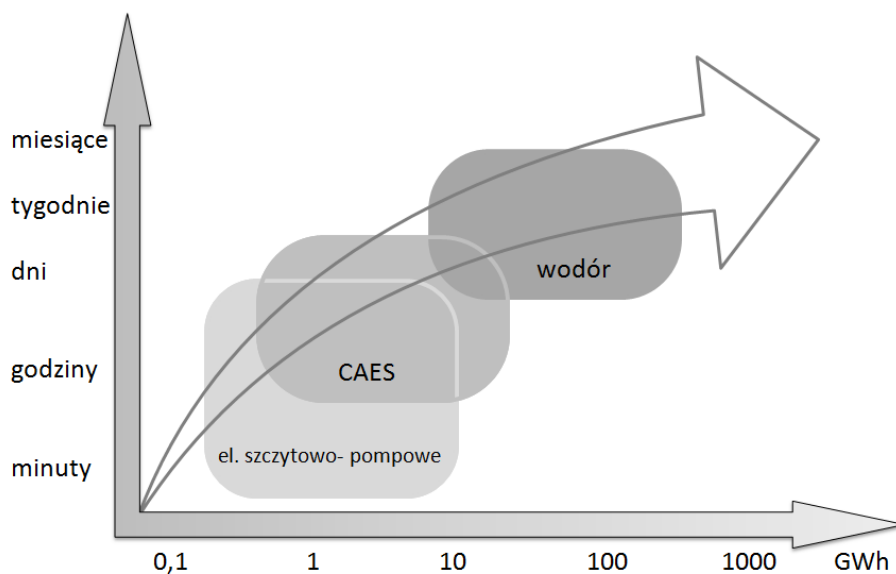
sprawności tylko dla niższych wartości β . Dla niskich temperatur spalin TiT, tj.: do 1300°C, zwiększanie współczynnika β nie przynosi wymiernego wzrostu sprawności, a w niektórych przypadkach nawet jej spadek [1, 3, 4, 8, 9].



Rys. 3. Sprawność elektryczna turbiny gazowej w zależności od stopnia sprężania i temperatury na wlocie do ekspandera.

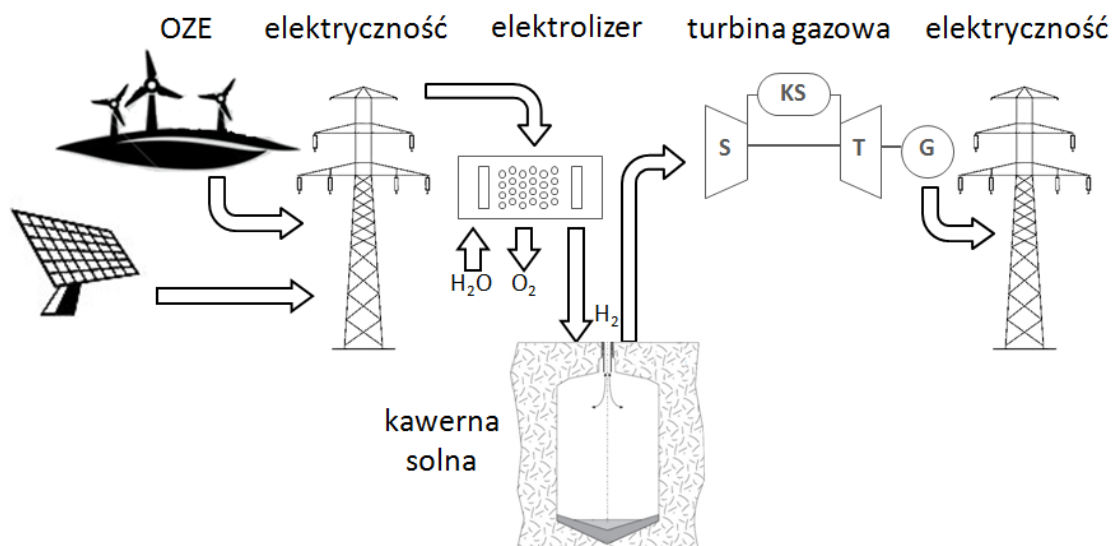
6. Turbiny gazowe wykorzystywane w systemach magazynowania energii

W przypadku dalszego rozwoju energetyki rozproszonej, w tym ze źródeł odnawialnych, należy się zastanowić nad bilansowaniem niedoborów wiatru czy energii słonecznej. Turbiny wiatrowe coraz częściej są instalowane w regionach o korzystnych warunkach, jeżeli chodzi o średnią prędkość wiatru i okres występowania. Jednak nie można zakładać, że wiatr będzie wiać przez pełny rok zapewniając pracę turbinie dla parametrów nominalnych (identyczną analogia tyczy się również elektrowni słonecznych). W systemie elektroenergetycznym, który wykorzystuje energię produkowaną w odnawialnych źródłach energii przydatne mogą być technologie magazynowania energii przechowujące energię w czasie roku. Może to mieć szczególne znaczenie dla energetyki słonecznej, a mniejsze dla energetyki wiatrowej. Przykładami technologii zdolnymi do gromadzenia dużych ilości energii w długim czasie wraz z możliwością jej efektywnej konwersji do energii elektrycznej są układy elektrowni szczytowo pompowych, układy magazynowania podziemnego sprężonego powietrza lub stosunkowo mało rozpoznane układy magazynowania wodoru. Pomimo, że wymienione układy w swojej idei są podobne, to wykorzystywane mogą być w różny sposób. Ze względu na swoją pojemność różne są także czasy magazynowania. Układy elektrowni szczytowo-pompowych często pracują w cyklach dobowych ze względu na bardzo krótki czas uruchomienia i tym samym pokrywanie szczytowego zapotrzebowania na energię. Układy z magazynowaniem energii w postaci sprężonego powietrza (ang. Compressed Air Energy Storage CAES) ze względu na wykorzystanie turbin gazowych oraz procesów wysokotemperaturowych charakteryzują się dłuższym czasem magazynowania. Układy magazynowania wodoru ze względu na możliwość gromadzenia dużych ilości energii mogą magazynować energię w skali roku (rys. 4).



Rys. 4. Ilości zgromadzonej energii i czasy magazynowania energii w różnych systemach.

Idea działania układu z podziemnym magazynowaniem wodoru została przedstawiona na rys. 5. Polega ona na wytwarzaniu wodoru z energii elektrycznej pochodzącej np. z odnawialnych źródeł energii w procesie elektrolizy. Sprężony do odpowiedniego ciśnienia wodór zostaje wtłoczony do podziemnego magazynu gazu. W okresach zwiększonego zapotrzebowania na energię wodór jest doprowadzany do turbiny gazowej gdzie produkowana jest energia elektryczna.



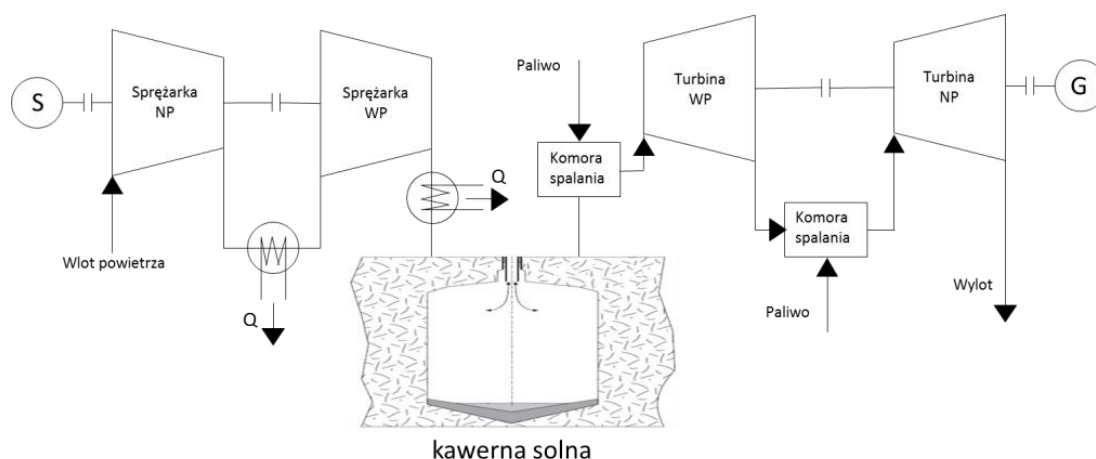
Rys. 5. Idea magazynowania energii w podziemnych zbiornikach gazu

Metody magazynowania energii elektrycznej oparte na technologii CAES (z ang.: Compressed Air Energy Storage) polegają na akumulacji energii elektrycznej w postaci sprężonego powietrza atmosferycznego. Zasada działania takich magazynów jest następująca: przemiana energii elektrycznej w energię potencjalną sprężonego

gazu, odwrócenie kierunku transformacji uzyskuje się poprzez rozprężenie zmagazynowanego powietrza do ciśnienia otoczenia na turbinie [13]. Obecnie możemy wyróżnić następujące rozwiązania technologiczne [14]:

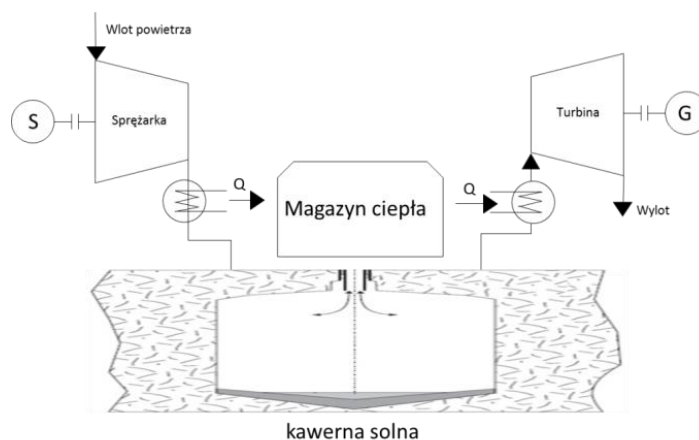
- diabatyyczne,
- adiabatyczne,
- izotermiczne.

Diabatyyczne układy CAES cechują się wykorzystaniem ciepła powstałego podczas sprężania powietrza w rekuperacji. W przypadku bardzo prostych układów ciepło to może być rozpraszane do otoczenia. Ciepło wymagane do podgrzania powietrza przed procesem rozprężania dostarczane jest w postaci entalpii gazów spalinowych powstałych poprzez spalanie paliwa w komorze spalania. Rys. 6. przedstawia przykładowy schemat diabatyycznej instalacji CAES [15].



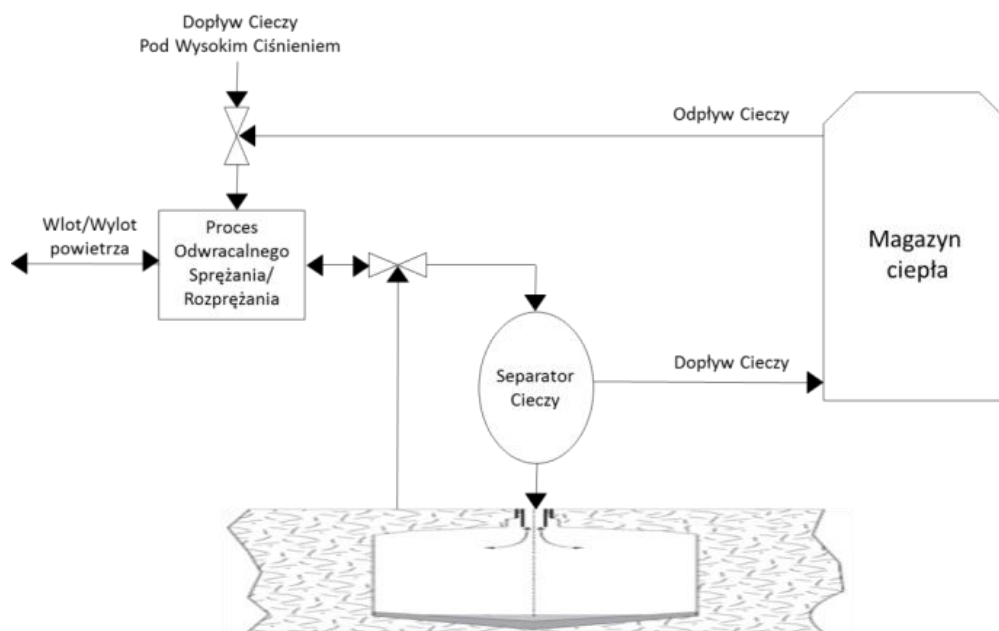
Rys.6. Schemat diabatyycznej instalacji CAES .

Rozwiązania adiabatyczne tym różnią się od diabatyicznych, że wykorzystują ciepło, będące skutkiem ubocznym pracy sprężarek w sposób czynny. Ciepło o którym mowa magazynowane jest w specjalnych zasobnikach, a następnie wykorzystywane do ogrzewania powietrza przed ekspanderem. Takie rozwiązanie pozwala zrezygnować ze spalania paliwa w celu ogrzania sprężonego powietrza przed procesem ekspansji. Rozwiązanie odznacza się, więc zerową emisją dwutlenku węgla do atmosfery. Rys. 7 przedstawia przykładowy schemat adiabatycznej instalacji CAES [15].



Rys. 7. Schemat adiabatycznej instalacji CAES.

Izotermiczny układ CAES są układami ideowymi. Przemiany izotermiczne mogą zachodzić w tak dużych układach tylko w teorii. Zakładając, że zastosowana sprężarka spręża powietrze izotermicznie, praca ograniczana jest do minimum. Przy założonej doskonałości przemian, podczas uwalniania zmagazynowanej energii powietrza podczas procesu rozprężania (izotermiczna ekspansja) w turbinie praca zostaje zmaksymalizowana. W rzeczywistych badaniach dąży się do zbliżenia do procesów izotermicznego sprężania oraz rozprężania gazów poprzez intensyfikację wymiany ciepła przepływającego czynnika z otoczeniem dzięki zastosowaniu wielosekcyjnych sprężarek oraz turbin wraz z międzysekcyjnymi wymiennikami ciepła. Proces izotermicznego składowania gazu można także osiągnąć poprzez wtrysk wody magazynującej ciepło, powstałe w wyniku sprężania gazu do zbiorników ze sprężonym powietrzem. Rys. 8. przedstawia przykładowy schemat izotermicznej instalacji CAES [15].



Rys. 8. Schemat izotermicznej instalacji CAES .

7. Turbiny gazowe zasilane wodorem

Odrębnym kierunkiem aktualnie prowadzonych badań, znacząco wykraczających poza obszar dostępnych technologii jest opracowanie technologii tzw. turbiny wodorowej zasilanej wodorem o wysokiej koncentracji, czyli paliwem ekologicznym oraz łatwym w wytwarzaniu [16]. Należy zauważyć, iż na chwilę obecną nie ma dostępnej technologii turbiny gazowej zasilanej czystym wodorem. Jednakże, istnieją instalacje pilotażowe oraz komercyjne zasilane paliwem gazowym, które w swoim składzie może zawierać stosunkowo wysoki udział wodoru. Wzorcowym przykładem takowych instalacji jest układ IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) tj.: układ gazowo-parowego ze zintegrowanym zgazowaniem paliwa. Najwięksi producenci turbin gazowych, a więc takie firmy jak Siemens, General Electric, Mitsubishi Heavy Industries biorą udział w projektach mających na celu rozwój oraz wdrażanie instalacji, w których wykorzystywany jest gaz o wysokiej zawartości wodoru [17-21]. W programie sponsorowanym przez DOE „Advanced Hydrogen Gas Turbine Development Program”, w którym udział biorą firmy GE oraz Siemens, za podstawowe cele uznano:

- podniesienie całkowitej sprawności układu IGCC o 3 (5) punkty procentowe,
- obniżenie emisji NO_x-ów do 3 ppm,
- obniżenie kosztów inwestycyjnych do poziomu 1000 \$/kW w odniesieniu do kosztów z roku 2002.

Właściwości gazu syntezowego występującego w instalacji IGCC uzależnione są od samej technologii zgazowania węgla, od procesów realizowanych w układzie oczyszczania gazu, jak również od ewentualnego procesu wychwytu dwutlenku węgla. Podstawowymi cechami, jakie odróżniają gaz syntezowy o wysokiej zawartości wodoru od gazu ziemnymi są:

- większa prędkość spalania,
- większa jasność płomienia,
- większa temperatura spalania,
- niższa wartość opałowa i w związku z tym wyższy stosunek strumienia gazu do strumienia powietrza doprowadzanych do komory spalania.

Konstrukcja maszyny w obrębie, której spalany ma być gaz niskojakościowy w odniesieniu do turbin produkowanych dla spalania gazu ziemnego odznaczać musi się pewnymi modyfikacjami. Rzecz dotyczy przede wszystkim komory spalania, która w zakresie geometrii z uwagi na odmienne charakterystyki paliw musi być dostosowana do wprowadzenia odpowiednio większej ilości paliwa w stosunku do jednostki wprowadzanego powietrza. O ile podczas spalania w komorze spalania gazu ziemnego samo paliwo stanowi około 2% całkowitego strumienia gazów przepływających przez maszynę, to podczas spalania gazu syntezowego wielkość ta może zawierać się w przedziale 15-20%. Z uwagi na większą prędkość spalania paliwa o znacznym udziale wodoru w komorze spalania wystąpić mogą problemy z utrzymaniem płomienia. Dodatkowo z uwagi na wyższą temperaturę płomienia w przypadku spalania gazów wysoko-wodorowych należy liczyć się z problemami w zakresie utrzymywania dopuszczalnych emisji tlenków azotu [22].

Firmy zajmujące się budową kompletnych instalacji energetycznych świadczą o gotowości możliwości komercyjnego zastosowania technologii IGCC na współczesnym światowym rynku. Jednym z głównych producentów turbin gazowych wykorzystywanych do produkcji energii elektrycznej w układach zintegrowanych ze zgazowaniem węgla lub innych paliw jest firma General Electric. Moc zainstalowana turbin gazowych w układach IGCC przekracza 2500 MW, natomiast moc zainstalowanych turbin gazowych wykorzystujących gazy wielkopieczowe przekracza 1000MW. Łączny czas pracy układów zasilanych gazem niskokalorycznym przekracza 1 mln godzin [23].

8. Podsumowanie

Wyczerpujące się złoża paliw pierwotnych zmuszają naukowców do poszukiwania nowych alternatywnych źródeł i nośników energii przy jednoczesnym udoskonalaniu znanych już technologii. Na przestrzeni ostatnich lat, zauważyć można znaczący przyrost wykorzystania technologii turbin gazowych do wytwarzania elektryczności, ciepła i innych wymaganych postaci energii. Z dużym prawdopodobieństwem przewidzieć można intensyfikację tego trendu. Ma to miejsce głównie poprzez szereg zalet, jakimi można opisać wymienioną technologię. Spełnianie uwarunkowań technicznych, ekologicznych oraz ekonomicznych przez turbiny gazowe powoduje konieczność ich budowy w nowoczesnym systemie elektroenergetycznym. Dodatkowo, rozwój turbin gazowych dużej mocy ukierunkowany jest do współdziałania z innymi technologiami w ramach kombinowanych układów hierarchicznych. Do których w zdecydowanej większości zaliczać będzie się układy gazowo-parowe, układów z zintegrowanym zgazowaniem węgla oraz w niedalekiej przyszłości również układy do magazynowania energii. Wraz z rozwojem technologii oczekiwać można opracowania turbin zasilanych wodorem jak i ze spalaniem tlenowym. Takowe osiągnięcia ukierunkują pracę nad stworzeniem realnych zeroemisyjnych układów zamkniętych, w których to czynnikiem roboczym będzie woda lub dwutlenek węgla. W ramach rozbudowy energetyki wiatrowej jak i rozwojowi inteligentnych sieci można wnioskować, że magazyny energii w tym układy magazynowania wodoru oraz magazyny sprężonego powietrza (CAES) staną się ważną i konieczną częścią nowoczesnego systemu elektroenergetycznego. Opisane technologie: elektrownie szczytowo-pompowe, CAES oraz magazyny wodoru mają techniczne i ekonomiczne przesłanki żeby zostać komercyjnie wdrożone do systemu elektroenergetycznego. Należy podkreślić, iż spełnienie wymienianych celów i przesłanek wymaga jeszcze zdecydowanych badań w bardzo szerokim spektrum dziedzin począwszy od termodynamiki i mechaniki płynów, poprzez wytrzymałość materiałów na budownictwie kończąc.

Literatura

- [1] T. Chmielniak, *Technologie Energetyczne*, WNT Warszawa 2008.
- [2] Agencja Rynku Energii S.A. Aktualizacja Prognozy zapotrzebowania na paliwa i energie do roku 2030, Warszawa, wrzesień 2011.
- [3] Rynek Energii Elektrycznej. Centrum Informacji o Rynku Energii. <http://www.rynek-energii-elektrycznej.cire.pl>, stan na (12.06.2016).
- [4] Gas Turbine World Handbook, Project, *Planning, Pricing, Engineering, Construction and Maintenance*, A Pequet Publication, 30, 2013.
- [5] T. Chmielniak. Główne tendencje w procesie rozwoju turbiny gazowej, *Rynek Energii*, 2014, 3.
- [6] K. Badyda. Perspektywy rozwoju technologii turbin gazowych oraz bloków gazowo-parowych, *Rynek Energii* (1/4/2014).
- [7] K. Badyda, *Trendy, uwarunkowania i perspektywy budowy bloków gazowo-parowych w Polsce*. *Rynek Energii* (5/2013).
- [8] T. Chmielniak, P. Mońka, P. Pilarz, Investigation of a combined gas-steam system with flue gas recirculation, *Chemical and Process Engineering*, 2016, 37 (2), pp. 305-316.
- [9] T. Chmielniak, P. Mońka, Analiza układu turbiny gazowej z recyrkulacją spalin XXII Zjazd Termodynamików, *Polańczyk* 23 (27.09.2014).
- [10] Y. Tanaka, M. Nose, I inni. Development of Low NOx Combustion System with EGR for 1700°C-class Gas Turbine. *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, 2013, 50.
- [11] A. Maekawa. Evolution and future trend of large frame gas turbine for power generation, *Journal of Power Systems*, 2011, 5.
- [12] Mitsubishi Heavy Industries, www.mhi.co.jp, stan na: (10.07.2016).
- [13] J. Kotowicz, Ł. Bartela, M. Brzęczek. Przegląd technologii CAES - Magazynowanie energii sprężonego powietrza, *Politechnika Śląska*, 2014.
- [14] M. Jurczyk. Przegląd technologii magazynowana energii sprężonego powietrza i wodoru, *Nowe Horyzonty Energetyki*, 2015, Szczyrk (15.03.2015).
- [15] P. Mońka, K. Dekarz. Wpływ wykorzystania akumulatorów sprężonego powietrza (CAES) na stabilną pracę systemu elektroenergetycznego, rozdział w monografii *Współczesne problemy energetyki II, Konferencja Ochrona środowiska i energetyka*, Gliwice 12.2015.
- [16] K. Badyda, A. Miller. Energetyczne turbiny gazowe oraz układy z ich wykorzystaniem, *Wydawnictwo Kaprint. Lublin*, 2008.
- [17] Advanced hydrogen turbine development. Factsheet. Project DE-FC26-05NT42644, National Energy Technology Laboratory, Department of Energy, 2006.
- [18] S. Gadde, J. Wu, A. Gulati, G. McQuiggan, B. Koestlin, B. Prade, Syngas Capable combustion systems development for advanced gas turbines, GT2006-90970, *Proceedings of the ASME Turbo Expo Power for Land, Sea and Air*, Barcelona, Spain, 2006.
- [19] Advanced IGCC/H2 Gas Turbine Development Factsheet. Project DE-FC26-05NT42643, National Energy Technology Laboratory, Department of Energy, 2006.
- [20] DM. Todd, A. Battista. Demonstrated applicability of hydrogen fuel for gas turbines, *Proceedings of the 4th International Chemical Gasification Conference*, Noordwijk, Yhr Netherlands, 2000.
- [21] T. Komori, S. Shiozaki, N. Yamagami, Y. Kitauchi, W. Akizuki. CO2 emission reduction method through various gas turbine fuels applications, *MHI Technology Review*, 2007, 44, pp.1-5.
- [22] GL. Juste. Hydrogen injection as additional fuel in gas turbine combustor, Evaluation of effects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006;31, pp.2112-2121.
- [23] R. Chacartegui, M. Torres, D. Sánchez, F. Jiménez, A. Muñoz, T. Sánchez. Analysis of main gaseous emissions of heavy duty gas turbines burning several syngas fuels, *Fuel Processing Technology*, 2011; 92, pp. 213-220.

Ocena możliwości odzysku ciepła z kompresorów sprężonego powietrza. Analiza opłacalności oraz prostego czasu zwrotu inwestycji z uwzględnieniem białych certyfikatów

Mariusz Broniszewski¹, Sebastian Werle²

¹Bulten Polska S.A., e-mail: mariusz.broniszewski@bulten.com

²Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, e-mail: sebastian.werle@polsl.pl

Streszczenie

Efektywne wykorzystywanie mediów w zakładach produkcyjnych jest kwestią, która nabiera coraz większego znaczenia w polityce energetycznej Europy. Sprężone powietrze często jest pomijane podczas planowania inwestycji mających na celu poprawę efektywności energetycznej w zakładzie, gdyż jest uważane za tanie, a nawet darmowe źródło energii- nic bardziej mylnego. Wytwarzanie sprężonego powietrza pochłania 3% całkowitego zycia energii elektrycznej w Europie. Na produkcję samego sprężonego powietrza zużywane jest ok. 10-20% energii elektrycznej dostarczanej do kompresora, reszta jest tracona w postaci nieszczelności oraz strat cieplnych. Celem pracy jest ocena możliwości zainstalowania systemów odzysknicowych na kompresorach sprężonego powietrza celem odzysku utraconego ciepła odpadowego i jego zagospodarowania na potrzeby ogrzewania budynków biurowych/ hal produkcyjnych oraz analiza opłacalności inwestycji. Odzyskane ciepło gromadzone będzie w buforze ciepła skąd będzie wprowadzane do wewnętrznej instalacji centralnego ogrzewania i rozprowadzane po odbornikach ciepła (kaloryferach). Inwestycja będzie wspomagana dofinansowaniem w postaci białych certyfikatów, które zakład produkcyjny będzie mógł sprzedać po ich otrzymaniu w zamian za ukończenie przedsięwzięcia polegającego na odzysku ciepła odpadowego z kompresorów sprężonego powietrza.

Słowa kluczowe: Efektywność energetyczna, odzysk ciepła, ciepło odpadowe, sprężone powietrze, białe certyfikaty

1. Wstęp

We współczesnym świecie, coraz większą wagę przywiązuje się do prowadzenia działalności w zgodzie ze zrównoważonym rozwojem firmy. Oznacza to, że podczas planowania działań operacyjnych firmy, bierze się pod uwagę wszystkie aspekty mające wpływ na otaczające nas środowisko. Jednym z najbardziej oddziałujących na środowisko aspektów, występującym powszechnie jest zużycie mediów, w tym- zużycie energii elektrycznej. Polska, której strukturę źródeł wytwarzania energii elektrycznej stanowi w głównej mierze węgiel, posiada wysoki wskaźnik emisyjności dla generowanej energii elektrycznej, stąd powinniśmy dążyć do maksymalnego zwiększenia efektywności wykorzystywania tego rodzaju energii w przedsiębiorstwach, które zużywają jej znaczące ilości. Przykładowo, współczynnik emisji wytwarzanej energii elektrycznej w Polsce jest na poziomie 1,191 t CO₂/MWh, kiedy średnia europejska kształtuje się na poziomie 0,460 t CO₂/MWh [1]. Europejskie standardowe współczynniki emisji dla poszczególnych krajów zostały zestawione w tabeli 1.

Polski prąd w większości produkowany jest z węgla. W latach 2009-2012, węgiel jako paliwo do produkcji energii elektrycznej stanowił ponad 93%. W związku z coraz ostrzejszymi dyrektywami Unii Europejskiej, Polska musiała zacząć ograniczać wykorzystywanie tego surowca, zwiększając równocześnie produkcję energii ze źródeł odnawialnych. Nie tylko unijne wytyczne sprawiają, że polski węgiel musi zostać zastąpiony. Kolejnym powodem jest fakt, że coraz trudniej się go wydobywa zatem kopalnie stają się nierentowne, dodatkowo złoża tego surowca powoli się wyczerpują. Grupa PGE zarządzająca elektrownią w Bełchatowie szacuje, że złoża pobliskiej kopalni wyczerpią się w ciągu następnych trzech lat. Przed Polską stoi więc wyzwanie, musimy szukać innych surowców energetycznych, jak i zwiększyć produkcję krajowego prądu z

OZE, [2] oraz poszukiwać rozwiązań mających na celu zmaksymalizowanie efektywności wykorzystywania energii elektrycznej.

Tabela 1. Krajowe i europejskie współczynniki emisji związane ze zużyciem energii elektrycznej [1]

Kraj	Standardowy współczynnik emisji [t CO₂/MWh_e]
Austria	0,209
Belgia	0,285
Niemcy	0,624
Dania	0,461
Hiszpania	0,440
Finlandia	0,216
Francja	0,056
Wielka Brytania	0,543
Grecja	1,149
Irlandia	0,732
Włochy	0,483
Holandia	0,435
Portugalia	0,369
Szwecja	0,023
Bułgaria	0,819
Cypr	0,874
Czechy	0,950
Estonia	0,908
Węgry	0,566
Litwa	0,153
Łotwa	0,109
Polska	1,191
Rumunia	0,701
Słowenia	0,557
Słowacja	0,252
UE-27	0,460

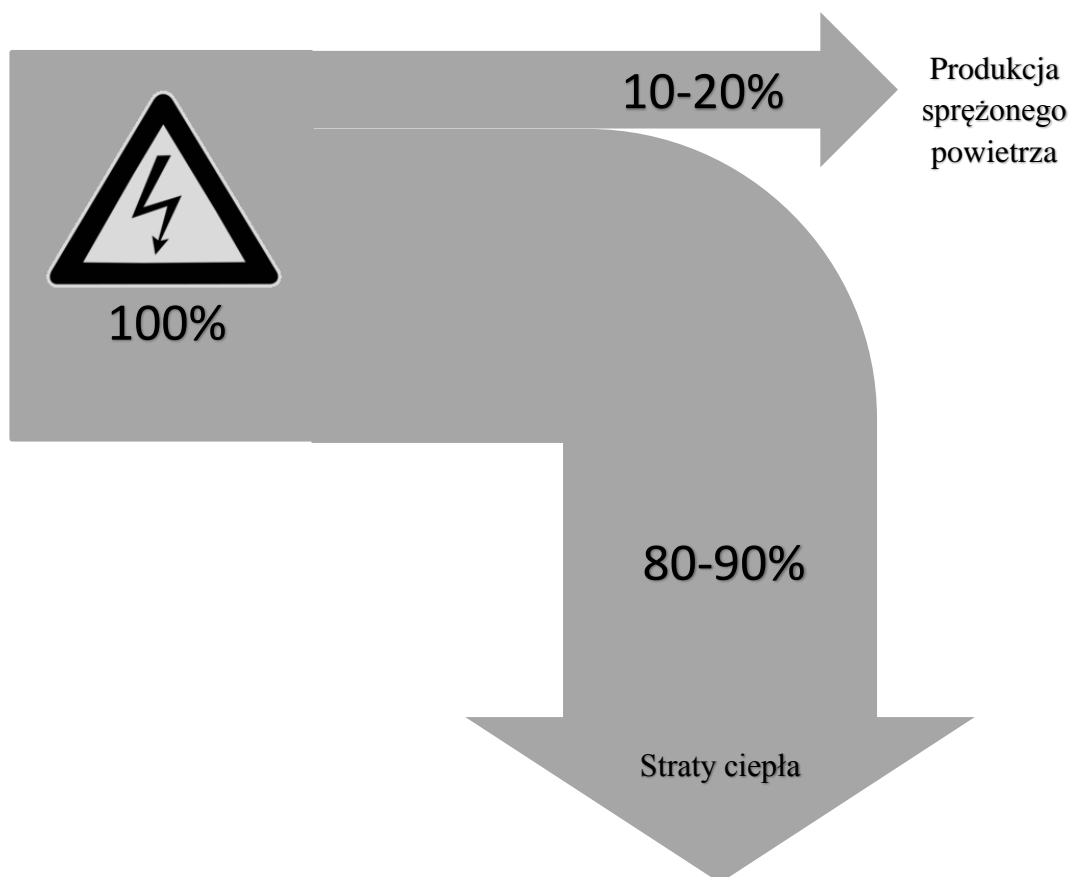
2. Sprężone powietrze

Powszechne stosowanie sprężonego powietrza wynika z szeregu zalet tego medium, takich jak:

- ogólnodostępność,
- łatwość w transporcie na znaczne odległości,
- czystość (nie grozi zanieczyszczeniem otoczenia w przypadku rozszczelnienia instalacji),
- odporność na wahania temperatury
- bardzo dobre źródło do wytwarzania sił w granicach do kilkunastu kN [3]

Często lekceważonym aspektem sprężonego powietrza w zakładach produkcyjnych jest koszt jego generowania (zużycie energii elektrycznej), który może w istotny sposób niepotrzebnie zawyżać koszty produkcji (straty ciśnienia na rurociągach, przecieki). Jednym ze sposobów racjonalnego korzystania z energii elektrycznej dostarczanej do kompresora sprężonego powietrza jest odbiór ciepła, które powstaje jako produkt uboczny przy produkcji sprężanego powietrza. W ten sposób energia elektryczna zamieniana jest bezpośrednio na pracę kompresora oraz pośrednio na ciepło, które możemy wprowadzić do sieci centralnego ogrzewania i tym samym zapewnić odpowiednią temperaturę w biurach i na halach produkcyjnych. Ograniczamy w tym momencie pobór ciepła z sieci, które w Polsce również wytwarzane jest w większości z węgla, limitujemy tym samym ślad węglowy przedsiębiorstwa (wskaźnik emisji dwutlenku węgla, czyli ilość wyemitowanego CO₂ oraz innych substancji w przeliczeniu na ekwiwalent CO₂ jakie przedsiębiorstwo wypuszcza do atmosfery na skutek swojej działalności) [4].

Sprężone powietrze uznawane jest za tanie, a nawet darmowe źródło energii- nic bardziej mylnego. Wytwarzanie sprężonego powietrza pochłania 3% całkowitego życia energii elektrycznej w Europie. Na produkcję samego sprężonego powietrza zużywane jest ok. 10-20% energii elektrycznej dostarczanej do kompresora, reszta jest tracona w postaci nieszczelności oraz strat ciepłych [5,6]. Rysunek 1 obrazuje straty energii podczas wytwarzania sprężonego powietrza w przeciętnym kompresorze.



Rys. 1 Straty energii podczas produkcji sprężonego powietrza.

Na potrzeby krajów Unii Europejskiej opracowano propozycje oszczędności w układach sprężonego powietrza wraz z określeniem potencjału oszczędności według wskaźnika możliwości zastosowania podawanego w procentach. Wyróżniono następujące działania:

- Redukcja wycieków powietrza
- Redukcja strat ciśnienia wynikających z tarcia
- Prawidłowe projektowanie nowych instalacji sprężonego powietrza
- Częstsze wymiany wkładów filtrów
- Unowocześnienie sprężarek
- Napędy zmiennobrotowe
- Silniki elektryczne wysokiej wydajności
- Stosowanie zaawansowanych systemów sterowania
- Odzysk ciepła odpadowego
- Poprawa systemów chłodzenia, osuszania i filtracji
- Dopasowanie właściwych urządzeń końcowych (odbiorczych) [7,8]

Koszt sprężonego powietrza w zależności od ceny energii i sprawności urządzeń przyjmuje cenę ok. 0,04 zł/m³. W jednym z zakładów przemysłowych, produkującym materiały złączeniowe dla przemysłu motoryzacyjnego, przeprowadzono obliczenia, przy cenie 0,04 zł/m³ i zużyciu miesięcznym 1 774 632 m³ sprężonego powietrza, miesięczne koszty wytwarzania sprężonego powietrza (bez uwzględnienia kosztów eksploatacyjnych) wyniosły 70 985,28 zł. Przy produkcji sprężonego powietrza, jako produkt uboczny powstaje ciepło odpadowe, które firma postanowiła zagospodarować.

3. Możliwości odzysku ciepła odpadowego z kompresorów sprężonego powietrza na przykładzie Bulten Polska S.A.

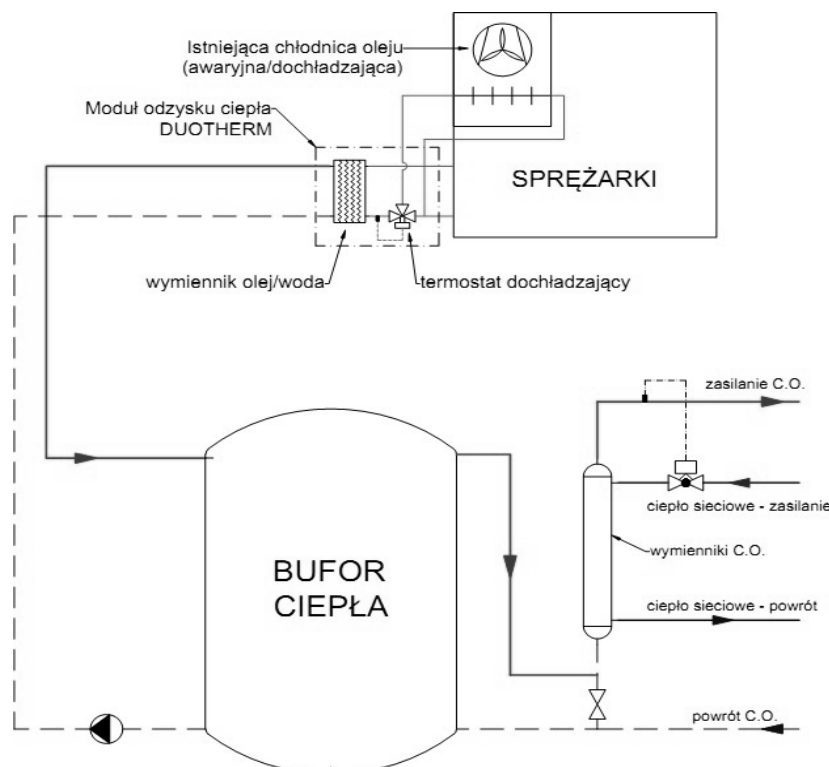
Wytwarzanie sprężonego powietrza zawsze wiąże się z potrzebą jego chłodzenia. Sprężane powietrze lub czynnik pośredniczący w wymianie ciepła (np. olej) chłodzi się za pomocą wymuszonego przepływu powietrza otoczenia (mniejsze sprężarki) lub poprzez wodą chłodzącą (większe sprężarki). W obu przypadkach istnieje możliwość odzysku tego ciepła i wykorzystania go na cele użyteczne. Odzysk ciepła ze sprężarek waporowych (m.in. śrubowych), polega na schłodzeniu oleju (olej jako chłodziwo i środek smarujący) w wymienniku ciepła, w którym po stronie wtórnym przepływa woda grzewcza. Obieg oleju charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą (do 90°C) więc czynnik odbierający ciepło (woda) może być podgrzany do użytecznie wysokich temperatur.

W pomieszczeniu węzła cieplnego znajduje się wydzielona część sprężarkowni, w której pracują sprężarki śrubowe, olejowe chłodzone powietrzem, produkcji firmy "BOGE". Ze względu na niewielką odległość urządzeń węzła cieplnego od planowanych układów odzysku ciepła istnieją bardzo dogodne warunki do efektywnego połączenia obu układów i odbioru ciepła odpadowego ze sprężarek.

Do celów odzysku ciepła z gorącego oleju chłodzącego sprężarki przewiduje się zewnętrznym system odzyskiwania ciepła "Duotherm" dostarczony przez producenta sprężarek BOGE. System oparty jest na płytowym wymienniku ciepła, do którego doprowadza się obieg olejowy ze sprężarki oraz obieg wodny z instalacji odzysku. Ilość ciepła odbieranego w wymienniku regulowana jest poprzez zintegrowany zawór trójdrożny z siłownikiem termostatycznym. Przepływ wody w obiegach sprężarek będzie wymuszony pracą pomp zmiennie-obrotowych sterowanych sygnałem analogowym w celu utrzymania stałej temperatury wody mierzonej za wymiennikami odzysku. Przepływ podgrzanej wody kierowany jest w kierunku bufora ciepła pełniącego równocześnie funkcję sprzęgła hydraulicznego. W celu pomiaru ilości ciepła pozyskanego planuje się montaż ciepłomierza LC1 [9].

Planowana instalacja odzysku ciepła ze sprężarek, która przedstawiona jest w postaci schematu ideowego na rysunku 2 będzie zawierać m.in. takie urządzenia jak:

- Moduł odzysku ciepła "DUOTHERM" dla każdej sprężarki:
 - Duotherm 150 dla sprężarki SD-150
 - 2 szt. Duotherm 100 dla sprężarki SD-100 i SD-90
 - 2 szt. Duotherm 60 dla sprężarek SD-60
- Bufor/y ciepła o objętości łącznej ok. 10 m³ do równoważenia zmienności odzysku ciepła i odbioru ciepła oraz do sprzężenia hydraulicznego układów.
- Pompy obiegowe układu odzysku ciepła. W zależności od przyjętego rozwiązania projektowego, każdy moduł może posiadać własną pompę lub też istnieje możliwość zastosowania jednej pompy i układu rozdzielaczowego z automatycznymi zaworami odcinającymi.
- Automatykę sterującą układem odzysku ciepła i przyczyniającą się do maksymalizacji odzysku ciepła (szafa sterownicza, sterownik programowalny, urządzenia wykonawcze).
- Ciepłomierz do zliczania ilości pozyskanego ciepła ze sprężarek.
- Orurowanie i armaturę instalacyjną niezbędną do połączenia układów i prawidłowego funkcjonowania instalacji.



Rys. 2 Schemat ideowy planowanego przedsięwzięcia [10].

Sprężarkownia, z uwagi na jej ciągły charakter pracy i stosunkowo równomierną moc, może być bardzo stabilnym źródłem ciepła odpadowego. Sprężarki pracują w kaskadzie, w zależności od zapotrzebowania na sprężone powietrze. Zwykle w ruchu są wszystkie sprężarki przy czym jedna z nich (głównie SD-150) pełni rolę "dobijającą" tj. w zależności od ciśnienia w sieci sprężonego powietrza pracuje w trybie obciążenie/odciążenie (bieg jałowy). Część Wydziałów na Zakładzie pracuje 7 dni w tygodniu (m. in. Wydział Obróbki Ciepłej) pozostała część 5-6 dni w tygodniu. Dla każdej sprężarki określono moce napędu głównego, wentylatora i łączną moc nominalną oraz obliczono zużycie energii, średnią moc pobierania i wyznaczono współczynnik obciążenia. Dane zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Moce i zużycia energii przez poszczególne kompresory sprężonego powietrza [10]

Lp.	Typ Sprężarki	Moc napędu głównego [kW]	Moc Wentylatora chłodnicy [kW]	Łączna moc nominalna [kW]	Zużycie energii - całość [kWh]	Zużycie energii - napęd główny [kWh]	Średnia moc pobierana [kW]	Współczynnik obciążenia [kW]
1.	SD-150	110	4	114	760 510	733 825	100,3	88,00%
2.	SD-100	75	2,2	77,2	582 644	566 040	76,8	99,50%
3.	SD-90*	65	2,2	67,2	484 163	468 312	63,8	95,00%
4.	SD-60*	45	1,5	46,5	335 023	324 216	44,2	95,00%
5.	SD-60*	45	1,5	46,5	335 023	324 216	44,2	95,00%
Razem		340	11,4	351,4	2 497 363	2 416 609	329,3	93,70%

*Opomiarowanie zużycia energii istnieje jedynie na sprężarkach SD-150 i SD-100. Zużycie energii przez pozostałe sprężarki zostało oszacowane na podstawie czasu pracy i mocy napędów.

Możliwości odzysku ciepła ze sprężarek opierają się głównie na odbiorze ciepła od rozgrzanego oleju, który krąży w wewnętrznym obiegu sprężarki jako chłodziwo i środek smarujący. Odbiór tego ciepła odbywa się za

pomocą wymiennika ciepła, w którym można odzyskać zwykle od 65÷75% z energii dostarczonej do napędu sprężarki. Do obliczeń przyjęto wartość deklarowaną przez producenta sprężarki równą 72%.

Wskaźnik odzysku ciepła ze sprężarek: 72%

Moc średnia możliwa do odzyskania: 229 kW

Czas pracy sprężarkowni: 7584 h/rok

Maksymalna energia do odzyskania w ciągu roku: 6 264 GJ/rok

W tabeli 3 przedstawiono miesięczne zestawienie zapotrzebowania na ciepło z potencjałem ciepła odpadowego możliwego do odzyskania. Oszacowano także ilość ciepła pozyskanego z instalacji odzysku i użytecznie wykorzystanego na potrzeby C.O.

Tabela 3. Zestawienie miesięczne zapotrzebowania na ciepło z potencjałem ciepła odpadowego możliwego do odzyskania [10]

M-c	Zapotrzebowanie na ciepło [GJ]	Czas pracy [h]	Zużycie energii [kWh]	Odzysk maksymalny [GJ]	Sprawność przesyłu	Sprawność wykorzystania	Ciepło odpadowe wykorzystane [GJ]
I	1530,1	696	229 188	574,8	95%	98,00%	535,2
II	1428,9	624	205 479	515,4	95%	98,00%	479,8
III	959,5	696	229 188	574,8	95%	94,00%	513,3
IV	669,3	672	221 285	555	95%	90,00%	474,5
V	50,2	696	229 188	574,8	95%	9,20%	50,2
VI	0	672	221 285	555	95%	0,00%	0
VII	0	696	229 188	574,8	95%	0,00%	0
VIII	0	384	126 449	317,2	95%	0,00%	0
IX	12,5	696	229 188	574,8	95%	2,30%	12,5
X	613,8	672	221 285	555	95%	90,00%	474,5
XI	970,4	696	229 188	574,8	95%	94,00%	513,3
XII	1374,5	384	126 449	317,2	95%	98,00%	295,3
Σ	7 609,10	7584	2 497 363	6 264	–	–	3 348,80

Zapotrzebowanie na ciepło określono za pomocą stopniodni, wyliczono tym sposobem zużycie ciepła w przeliczeniu na sezon standardowy biorąc do obliczeń dane rzeczywiste z lat 2014 oraz 2015, wartości przyrównano do średnich temperatur miesięcznych z wielolecia.

Tabela 4. Stawki rozliczeniowe oraz obliczenia kosztów zakupu ciepła sieciowego przed modernizacją [10]

CIEPŁO SIECIOWE - grupa taryfowa D11							
OPLATY STAŁE			MOC ZAMÓWIONA		KOSZTY STAŁE		
za moc zamówioną	8638,8	zł/MW/m-c	1,9	MW	196 965	zł	234 554 zł
opłata sieciowa	1648,67	zł/MW/m-c			37 590	zł	
OPLATY ZMIENNE			ZUŻYCIE		KOSZTY ZMIENNE		
za ciepło	25,71	zł/GJ	7 609,10	GJ/rok	195 631	zł	304 290 zł
za usługi przesyłowe	14,28	zł/GJ	7 609,10	GJ/rok	108 659	zł	
średnia cena ciepła:			zużycie razem:		Koszt razem: 538 844 zł/rok		
70,82 zł/GJ			7 609,1 GJ/rok				

Aby obliczyć opłacalność inwestycji oraz czas zwrotu należy porównać koszty ogrzewania ponoszone przed modernizacją (tabela 4) oraz koszty ogrzewania po modernizacji (tabela 5) oraz wykorzystaniu na ten cel ciepła odpadowego odzyskanego z kompresorów sprężonego powietrza.

Tabela 5. Stawki rozliczeniowe oraz obliczenia kosztów zakupu ciepła sieciowego po modernizacji [10]

CIEPŁO SIECIOWE - grupa taryfowa D11							
OPŁATY STAŁE			MOC ZAMÓWIONA		KOSZTY STAŁE		
za moc zamówioną	8638,8	zł/MW/m-c	1,7	MW	176 232	zł	209 864 zł
opłata sieciowa	1648,67	zł/MW/m-c			33 633	zł	
OPŁATY ZMIENNE			ZUŻYCIE		KOSZTY ZMIENNE		
za ciepło	25,71	zł/GJ	4 260,40	GJ/rok	109 534	zł	170 372 zł
za usługi przesyłowe	14,28	zł/GJ	4 260,40	GJ/rok	60 838	zł	
średnia cena ciepła:			zużycie razem:		Koszt razem: 380 236 zł/rok		
89,25 zł/GJ			4 260,4 GJ/rok				

Obliczenie kosztu zużycia dodatkowej energii elektrycznej do napędu urządzeń pomocniczych:

Zużycie energii elektrycznej do napędu urządzeń pomocniczych: 4800 kWh

Średnia jednostkowy koszt zmienny energii elektrycznej: 281,88 zł/MWh

Koszt zużycia dodatkowej energii elektrycznej po modernizacji: 1 353 zł/rok

Podsumowując:

Koszt eksploatacyjny przed modernizacją: 538 844 zł/rok

Koszt eksploatacji po modernizacji: 381 589 zł/rok

Oszczędności roczne z tytułu odzysku ciepła: 157 255 zł/rok

Nakłady inwestycyjne - oszacowanie:

Projekt instalacji i uzgodnienia branżowe:	10 000 zł
Instalacja 5 modułów odzysku ciepła "DUOTHERM":	100 000 zł
Bufory ciepła:	14 000 zł
Elementy wykonawcze automatyki (zawory i pompy):	25 000 zł
Automatyka sterująca (sterownik, czujniki, kable):	20 000 zł
Armatura, rurociągi, kształtki, izolacje:	15 000 zł
Roboty montażowe i uruchomienie:	36 000 zł
RAZEM (koszty inwestycyjne związane z przedsięwzięciem):	220 000 zł
Prosty czas zwrotu inwestycji:	SPBT = 1,40 (lat)

Planowane przedsięwzięcie charakteryzuje się stosunkowo krótkim czasem zwrotu nakładów inwestycyjnych (SPBT = 1,40 lat).

4. Białe Certyfikaty.

Wielomiesięczne prace nad Ustawą o efektywności energetycznej, jak i aktami wykonawczymi do niej (rozporządzeniami), ostatecznie zakończyły się w grudniu 2012 r., co pozwoliło Prezesowi Urzędu Regulacji Energetyki (Prezes URE) – zgodnie z art. 16 ust. 1 Ustawy – dokonać wyboru przedsięwzięć służących poprawie efektywności energetycznej, za które można uzyskać świadectwa efektywności energetycznej poprzez ogłoszenie, organizację i przeprowadzenie przetargu. Taki obowiązek Prezes URE musiał spełniać przy najmniej raz w roku, licząc od 2012 do 2015 r. Ogłoszony w dniu 31 grudnia 2012 r. przez Prezesa URE przetarg na wybór przedsięwzięć służących poprawie efektywności energetycznej, za które można było uzyskać świadectwa efektywności energetycznej, był wypełnieniem obowiązku za 2012 r.

Mówiąc o przetargu należy mieć świadomość, że formalnie mieliśmy do czynienia z przetargami dla trzech kategorii przedsięwzięć:

- Zwiększenia oszczędności energii przez odbiorców końcowych.
- Zwiększenia oszczędności energii przez urządzenia potrzeb własnych.
- Zmniejszenia strat energii elektrycznej, ciepła lub gazu ziemnego w przesyłach lub dystrybucji [11].

Firma Bulten Polska S.A. wystartowała w przetargu na białe certyfikaty nr 1/2015 ogłoszonym dnia 29 grudnia 2015 roku. Nazwa przedsięwzięcia brzmiała: Odzysk ciepła odpadowego ze sprężarek na potrzeby ogrzewania zakładu. Przedsięwzięcie polegało na zwiększeniu oszczędności energii u odbiorcy końcowego poprzez użyteczne wykorzystanie ciepła odpadowego pochodzącego z chłodzenia sprężarek. Złożenie dokumentów do przetargu było poprzedzone wnikliwą analizą opłacalności przedsięwzięcia oraz obliczeniem wielkości oszczędności energii wynikającej z realizacji powyższego przedsięwzięcia. Wartość tą podaje się w toe (równoważnik jednej tony ropy naftowej o wartości opałowej równej 41 868 kJ/kg). URE (urząd regulacji energetyki) przyznał zakładowi Bulten Polska S.A. białe certyfikaty o wartości równej 53,00 toe za realizację inwestycji polegającej na montażu systemów do odzysku ciepła odpadowego z kompresorów sprężonego powietrza, które po sprzedaży przyniosły zysk w wysokości 49 555 zł (średnia cena toe wyniosła 935 zł). Zysk ze sprzedaży białych certyfikatów znacząco obniżył już i tak korzystny okres zwrotu przedsięwzięcia.

Nakłady inwestycyjne – oszacowanie (przy dofinansowaniu z białych certyfikatów):

Projekt instalacji i uzgodnienia branżowe:	10 000 zł
Instalacja 5 modułów odzysku ciepła "DUOTHERM":	100 000 zł
Bufory ciepła:	14 000 zł
Elementy wykonawcze automatyki (zawory i pompy):	25 000 zł
Automatyka sterująca (sterownik, czujniki, kable):	20 000 zł
Armatura, rurociągi, kształtki, izolacje:	15 000 zł
Roboty montażowe i uruchomienie:	36 000 zł
RAZEM (koszty inwestycyjne związane z przedsięwzięciem):	220 000 zł
Zysk z białych certyfikatów	-49 555 zł
RAZEM	170 445 zł
Prosty czas zwrotu inwestycji:	SPBT =1,1 (lat)

5. Podsumowanie.

Współczesna polityka europejska kładzie silny nacisk na promowanie zrównoważonego rozwoju w przedsiębiorstwach. Z tego powodu, należy dążyć, przede wszystkim- do zwiększania świadomości przedsiębiorców w kwestii racjonalnego zużycia mediów, takich jak prąd czy ogrzewanie. Rezultatem podnoszenia świadomości powinno być planowanie działań, mających na celu zwiększenie efektywności energetycznej w zakładach produkcyjnych (i nie tylko) poprzez analizy (zaczynając nawet od najprostszych) opłacalności inwestowania w systemy do odzysku ciepła odpadowego z procesów technologicznych zakładów produkcyjnych oraz procesów pobocznych (jak np. produkcja sprężonego powietrza). Firmy, które potrzebują w swojej działalności generować sprężone powietrze, powinny bacznie przyglądać się całemu systemowi sprężonego powietrza, okazuje się, że medium to, choć często pomijane, wykazuje bardzo wysoki potencjał do zastosowania układów odzysku ciepła i wykorzystania go na pokrycie własnych potrzeb. Z ekonomicznego punktu widzenia, inwestycja ta może okazać się bardzo korzystna.

Literatura

- [1] Załącznik techniczny do instrukcji wypełnienia szablonu SEAP: Współczynnik emisji, http://www.soglasheniemerov.eu/IMG/pdf/technical_annex_pl.pdf (08.11.2017)
- [2] Produkcja energii elektrycznej w Polsce, <https://energiadirect.pl/poradniki/produkcja-energii-elektrycznej-w-polsce> (08.11.2017).
- [3] Compressed Air Systems in the European Union. Energy, Emissions, Savings Potential and Policy Actions, <http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/e/de/publikationen/c-air/web-version.pdf> (08.11.2017)
- [4] Świadome wybory konsumenckie- ślad węglowy produktu, <http://www.akademiaodpadowa.pl/445,a,12-swiadome-wybory-konsumenckie-slad-weglowy-produktu.htm> (08.11.2017).

-
- [5] Sprężone powietrze jako forma energii, <http://www.silvent.com/pl/w-czym-mozemy-pomoc/optimalizacja-energii/sprezone-powietrze-jako-forma-energii/> (08.11.2017).
- [6] Efektywność energetyczna systemów sprężonego powietrza, <http://enspol.eu/sites/default/files/Efektywno%C5%9B%C4%87%20Energetyczna%20System%C3%B3w%20Spr%C4%99%C5%BConego%20Powietrza.pdf> (08.11.2017).
- [7] Straty energii w układach sprężonego powietrza w zakładach przemysłu spożywczego, http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPL2-0027-0077/c/httpnt_pollub_plpdfnr1310.pdf (13.11.2017).
- [8] Jak oszczędzać energię w systemach sprężonego powietrza, <http://docplayer.pl/3287990-Jak-oszczedzac-energie-w-systemach-sprezonego-powietrza.html> (06.11.2017).
- [9] Assessment of possibilities for reusing waste heat to cover needs for heating in Bulten Poland S.A., https://www.researchgate.net/publication/320585127_assessment_of_possibilities_for_reusing_waste_heat_to_cover_needs_for_heating_in_bulten_poland_sa_ocena_mozliwosci_wykorzystania_ciepła_odpadowego_w_celu_zaspokojenia_zapotrzebowania_na_moc_grzewcza_w (13.11.2017).
- [10] Raport z audytu efektywności energetycznej przedsięwzięcia: Odzysk ciepła odpadowego ze sprężarek na potrzeby ogrzewania zakładu w zakładzie Bulten Polska S.A.
- [11] Doświadczenia z pierwszego przetargu na białe certyfikaty, <http://www.bialecertyfikaty.com.pl/artykuly/doswiadczenia-z-pierwszego-przetargu-na-biale-certyfikaty> (15.11.2017).

Możliwość zastosowania chłodziarek adsorpcyjnych z funkcją chłodzenia / odsalania napędzanych niskotemperaturowym ciepłem odpadowym

Karol Sztekler¹, Sebastian Stefański¹, Wojciech Kalawa¹, Jarosław Krzywański², Karolina Grabowska²

¹Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza, e-mail: sztekler@agh.edu.pl, stefanski@agh.edu.pl, kalawa@agh.edu.pl

²Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza, e-mail: j.krzywanski@ajd.czyst.pl, k.grabowska@ajd.czyst.pl

Streszczenie

Czynniki środowiskowe i ekonomiczne mają bardzo silny wpływ na rozwój technologiczny. Efektywność energetyczna jest jednym z najważniejszych tematów związanych z nowymi technologiami. Według prognoz długoterminowych zużycie energii elektrycznej z ok. 150 TWh obecnego zużycia, ma wzrosnąć do blisko 230 TWh około 2040 roku, co przekłada się na wzrost energii zużycia paliw oraz wzrost emisji szkodliwych zanieczyszczeń do atmosfery. Produkcja energii elektrycznej wiąże się z dużymi stratami w tym w postaci ciepła, które to można wykorzystać do produkcji chłodu przy użyciu chłodziarek adsorpcyjnych, które mogą być napędzane ciepłem niskotemperaturowym. Zastosowanie tego rodzaju systemów ma jeszcze jedną zaletę: umożliwia odsalanie wody morskiej do picia i wody użytkowej. W pracy przedstawiono przegląd zastosowania agregatów adsorpcyjnych w poligeneracji z wykorzystaniem ciepła odpadowego w niskiej temperaturze. Omówiono najnowsze systemy, ich parametry i warunki pracy. Przedstawiono również przegląd dostępnych technologii, materiałów i przykładowych instalacji badawczych w technice adsorpcyjnej.

Słowa kluczowe: Adsorpcja, odsalanie, chłodzenie, utylizacja ciepła odpadowego, efektywność

1. Wstęp

Zwiększenie efektywności energetycznej obejmuje małe urządzenia domowe, instalacje grzewcze, wentylacyjne, procesy przemysłowe i energetykę zawodową [1,2,3]. Nie bez znaczenia pozostaje również rosnąca liczba ludności na świecie, szybki rozwój miast, centrów handlowych, usługowych, etc. Według szacunków [4] liczba ludności wzrośnie z obecnych 7,6 mld do niemal 10 mld w roku 2050. Dodatkowo obserwuje się rosnące wymagania dotyczące komfortu cieplnego w miejscach zamieszkania oraz pracy. Według badań Międzynarodowego Instytutu Chłodnictwa w Parżu (IIR/IIF) 15% wytwarzanej na świecie energii elektrycznej zużywane jest na potrzeby chłodnictwa i klimatyzacji, a średnio 45% całkowitego zapotrzebowania na energię w budynkach zużywanych jest przez instalacje klimatyzacyjne [5]. Szacuje się, że obserwowane aktualnie zmiany klimatyczne są jednym z powodów wzrostu zapotrzebowania na chłód [6]. Wykorzystanie obecnie dominujących układów chłodniczych opartych o sprężarki mechaniczne wymaga dostarczenia dużych ilości energii elektrycznej w odniesieniu do wydajności chłodniczej [7]. Energetyka odnawialna w postaci paneli PV, energetyki wodnej oraz turbin wiatrowych może wspomóc działanie tych instalacji, lecz nie rozwiązuje to problemu wpływu czynników niskowrzących na środowisko, które wykorzystywane są w układach sprężarkowych. Zgodnie z założeniami Protokołu z Kioto [1] oraz Protokołu Montrealskiego [8] systematycznie ogranicza się stosowanie czynników, które przyczyniają się do niszczenia warstwy ozonowej (wskaźnik ODP – Ozone Depletion Potential) oraz globalnego ocieplenia (wskaźnik GWP – Global Warming Potential) [9].

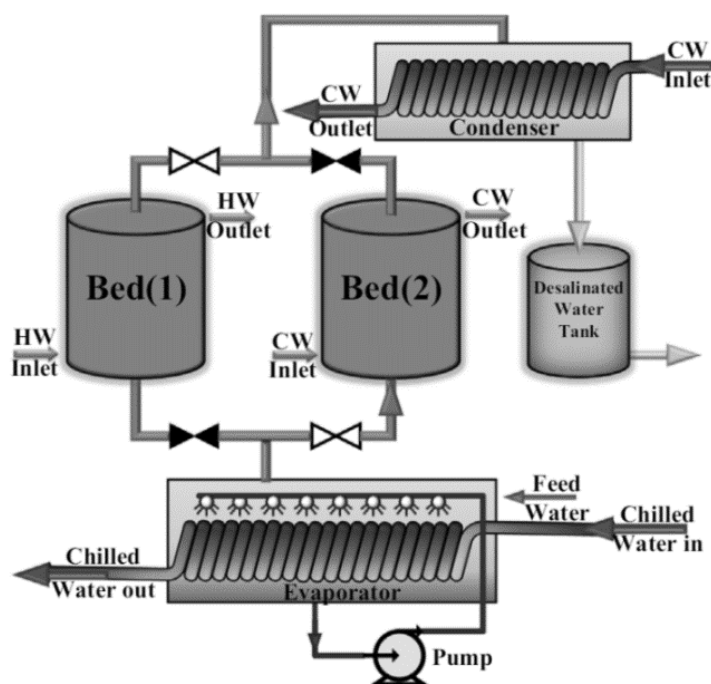
Najbardziej wartościowa energia elektryczna jest wykorzystywana z bardzo wysoką sprawnością konwersji na inne formy energii, a z drugiej strony niskotemperaturowe ciepło często uznaje się za nieużyteczne. Niskotemperaturowe ciepło odpadowe z procesów jest jedynym składnikiem nadmiarowym w powyższym wprowadzeniu. Adsorpcyjne układy chłodnicze wykorzystują proces parowania i skraplania czynnika gdzie

zastosowanie technologii z wodą, jako czynnikiem chłodniczym, umożliwia odsalanie wody morskiej i jednocześnie zagospodarowanie odpadowego lub nadmiarowego ciepła. Dzięki temu możliwe jest podwyższenie wskaźnika wykorzystania energii pierwotnej, a co za tym idzie, ograniczenia zużycia nieodnawialnych źródeł energii.

2. Adsorpcyjne układy hybrydowe

Układy kogeneracyjne (CHP – Combined Heat and Power) umożliwiają jednoczesne wytwarzanie energii elektrycznej i ciepła. Ciepło może być wykorzystane m.in. do celów grzewczych, przygotowania ciepłej wody użytkowej, podgrzewania basenów lub doprowadzone do procesu przemysłowego. Sorpcyjne urządzenia chłodnicze zasilane są strumieniem ciepła, które może pochodzić z układu CHP. Wytwarzanie chłodu, ciepła oraz energii elektrycznej określa się mianem trigeneracji.

Zasada działania adsorpcyjnego układu chłodniczego (Rys. 1) polega na odparowaniu czynnika chłodniczego w parowniku przy obniżonym ciśnieniu. Proces odbywa się bez wykorzystania sprężarki mechanicznej, a wykorzystuje cieplny efekt adsorpcji i desorpcji. Działanie układu jest cykliczne, naprzemiennie zachodzi proces adsorpcji i desorpcji (regeneracji złoża).



Rys. 1. Zasada działania chłodziarek adsorpcyjnych [10].

Pary czynnika odprowadzone z parownika są adsorbowane w złożu adsorpcyjnym, czemu towarzyszy wydzielanie ciepła, które odbierane jest przez wodę chłodzącą. Aby umożliwić dalszą pracę złoża, konieczne jest usunięcie z adsorbentu (desorpcja) czynnika chłodniczego (adsorbentu). Proces ten wymaga doprowadzenia ciepła z zewnętrznego źródła. Uwolnione w procesie desorpcji pary czynnika odprowadzane są do skraplacza. W układzie zamkniętym, kondensat ze skraplacza trafia ponownie do parownika. Możliwe jest zastosowanie adsorpcyjnego agregatu chłodniczego z układem otwartym, w którym czynnikiem chłodniczym jest woda. W przypadku zasilania układu wodą zasoloną dodatkowym produktem, obok efektu chłodniczego, jest woda odsolona [10]. Kluczowym parametrem determinującym możliwość zestawienia chłodziarki adsorpcyjnej ze źródłem ciepła jest temperatura regeneracji złoża. Temperatura regeneracji poniżej 90°C umożliwia wykorzystanie ciepła z kolektorów słonecznych oraz wykorzystanie ciepła sieciowego w postaci gorącej wody [11]. Do najczęściej wykorzystywanych adsorbentów zalicza się silikazel, węgiel aktywny oraz zeolity. Dla

potrzeb odsalania wody mogą być wykorzystane zeolity, silikażel oraz aktywowany tlenek glinu. Spośród powyższych silikażel najlepiej spełnia wymagania opisane powyżej, ale jego cena jest wyższa od pozostałych materiałów[12]. Niska temperatura desorpcji pozwala na bardziej powszechne zastosowanie i korzystanie z niskotemperaturowego ciepła. Działanie chłodziarki adsorpcyjnej w układzie silikażel-woda możliwe jest od około 43°C w przypadku urządzeń dwustopniowych i 62°C w przypadku jednostopniowych[13].

3. Systemy z chłodziarkami adsorpcyjnymi

Nowe instalacje badawcze wraz z najważniejszymi wskaźnikami przedstawiono w Tab.1. Przedstawiono wartości SCP, SDWP oraz COP w zależności od temperatury źródła zasilającego (HWIT – Hot Water Inlet Temperature) oraz temperatury wody chłodzącej (CWIT – Cooling Water Inlet Temperature). Wartości SCP, SDWP oraz COP wykazują zależność od warunków pracy zarówno w symulacji, jak i w eksperymencie.

Tabela 1. Zestawienie parametrów wybranych badawczych układów adsorpcyjnych z funkcją odsalania (silikażel-woda).

Źródło	Rok	HWIT	CWIT	SCP, kW/t	SDWP, m ³ /t	COP	Opis układu
[14]	2017	85,0°C 70,0°C	24,0°C 16,0°C	30,2 12,3	0,96 –	0,28 0,23	dwustopniowy, czterozłożowy
[15]	2017	70,0°C	27,6°C	–	9,97	–	czterozłożowy, z wew. regeneracją ciepła
[16]	2017	85,0°C 85,0°C 85,0°C	30,0°C 25,0°C 15,0°C	112,0 ~140 ~225	4,0 5,3 8,0	0,46 ~0,50 ~0,55	dwuzłożowy, napędzany ciepłem z kolektorów słonecznych
[17]	2015	60,0°C	25,0°C	–	–	0,642	trójzłożowy
[18]	2016	85,5°C 85,4°C	29,5°C 30,3°C	125,0 86,4	– –	0,51 0,34	dwuzłożowy z modułowym układem adsorbentu

Różnice wartości wskaźników SCP, SDWP oraz COP dla podobnych instalacji są znaczące, a w przypadku układów [14, 16, 15] różnica w osiągniętych wartościach SCP jest niemal dziesięciokrotna. Występowanie tak znaczących różnic wynika z różnych warunków pracy oraz konstrukcji urządzenia. Analizując warunki pracy i założenia poczynione przez badaczy zauważono, że temperatura wody ochłodzonej na wyjściu oraz na wejściu ma decydujący wpływ na moc chłodniczą, a zatem na wartość SCP. Ponadto istotną rolę odgrywa dopasowanie do danego urządzenia długości trwania połowy cyklu (tzw. *half cycle time*[14]), tj. czas trwania adsorpcji/desorpcji wraz ze wstępnym ochładzaniem/ogrzewaniem [14][15]. Kluczowym dla osiągnięcia maksymalnej wydajności chłodniczej z jednostki adsorbentu jest praca urządzenia z czasem trwania cyklu dopasowanym do temperatury źródła ciepła. Wskaźnik SCP jest istotny z uwagi na masę urządzeń sorpcyjnych wynikającą z dużej ilości adsorbentu. Duża ilość adsorbentu kompensuje wpływ przewodności cieplnej złoża i pojemności sorpcyjnej na wydajność urządzenia [19]

Poprawa własności sorpcyjnych jest możliwa poprzez modyfikacje własności adsorbentu oraz modyfikacje w konstrukcji złoża. Zmiana własności adsorbentu możliwa jest np. poprzez modyfikację jego składu. Freni i in. [20] modyfikowali silikażel azotanem wapnia i uzyskali COP wyższy o około 0,08 względem wyjściowego materiału, tj. 0,51–0,71. Henniger i in.[21] zajęli się problemem stabilności własności adsorbentów i obniżenia pojemności sorpcyjnej. Wykazano, że dla silikażelu spadek wynosi około 5%, a zmiany muszą zostać dokładniej zbadane. Wpływ na wydajność chłodniczą ma również przewodność cieplna. Rozpatrzono wpływ rozmiaru ziaren sorbentu (silikażel) na przebieg procesu i wskaźnik adsorpcji. White [22] w analizie CFD wykazał, że zastosowanie drobniejszych ziaren pozytywnie wpływa na proces adsorpcji. Celem poprawienia przewodności cieplnej pracuje się nad konstrukcją złoża adsorpcyjnego m.in. poprzez zastosowanie substancji klejących [23] a SorTech AG stosuje w urządzeniach „eCoo” wymienniki z klejonymi ziarnami silikażelu. Kierunki obecnych badań dotyczą również łączenia układów w wielostopniowe [14,24] oraz usprawnień i modyfikacji obiegu

termodynamicznego, np. wewnętrzna regeneracja ciepła [25][25]. Wiele prac dotyczy zasilania chłodziarek adsorpcyjnych energią słoneczną z kolektorów [12,19,26,27]. Problemem chłodziarek adsorpcyjnych jest również zmienna wydajność chłodnicza wynikająca z cyklicznej pracy. Stabilną wydajność próbuje się uzyskać poprzez skracanie czasu cyklu adsorpcji i desorpcji, co wiąże się z szybkością tych procesów, oraz stosowanie kilku złożeń. Rozwiązaniem jest zastosowanie układów wielozłożowych [28,29,30]. W 2016 roku Kim i in [31] zaproponowali sterowanie adsorpcyjnym wielozłożowym agregatem odsalającym z wykorzystaniem przesunięcia w fazie kolejnych adsorberów (ITL – Initial Time Lag).

4. Wnioski

Adsorpcyjne układy chłodnicze znajdują coraz szersze zastosowanie, w połączeniu z odnawialnymi źródłami energii mogą stanowić tanie źródło chłodu. Komercjalizacja rozwiązań chłodnictwa adsorpcyjnego jest możliwa, jeśli wyeliminuje się najważniejsze wady, tj. niewielką wydajność chłodniczą w odniesieniu do masy instalacji oraz fluktuacje mocy chłodniczej wynikające z cyklicznego charakteru pracy. Sprzęgnięcie chłodziarki adsorpcyjnej z systemem CHP umożliwia wykorzystanie nadmiaru ciepła, co ma coraz większe znaczenie z uwagi na zmieniające się zapotrzebowanie rynku na ciepło i chłód. Aktualnie powstają instalacje centralnej produkcji chłodu, który jest następnie rozprowadzany do odbiorców końcowych. W przypadku obniżenia masy urządzenia możliwe będzie stosowanie chłodziarek adsorpcyjnych u małych odbiorców dysponujących źródłem ciepła, np. w postaci układu micro-CHP lub instalacji solarnych.

Bibliografia

- [1] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, 1997.
- [2] Directive 2009/125/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 establishing a framework for the setting of ecodesign requirements for energy-related products OJ L 285.
- [3] Directive 2012/27/EU of the European Parliament and of the Council of 25 October 2012 on energy efficiency, amending Directives 2009/125/EC and 2010/30/EU and repealing Directives 2004/8/EC and 2006/32/EC OJ L 315.
- [4] Department of Economic and Social Affairs, Population Division 2015 World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance Tables (New York: United Nations).
- [5] E. Gupta. Global Warming and electricity demand in the rapidly growing city of Delhi: a semi-parametric variable coefficient approach, *Indian Statistical Institute*, Delhi, 2012.
- [6] G.Y. Yun, K. Steemers. Behavioural, physical and socio-economic factors in households cooling energy consumption, *Applied Energy*, 88(6), pp. 2191-2200.
- [7] R.J.H. Grisel, S.F. Smeding, R. de Boer. Waste heat driven silica gel/water adsorption cooling in trigeneration, *Applied Thermal Engineering*, 30(8-9), pp. 1039-1046.
- [8] United Nations Environment Programme Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer 1987.
- [9] Regulation (EU) No 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2015 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006 OJ L 150.
- [10] A.S. Alsaman, A.A. Askalany, K. Harby, M. Salem. A state of the art of hybrid adsorption desalination-cooling system, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, pp. 692-703.
- [11] A.A. Askalany, B.B. Saha, K. Kariya, I.M. Ismail, M. Salem, A.H.H. Ali, M.G. Morsy. Hybrid adsorption cooling systems-An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), pp. 5787-5801.
- [12] P. Goyal, P. Baredar, A. Mittal, A.R. Siddiqui. Adsorption Refrigeration Technology – An Overview of Theory and Its Solar Energy Applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1389-1410.
- [13] S. Mitra, P. Kumar, K. Srinivasan, P. Dutta. Development and performance studies of an air cooled two-stage multi-bed silica-gel + water system, *International Journal of Refrigeration*, 67, pp. 174-189.
- [14] S. Mitra, K. Thu, B.B. Saha, P. Dutta. Performance evaluation and determination of minimum desorption temperature of a two-stage air cooled silica gel/water adsorption system, *Applied Energy*, 206, pp. 507-518.
- [15] K. Thu, H. Yanagi, B.B. Saha, K.C. Ng. Performance investigation on a 4-bed adsorption desalination cycle with internal heat recovery scheme, *Desalination*, 402, pp. 88-96.

- [16] A.S. Alsaman, A.A. Askalany, K. Harby, M.S. Ahmed. Performance evaluation of a solar-driven adsorption desalination-cooling system, *Energy*, 128, pp. 196-207.
- [17] M. Chorowski, P. Pyrka. Modelling and Experimental Investigation of an Adsorption Chiller Using Low-Temperature Heat from Cogeneration, *Energy*, 92, pp. 221-229.
- [18] Q.W. Pan, R.Z. Wang, L.W. Wang, D. Liu. Design and experimental study of a silica gel-water adsorption chiller with modular adsorbers, *International Journal of Refrigeration*, 67, pp. 336-344.
- [19] D. Wang, J. Zhang, T. Xiaoliang, D. Liu, K. Sumathy. Progress in silica gel-water adsorption refrigeration technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, pp. 85-104.
- [20] A. Freni, A. Sapienza, I.S. Glaznev, Y.I. Aristov, R. Giovanni. Experimental testing of a lab-scale adsorption chiller using a novel selective water sorbent silica modified by calcium nitrate, *International Journal of Refrigeration*, 35(3), pp. 518-524.
- [21] S.K. Henninger, G. Munz, K.F. Ratzsch, P. Schossig. Cycle stability of sorption materials and composites for the use in heat pumps and cooling machines, *Renewable Energy*, 36, pp. 3043-3049.
- [22] J. White. A CFD Simulation on How the Different Sizes of Silica Gel Will Affect the Adsorption Performance of Silica Gel, *Modelling and Simulation in Engineering*, 2012, art. ID 651434.
- [23] A. Sharafian, K. Fayazmanesh, C. McCague, M. Bahrami. Thermal conductivity and contact resistance of mesoporous silica gel adsorbents bound with polyvinylpyrrolidone in contact with a metallic substrate for adsorption cooling system applications, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 79, pp. 64-71.
- [24] Y. Liu, K.C. Leong. Numerical study of a novel cascading adsorption cycle, *International Journal of Refrigeration*, 29(2), pp. 250-259.
- [25] X. Wang, H.T. Chua, C.K. Ng. Experimental investigation of silica gel-water adsorption chillers with and without a passive heat recovery scheme, *International Journal of Refrigeration*, 28(5), pp. 756-765.
- [26] G. Najeh, G. Slimane, M. Souad, B. Riad, E.G. Mohammed. Performance of silica gel-water solar adsorption cooling system, *Case Studies in Thermal Engineering*, 8, pp. 337-345.
- [27] A.E. Fadar, A. Mimet, M. Perez-Garcia. Study of an adsorption refrigeration system powered by parabolic trough collector and coupled with a heat pipe, *Renewable Energy*, 34(10), pp. 2271-2279.
- [28] K. Thu, H. Yanagi, B.B. Saha, K.C. Ng. Performance analysis of a low-temperature waste heat-driven adsorption desalination prototype, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 65, pp. 662-669.
- [29] K. Thu, B.B. Saha, A. Chakraborty, W.G. Chun, K.C. Ng. Study on an advanced adsorption desalination cycle with evaporator-condenser heat recovery circuit, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(1-3), pp. 43-51.
- [30] S. Mitra, K. Srinivasan, P. Kumar, S.S. Murthy, P. Dutta. Solar driven adsorption desalination system, *Energy Procedia*, 49, pp. 2261-2269.
- [31] A.S. Kim, H-S. Lee, D-S. Moon, H-J. Kim. Performance control on adsorption desalination using initial time lag (ITL) of individual beds, *Desalination*, 396, pp. 1-16.

Power-to-Fuel - magazynowanie energii w postaci paliw syntetycznych

Klaudia Dubiel-Jurgaś¹

¹*Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Politechnika Śląska, e-mail: Klaudia.Dubiel-Jurgas@polsl.pl*

Streszczenie

W artykule omówiono najważniejsze koncepcje technologii magazynowania energii w oparciu o wytwarzanie paliw syntetycznych. Wspólnym elementem wszystkich opisanych metod jest wykorzystanie elektrolizy wody w celu wytworzenia wodoru. W ramach pracy skupiono się na zagospodarowaniu wodoru poprzez jego bezpośrednie wykorzystanie w motoryzacji i energetyce, wtłaczanie do sieci gazu ziemnego oraz jako produkt do syntezy syntetycznego gazu ziemnego, metanolu i amoniaku.

Słowa kluczowe: Magazynowanie energii, Power-to-Gas, Power-to-Liquid, elektroliza wody, paliwa syntetyczne

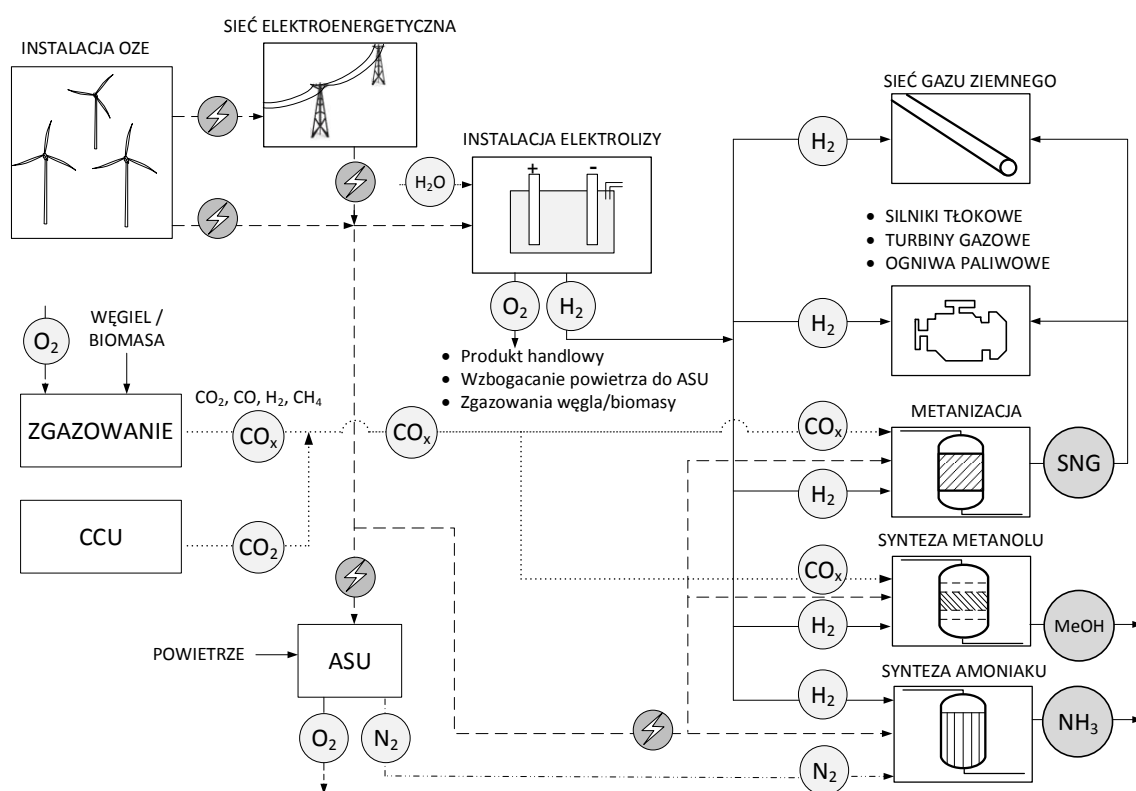
1. Wstęp

Magazynowanie energii staje się kluczowym aspektem w zakresie równoważenia popytu i podaży energii elektrycznej w systemach elektroenergetycznych krajów, w których dominują duże scentralizowane źródła węglowe przy jednoczesnym zwiększaniu udziału energetyki wiatrowej i słonecznej. Cechą wiatru i promieniowania słonecznego jako źródeł energii jest ich duża zmienność przestrzenna i czasowa. W przypadku energetyki wiatrowej moc generowana przez turbozespoły zależy od prędkości wiatru, która podlega zmianom w ujęciu dobowym i rocznym. W Polsce najlepsze warunki wietrzne panują w okresie jesienno-zimowym. W przypadku zmienności dobowej, spowodowanej procesami nagrzewania i ochładzania mas powietrza, wyższe prędkości odnotowuje się w ciągu dnia między godzinami 8.00 a 18.00, co dość dobrze koreluje z zapotrzebowaniem na moc w systemie [1]. Z kolei najważniejszym parametrem warunkującym możliwość wykorzystania energii słonecznej jest wartość nasłonecznienia (insolacji), definiowana jako całka natężenia promieniowania słonecznego w określonym czasie dla danej powierzchni płaszczyzny. Na wartość nasłonecznienia ma wpływ szereg czynników m.in. położenie geograficzne, pora roku, a także linia horyzontu czy też zacienienie. Pod tym względem najkorzystniejsze warunki w Polsce odnotowuje się w okresie od początku kwietnia do końca września, a najbardziej nasłonecznionym regionem jest Wyżyna Lubelska [2]. W instalacjach wykorzystujących energię wiatru lub promieniowania słonecznego oprócz zmian rocznych i dobowych występują również znaczne, ale mimo to trudne do przewidzenia chwilowe wahania produkcji energii elektrycznej. Biorąc pod uwagę mechanizm prawny gwarantujący źródłom odnawialnym pierwszeństwo w dostępie do sieci elektroenergetycznej, może dojść do sytuacji, w których rolę jednostek regulacyjnych przejmą jednostki do tego nieprzystosowane takie jak duże bloki węglowe. Aktualnie w Polsce pracuje 1193 instalacji wykorzystującej energię wiatru o łącznej mocy zainstalowanej 5824 MW i 473 instalacji wytwarzających energię elektryczną z promieniowania słonecznego o łącznej mocy 102 MW. Dla porównania w 2011 roku było to odpowiednio 1616 MW i 1.1 MW [3]. Wzrost ilości tego typu instalacji może wiązać się z koniecznością instalowania źródeł szczytowych o wysokich wskaźnikach dyspozycyjności lub magazynowania energii. Wśród najczęściej wymienianych w literaturze [4-6] metod magazynowania energii można wyróżnić elektrownie szczytowo-pompowe, koła zamachowe, magazyny sprężonego lub skroplonego powietrza, magazyny energii termicznej, magazyny elektryczne (kondensatory, superkondensatory), elektrochemiczne (baterie, akumulatory) oraz coraz częściej magazynowanie energii w postaci paliw.

2. Technologie magazynowania energii w postaci paliw

Technologie magazynowania energii w postaci paliw PtF (ang. Power-to-Fuel) można podzielić ze względu na stan skupienia produktu na technologie PtG (ang. Power-to-Gas), w której otrzymujemy paliwo gazowe i PtL (ang. Power-to-Liquid), gdzie produktem jest paliwo ciekłe. Niezależnie od produktu końcowego istotą instalacji PtF jest wykorzystanie nadmiarowej energii elektrycznej, pobieranej z sieci przesyłowej lub bezpośrednio z jednostki wytwórczej, do wytworzenia wodoru w procesie elektrolizy wody. Wodór może stanowić samodzielne paliwo, być współspalany np. z gazem ziemnym lub stanowić substrat reakcji chemicznych w wyniku których otrzymuje się inne paliwa.

W niniejszym artykule zaprezentowano przykładowe technologie zagospodarowania wytworzonego wodoru poprzez wtłoczenie go do sieci gazu ziemnego, wykorzystanie jako paliwo w maszynach i urządzeniach energetycznych, w procesie wytwarzania syntetycznego gazu ziemnego SNG (. Synthetic Natural Gas), metanolu i amoniaku. Schemat blokowy powiązań technologicznych umożliwiających produkcję wymienionych paliw syntetycznych przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1 Schemat blokowy technologii umożliwiających produkcję wodoru, SNG, metanolu i amoniaku, CCU – instalacja wychwytu CO_2 , ASU – jednostka rozdzielni powietrza.

2.1 Zastosowanie w motoryzacji

Wodór może stanowić atrakcyjne paliwo do napędu samochodów. Zasadniczo wyróżnia się dwa sposoby wykorzystania wodoru w tym zakresie: bezpośrednie spalanie w komorze silnika lub zasilania ogniw paliwowych. Podstawowym problemem w przypadku zastąpienia konwencjonalnego paliwa wodorem w silniku tłokowym jest przedwczesny zapłon mieszanki [7]. Wodór charakteryzuje się bardzo szerokimi stężeniowymi granicami zapłonu w powietrzu (od około 4% do około 75% obj.) i niską energią zapłonu wodoru ok. 0,02 mJ, należy również do grupy gazów najłatwiej detonujących [8]. W przypadku samochodów z silnikiem benzynowym zasilanym wodorem, obok standardowego zbiornika benzyny instalowany jest dodatkowy zbiornik

z ciekłym wodorem. Wodór w stanie ciekłym zajmuje mniejszą objętość niż w stanie gazowym ale wymaga dużych nakładów energii z uwagi na warunki przechowywania: ciśnienie 3–5 bar i stała temperatura ok. -250°C . Tego typu technologia została zastosowana np. w BMW serii 7 Hydrogen. W 2005 roku wyprodukowano 100 egzemplarzy tego modelu w ramach eksperymentu nad technologią, która jednak okazała się nieefektywnym rozwiązaniem [9]. Zintensyfikowano natomiast badania nad napędem opartym o technologię ogniw paliwowych. Modele samochodów z ogniwami paliwowymi można znaleźć w ofercie Hyundai, Toyota i Hondy.

Istotą działania ogniw paliwowych jest reakcja odwrotna do tej zachodzącej w elektrolizerze, a więc polegająca na wiązaniu wodoru i tlenu w cząsteczkę wody. Wodór ze zbiornika kierowany jest do elektrody ujemnej, gdzie ulega rozbięciu na kation wodorowy i wolne elektrony. Jony dodatnie przechodzą przez elektrolit do katody, gdzie reagują z tlenem pochodzącym z zasysanego powietrza, tworząc wodę. Z kolei elektrony kierowane są do katody obwodem zewnętrznym, dzięki czemu wytwarzany jest stały prąd elektryczny. Następnie w przetwornicy trakcyjnej prąd stały zamieniany jest na prąd zmienny, który przekazywany jest dalej do silnika indukcyjnego. W przeciwieństwie do rozwiązań zakładających spalanie wodoru w silniku tłokowym, w przypadku pojazdów z ogniwami paliwowymi, wodór magazynowany jest pod wysokim ciśnieniem w postaci gazowej (350 – 700 bar). Determinuje to stosowanie odpornych mechanicznie, lekkich zbiorników o dużej objętości przy możliwie niewielkich gabarytach [7]. Ważnym elementem pozwalającym na rozwój tego typu napędów jest również infrastruktura tankowania wodoru. Na świecie działają 184 stacje w tym 84 w Europie. W Niemczech pracują 32 stacje tankowania wodoru, a do 2023 roku infrastruktura ma zostać rozbudowana do 400 placówek. W Polsce również planuje się budowę nowoczesnych stacji paliwowych do 2030 roku ma powstać 9 stacji tankowania wodorem [9, 10]. Ogniwa paliwowe zasilane wodorem mogą być również wykorzystywane jako instalacje stacjonarne do ponownej generacji energii elektrycznej w okresach zwiększonego zapotrzebowania na energię elektryczną w sieci.

2.2 Silniki i turbiny gazowe

Kolejnym sposobem bezpośredniego wykorzystania wodoru może być substytucja gazu ziemnego w silnikach i turbinach gazowych. W przypadku silników tłokowych problemy technologiczne pojawiają się głównie z uwagi na przedczesny zapłon, spowodowany wspomnianym szerokim zakresem granic palności, niską energią zapłonu i małą odległością krytyczną propagacji płomienia. Samozapłon może w konsekwencji prowadzić do nierównej pracy silnika, spadku sprawności a nawet dostania się płomienia do kanału dolotowego [11]. W przypadku układów kogeneracyjnych, wykorzystujących tłokowe silniki spalinowe większe prędkości propagacji płomienia mieszanin gazu ziemnego z wodorem powodują wzrost sprawności silnika, ale z uwagi na wzrost emisji tlenków azotu (NO_x) zaleca się stosowanie maksymalnego udziału wodoru na poziomie 15% obj. [8]. Również w przypadku turbin gazowych zmiana wysokokalorycznego gazu ziemnego ($33,9 \text{ MJ/m}^3$) na wodór, a więc paliwo stosunkowo niskokaloryczne w odniesieniu do jednostki objętości ($10,2 \text{ MJ/m}^3$) pociąga za sobą szereg konsekwencji technicznych. Z uwagi na wysoką prędkość spalania może dojść do cofnięcia płomienia i przegrzania dysz. Wysoka temperatura spalania wodoru, niesie za sobą wysokie wymagania co do użytych materiałów oraz zaawansowane techniki chłodzenia, redukujące jednocześnie emisję NO_x . Niska temperatura zapłonu uniemożliwia stosowanie palników ze spalaniem kinetycznym i wymusza stosowanie palników dyfuzyjnych. Dodatkowo istotnie zmienia się strumień paliwa, co wymusza zmianę geometrii poszczególnych elementów. Tym samym zmieniają się proporcje pomiędzy strumieniami paliwa, powietrza i spalin, co z kolei skutkuje zmianą charakterystyk i parametrów pracy urządzeń tworzących układ turbiny gazowej. Pomimo szeregu problemów badawczych i konstrukcyjnych ciągle prace nad tzw. turbinami wodorowymi prowadzi m.in. Siemens, General Electric i Mitsubishi Heavy Industries [12-15].

2.3 Zatłaczanie wodoru do sieci gazu ziemnego

Szerokie granice zapłonu wodoru w powietrzu, niewielka minimalna energia zapłonu, możliwość zapłonu dyfuzyjnego i spalania detonacyjnego powodują, że ze względów bezpieczeństwa jako paliwo częściej wykorzystywane są mieszaniny wodoru z metanem i azotem. Domieszkowanie tych gazów powoduje zwiększenie minimalnej energii zapłonu oraz zawężenie granic zapłonu i detonacji, co w konsekwencji prowadzi do poprawy warunków bezpieczeństwa transportu oraz magazynowania paliwa gazowego [8].

Głównym problemem badawczym w przypadku zatłaczania wodoru do sieci gazu ziemnego jest określenie maksymalnego udziału objętościowego wodoru, który nie wpływałby znacząco na podstawowe parametry gazu, a przy tym infrastrukturę gazową. Generalnie udział wodoru, który można wtłaczać do sieci gazowej powinien być określany indywidualnie w zależności od materiału rurociągów, parametrów gazu (ciśnienia, strumienia, wartości opałowej, gęstości czy liczby Wobbego) i odbiorcy końcowego. Podwyższona ilość wodoru w gazie ziemnym może wpływać na pracę poszczególnych elementów systemu gazowniczego [16]. W kontakcie z metalami i ich stopami powoduje zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej i zwiększoną kruchość. W przypadku stali intensyfikuje również proces korozji. Dodatkowo z uwagi na małą średnicę atomu ważnym zjawiskiem jest przenikanie i dyfuzja wodoru w strukturach krystalicznych. Tego typu interakcje z poszczególnymi materiałami mają znaczący wpływ w obszarach transportu i magazynowania gazu o zwiększonej zawartości wodoru [8, 17].

W przypadku aparatury kontrolno-pomiarowej istnieją pewne ograniczenia w stosowaniu dotychczasowych procedur wyznaczania współczynnika ściśliwości w celu przeliczenia objętości w przypadku zwiększonego udziału wodoru. Ponadto niektóre chromatografy gazowe, stosowane w celu określenia składu gazu na potrzeby wyznaczenia kaloryczności, nie są przystosowane do pomiaru udziału wodoru. Natomiast większość stosowanych gazomierzy może być stosowanych do ok. 30 %obj. wodoru w mieszaninie.

Zwiększony udział H_2 w systemach dystrybucyjnych może prowadzić do zmiany kaloryczności i strumienia gazu, a tym samym strumienia energii gazu dostarczanego do odbiorców końcowych. W przypadku palników kuchni gazowych porównywalna do nominalnej moc palnika zachowywana jest do udziału objętościowego wodoru w mieszaninie gazowej na poziomie 10%. Powyżej tej granicy konieczne są modyfikacje w zakresie dysz. Podobne granice podawane są dla kotłów gazowych kondensacyjnych [8]. Problemy eksploatacyjne dotyczące silników i turbin gazowych zostały omówione w podrozdziale 2.2.

Badania literaturowe wskazują elementy systemu magazynowania jako najbardziej wrażliwe na zwiększony udział wodoru szczególnie w przypadku magazynowania w strukturach zawodnionych [8].

Pomimo szeregu trudności eksploatacyjnych na świecie działają instalacje zatłaczające wodór do sieci gazu ziemnego m.in w Falkenhagen w Niemczech [16, 18]. W Niemczech maksymalny udział wodoru w gazie ziemnym ustalono na poziomie 5%, a w przypadku instalacji badawczych i pilotażowych zwiększono górną granicę do 10%. W Danii prawo dopuszcza domieszkowanie 2% wodoru. W Polsce również zbierane były doświadczenia z zakresu pracy systemów gazowniczych w okresie użytkowania tzw. gazu miejskiego, w którym udział wodoru wynosił ok. 50%. Ponadto gaz miejski z powodzeniem magazynowany był w Wielkiej Brytanii, Francji i Czechach. Z zakresu magazynowania wodoru pewne doświadczenia ma Wielka Brytania dysponująca trzema niedużymi kawernami, magazynującymi wodór na potrzeby przemysłu chemicznego [17].

2.4 Metanizacja

Kompromisowym rozwiązaniem, pozwalającym wykorzystać wytworzony wodór przy jednoczesnym uniknięciu kwestii udziału zatłaczanego wodoru w gazie ziemnym, jest zastosowanie procesu metanizacji. Proces metanizacji to szereg reakcji katalitycznych tlenków węgla z wodorem. Najważniejsze z nich zachodzą zgodnie z równaniami (1) i (2):



Katalizatorami reakcji mogą być m.in nikiel, ruten, rod lub kobalt, przy czym najczęściej stosowany jest nikiel, z uwagi na stosunkowo niski koszt, wysoką aktywność i wysoką selektywność CH_4 [19].

Główną zaletą gazu syntezowego otrzymywanego w procesie metanizacji (*ang.* *SNG* - Synthetic Natural Gas), zawierającego głównie metan, jest możliwość jego bezpośredniego zatłaczania do sieci gazu ziemnego lub wykorzystywania w maszynach i urządzeniach nominalnie zasilanych gazem ziemnym bez wprowadzania w ich obrębie jakichkolwiek zmian konstrukcyjnych.

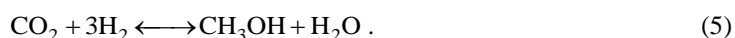
Jednocześnie dwutlenek węgla, stanowiący substrat reakcji (2), może pochodzić z instalacji CCU (*ang.* Carbon Capture Utilization), przyczyniając się do redukcji emisji CO₂ z bloków energetycznych. Innym źródłem tlenków węgla może być zgazowanie węgla, biomasy czy nawet odpadów. Integracja procesów zgazowania, elektrolizy i metanizacji może skutkować szeregiem pozytywnych efektów ekologicznych, a rozwój poszczególnych technologii przy jednoczesnym wzroście zapotrzebowania na energię może prowadzić do poprawy wskaźników ekonomicznych.

Reaktory metanizacji można podzielić na urządzenia ze złożem stałym i złożem fluidalnym. Z uwagi na dominację reakcji egzotemicznych podczas generacji SNG, instalacje metanizacji składają się zwykle z kilku połączonych szeregowo reaktorów wyposażonych w systemy chłodzenia i/lub pętle recyrkulacyjne produktów [20]. Proces powinien być prowadzony w temperaturze do ok. 300°C. Wysokie temperatury potęgują odwróconą reakcję konwersji gazu wodnego, a tym samym produkcję CO, zamiast CH₄ [21].

Metanizacja CO jest zaliczana do technologii o znacznej dojrzałości technologicznej. Instalacje tego typu znajdują się m.in. w Chinach (np. projekty CPI, Huineng, Qinghua), Stanach Zjednoczonych (Great Plains Synfuels Plant), Szwecji (GOBIGA), Austrii (BioSNG) itp.. W przypadku metanizacji CO₂ znaczący wzrost zainteresowania technologią metanizacji obserwowany jest w Niemczech, w związku z transformacjami systemu elektroenergetycznego. Do przedsięwzięć pilotażowych należą instalacje projektu PtG ALPHA w Stuttgarcie, Morbach i Bad Hersfeld. Z kolei komercyjna instalacja Power-to-Gas z reaktorem metanizacji znajduje się w Wertle (projekt E-Gas/PtG BETA) [22]. W Polsce realizowany jest natomiast projekt badawczo – wdrożeniowy układu Power-to-SNG z wykorzystaniem CO₂ z instalacji CCU [23].

2.5 Synteza metanolu

W przeciwieństwie do wodoru metanol w warunkach normalnych jest cieczą o wyższej gęstości energii odniesionej do jednostki objętości, która nie wymaga specjalnych środków ostrożności ani wysokich ciśnień. Synteza metanolu jest znaną, dostępną komercyjnie technologią stosowaną m.in. w przypadku produkcji paliw lotniczych. Ponadto metanol może stanowić alternatywę dla benzyny w tłokowych silnikach spalinowych. Zasilanie silników metanolem z uwagi na wyższą liczbę oktanową paliwa może prowadzić do lepszych osiągnięć i niższej emisji substancji szkodliwych [24]. Metanol jest wymieniany jako jeden z najbardziej cenionych związków w przemyśle metalurgicznym i chemicznym, stanowi bowiem substrat innych reakcji m.in. w produkcji eteru dimetylowego, formaldehydu, kwasu octowego, benzyny itp.. Produkcja metanolu z gazu syntezowego (mieszanka CO, CO₂ i H₂) przebiega w obecności katalizatorów CuO/ ZnO/ Al₂O, w temperaturze 250 – 300°C, przy ciśnieniu 5 - 10 MPa zgodnie z trzema głównymi reakcjami (3) ÷ (5) [25, 26].



Produkcja metanolu przy wykorzystaniu czystego CO₂, zgodnie z reakcją (3), jest mniej korzystna termodynamicznie niż wykorzystywanie gazu syntezowego. Badania wskazują na niższą wydajność produkcji metanolu, tworzenie dodatkowych, niepożądanych produktów, niższą aktywność katalizatora CuO / ZnO / Al₂O i równocześnie jego szybszą dezaktywację. Aktualnie prowadzonych jest szereg badań nad nowymi wysokoselektywnymi katalizatorami oraz optymalnymi poziomami temperatury i ciśnienia procesu w celu podwyższenia wydajności produkcji metanolu z CO₂ [25-28].

2.6 Synteza amoniaku

Amoniak jest to palny związek wodoru i azotu. W porównaniu z wodorem charakteryzuje się większą gęstością energii, ułatwiając tym samym etapy magazynowania i transportu. Z kolei w porównaniu z metanem (czy też SNG) w przypadku procesu upłynniania obu paliw, amoniak stanowi korzystniejszy wariant. Dodatkową przewagą nad SNG jest niskoemisyjny łańcuch energetyczny NH₃. Amoniak można wykorzystać jako substrat dalszych procesów chemicznych (nawozy, mocznik) lub jako paliwo. Należy również podkreślić,

że infrastruktura amoniaku oraz technologia jego magazynowania, transportu, dystrybucji jest powszechnie znana i dostępna komercyjnie, co czyni go atrakcyjnym niskoemisyjnym źródłem energii [29].

Drugim substratem obok wodoru potrzebnym do produkcji amoniaku jest azot, pozyskiwany z powietrza atmosferycznego. Można wyróżnić trzy główne metody wyodrębnienia azotu: destylacja kriogeniczna, separacja membranowa i adsorpcja zmiennociśnieniowa. Najbardziej rozpowszechnioną metodą jest pierwsza z wymienionych polegająca na skropleniu powietrza i rozdzieleniu składników w kolumnie rektyfikacyjnej [29].

Do instalacji wytwarzania amoniaku podaje się wodór i azot w stosunku 3:1. Proces prowadzony jest w temperaturze 350-550°C pod ciśnieniem 7-30 MPa w obecności katalizatorów zawierających żelazo [29, 30]. Podstawową reakcją zachodzącą z układzie jest (6):



Dodatkowo w ramach instalacji stosowany jest proces kondensacji wyprodukowanego gazu w celu oddzielenia amoniaku i zawrócenia nieprzereagowanych produktów w celu zwiększenia wydajności procesu [29, 30].

Amoniak może być również stosowany w silnikach nominalnie zasilanych benzyną lub olejem napędowym, turbinach gazowych i silnikach raketowych, przy czym w większości przypadków konieczne jest przeprowadzenie niewielkich modyfikacji [30].

3. Podsumowanie

W artykule zaprezentowano podstawowe koncepcje technologii magazynowania energii, polegające na wytwarzaniu paliw syntetycznych: wodoru, SNG, metanolu i amoniaku. Pokróćce omówiono najważniejsze cechy tych paliw, zalety, wady oraz możliwości ich energetycznego wykorzystania. Zwrócono również uwagę na ograniczenia technologiczne oraz zagadnienia, które powinny stanowić obszary dalszych badań.

Zagadnienia związane z opracowaniem efektywnych i ekonomicznie opłacalnych systemów magazynowaniem energii w odniesieniu do aktualnych zmian w systemach elektroenergetycznych, stanowią duże wyzwanie dla jednostek naukowych i sektora energetyki. Technologia Power-to-Fuel ze względu na dużą elastyczność wyboru produktu końcowego w zależności od potrzeb rynku i możliwości technicznych, może stanowić atrakcyjny sektor dla potencjalnych inwestorów. Niezwykle ważną kwestią, która może pomóc w dalszym rozwoju zaprezentowanych technologii jest ich proekologiczny charakter. Jednym z podstawowych efektów jest redukcja emisji CO₂ poprzez jego bezpośrednie wykorzystanie w procesie i/lub wykorzystanie wyprodukowanych, niskoemisyjnych paliw. Kolejną wartością dodaną PtF, jako technologii magazynowania, jest wyrównywanie dysproporcji pomiędzy podażą i zapotrzebowaniem na energię elektryczną w systemie. Należy jednak pamiętać, że w celu rozwoju PtF niezbędne są stopniowe i konsekwentne modyfikacje w zakresie infrastruktury, urządzeń końcowych jak i prawodawstwa.

Praca naukowa zrealizowana w ramach badań statutowych

Literatura

- [1] W. Bandzul. Energetyka wiatrowa w Polsce, *Elektroenergetyka*, 3 (54), 2005.
- [2] J. Buriak. Ocena warunków nasłonecznienia i projektowanie elektrowni słonecznych z wykorzystaniem dedykowanego oprogramowania oraz baz danych., *XXIV Seminarium Zastosowanie Komputerów w nauce i technice 2014, Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej*, 40, 2014, str. 29-32.
- [3] Strona Urzędu Regulacji Energetyki, www.ure.gov.pl, (16/11/2017).
- [4] G. Kyriakopoulos, G. Arabatzis. Electrical energy storage in electricity generation: Energy policies, innovative technologies, and regulatory regimes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 2016, str. 1044-1067.
- [5] M. Suberu, M. Mustafa, N. Bashir. Energy storage systems for renewable energy power sector integration and mitigation of intermittency, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 2014, str. 499 514.

- [6] F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt, R. Villafáfila-Robles. A review of energy storage technologies for wind power applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2012, str. 2154-217.
- [7] Strona WP Autokult, artykuł: Samochody napędzane wodorem - jak to działa?, www.autokult.pl, (20/11/2017).
- [8] M. Chaczykowski, A. Osiańczak. Technologie Power-to-gas w aspekcie współpracy z systemami gazowniczymi. Materiały VI Konferencji Naukowo-Technicznej Energetyka Gazowa, Zawiercie, tom 2. 2016, str. 33-46.
- [9] Strona Green Projects, artykuł: Auta wodorowe – jak działają?, <http://www.green-projects.pl>, (20/11/2017).
- [10] Strona Platformy Motoryzacyjnej mojeauto.pl, artykuł: Tankowanie wodoru - 100 stacji w przyszłym roku, www.motogazeta.mojeauto.pl, (20/11/2017).
- [11] J. Deczyński, B. Żółtowski. Wodór jako paliwo alternatywne do zasilania silników ze spalaniem wewnętrznym, *Studia i Materiały Polskiego Stowarzyszenia Zarządzania Wiedzą / Studies & Proceedings Polish Association for Knowledge Management*, 69, 2014, str. 18-31.
- [12] P. Chiesa, G. Lozza, L. Mazzocchi, Using Hydrogen as Gas Turbine Fuel, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 127, 2005, str. 73-80.
- [13] S. Gadde, J. Wu, A. Gulati, G. McQuiggan, B. Koestlin, B. Prade. Syngas Capable combustion systems development for advanced gas turbines, GT2006-90970, in: *Proceedings of the ASME*, 2006.
- [14] D. Todd, A. Battista. Demonstrated applicability of hydrogen fuel for gas turbines, in: *Proceedings of the 4th IChemE Gasification Conference*. Noordwijk, Yhr Netherlands, 2000.
- [15] S. Taamallah, K. Vogiatzaki, F. Alzahrani, E. Mokheimer, M. Habib, A. Ghoniem, Fuel flexibility, stability and emissions in premixed hydrogen-rich gas turbine combustion: Technology, fundamentals, and numerical simulations, *Applied Energy*, 154, 2015, str.1020-1047.
- [16] G. Gahleitner. Hydrogen from renewable electricity: An international review of powerto-gas pilot plants for stationary applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 2013, str. 2039-2061.
- [17] Raport: The effects of hydrogen injection in natural gas networks for the Dutch underground storages. Commissioned by the ministry of Economic Affairs. Netherlands Enterprise Agency 2017.
- [18] G. Schneider. Storage of wind power in natural gas grids - „Power to Gas“ Falkenhagen, in: *Proceedings: European Gas Technology Conference EGATEC2013*, Paryż, 2013.
- [19] M. Götz i inni. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, *Renewable Energy*, 85, 2016, str. 1371-1390.
- [20] J. Kopyscinski, T. Schildhauer, S. Biollaz. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009, *Fuel*, 89, 2010, str. 1763-1783.
- [21] J. Gao i inni. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 2, 2012, str. 2358-2368.
- [22] S. Rönsch i inni. Review on methanation – From fundamentals to current project, *Fuel*, 166, 2016, str. 276-296.
- [23] Portal gospodarczy wnp.pl, artykuł: Tauron chce metanizować CO₂, aby przechowywać energię z OZE, www.energetyka.wnp.pl, (23/11/2017).
- [24] A. Varone, M. Ferrari. Power to liquid and power to gas: an option for the German *Energiewende*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 2015, str. 207-218.
- [25] K. Atsonio, K. Panopoulos, E. Kakaras. Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO₂ hydrogenation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (4), 2016, str. 2202-2214.
- [26] S. Jadhav i inni. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies, *Chemical Engineering Research and Design*, 92 (11), 2014, str. 2557-2567.
- [27] D. Nieskens, D. Ferrari, Y. Liu, R. Kolonko Jr. The conversion of carbon dioxide and hydrogen into methanol and higher alcohols. *Catalysis Communications*, 14, 2011, str. 111-113.
- [28] A. Wilk, L. Więclaw-Solny, T. Spietz, A. Tatarczuk. Konwersja CO₂ do metanolu – jedna z metod magazynowania energii, *Chemik*, 70 (10), 2016, str 626 -629.

- [29] L. Heijne, A. Patil, Y. Bennani, A. Perl, C. van Someren. Raport: Power-to-Ammonia: Rethinking the role of ammonia – from a value product to a flexible energy carrier (FlexNH₃), Hanzehogeschool, 2016.
- [30] A. Grinberg Dana, O. Elishav, A. Bardow, G. Shter, G. Grader. Nitrogen-Based Fuels: A Power-to-Fuel-to-Power Analysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 2016, str. 2-10.

Procesy adsorpcyjne w uzdatnianiu biogazu

Ewelina Brodawka¹

¹Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo - Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, e-mail: brodawka@agh.edu.pl

Streszczenie

Wyczerpywanie zasobów paliw kopalnych oraz pogłębianie się efektu cieplarnianego wymuszają konieczność poszukiwania nowych alternatywnych źródeł energii. W ostatnich latach duże zainteresowanie zyskały mieszaniny gazowe zawierające metan. Należą do nich: biogaz, metan pokładów węgla czy metan z powietrza wentylacyjnego kopalń. Wykorzystanie metanu z tych źródeł musi być poprzedzone odpowiednim jego uzdatnieniem (np. wydzielenie z mieszanin lub zateżenie do wymaganego poziomu). Współczesna technologia umożliwia coraz bardziej efektywne wydzielanie metanu z mieszanin gazowych z wykorzystaniem zjawisk fizycznych, fizykochemicznych jak np. absorpcja, adsorpcja, separacja kriogeniczna czy membranowa. Szczególne miejsce w procesach rozdzielania mieszanin gazowych zajmuje technologia adsorpcyjna, w tym procesy adsorpcji zmiennociśnieniowej. W artykule przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat wydzielania metanu z biogazu, metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej i podano przykłady zrealizowanych w różnej skali procesów. Przedstawiono adsorbenty stosowane w tym procesie.

Słowa kluczowe: Technologia adsorpcyjna, adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA), biogaz, biometan, siarkowodór

1. Wstęp

Metan jest gazem bezbarwnym i bezwonny o wysokich walorach użytkowych, występującym głównie w mieszaninach gazowych, w których obok metanu występują: azot (np. gazy kopalniane) i dwutlenek węgla (np. biogaz). Zainteresowanie tymi mieszaninami jako surowcem energetycznym jest spowodowane wyczerpywaniem się zasobów paliw kopalnych. Metan jako alternatywne źródło energii, znalazł zastosowanie np.: do wytwarzania energii elektrycznej i/lub ciepła oraz do napędu pojazdów. Konieczność utylizacji metanu jest również związana z jego negatywnym wpływem na klimat, wyrażanym tzw. współczynnikiem GPW (ang. *Global Warming Potential*) [1]. W 2015r. krajowa emisja gazów cieplarnianych [2] przedstawiona w postaci ekwiwalentu CO₂ wyniosła 385,84 milionów ton. Dwutlenek węgla i metan to dwa gazy dominujące w tym zestawieniu. Sumaryczna ich emisja stanowi ok. 92,74%, z czego 80,51% to udział dwutlenku węgla a 12,23% metanu. Raport Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE) [2] określa trzy główne źródła emisji metanu: *Emisja lotna z paliw, Rolnictwo oraz Odpady*. W pierwszej z wymienionych kategorii głównym źródłem jest emisja metanu z kopalń podziemnych (ok. 35,8% całkowitej emisji CH₄), w drugiej fermentacja jelitowa, która stanowi ok. 26,3% krajowej emisji, zaś w trzeciej emisja ze składowisk odpadów (ok. 19,3% całkowitej emisji CH₄). Sposobem pozwalającym na ograniczenie negatywnego wpływu metanu na środowisko jest jego spalanie zgodnie z reakcją (1):



W wyniku spalania 1Mg CH₄ otrzymuje się 2,75Mg CO₂, co pozwala zmniejszyć emisję w przeliczeniu na CO₂ o 18,75Mg [1].

Względy ekologiczne i ekonomiczne warunkują rozwój odnawialnych źródeł energii do których zaliczyć można m.in. biogaz [3]. Oczyszczanie biogazu celem wprowadzania gazu do sieci lub zastosowania go jako paliwa transportowego, sprowadza się do szukania innowacyjnych i wysoce skutecznych technologii w całym łańcuchu produkcji biometanu (osuszanie gazu, usuwanie zanieczyszczeń np. siarkowodoru, usuwanie dwutlenku węgla).

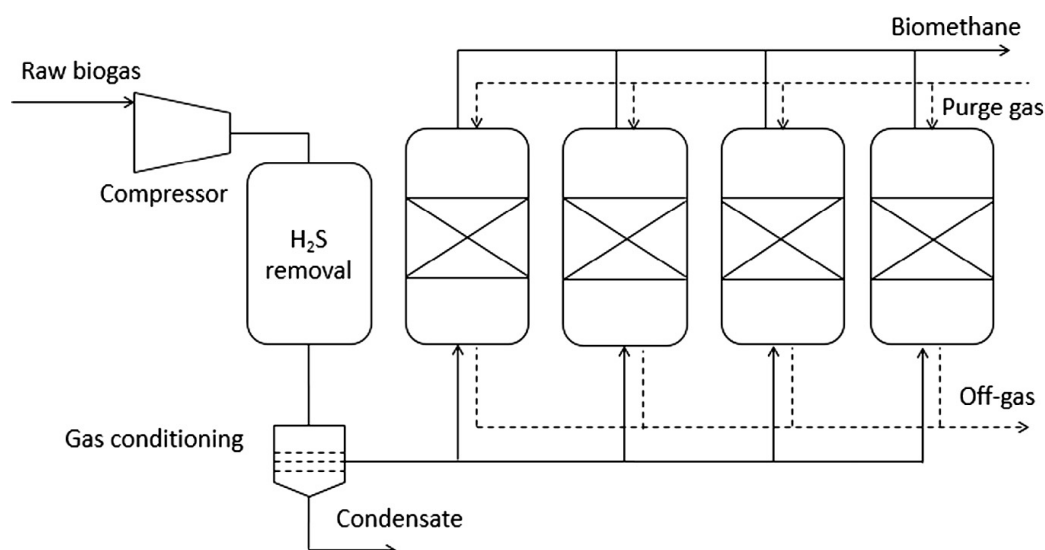
Celem pracy było zaprezentowanie wybranych technologii oczyszczania i/lub wzbogacania biogazu do jakości gazu ziemnego. Przedstawiono metodę rozdzielania metanu i dwutlenku węgla w procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej (ang. *Pressure Swing Adsorption*, PSA) i podano przykłady zrealizowanych w różnej skali procesów. Omówiono możliwości usuwania siarkowodoru technikami adsorpcyjnymi.

2. Adsorpcja zmiennociśnieniowa PSA

Adsorpcja zmiennociśnieniowa jest jedną z metod stosowanych do oczyszczania biogazu [3]. Wykorzystuje zjawisko adsorpcji fizycznej, stąd oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gazu, a ciałem stałym są spowodowane słabymi siłami międzycząsteczkowymi (siły van der Waalsa), a ciepło wydzielane w etapie adsorpcji jest mniejsze od ciepła adsorpcji w przypadku adsorpcji chemicznej, ale na tyle duże, aby zjawisko adsorpcji fizycznej zachodziło w sposób znaczący [4]. W procesach PSA energia mechaniczna jest dostarczana wyłącznie na zmianę ciśnienia tj. sprężanie gazu, któremu towarzyszy wzrost ciśnienia oraz obniżanie ciśnienia gazu w kolumnie adsorpcyjnej. Z tego punktu widzenia, procesy PSA są procesami adiabatycznymi. Zasadniczą cechą procesu PSA jest cykliczna zmiana ciśnienia, która umożliwia w etapie adsorpcji wzbogacenie rozdzielanej mieszaniny w składnik słabiej sorbujący się oraz w etapie obniżania ciśnienia (etap desorpcji) uzyskanie gazu desorbowanego o wyższej zawartości składnika lepiej sorbującego się, przez co adsorbent jest regenerowany i gotowy do użycia w następnym cyklu [5]. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy schemat procesu PSA. W zależności od celu rozdzielania końcowym produktem może być gaz z etapu adsorpcji (P_{max}) np. tlen otrzymywany z powietrza na zeolitowych sitach cząsteczkowych lub gaz z desorpcji (P_{min}) np. metan wydzielany z gazów kopalnianych na węglach aktywnych. Zastosowanie klasycznego procesu PSA pozwala na oczyszczenie tylko jednego strumienia. Proces PSA jest procesem cyklicznym. W powtarzających się po sobie cyklach występują te same etapy. W zależności od zastosowania procesu PSA, etapy z jakich składa się cykl mogą różnić się kolejnością występowania. Podstawowymi etapami cyklu PSA są [6]:

- podnoszenie ciśnienia (gazem zasilającym lub produktem),
- egzotermiczna adsorpcja (z jednoczesnym odbiorem produktu wysokociśnieniowego),
- endotermiczna desorpcja (obniżanie ciśnienia przy jednoczesnym odbiorze gazu desorbowanego),
- płukanie.

Obecnie na skalę przemysłową procesy PSA [7] wykorzystuje się między innymi do: osuszania gazów, odwadniania etanolu, otrzymywania składników powietrza, rozdzielania n-węglowodorów od izo-węglowodorów, odzysku wodoru, wzbogacenia w metan biogazów, gazów kopalnianych czy gazów zaazotowanych.



Rys.1. Uproszczony schemat procesu PSA otrzymywania biometanu [3]

3. Biogaz

Biogaz to mieszanina gazów otrzymywana w wyniku beztlenowej fermentacji związków organicznych, której skład zależy od rodzaju biomasy i warunków procesu. Odpady z wysypisk śmieci, osady ściekowe z oczyszczalni ścieków komunalnych i z przemysłu spożywczego, odpady i ścieki z ferm hodowlanych, rośliny energetyczne, w tym kukurydza, to główne surowce w tym procesie [8]. Podstawowe składniki biogazu to metan (50-75%) oraz dwutlenek węgla (25-45%), resztę stanowią: azot, tlen, amoniak, siarkowodor, para wodna [8]. Ponadto biogaz może zawierać siloksany, fluoro- i chlorowcopochodne węglowodorów, aromaty. Występowanie tych zanieczyszczeń uniemożliwia bezpośrednie wykorzystanie wytworzonego biogazu. Dostępne na rynku technologie oczyszczania i uzdatniania biogazu umożliwiają poprawę jakości biogazu i jego parametrów energetycznych. Oczyszczony biogaz znalazł szereg zastosowań m.in. do produkcji energii elektrycznej i ciepła w kogeneracji lub ciepła dla celów gospodarczych, jako paliwo transportowe lub substytut gazu ziemnego [3]. Dla dwóch pierwszych zastosowań oczyszczanie biogazu sprowadza się do usunięcia pary wodnej i siarkowodoru, natomiast dla pozostałych oprócz usunięcia wymienionych składników, koniecznym jest usunięcie CO₂. Otrzymuje się wówczas biometan o zawartości CH₄ przekraczającej 95% obj. i małej zawartości zanieczyszczeń [9]. Metody pozwalające usunąć dwutlenek węgla można podzielić na chemiczne i fizyczne. Do chemicznych należy wmywanie aminowe, zaś do fizycznych: absorpcja fizyczna z wyodrębnieniem płuczki wodnej i wmywaniem innymi rozpuszczalnikami, np. proces Selexol, adsorpcja zmiennociśnieniowa, separacja kriogeniczna i membranowa. Każda z wymienionych technologii, z wyjątkiem separacji kriogenicznej (etap badań laboratoryjnych) działa na dużą skalę i dostarcza biometan spełniający wymogi dla substytutu gazu ziemnego [8].

3.1 Usuwanie CO₂ w procesie PSA

Jak już wspomniano, jedną z fizycznych metod separacji CH₄/CO₂ jest adsorpcja zmiennociśnieniowa (rys. 1). W procesie tym można osiągnąć wysokie stężenie metanu (95-99%). Ustalenie warunków i dobór parametrów tego cyklicznego procesu tak, aby uzyskać dużą wydajność produktu, a zarazem wymaganą czystość jest głównym celem rozwoju tej technologii adsorpcyjnej [8]. Również zanieczyszczenia w surowym strumieniu biogazu wpływają na wydajność [3]. Usuwanie siarkowodoru jest etapem koniecznym przed zastosowaniem PSA, ponieważ adsorpcja tego gazu jest zwykle nieodwracalna [9]. Biogaz zawiera zazwyczaj do 6% obj. wody. Wiele badań wskazuje [10], że zawartość wody wpływa na pojemność sorpcyjną dwutlenku węgla, ponieważ adsorpcja wody na zeolitach i innych polarnych adsorbentach jest znacznie silniejsza niż CO₂. Z tego powodu pożądane jest usunięcie wody. Komercyjnie stosowanymi adsorbentami są sита molekularne zarówno zeolitowe jak i węglowe. Do poprawy jakości biogazu stosuje się również zełe krzemionkowe, tlenek glinu czy węgle aktywne. Adsorbenty te wybierane są ze względu na preferencyjność adsorpcyjną (selektywna adsorpcja CO₂ ze strumienia surowego gazu) [3]. Rozwój technologii wytwarzania i modyfikowania adsorbentów pozwala na poszukiwanie nowych rozwiązań. Przykładami są: zeolity syntezowane z popiołów lotnych z elektrowni węglowych [10], glinofosforanowe sита molekularne [11], dla których wyniki badań laboratoryjnych pokazują, że jest możliwy odzysk metanu z mieszanin dwutlenku węgla/metanu przy znacznie niższym stosunku ciśnień (P_H/P_L) niż w przypadku procesów PSA, gdzie stosowanym adsorbentem jest zeolit 13X. Struktury metaloorganiczne MOF opisane w literaturze [8] zmniejszają zużycie energii w procesie w porównaniu do zeolitów 13X. Do firm rozwijających i wdrażających PSA na małą i dużą skalę (przepływ biogazu 10-10000m³/h), należą Carbotech, Acrona, Cirmac, Gasrec, Xebec Inc., Guild Associates [3]. Na rysunku 2 przedstawiono biogazownię firmy Carbotech, gdzie stosuje się PSA do usuwania dwutlenku węgla z zastosowaniem węgla aktywnego jako adsorbentu.

PSA jest bardzo wszechstronną technologią, ponieważ pozwala nie tylko na zaprojektowanie cyklu pracy kolumny, ale również na dobór ilości kolumn, adsorbentu oraz parametrów poszczególnych etapów cyklu. Dzięki temu opisywany proces może być realizowany w różnych wariantach pracy i do rozdziału mieszanin o różnych zawartościach metanu [8]. Do pozostałych zalet procesu PSA można zaliczyć [3, 12]:

- małe zużycie energii, która jest potrzebna jedynie do zmiany ciśnienia,
- otrzymywanie produktu wysokiej czystości (np. otrzymywanie metanu o stężeniu 95-99%),
- usuwanie tlenu i azotu,

- krótki czas trwania cyklu.

Wadą procesu jest konieczność oczyszczania mieszanin gazowych z siarkowodoru i wody - dodatkowe etap przed procesem, a także wzrost kosztów inwestycyjnych i operacyjnych wynikający z zastosowanej ilości kolumn [3].



Rys. 2. Biogazownia w Schwandorf w Niemczech (przepływ biogazu 2000Nm³/h) [13]

3.2 Adsorpcyjne usuwanie H₂S

Jednym z najbardziej szkodliwych zanieczyszczeń jakie zawiera surowy biogaz jest siarkowodor, którego obecność przyczynia się do korozji urządzeń gazowych i infrastruktury przesyłowej. Jego zawartość w zależności od biomasy z której otrzymano gaz, waha się w zakresie stężeń od 10-30 do 1000-2000 ppm [14]. Wspólną cechą metod odsiarczania biogazu jest zachowanie podstawowego składnika tj. metanu. Usuwanie H₂S z biogazu jest realizowane z wykorzystaniem następujących procesów: absorpcja fizyczna, absorpcja z reakcją chemiczną, adsorpcja, procesy katalityczne, reakcje mikrobiologiczne. Wybór metody zależy od początkowej zawartości siarkowodoru, zastosowania gazu oczyszczonego, a więc koniecznego stopnia oczyszczenia oraz od wielkości strumienia oczyszczanego gazu [15]. Najczęściej usuwa się siarkowodor przez filtrację na złożu rudy darniowej [14]. Kolejną z metod usuwania siarkowodoru z gazu fermentacyjnego jest odsiarczanie na mokro czy odsiarczanie biologiczne, w którym wyróżnia się dwa typy urządzeń: biofiltry i płuczki. Odsiarczanie gazu można prowadzić z wykorzystaniem procesów adsorpcji np. na węglu aktywnym, czy z zastosowaniem sit molekularnych (zeolity) [14,16]. Stosowanie węgla aktywnych pozwala na równoczesne usuwanie innych szkodliwych związków np. siloksanów, zawartych w biogazach wysypiskowych [15]. Fizyczna adsorpcja H₂S w temperaturze zbliżonej do temperatury otoczenia nie jest bardzo wydajna, stąd eliminacja siarki jest bardziej skuteczna, gdy zachodzi reakcja, bezpośrednio na powierzchni adsorbentu lub gdy zachodzi reakcja katalityczna. Przykładem jest stosowanie impregnowanych węgla aktywnych do końcowego doczyszczania biogazu do zawartości poniżej 20ppm (Oxorbon K 20J firmy Donau Carbon) czy adsorpcja na powierzchni tlenków metali takich jak tlenek cynku lub tlenek miedzi (technologia GT-DOS producent GTC Technology) [17, 18]. Znane jest także stosowanie tlenków żelaza do usuwania siarkowodoru z biogazu [15].

4. Podsumowanie

PSA, po zastosowaniu płuczki wodnej, jest kolejną atrakcyjną przemysłową metodą usuwania CO₂. Cechuje się licznymi korzyściami zarówno pod względem ekonomicznym (koszty jednostkowe zbliżone do najtańszej metody, czyli płuczki wodnej) jak i środowiskowym (w procesie PSA powstaje tylko jeden strumień odpadów). Zastosowanie technologii adsorpcji zmiennociśnieniowej do wydzielania metanu z biogazu jest metodą, która pozwala uzyskać biometan o zawartości CH₄ przekraczającej 95% obj. i małej zawartości zanieczyszczeń.

Obecnie badania nad ulepszeniem procesu PSA koncentrują się m.in. na minimalizacji jednostek PSA, zmniejszeniu zużycia energii, szukaniu nowych adsorbentów czy na łączeniu różnych adsorbentów w celu separacji H₂S i CO₂ w pojedynczej kolumnie wraz z usuwaniem wody. Dzięki swoim zaletom, wśród których można wymienić np. możliwość pracy w różnych wariantach (zmienna ilość kolumn, różny cykl pracy i różnorodne adsorbenty), możliwość stosowania do rozdzielania objętościowego (ang. *bulk separation*) jak i usuwania zanieczyszczeń (ang. *purification*), adsorpcja zmiennociśnieniowa znalazła szerokie zastosowanie do osuszania gazów, odwadniania etanolu, otrzymywania składników powietrza, rozdzielania n-węglowodorów od izo-węglowodorów, odzysku wodoru, wzbogacenia w metan biogazów, gazów kopalnianych czy gazów zaazotowanych. Obecnie prowadzone są prace badawcze nad zastosowaniem PSA do wydzielania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń.

Literatura

- [1] S. Nawrat, Z. Kuczera, R. Łuczak, P. Życzkowski, S. Napieraj, K. Gatnar, *Utylizacja metanu z pokładów węgla w polskich kopalniach podziemnych*, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne - AGH, Kraków, 2009.
- [2] Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBIZE), *Poland's National Inventory Report 2017. Greenhouse Gas Inventory for 1988-2015*, Warszawa, 2017.
- [3] I. U. Khana, M. H. D. Othmanb, H. Hashima, T. Matsuurad, A. F. Ismailb, M. Rezaei - Dasht Arzhandib, I. Wan Azeleeb, Biogas as a renewable energy fuel - A review of biogas upgrading, utilization and storage, *Energy Conversion and Management*, 2017, 150, pp. 277-294.
- [4] R.C. Bansal, M. Goyal, Adsorpcja na węglu aktywnym, WNT, Warszawa, 2009.
- [5] M. Bałys, B. Buczek, J. Ziętkiewicz, Modelowanie procesu i doświadczalna weryfikacja odzyskiwania metanu techniką zmiennociśnieniową, w: *Układ węgiel kamienny - metan w aspekcie desorpcji i odzyskiwania metanu z gazów kopalnianych*, red: Żyła M., Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne - AGH, Kraków, 2000, pp. 201-263.
- [6] D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, Inc., New York, 1994.
- [7] S. Sircar, *Adsorption*, Encyclopedia of Chemical Processing, 2006, Taylor&Francis, pp. 25-39.
- [8] B. Wu, X. Zhang, Y. Xu, D. Bao, S. Zhang, Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents, *Journal of Cleaner Production*, 2015, 101, pp. 251-261.
- [9] M. Miltner, A. Makaruk, M. Harasek, Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions, *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161, pp. 1329-1337.
- [10] F. Ferella, A. Puca, G. Taglieri, L. Rossi, K. Gallucci, Separation of carbon dioxide for biogas upgrading to biomethane, *Journal of Cleaner Production*, 2017, 164, pp. 1205-1218.
- [11] J.A. Delgado, V.I. Agueda, M.A. Uguina, J.L. Sotelo, Paz Fernandez, Adsorption and diffusion of nitrogen, methane and carbon dioxide in aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-11, *Adsorption*, 2013, 19, pp. 407-422.
- [12] M.L. Paderewski, *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa, 1999.
- [13] Carbotech: <http://www.carbotech.info/>, (23/11/2017).
- [14] P. Cosoli, M. Ferrone, S. Pricl, M. Fermeglia, Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption. Part I. GCMC molecular simulations, *Chemical Engineering Journal*, 2008, 145, pp. 86-92.
- [15] J. Piskowska - Wasiak, Uzdatnianie biogazu do parametrów gazu wysokometanowego, *NAFTA-GAZ*, 2014, 2, pp. 94-105.
- [16] M. Pierścieniak, B. Bartkiewicz, Zagospodarowanie biogazu powstającego w procesie fermentacji metanowej w oczyszczalniach ścieków, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2011, 47, pp. 47-61.
- [17] N. de Arespachoga, C. Valderrama, C. Mesa, L. Bouchy, J.L. Cortina, Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications, *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255, pp. 593-603.
- [18] Gas Liquids Engineering: https://gasliquids.com/content/2013_Szejek_June-2013.pdf, (28/11/2017).

Analiza energetyczno-ekonomiczna budowy mikrobiogazowni w wybranym gospodarstwie rolnym

Aleksandra Jeżowska¹, Kamil Kozłowski¹, Dawid Chelkowski¹, Michał Brzowski¹

¹ Instytut Inżynierii Biosystemów, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, e-mail: a.jezowska@onet.eu

Streszczenie

Rozwój rynku biogazu w Polsce może przyczynić się do stabilizacji oraz decentralizacji produkcji energii elektrycznej i ciepła. Dodatkowo pozwoli to na zagospodarowanie dużych ilości odpadów powstających w sektorze rolno-spożywczym. W gospodarstwach rolnych wytwarzane są duże ilości odchodów zwierzęcych oraz słomy, które mogą stanowić dobrej jakości substraty w procesie fermentacji metanowej. Celem niniejszej pracy było wykonanie analizy opłacalności budowy instalacji biogazowej przy Zakładzie Doświadczalnym Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu zlokalizowanym w Złotnikach. Z przeprowadzonych analiz wynika, że słoma odpadowa oraz odchody zwierzęce charakteryzują się wysokim potencjałem energetycznym. Na podstawie zebranych informacji i przeprowadzonych analiz stwierdzono, iż przy gospodarstwie rolnym może powstać mikrobiogazownia rolnicza o mocy elektrycznej ok. 35 kW. Instalacja ta umożliwi produkcję ok. 294 MWh·rok⁻¹ energii elektrycznej oraz ok. 308 MWh·rok⁻¹ ciepła.

Słowa kluczowe: Biogaz rolniczy, biogazownia, fermentacja metanowa, wydajność biogazowa, odnawialne źródła energii

1. Wstęp

Wraz z intensywnym rozwojem cywilizacji obserwujemy się nieustanny wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną i ciepło. Wiąże się to jednocześnie ze zmniejszeniem zasobów paliw kopalnych [4]. W celu ograniczenia tych zmian, kraje członkowskie UE zobowiązały się do zwiększenia udziału odnawialnych źródeł energii (OZE) w całkowitym bilansie produkcji energii pierwotnej do 2020 roku (tabela 1). W przypadku Polski, minimalny poziom produkcji „energii zielonej” ustalono na 15% [7].

Tabela 1. Procentowy udział OZE w produkcji energii dla wybranych krajów UE [8]

Kraje / Rok	2007	2014	2020 (cel)
EU28	10,4	16	20
Polska	6,9	11,4	15
Austria	27,3	33,1	34
Bułgaria	9,2	18	16
Czechy	7,4	13,4	13
Dania	17,8	29,2	30
Estonia	17,1	26,5	25
Francja	10,2	14,3	23
Hiszpania	9,7	16,2	20
Litwa	16,7	23,9	23

Łotwa	29,6	38,7	40
Niemcy	9,1	13,8	18
Norwegia	60,2	69,2	67,5
Portugalia	21,9	27	31
Romania	18,3	24,9	24
Słowacja	7,8	11,6	14
Szwecja	44,2	52,6	49
Węgry	5,9	9,5	13
Wielka Brytania	1,8	7	15
Włochy	9,8	17,1	17

W wyniku tych zmian, jednym z atrakcyjnych źródeł produkcji energii odnawialnej jest biomasa, przeznaczana na cele biogazowe. Podczas jej wykorzystania, w trakcie procesu fermentacji metanowej wytwarzany jest biogaz, który po odpowiednim oczyszczeniu może zostać spalony w silniku kogeneracyjnym. Składa się on głównie z metanu (45-74%), dwutlenku węgla (25-54%) oraz śladowych ilości m.in.: siarkowodoru, amoniaku, wodoru, azotu lub tlenu [13, 16]. Należy jednak pamiętać, że na zawartość metanu w produkowanym gazie mają przede wszystkim wpływ związki znajdujące się w podawanym podłożu [2, 6].

Wraz z rozwojem branży odnawialnych źródeł energii w Polsce, przewidują się również znaczący wzrost mocy zainstalowanej w biogazowniach rolniczych. Należy jednak zwrócić uwagę, że zgodnie z danymi Agencji Rynku Rolnego, na dzień 31.08.2017 r. w Polsce funkcjonuje 95 instalacji rolniczych o łącznej mocy elektrycznej 100,964 MW [1]. Jest to liczba niewielka, w porównaniu z liczbą ponad 7 tys. biogazowni w Niemczech [9]. Należy również podkreślić, że jest to kraj, który charakteryzuje się zbliżoną powierzchnią upraw do Polski. Tak duża różnica rozwoju branży biogazowej wynika przede wszystkim z odmiennych systemów wsparcia OZE w obu krajach [5]. Pozwala to stwierdzić, że adaptacja niemieckich technologii biogazowych bezpośrednio na rynek polski może być nieopłacalna [10].

W obecnej sytuacji na rynku biogazu w Polsce, przewidują się rozwój mikro oraz małych instalacji o mocy elektrycznej do 500 kWe, które pozwolą na stabilizację produkcji energii elektrycznej na terenie naszego kraju, zaopatrzenie w ciepło okolicznych gospodarstw oraz zagospodarowanie uciążliwych odpadów z przemysłu rolno-spożywczego. W związku z tym celem niniejszej pracy było wykonanie analizy opłacalności budowy instalacji biogazowej przy Zakładzie Doświadczalnym Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu zlokalizowanym w Złotnikach (województwo wielkopolskie). Zakres pracy obejmował wykonanie audytu dostępności substratów w gospodarstwie rolnym oraz określenie ich wydajności biogazowej. Dodatkowo przeprowadzono kalkulację możliwych do uzyskania ilości energii elektrycznej i ciepła, jak również przychodu z tytułu sprzedaży energii i umorzenia świadectw pochodzenia na Towarowej Giełdzie Energii.

2. Metodyka badań

2.1. Materiał badawczy

Materiał badawczy stanowiły substraty: słoma rzepakowa, słoma jęczmienna, słoma żytnia oraz gnojowica trzody chlewnej. Wszystkie z materiałów pochodziły z Zakładu Doświadczalnego w Złotnikach należącego do Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Reprezentatywnie pobrane próbki przed rozpoczęciem doświadczeń, przechowywane były w kontrolowanych warunkach chłodniczych w temperaturze 4°C.

Zaszczepkę mikrobiologiczną stanowiła frakcja ciekła pulpy pofermentacyjnej (po separatorze suchej materii) pochodząca z prawidłowo funkcjonującej biogazowni rolniczej. Po pobraniu ze zbiornika na poferment, zaszczepkę przechowywano w warunkach beztlenowych w temperaturze pokojowej.

2.2. Wydajność metanowa substratów

Badania wydajności biogazowej przeprowadzone zostały w Pracowni Ekotechnologii Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu na podstawie procedur opisanych w niemieckiej normie DIN 38 414/S8 oraz znormalizowanym poradniku biogazowym Stowarzyszenia Inżynierów Niemieckich w Dreźnie – VDI 4630. Szczegółowa metodyka przeprowadzonych badań opisana została przez Cieślik i in. [3]

Badania procesu fermentacji metanowej prowadzono w reaktorach o pojemności 2 dm³ umieszczonych w łaźni wodnej o temperaturze 39°C ±1 – stanowiących część 21-reaktorowego stanowiska badawczego skonstruowanego w Pracowni Ekotechnologii (rys 1). Analizę jakościową i ilościową wyprodukowanych gazów (CH₄, CO₂, NH₄, O₂, H₂S) przeprowadzano codziennie za pomocą analizatora gazowego GA5000 firmy Geotech.

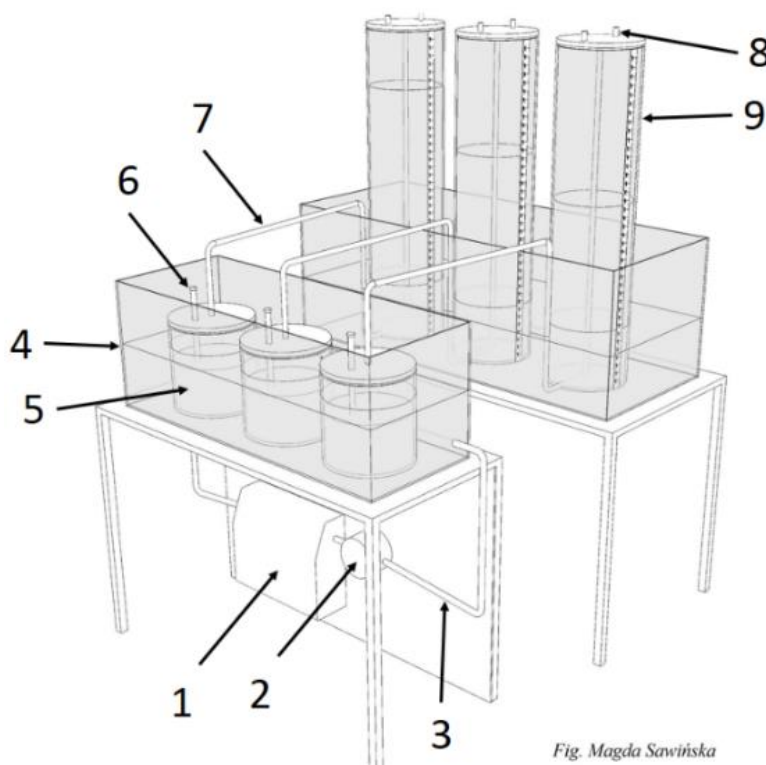


Fig. Magda Sawińska

Rys. 1 Stanowisko fermentacyjne [3]: 1 – ogrzewacz wody z regulatorem temperatury, 2 – pompa wodna, 3 – przewody ciecchy ogrzewającej, 4 – płaszcz wodny, 5 – biofermentor o pojemności 2 dm³, 6 – zawór do pobierania próbek wsadu, 7 – przewód odprowadzający biogaz, 8 – zawór do pobierania próbek gazu, 9 – wyskalowany zbiornik na biogaz

W celu dobrania odpowiednich proporcji pomiędzy badanym substratem a zaszczepką przebadano następujące parametry: suchą masę (PN-75 C-04616/01) oraz suchą masę organiczną (PN-Z-15011-3). Parametry te były także niezbędne do dokonania kalkulacji wydajności biogazowej substratu na jednostki m³·Mg⁻¹ św.m., m³·Mg⁻¹ s.m. oraz m³·Mg⁻¹ s.m.o.

2.3. Metodyka obliczeń ekonomiczno-energetycznych

Do określenia potencjału energetycznego możliwego do uzyskania z wyprodukowanego biogazu oraz obliczenia przychodu z tytułu produkcji energii elektrycznej i ciepła wykorzystano wzory opisane przez Kozłowskiego i in. [10]. Przyjęte do obliczeń ceny świadectw pochodzenia, sprzedaży energii elektrycznej oraz ciepła ustalono na podstawie danych z Towarowej Giełdy Energii oraz Urzędu Regulacji Energetyki na dzień 15.11.2017 r., stąd cena energii elektrycznej wyniosła $167,16 \text{ zł}\cdot\text{MWh}^{-1}$, „błękitnego” certyfikatu – $313,44 \text{ zł}\cdot\text{MWh}^{-1}$, natomiast „żółtego” certyfikatu – $120,00 \text{ zł}\cdot\text{MWh}^{-1}$. Dane zebrane zostały w tabeli nr 2.

Tabela 2. Ceny świadectw pochodzenia, sprzedaży energii elektrycznej oraz ciepła [14, 15]

Parametr	Cena	Jednostka
Energia elektryczna	167,16	$\text{zł}\cdot\text{MWh}^{-1}$
Błękitny certyfikat	313,44	$\text{zł}\cdot\text{MWh}^{-1}$
Żółty certyfikat	120,00	$\text{zł}\cdot\text{MWh}^{-1}$
Ciepło	25,00	$\text{zł}\cdot\text{GJ}^{-1}$

W przedstawionych w pracy obliczeniach ekonomicznych nie uwzględniono kosztów amortyzacji oraz obsługi instalacji.

3. Wyniki i dyskusja

W tabeli 3 zebrane zostały informacje dotyczące masy substratów dostępnych w gospodarstwie rolnym oraz ich wydajności biogazowych.

Tabela 3. Ilość dostępnych substratów w gospodarstwie rolnym oraz ich wydajność biogazowa

Substraty	Masa substratów	Wydajność biogazowa	Zawartość metanu
	$\text{Mg}\cdot\text{rok}^{-1}$	$[\text{m}^3\cdot\text{Mg}^{-1}]$	[%]
Słoma rzepakowa	159,2	164,2	53,2
Słoma jęczmienna	311,4	184,8	53,4
Słoma żytnia	207,2	127,5	54,6
Gnojowica trzody chlewnej	845,0	23,2	56,9

Z danych uzyskanych z Zakładu Doświadczalnego w Złotnikach wynika, że na cele biogazowe rocznie może zostać przeznaczona ok. 159,2 Mg słomy rzepakowej, 311,4 Mg słomy jęczmiennej, 207,2 Mg słomy żytniej oraz ok. 845 Mg gnojowicy trzody chlewnej. Najwyższą wydajnością produkcji biogazu w przeliczeniu na Mg świeżej masy charakteryzuje się słoma jęczmienna (ok. $184,8 \text{ m}^3\cdot\text{Mg}^{-1}$ św.m.). Należy jednak pamiętać, że wynika to przede wszystkim z wysokiej zawartości suchej materii (ok. 89 %). Parametr ten ma również kluczowe znaczenie przy określaniu proporcji mieszanki wsadowej do zbiorników fermentacyjnych [11]. W omawianym przypadku, prawie 45% wsadu stanowią substraty suche, który zawartość materii suchej przekracza 85%. W związku z tym, w praktyce, konieczne będzie zastosowanie rozcieńczenia podawanych materiałów (np. frakcją ciekłą pulpy pofermentacyjnej po separacji), co pozwoli na prawidłowy przebieg procesu fermentacji metanowej i uzyskanie konsystencji mieszanki możliwej do wpompowania układem hydraulicznym [12].

Kolejnym etapem pracy było określenie potencjału energetycznego i ekonomicznego dostępnych substratów. W tabeli 4 przedstawione zostały szczegółowe wyniki obliczeń.

Tabela 4. Potencjał energetyczny i ekonomiczny wykorzystania dostępnych substratów

Objętość produkowanego metanu	70 215,75	m³/rok
Sprawność elektryczna silnika kogeneracyjnego	0,42	[-]
Sprawność cieplna silnika kogeneracyjnego	0,44	[-]
Czas pracy silnika	8 500	h·rok ⁻¹
Ilość produkowanej energii elektrycznej	293,96	MWh·rok ⁻¹
Ilość produkowanego ciepła	307,96	MWh·rok ⁻¹
Ilość produkowanego ciepła	1 123,94	GJ·rok ⁻¹
Moc elektryczna instalacji	35	kW
Moc cieplna instalacji	36	kW
Szacunkowy koszt instalacji	1 500 000	zł
Przychód ze sprzedaży energii elektrycznej	176 554	zł·rok ⁻¹
Przychód ze sprzedaży ciepła	28 099	zł·rok ⁻¹
Szybki czas zwrotu instalacji	7,3	lat

Wykorzystanie substratów dostępnych w Zakładzie Doświadczalnym w Złotnikach pozwoli wyprodukować rocznie ok. 70 215 m³ metanu, co może przełożyć się bezpośrednio na produkcję ok. 294 MWh energii elektrycznej i ok. 308 MWh ciepła. Zakładana moc mikrobiogazowni wyniesie ok. 35 kWe oraz ok. 36 kWt. Ponadto funkcjonowanie instalacji w oparciu o materiały dostępne bezpośrednio w gospodarstwie rolnym pozwoli na uzyskanie rocznego przychodu na poziomie ponad 200 tys. zł rocznie.

4. Wnioski

- Odchody zwierzęce oraz słoma stanowią dobrej jakości substrat do biogazowni rolniczych.
- Ilość substratów dostępnych w Zakładzie Doświadczalnym w Złotnikach pozwala na uzyskanie mocy elektrycznej instalacji biogazowej na poziomie ok. 35 kW.
- Biogazownia rolnicza wykorzystująca omówione w pracy substraty pozwoli na produkcję ok. 294 MWh·rok⁻¹ energii elektrycznej oraz ok. 308 MWh·rok⁻¹ ciepła.
- Przychód z tytułu sprzedaży energii elektrycznej i ciepła wyprodukowanych w omawianej instalacji wyniesie odpowiednio ok. 176 554 zł/rok oraz 28 099 zł/rok.
- Wykorzystanie procesu fermentacji metanowej pozwoli na utylizację powstających w gospodarstwie rolnym odpadów zwierzęcych oraz neutralizację powstających odorów.

Literatura

- [1] Agencja Rynku Rolnego: Rejestr wytwórców biogazu rolniczego z dnia 31.08.2017r., http://www.arr.gov.pl/data/02004/rejestr_wytworcow_biogazu_rolniczego_31082017.pdf, (15/11/2017).
- [2] R. Chandra, H. Takeuchi, T. Hasegawa, Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (3), 2012, str. 1462-1476.
- [3] M. Cieślik, J. Dach., A. Lewicki, A. Smurzyńska, D. Janczak, J. Pawlicka-Kaczorowska, P. Boniecki, P. Cyplik, W. Czekala, K. Józwiakowski, Methane fermentation of the maize straw silage under meso- and thermophilic conditions, *Energy* 115(2), 2016, str. 1495-1502.
- [4] W. Czekala, M. Brzoski, D. Janczak, K. Kozłowski, A. Smurzyńska, D. Chełkowski, A. Kwiatkowska, Kofermentacja w biogazowniach rolniczych, *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna*, 4, 2017, str. 13-15.

- [5] J. Dach, P. Boniecki, J. Przybył, D. Janczak, A. Lewicki, W. Czekala, K. Witaszek., P.C. Rodriguez Carmona, M. Cieślik, Energetic efficiency analysis of the agricultural biogas plant in 250 kW(e) experimental installation, *Energy*, 69, 2014, str. 34-38.
- [6] J. Dach, K. Koszela, P. Boniecki, M. Zaborowicz, A. Lewicki, W. Czekala, J. Skwarcz, Wei Qiao, H. Piekarska-Boniecka., I. Białobrzewski, The use of neural modelling to estimate the methane production from slurry fermentation processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 2016, str. 603–610.
- [7] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
- [8] Eurostat Statistics Explained, Energy from renewable sources – Renewables shares summary, http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Energy_from_renewable_sources, (21/03/2016).
- [9] W. Guenther-Lübbers, H. Bergmann, L. Theuvsen, Potential analysis of the biogas production – as measured by effects of added value and employment, *Journal of Cleaner Production*, 129 (15), 2016, str. 556–564.
- [10] K. Kozłowski, A. Lewicki, M. Cieślik, D. Janczak, W. Czekala, A. Smurzyńska, M. Brzoski, Możliwości poprawy bilansu energetycznego i ekonomicznego biogazowni rolniczej, *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna*, 3, 2017, str. 10-13.
- [11] K. Kozłowski, A. Lewicki, P. Sołowiej, M. Neugebauer, A. Smurzyńska, Usage of waste whey as mono-substrate in continuous fermentation process. *Energy And Clean Technologies Conference Proceedings, SGEM 2016*, Vol. III, 2016, str. 345-350.
- [12] KTBL Arbeitspapier 249 – Kofermentation, *Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft – KTBL*; Darmstadt 1998.
- [13] S. Rasi, A. Veijanen, J. Rintala, Trace compounds of biogas from different biogas production plants, *Energy*, 32, 2007, str. 1375-1380.
- [14] Towarowa Giełda Energii: Raporty Miesięczne TGE S.A. za rok 2017, https://tge.pl/fm/upload/Raporty-Miesieczne/2017/RAPORT_padziernik_2017.pdf, (15/11/2017).
- [15] Urząd Regulacji Energetyki: Informacja Prezesa Urzędu Regulacji Energetyki (nr 71/2017) w sprawie średniej kwartalnej ceny energii elektrycznej sprzedanej na zasadach innych niż wynikające z art. 49a ust. 1 i 2 ustawy - Prawo energetyczne, Informacja nr. 71/2017, <https://www.ure.gov.pl/pl/stanowiska/7237,Informacja-nr-712017.html>, (15/11/2017).
- [16] A. J. Ward, P.J. Hobbs, P.J. Holliman, D.J. Jones, Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technol.* 99, 2008, str. 7928–7940.

Membrany separacyjne wykorzystywane w energetyce

Katarzyna Janusz-Szymańska¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, e-mail: katarzyna.janusz-szymanska@polsl.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono różne typy membran wykorzystywanych w energetyce do separacji gazów. Membrany te mogą być wykorzystywane zarówno do separacji gazów w procesach post-combustion, pre-combustion jak i oxy-fuel. Membrany wykorzystać można w procesie separacji ditlenku węgla ze spalin, jak również w procesach oczyszczania gazów powstałych ze zgazowania węgla - rozdział CO₂/H₂ lub CO/H₂ oraz w procesie rozdzielania powietrza - rozdział O₂/N₂. Omówiono mechanizm procesu separacji gazów przez membranę wraz z przykładowymi wynikami rozdzielania gazów.

Słowa kluczowe: Separacja membranowa, mechanizmy separacji, permeacja gazów, czyste technologie energetyczne, wychwytywanie CO₂.

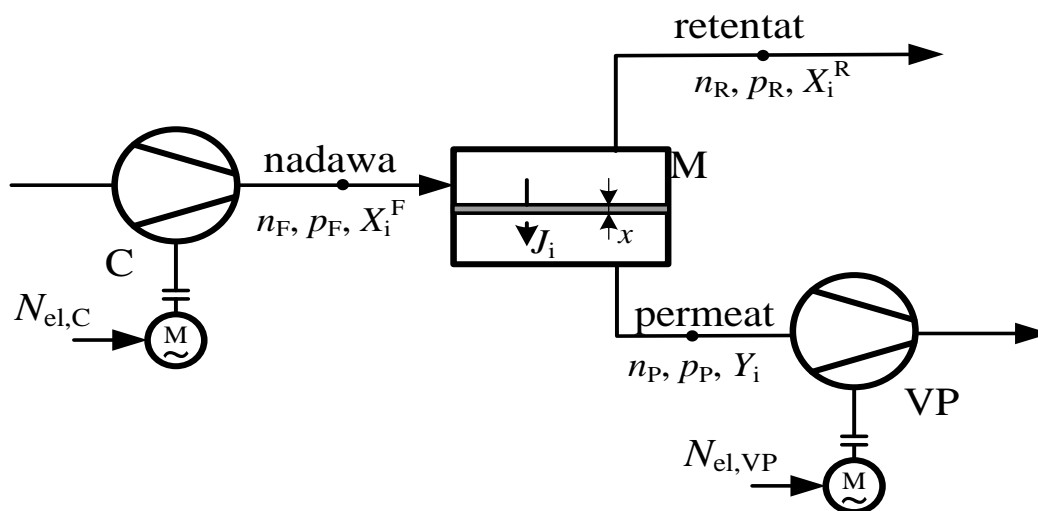
1. Wstęp

Ograniczanie emisji zanieczyszczeń do środowiska, a w szczególności ditlenku węgla do atmosfery stało się istotnym elementem polityki energetycznej całego świata. Jest to związane z istniejącymi zobowiązaniami, takimi jak Pakiet Klimatyczno-Energetyczny czy też System Handlu Uprawnieniami do emisji CO₂, wprowadzonymi poprzez Dyrektywę 2009/29/EC [1], obowiązującymi w krajach należących do Unii Europejskiej. Zobowiązania te narzucają na Państwa członkowskie Unii Europejskiej konieczność istotnego ograniczenia emisji CO₂ z procesów energetycznych. Ponad 50% produkowanej w Unii Europejskiej energii elektrycznej pochodzi ze spalania paliw kopalnych - w szczególności z węgla i gazu ziemnego. Ograniczenie emisji gazów cieplarnianych jest zadaniem trudnym, zwłaszcza w tych krajach, w których udział węgla w wytwarzaniu energii jest znaczący. Polska energetyka w około 90% opiera się na węglu. Działania podejmowane w UE na rzecz ograniczenia emisji CO₂ mają istotne znaczenie dla naszego kraju, gdyż rocznie Polska emituje do atmosfery około 330 mln Mg CO₂, z czego 205 mln Mg z instalacji objętych wspólnym systemem handlu emisjami. Sektor energetyczny z roczną emisją CO₂ rzędu ok. 150 mln Mg odpowiada za ok. 45% całkowitej emisji krajowej tego gazu [2]. Celem Unii Europejskiej jest zmniejszenie emisji CO₂ o 40% do roku 2030 poprzez stopniowe ograniczenie puli darmowych uprawnień do emisji ditlenku węgla, a do 2050 roku - o 80-95% w stosunku do roku bazowego 1990. W związku z tym rodzimy przemysł energetyczny stanie w najbliższych latach przed koniecznością wdrażania technologii usuwania CO₂ ze strumieni gazów odlotowych, zmiany technologii generacji energii elektrycznej na bardziej ekologicznej lub poprzez wykup uprawnień do emisji CO₂. Dlatego trwają prace nad wprowadzaniem tzw. Czystych Technologii Węglowych, do których zaliczamy układy typu oxy-combustion, nadkrytyczne bloki węglowe zintegrowane z wychwytem CO₂ (post-combustion), a także układy gazowo-parowe zintegrowane ze zgazowaniem węgla (układy IGCC - pre-combustion). W każdej tej technologii wykorzystać można układ separacyjny wpływający w konsekwencji na zmniejszenie emisji ditlenku węgla oparty o separację gazów.

2. Idea procesu separacji gazów

Istotą procesu separacji gazów jest rozdział strumienia gazu zasilającego polegający na wykorzystaniu różnicy we wzajemnych fizykochemicznych i chemicznych oddziaływaniach pomiędzy składnikami mieszaniny gazów a materiałem membrany [3,4]. Proces ten zdeterminowany jest różnicą w szybkości przenikania różnych składników gazu przez membranę. Zadaniem membrany jest podział strumienia gazu (nadawy) na strumień gazu przenikający (permeat) oraz strumień zatrzymany (retentat). Transport masy przez membrany zachodzi dzięki zastosowaniu odpowiedniej siły napędowej. Siłą napędową jest różnica potencjałów chemicznych $\Delta\mu$ po obu

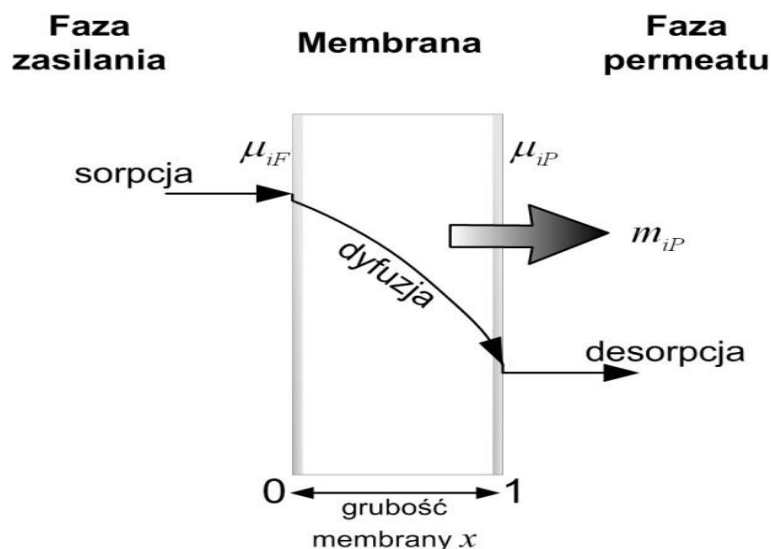
stronach membrany [5,6,7,8]. Różnica ta może być wyrażona przez różnicę ciśnień Δp , różnicę stężeń Δc , różnicę temperatury ΔT oraz przez różnicę potencjału elektrycznego ΔU po obu stronach membrany. Separacja zachodzi dzięki różnicy w szybkości transportu różnych składników roztworów lub mieszanin. Ogólny schemat rozdziału składników gazowych przedstawiono na rys.1.



Rys 1. Schemat układu modułu membranowego wraz ze sprężarką i pompą próżniową (C – sprężarka, M – moduł membranowy, VP – pompa próżniowa).

Najważniejszymi parametrami wpływającymi na efektywność procesu separacji przez układ membranowy są przepuszczalność i selektywność zastosowanej membrany. Przepuszczalność określa strumień składnika mieszaniny, który przeniknął przez membranę, natomiast selektywność jest definiowana jako stosunek przepuszczalności poszczególnych składników mieszaniny przez membranę [3,6,9]. Selektywność membran zależy przede wszystkim od właściwości materiałów, z których są wykonane. Im wyższe wartości obu tych parametrów dla separowanych składników tym lepiej dla całego procesu separacji. Zazwyczaj jednak wraz ze wzrostem selektywności maleje przepuszczalność i odwrotnie [10,11].

Do separacji gazów najlepsze zastosowanie mają nieporowate membrany asymetryczne, dla których transport jest określony przez mechanizmy rozpuszczania i dyfuzji w membranie. Membrany nieporowate, określane jako gęste, nie zawierają porów w znaczeniu makroskopowym. Oznacza to, że substancja ulega najpierw rozpuszczeniu w membranie, a następnie dyfunduje przez nią, dzięki odpowiedniej sile napędowej. Separacja jest wynikiem różnicy w rozpuszczalności i szybkości dyfuzji przez membranę. Najpowszechniej akceptowanym modelem transportu gazu przez membrany gęste jest model rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny, obejmujący następujące po sobie procesy: adsorpcję (rozpuszczenie w membranie) – dyfuzję – desorpcję. Model rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny (MRD) traktuje membranę polimerową jak rzeczywistą ciecz, w której przenikające składniki rozpuszczają się i dyfundują wzdłuż gradientu siły napędowej [12,13]. Schemat transportu masy w procesie permeacji pokazano na rys. 2.



Rys 2. Mechanizm rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny transportu masy w permeacji gazów [12]

Wielkościami, które decydują o selektywności i permeacji składnika jest rozpuszczalność i dyfuzja poszczególnych składników mieszaniny przez materiał membrany.

Dla membran asymetrycznych należy oddzielnie rozważać poszczególne warstwy, dla których opory transportu sumują się. Wówczas warstwę aktywną (separującą) opisujemy modelem rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym [13]:

$$J_i = -L_i \frac{dF_i}{dx} \quad (1)$$

gdzie:

- J_i strumień składnika przenikającego odniesiony do powierzchni membrany, mol/m²s
- L_i fenomenologiczny współczynnik transportu, -
- F_i składowa siły napędowej normalna do powierzchni membrany, -
- dx kierunek transportu składników, -
- i składnik gazowy, np. CO₂, O₂, SO₂, NO_x, -

Siłą napędową transportu masy przez gęstą membranę polimerową jest różnica potencjału chemicznego tego składnika $\Delta\mu_i$, który wyrażony może być poprzez stężenie składnika c_i , w kierunku prostopadłym do powierzchni membrany.

Transport pojedynczego składnika i przez zwartą membranę opisać można równaniem Ficka [9, 13]:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2)$$

gdzie:

- D_i dyfuzji danego składnika i przez membranę, m²/s

Scałkowanie równania (2) po grubości membrany daje zależność opisującą transport składnika i przez membranę [12]:

$$J_i = \frac{D_i(c_{i,0}^m - c_{i,x}^m)}{x} \quad (3)$$

gdzie:

$c_{i,0}^m$ stężenie molowe składnika i w membranie na granicy faz nadawa/membrana, -

$c_{i,x}^m$ stężenie molowe składnika i w membranie na granicy faz membrana/permeat, -

X grubość membrany, m

Po wprowadzeniu zależności opisujących stężenia składników w membranie w funkcji parametrów roztworów przymembranowych jako iloczynu współczynnika sorpcji S_i i ciśnienia cząstkowego i -tego składnika na granicy faz (nadawa/membrana, membrana/permeat) otrzymujemy zależność [13]:

$$J_i = \frac{D_i S_i}{x} (p_{i,0} - p_{i,x}) \quad (4)$$

gdzie:

S_i współczynnika sorpcji, $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{bar}$

Iloczyn współczynników sorpcji S_i i dyfuzji D_i określany jest mianem współczynnika przepuszczalności P_i^* (przenikalności) danego składnika i przez membranę [13], tj.:

$$D_i \cdot S_i = P_i^* \quad (5)$$

gdzie:

P_i^* współczynnik przenikalności, Barrer, $\text{m}^3/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$

Zatem z prawa Ficka wynika zależność opisująca jednostkowy strumień czynnika przenikający przez membranę:

$$dJ_i = \frac{P_i^*}{x} (p_F X_i - p_P Y_i) dA \quad (6)$$

Rozdział mieszanin gazowych jest wynikiem różnic w szybkościach przenikania przez membranę poszczególnych składników mieszaniny. Miarą zdolności materiału membranowego do rozdziału mieszaniny gazowej jest selektywność (współczynnik selektywności), która dla układów idealnych wyrażona jest wzorem:

$$\alpha^* = \frac{P_i^*}{P_j^*} = \frac{D_i}{D_j} \cdot \frac{S_i}{S_j} \quad (7)$$

Dla mieszaniny dwuskładnikowej rzeczywistej współczynnik selektywności określa zależność:

$$\alpha = \frac{\frac{Y_i}{Y_j}}{\frac{X_i^F}{X_j^F}} \quad (8)$$

O przydatności membrany w procesach separacji gazów świadczą zarówno wartości współczynników przenikalności (determinujące wymaganą powierzchnię membrany), jak i współczynniki selektywności, wpływające na czystość produktu [2]. Dla wielu membran, przy stosunkowo dużym idealnym współczynniku selektywności α^* , problemem jest często niewielka wartość współczynnika przenikalności $P_{CO_2}^*$. W takim przypadku wymagana jest duża powierzchnia membrany. Idealny współczynnik selektywności nie uwzględnia jednak wzajemnego oddziaływania cząsteczek w mieszaninie wieloskładnikowej. Parametr ten przedstawiony jako stosunek współczynników przenikalności czystych gazów może przyczyniać się do zawyżenia możliwości separacyjnych membran. Wartości współczynników przenikalności dla wybranych membran polimerowych dla różnych gazów przedstawiono w tabeli 1 [13], gdzie (1 Barrer = $2706 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$).

Dla oceny procesu separacji gazów istotne są dwie wielkości:

- udział molowy i -tego składnika w permeacie (Y_i); np dla CO_2 to (Y_{CO_2}) – określający czystość permeatu,
- wskaźnik stopnia odzysku, określający jaka część danego składnika ze strumienia zasilającego znajduje się w odseparowanym strumieniu; definiowany jest zależnością:

$$R = \frac{n_p(Y_i)}{n_f(X_i)} \quad (9)$$

Tabela 1. Przenikalność dla wybranych polimerów i gazów w temp. 30°C

Polimer	Przenikalność, Barrer				
	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
Cellulose acetate	2,63	0,21	0,59	0,21	6,3
Ethyl cellulose	87	3,2	11	19	26,5
Polycarbonate, brominated	b.d.	0,18	1,36	0,13	4,23
Pollydimethylsiloxane	550	250	500	800	2700
Polyimide (Matrimid)	28,1	0,32	2,13	0,25	10,7
Polymethylpentene	125	6,7	27	14,9	84,6
Polyphenyleneoxide	113	3,81	16,8	11	75,8
Polysulfone	14	0,25	1,4	0,25	5,6
Polyetherimide	7,8	0,047	0,4	0,035	1,32
Polytrimethylsilylpropyne	b.d.	b.d.	b.d.	16550	33100
Silicone rubber	b.d.	b.d.	b.d.	941,2	3200
Polyimide (Kapton)	b.d.	b.d.	b.d.	0,003125	0,2

3. Zastosowanie membran w energetyce

3.1. Separacja CO₂ z gazów spalinowych

Metody separacji dwutlenku węgla ze spalin można zastosować w istniejących blokach energetycznych. Prócz samej instalacji separacji CO₂ nie są wymagane inne, dodatkowe obiekty, takie jak generator gazu czy tlenownia. Instalacja separacji ditlenku węgla musi składać się z kilku elementów, a mianowicie z modułu membranowego, wymienników ciepła oraz sprężarki i/lub pompy próżniowej celem wywołania różnicy ciśnień separowanych gazów przed i za membraną. Zastosowanie wymienników ciepła jest konieczne ze względów wytrzymałościowych membran. Polimerowe membrany separacyjne są przystosowane do pracy w niskich temperaturach (membrany te posiadają górną granicę pracy dla temperatury około 60°C.). Zastosowanie instalacji separacji powinno zapewnić wychwycenie 90% emisji CO₂ z bloku energetycznego. Czystość

wychwyconego CO₂ również powinna być powyżej 90%, gdyż wpływa to na proces przygotowania dwutlenku węgla do transportu i jego składowania.

Do analizy separacji ditlenku węgla ze spalin wybrano membrany poliimidowe o współczynniku selektywności $\alpha^* = 38,41$ i przenikalności wynoszącym $P_{CO_2}^* = 3,841 \text{ m}^3_{\text{w}}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, $P_{N_2}^* = 0,1 \text{ m}^3_{\text{w}}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, $P_{CO_2}^* = 0,839 \text{ m}^3_{\text{w}}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, $P_{SO_2}^* = 1,0 \text{ m}^3_{\text{w}}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Na układ membranowy skierowano powstałe po osuszeniu spaliny zawierające CO₂ w ilości 15,36%, N₂ = 80,97%, O₂ = 3,57%, SO₂ = 0,1% [13].

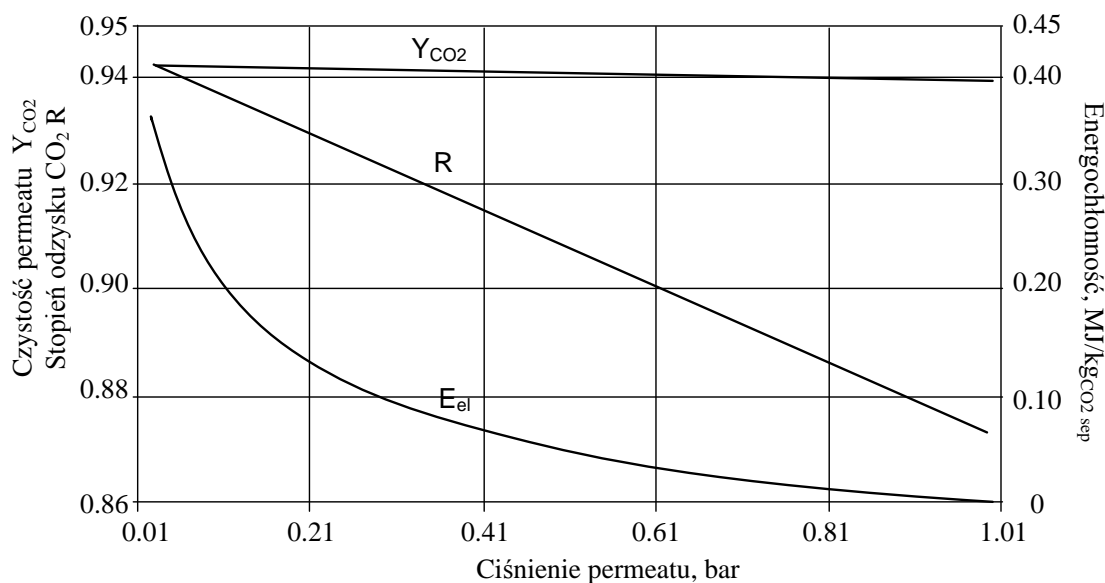
Analizy obliczeniowe wykonane przy użyciu oprogramowania Aspen Custom Modeler dla układu jednostopniowego z granicznym podciśnieniem wynoszącym 30 mbarów wykazały, że układ taki nie zapewnia odseparowania 90% dwutlenku węgla zawartego w spalinach z założoną czystością na poziomie co najmniej 90%. Pomimo zmiany parametrów, takich jak wartość ciśnienia przed i za membraną oraz powierzchni membrany, układ jednostopniowy pozwala odzyskać 90% CO₂ zawartego w spalinach, lecz jego czystość jest wówczas na poziomie 60%. Dlatego aby sprostać wymaganiom odnośnie czystości i stopnia odzysku ditlenku węgla należy poszukiwać lepszych, wydajniejszych membran albo stosować układy złożone, które poprzez odpowiednie dobranie parametrów takich jak: ciśnienie przed membraną, ciśnienie za membraną oraz dobór powierzchni membrany na każdym stopniu są w stanie osiągnąć założone wartości.

3.2. Separacja w układzie IGCC

Układy IGCC charakteryzują się wysoką sprawnością produkcji energii elektrycznej netto na poziomie 40-50% [11,14] i niską emisją zanieczyszczeń. Gaz z generatora w układzie IGCC składa się przede wszystkim z tlenku węgla i wodoru oraz różnego typu zanieczyszczeń pyłowych i gazowych, które w znacznym stopniu muszą zostać usunięte przed spalaniem gazu w turbinie gazowej. Wychwył ditlenku węgla w układach IGCC wymaga wprowadzenia do układu pewnych modyfikacji. Zazwyczaj, w celu zwiększenia udziału CO₂ w gazie procesowym, konieczne jest wprowadzenie reaktora Shift konwersji CO do CO₂. Jeśli chodzi o proces separacji i wydzielenia ditlenku węgla ze strumienia gazów możemy zastosować zarówno membrany selektywne dla wodoru względem ditlenku węgla, czy też membrany selektywne dla wodoru względem tlenku węgla. Wówczas w drugim przypadku otrzymujemy dwa strumienie gazów palnych, które należy oddzielnie wykorzystać w układzie turbiny gazowej. Strumień gazu wzbogacony w CO należy wówczas spalić w atmosferze wzbogaconej w tlen aby efektem końcowym procesu spalania powstał w głównej mierze ditlenek węgla.

W przypadku układów IGCC, gdy gaz syntezowy przejdzie przez reaktor Shift w głównej mierze składa się z wodoru i ditlenku węgla, dlatego w tym przypadku stosuje się membrany rozdzielające H₂ i CO₂. Membrany te mogą być selektywne dla wodoru (wówczas permeatem jest wodór) albo selektywne dla CO₂ (CO₂ przenika przez membranę). Aby możliwy był wychwył 90% CO₂ z układów IGCC, selektywność membran nie powinna być niższa niż 30-40 [15]. Zaletą stosowania membran w tych układach może być fakt, że ciśnienie gazu procesowego przed modulem membranowym jest istotnie wyższe od atmosferycznego (rzędu 10÷30 bar), co zwiększa siłę napędową procesu i pozwala zrezygnować z kompresora gazu zasilającego (kompresora oznaczonego C na Rys.1.

Do analizy separacji gazów w układzie IGCC wybrane zostały membrany polimerowe z polivinyloaminy FSC (fixed site carrier polyvinyleamine) selektywne dla wodoru. Charakteryzują się one współczynnikiem przenikalności dla CO₂ na poziomie $0,05 \text{ m}^3_{\text{w}}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ i selektywnością względem wodoru $\alpha^* = 100$ [16]. Analizę przeprowadzono dla gazu syntezowego o składzie: CO₂=0,366, H₂=0,568, N₂=0,025, CO=0,038 i H₂O=0,003 z wykorzystaniem oprogramowania Aspen Custom Modeler. Zastosowanie membran polimerowych FSC selektywnych dla ditlenku węgla pozwoliły na uzyskanie wymaganej czystości i stopnia odzysku CO₂ co najmniej na poziomie 90%. Zmiennymi decyzyjnymi w obliczeniach były przede wszystkim ciśnienie permeatu oraz powierzchnia membran. Zmiana tych parametrów istotnie wpływa na energochłonność procesu separacji. Ze względu na wysokie ciśnienie gazu przed membraną (wynikające z ciśnieniowego charakteru prowadzenia procesu zgazowania w układach IGCC) właściwie jedynym elementem energochłonnym w układzie jest energia potrzebna do napędu pompy próżniowej, za pomocą której ustalane jest wymagane ciśnienie permeatu. Przykładowe wyniki obliczeń przedstawione na rys. 3 pokazują jak zmienia się czystość i stopień odzysku CO₂ oraz energochłonność procesu separacji dla zmiany podciśnienia po stronie permeatu, dla powierzchni membrany równej $2 \cdot 10^6 \text{ m}^2$ [12].



Rys. 3. Wpływ ciśnienia permeatu na czystość, stopień odzysku oraz na energochłonność procesu separacji membranowej

Obniżenie ciśnienia permeatu zwiększa energochłonność procesu separacji pozwalając na osiągnięcie wymaganej czystości i stopnia odzysku CO_2 . Minimalne podciśnienie, dla których spełnione są przyjęte wymagania wynosi około 0,6 bar. Oznacza to, że całkowity nakład energetyczny na wychwytywanie dwutlenku węgla jest związany z wytworzeniem takiego podciśnienia po stronie permeatu.

3.3. Wzbogacanie powietrza w tlen dla procesu oxy spalania

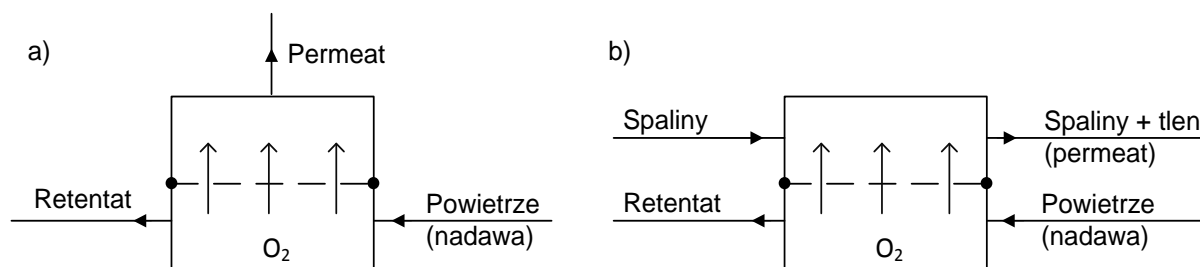
Ideą technologii oxy spalania jest zwiększenie koncentracji ditlenku węgla w otrzymywanych spalinach. Zastosowanie czystego tlenu zamiast powietrza w procesie spalania pozwala także na objętościowe ograniczenie ilości spalin powstałych w wyniku spalania paliw (nie są one rozrzedzone przez azot) [17,18]. Tlen doprowadzany do procesu spalania powstaje w tlenowni, w której następuje rozdział powietrza atmosferycznego na azot i tlen. Odpowiednie spalanie w atmosferze czystego tlenu może doprowadzić do sytuacji, w której udział CO_2 w spalinach przekroczy poziom 95% [13]. Tak powstałe spaliny, które w głównej mierze zawierają dwutlenek węgla i parę wodną znacząco ułatwiają proces wychwytywania CO_2 , obniżając emisję tego gazu prawie do zera. Jest kilka metod pozyskiwania tlenu, m.in. procesy kriogeniczne czy technologie membranowe.

W technologiach membranowych separacji tlenu rozważane są dwa typy membran. Pierwsza grupa to membrany niskotemperaturowe (np. ceramiczne lub polimerowe), które w zależności od właściwości materiału membrany separują azot lub tlen. Ich istota działania jest analogiczna jak dla membran separujących ditlenek węgla czy wodór. Niestety membrany te pozwalają jedynie na wzbogacanie powietrza w tlen do zawartości 25-60%. Obecnie dostępne membrany posiadają zbyt małą wartość zarówno współczynnika przepuszczalności jak i selektywności, co w konsekwencji nie pozwala nam osiągnąć strumienia czystego tlenu.

Drugą grupę układów membranowych stanowią wysokotemperaturowe, jonowe membrany separacyjne ITM (ang. *Ion Transport Membranes*), służące do separacji tlenu z powietrza. Materiał membrany jest w temperaturze 700–900°C przewodnikiem jonów tlenu O^{2-} . Pod względem działania membrany wysokotemperaturowe można podzielić na membrany typu 3-end oraz 4-end [19].

Mechanizm separacji polega na adsorpcji cząsteczek tlenu na powierzchni membrany, które łączą się z wolnymi elektronami i dysocjują na jony tlenu. Następnie zachodzi ich transport przez membranę, a po

przeniknięciu na drugą stronę membrany desorbują w fazę gazową. Siłą napędową procesu separacji jest różnica ciśnień cząstkowych tlenu po obu stronach membrany. Schemat membran wysokotemperaturowych pokazano na rys.4.



Rys. 4. Schemat membran wysokotemperaturowych
a) dla membrany typu three-end (bez gazu przemywającego); b) dla membrany typu four-end (z gazem przemywającym)

W przypadku membran typu 4-end tlen transportowany przez powierzchnię membrany trafia do tzw. przemywającego strumienia recykulowanych spalin. Wadą tego rozwiązania jest konieczność zawrócenia do procesu separacji tlenu około 70% strumienia objętościowego spalin o temperaturze rzędu 700°C [19,20]. Wyprowadzenie takiej ilości spalin o wysokich parametrach powoduje poważne zakłócenie profilu temperatur w części konwekcyjnej kotła oraz wiąże się z koniecznością ingerencji w konstrukcję samego kotła. Drugą zasadniczą wadą tego rozwiązania jest kontakt powierzchni membrany z zanieczyszczonymi SO_2 , NO_x oraz pyłem spalinami czego konsekwencją będzie stopniowe pogarszanie się właściwości membrany wraz z upływem czasu i w konsekwencji mniejsza ich żywotność. Jednakże w porównaniu z membraną typu three-end układ z membraną typu four-end charakteryzuje się mniejszą powierzchnią modułu membranowego [19,22].

W membranach typu three-end powietrze dostarczane do procesu separacji podgrzewane jest do odpowiedniej temperatury w wymienniku umieszczonym w części konwekcyjnej kotła. Dzięki temu ingerencja w konstrukcję kotła jest znacznie mniej drastyczna niż w przypadku zastosowania układu z membraną typu four-end. Po stronie permeatu nie ma w tym przypadku strumienia przemywającego zaś różnica ciśnień będąca podstawowym mechanizmem pracy membrany wytwarzana jest dzięki sprężarce powietrza umieszczonej na strumieniu nadawy i pompie próżniowej umieszczonej na strumieniu permeatu. W tej technologii w obydwu przypadkach otrzymywany jest tlen o czystości 100% [19].

4. Podsumowanie

Wychwyt, a następnie składowanie CO_2 jest efektywnym sposobem ograniczania emisji tego gazu do atmosfery. Jednym ze sposobów na wydzielenie tego pierwiastka z różnych strumieni gazów (czy to ze spalin, czy z gazu syntezowego) jest wykorzystanie technologii membranowej. Procesy separacji gazów rozwijają się i wraz z wytwarzaniem nowych materiałów membranowych możliwe jest polepszanie efektywności tej technologii separacji, przy jednoczesnym obniżeniu energochłonności procesu.

Przedstawione przykłady wykazały możliwość zastosowania technologii membranowej separacji różnych gazów, które w konsekwencji będą prowadzić do obniżenia emisji CO_2 . Odpowiednio dobrana struktura układu separacji oraz parametry procesu takie jak :ciśnienia przed i za membraną, wielkość (powierzchnię) membrany zapewni odpowiedni stopień odzysku oraz czystość separowanego gazu.

Dla procesów wychwytu ditlenku węgla po procesie spalania, osiągnięcie założonych parametrów czystości strumienia CO_2 na poziomie 90% i co najmniej 90% stopnia odzysku tego gazu nie jest możliwe w instalacji jednostopniowej. Jednak parametry te osiągnąć można stosując wielostopniowe układy membranowe.

Dla układów separacji CO₂ przed procesem spalania (w układzie IGCC) zastosowanie wybranych membran selektywnych dla ditlenku węgla względem wodoru pozwala na otrzymanie strumienia permeatu wzbogaconego do poziomu ponad 94% zawartości CO₂ przy jednoczesnym stopniu odzysku na poziomie 90%.

W technologii oxy spalania niskotemperaturowe układy membranowe pozwalają jedynie na otrzymanie strumienia wzbogaconego w tlen do maksymalnej zawartości 60% O₂. Dlatego układy z niskotemperaturowymi membranami są z reguły wykorzystywane w instalacjach hybrydowych - połączonych np. z procesem kriogenicznym, celem obniżenia kosztów energochłonności procesu. Wówczas na instalację kriogeniczną kierowany jest strumień powietrza wstępnie już wzbogacony w tlen w instalacji membranowej. Natomiast układy z wysokotemperaturowymi membranami pozwalają na otrzymanie strumienia tlenu o 100% czystości.

Praca zrealizowana w ramach badań statutowych

Literatura

- [1] Directive 2009/29/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 2003/87/EC so as to improve and extend the greenhouse gas emission allowance trading scheme of the Community, Official Journal of the European Union L 140, (63) 5.6.2009.
- [2] A. Janusz-Cygan. *Zastosowanie litych membran polimerowych do wydzielania ditlenku węgla ze spalin energetycznych*, Rozprawa doktorska, Gliwice, 2017.
- [3] M. Bodzek, J. Bohdziewicz, K. Konieczny. *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1997.
- [4] R. Rautenbach. *Procesy membranowe*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
- [5] J. Ceynowa. Membrany selektywne i procesy membranowe. *Membrany: teoria i praktyka*. Monografia. Praca zbiorowa pod red. Romualda Wódkiego. Toruń: Wydawnictwo Fundacji Rozwoju Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 2003, str.7-29.
- [6] W. Kujawski. Perwaporacja i separacja par – rozdzielanie mieszanin ciekłych z wykorzystaniem membran *Membrany: teoria i praktyka* Monografia Praca zbiorowa pod red. Romualda Wódkiego. Toruń: Wydawnictwo Fundacji Rozwoju Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 2009, str. 110-122.
- [7] M. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, 1997.
- [8] R. Zarzycki. *Wymiana ciepła i ruch masy w inżynierii środowiska*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa. 2005.
- [9] W. Kujawski. Dyfuzyjne techniki separacji membranowej – separacja gazów i par, perwaporacja, Teoria i przykłady praktycznego zastosowania, *Wodociągi i Kanalizacja*, 2007, 4(38), str. 11-14.
- [10] J. Kotowicz, T. Chmielniak, K. Janusz-Szymańska. The influence of membrane CO₂ separation on the efficiency of a coal-fired power plant, *Energy*, 2010, 35; pp. 841-850.
- [11] A. Skorek-Osikowska, K. Janusz-Szymańska, J. Kotowicz. Modeling and analysis of selected carbon dioxide capture methods in IGCC systems, *Energy*, 2012, 45(1), pp. 92–100.
- [12] K. Janusz-Szymańska. *Wpływ membranowej separacji CO₂ na efektywność nadkrytycznego bloku węglowego*, Rozprawa doktorska, Gliwice, 2010.
- [13] J. Kotowicz, K. Janusz-Szymańska, G. Wiciak. *Technologie membranowe wychwytu dwutlenku węgla ze spalin dla nadkrytycznego bloku węglowego*, Wydawnictwo, Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
- [14] IGCC State-of-the-art report. Department of Mech. & Structural Eng. & Material Science, University of Stavanger, Norway. April 2010.
- [15] J. Marano, J. Ciferino. Integration of Gas Separation Membranes with IGCC Identifying the right membrane for the right Job, *Energy Procedia*, 2008, 1, pp. 361-368.
- [16] D. Grainger, MB. Hagg. Techno-economic evaluation of a PVAm CO₂-selective membrane in an IGCC power plant with CO₂ capture, *Fuel*, 2008, 87, pp. 14-24.
- [17] *Pulverized Coal Oxy-combustion Power Plants*. DOE/NETL-2007/1291, Revision, October 2007.
- [18] A. Seltzer, Z.Fan, A. Robertson. *Conceptual Design of Supercritical O₂-Based PC Boiler*, Final Report, DE-FC26-04NT2207, November 2006.

- [19] A. Balicki. *Analiza efektywności zero-emisyjnego bloku energetycznego z tlenowym kotłem fluidalnym opalonym węglem brunatnym*. Rozprawa doktorska, Gliwice, 2014.
- [20] I. Pfaff, A. Kather. Comparative Thermodynamic Analysis and Integration Issues of CCS Steam Power Plants Based on Oxy-Combustion with Cryogenic or Membrane Based Air Separation, *Energy Procedia*, 2009, 1, pp. 495-502.

Poprawa wydajności ogniwa krzemowego za pomocą koncentratora

Bartłomiej Milewicz¹, Krzysztof Pikon¹

¹Faculty of Energy and Environmental Engineering, Department of Technologies and Installations for Waste Management, Silesian University of Technology, e-mail: Bartłomiej.Milewicz@polsl.pl, Krzysztof.Pikon@polsl.pl

Streszczenie

Technologie pozwalające na efektywne pozyskiwanie energii elektrycznej z promieniowania słonecznego są obecnie dynamicznie rozwijane. Aspektem, który nabiera na znaczeniu dla państw których obszary nie są nasłonecznione w sposób niewystarczający są metody pozwalające na skupienie wiązki światła na ogniwie słonecznym. Obecnie wiele rozwiązań skupia się na wprowadzaniu soczewek skupiających promienie słoneczne na panelu fotowoltaicznym. Rolę soczewki mogą również spełniać barwniki wykorzystywane w rozwiązaniach technologii ogniw DSSC. Barwniki wykorzystywane w roli koncentratora pozwalają na zwiększenie efektywności instalacji przy jednoczesnym zaoszczędzeniu materiałów potrzebnych do wytworzeniu tradycyjnych soczewek skupiających. [1]

Słowa kluczowe: Koncentrator, barwniki organiczne, ogniwa krzemowe, ogniwa DSSC, energia ze słońca

1. Wstęp

Rozwiązania pozwalające na pozyskiwanie energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii zyskują coraz większe znaczenie zarówno w Polsce, jak i na świecie. Zgodnie z informacjami przedstawionymi przez dyrektora departamentu energii odnawialnej Andrzeja Kaźmierskiego do roku 2020 ministerstwo energetyki planuje rozbudowę instalacji fotowoltaicznych do poziomu co najmniej 1000MW. Przedstawione informacje wskazują więc iż do roku 2020 Polska ma zamiar 5-krotnie zwiększyć ilość energii pozyskiwanej ze Słońca. Wytworzenie zakładanych ilości energii wiąże się z koniecznością inwestycji w nowe technologie pozwalające na efektywne pozyskiwanie i przekształcanie promieniowania słonecznego w energię elektryczną. Barwniki wykorzystywane do tej pory w technologii ogniw DSSC mogą zostać wykorzystane w roli soczewki skupiającej promieniowanie słoneczne na docelowej powierzchni ogniwa krzemowego.[2,3]

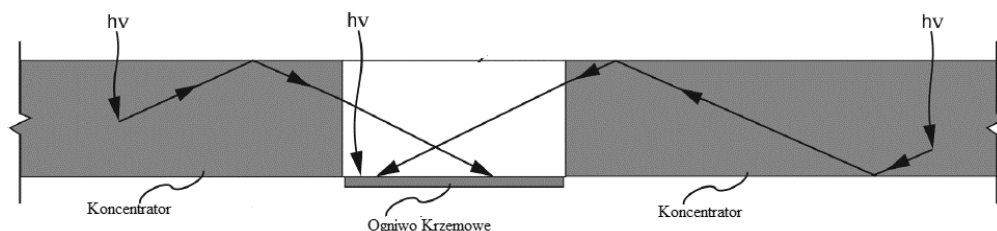
2. Rola barwnika- koncentrator barwnikowy

Wykorzystanie odpowiednio dobranego do technologii ogniw DSSC barwnika pozwala na efektywne przekształcenie promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Pigmenty wykorzystywane w technologii DSSC powinny spełniać wymagania przedstawione poniżej:

- muszą wykazywać wysoką stabilność umożliwiającą pracę przez około 20 lat w warunkach naturalnego oświetlenia,
- muszą wykazywać zdolność absorpcyjną światła o długości fali poniżej 920nm,
- muszą charakteryzować się wysokim potencjałem redox aby możliwa była jego sprawna regeneracja przez elektrolit,
- muszą wykazywać właściwości umożliwiające powiązanie z powierzchnią przewodnika [4].

Barwnik wykorzystywany jako koncentrator, spełniający rolę swoistej soczewki skupiającej promieniowanie słoneczne na powierzchni ogniwa krzemowego nie jest odpowiedzialny za wytwarzanie energii elektrycznej. Nie musi więc spełniać wymogów jakie stawiane są tradycyjnym barwnikom wykorzystywanym w technologii ogniw barwnikowych. Najważniejszym wymogiem jaki powinien zostać zachowany jest ich

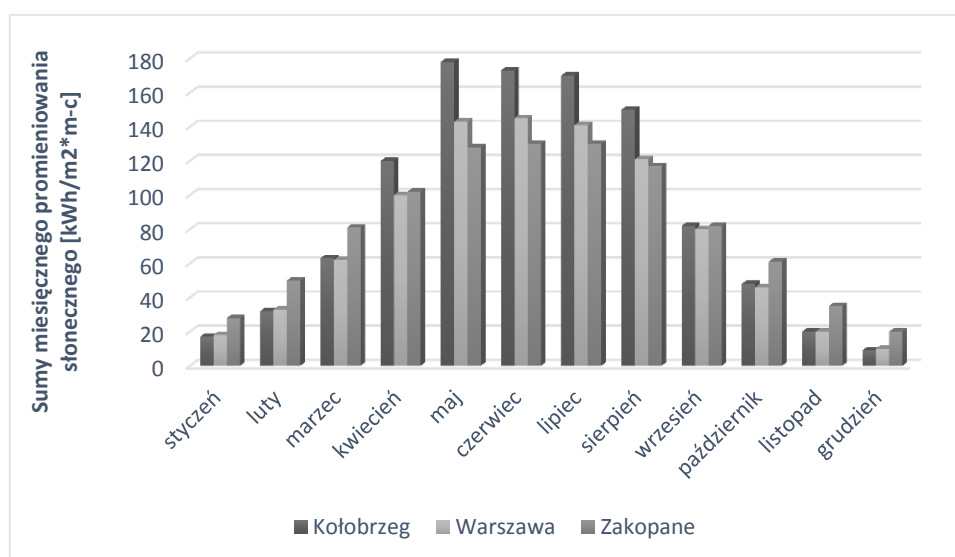
zdolność do zakrzywiania strumienia światła oraz ich stabilność chemiczną i termiczną, zasada zakrzywiania promieni słonecznych przez koncentrator barwnikowy została przedstawiona na rysunku 1.



Rys. 1 Zasada zakrzywiania promieni słonecznych przez koncentrator barwnikowy.

3. Potencjał koncentratorów

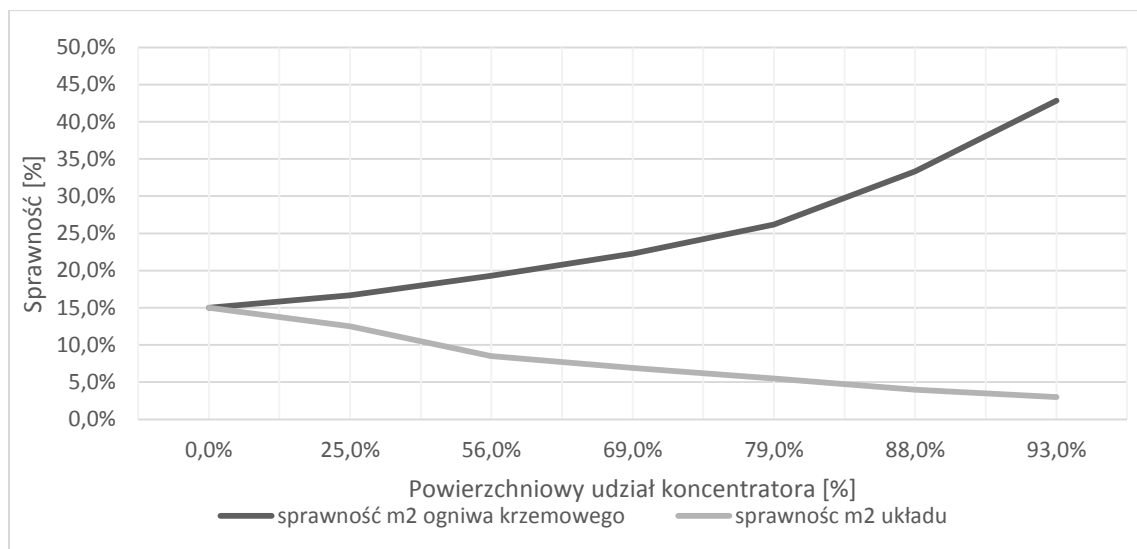
Natężenie nasłonecznienia na terenie Polski wynosi średnio $1000 \text{ kWh/m}^2 \cdot \text{rok}$. Wartość ta jest zdecydowanie mniejsza w porównaniu do osiągnięć na terenach Francji ($1200\text{-}1300 \text{ kWh}_{el}/\text{m}^2 \cdot \text{rok}$) czy też Hiszpanii (ok $1700 \text{ kWh}_{el}/\text{m}^2 \cdot \text{rok}$), dlatego też należy poszukiwać metod pozwalających na zmaksymalizowanie jej ilości, bądź też na zwiększenie sprawności wykorzystywanej instalacji fotowoltaicznej. Zastosowanie koncentratorów w panelach fotowoltaicznych w Polsce ma ogromny potencjał, co uzasadnić można zmiennym rozkładem nasłonecznienia w trakcie roku kalendarzowego. W tabeli 1 przedstawiono roczny rozkład nasłonecznienia dla trzech wybranych miast Polski.[5]



Rys. 2 Rozkład nasłonecznienia dla trzech wybranych miast Polski w poszczególnych miesiącach[4]

Wpływ wprowadzenia koncentratora barwnikowego na pracę ogniwa krzemowego przedstawiono na Rysunku 3. Należy zaznaczyć, iż badania przeprowadzono przy stałej powierzchni instalacji fotowoltaicznej, przy nasłonecznieniu równym $1019 \text{ kWh}_{el}/\text{m}^2 \cdot \text{rok}$ oraz sprawności ogniwa krzemowych na poziomie 15%. Zmieniano wyłącznie udział powierzchniowy koncentratora oraz ogniwa krzemowego. Na wykresie można zauważyć, iż wraz ze wzrostem udziału koncentratora rośnie również ilość energii elektrycznej uzyskiwana z powierzchni 1 m^2 ogniwa krzemowego. Linia czerwona obrazuje ilość energii uzyskiwanej z całego układu, a więc energii uzyskiwanej z sumarycznej powierzchni zajmowanej przez ogniwo krzemowe oraz barwnik. W przeprowadzonym badaniu powierzchnię koncentratora zwiększano kosztem powierzchni ogniwa krzemowego, a więc kosztem elementu odpowiedzialnego za konwersję promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Istnieje również możliwość zastąpienia obecnie stosowanych elementów skupiających promieniowanie

słoneczne barwnikiem skupiającym. Ważne jest aby barwnik został odpowiednio rozmieszczony pomiędzy kolejnymi ogniwami (waflami krzemowymi) tak, aby zmaksymalizować ilości skupianego na ogniwie promieniowania.



Rys. 3 Sprawności ogniwa z koncentratorem barwnikowym

4. Barwnik organiczny- pozyskiwanie i przykłady

Najprostszymi oraz najmniej oddziałującymi na środowisko pigmentami które można z powodzeniem wykorzystać jako koncentrator barwnikowy są barwniki organiczne. Można je pozyskać praktycznie z każdej rośliny pospolicie występującej na terenie Polski. Barwniki te nie znalazły szerokiego zastosowania w ogniwach typu DSSC, gdyż nie wykazują odpowiednio wysokiego stopnia fotokonwersji strumienia światła na energię elektryczną. Nie tworzą również odpowiednich wiązań z warstwą anody, przez co transport pobudzonych przez wiązkę światła elektronów jest utrudniony w obrębie utworzonego układu. Najprostszą metodą pozwalającą na pozyskanie barwników organicznych jest ich ekstrakcja z wysuszonych i odpowiednio rozdrobionych części roślin za pomocą etanolu. Uzyskany w ten sposób barwnik nie będzie charakteryzował się wysoką stabilnością, ale z całą pewnością zaproponowana metoda jest najprostszą do przeprowadzenia oraz jednocześnie najtańszą. W opisywanej technologii wykorzystywanych jest wiele barwników organicznych, a część z nich (rośliny możliwe do pozyskania na terenie Polski) przedstawiono w Tabeli 1.

Wydajność ogniwa barwnikowego wykorzystującego dany barwnik może zostać wyliczona ze wzoru: [6,4]

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{oc} FF}{P_{in}} \cdot 100[\%] \quad (1)$$

gdzie:

V_{oc} - napięcie obwodu otwartego [V]

J_{sc} - natężenie w obwodzie [mA/cm^2]

P_{in} -Energia docierająca do Ziemi [W/m^2]

FF- współczynnik wypełnienia [%]

Tabela 1. Przykładowe rośliny z których uzyskiwane są barwniki organiczne wraz z charakterystyką ogniw w których je zastosowano.

Nazwa	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF%	η [%]	Źródło Literaturowa
Begonia	0,63	0,53	0,72	0,24	[7]
Nawrot	0,14	0,33	0,55	0,03	[4]
Nagietek	0,51	0,54	0,83	0,23	
Rdest	0,5	0,55	0,62	0,21	
Petunia	0,85	0,61	0,6	0,32	
Fiołek	1,02	0,49	0,64	0,33	
Róża	0,97	0,59	0,65	0,38	
Lilia	0,51	0,49	0,66	0,17	
Bakłazan	3,4	0,35	0,4	0,48	[8]
Burak zwyczajny	9,5	0,42	0,37	1,7	[9]

5. Podsumowanie

Wykorzystanie barwników organicznych w formie koncentratora ma w sobie wielki potencjał. Skupienie promieniowania słonecznego na ogniwie krzemowym pozwala na zwiększenie wydajności danego ogniwa, przez co umożliwia zmaksymalizowanie ilości uzyskiwanej przez dane rozwiązanie energii elektrycznej. Ogniwa typu DSSC wykorzystujące barwniki organiczne pozyskiwane jako ekstrakt z naturalnie występujących roślin charakteryzują się dość niską sprawnością co widać w tabeli 1. Można przyjąć, że omówione barwniki mogą zostać wykorzystywane jako koncentrator do skupiania promieniowania słonecznego na ogniwie.

Literatura

- [1] G. Frydrychowicz-Jastrzębska, A. Bugała, Układy fotowoltaiczne współpracujące z koncentratorami, *Electrical Engineering*, 2014, 79.
- [2] Wysokie Napięcie, <http://wysokienapiecie.pl/oze/1820-ministerstwo-energii-od-1-do-2-gw-w-fotowoltaice-za-4-lata> (01/12/2017).
- [3] Instytut Energii Odnawialnej, <http://ieo.pl/pl/aktualnosci/1181-raport-rynek-fotowoltaiki-w-polsce-2018> (01/12/2017).
- [4] M.Z.H. Khan, M.R. Al-Mamun, P.K. Halder, M.A. Aziz. Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 2017 71, May 2017;
- [5] Planeta Zone, <http://planetaoze.blog.pl/2014/08/15/energia-sloneczna-naslonecznienie-w-polsce/>, (01/12/2017).
- [6] K. Sluzdak, Ebergia elektryczna z kwiatów- ogniwa fotowoltaiczne wykorzystujące naturalne barwniki, 1/2014.
- [7] H. Zhou, L. Wu, Y Gao, T. Ma. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes assensitizers, *J Photochem Photobiol A Chem*, 2011, 219, pp.188–94.
- [8] MM. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, TN. Murakami, HJ. Snaith. Efficient hybrid solarcells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, 338, pp. 643–647.
- [9] G. Calogero, G. Di Marco, S. Cazzanti, S. Caramori, R. Argazzi, A. Di Carlo, et al. Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild sicilian pricklypear fruits. *Int J Mol Sci*, 2010, 11, pp.254–267.

Dyfuzorowe turbiny wodne sposobem na zwiększenie potencjału technicznego i ekonomicznego hydroenergetyki w Polsce

Paweł Kubulus¹

¹ Koło Naukowe Energetyki Prosumenckiej, Politechnika Śląska, e-mail: pkubulus@wp.pl

Abstrakt

Technologie wykorzystujące energię kinetyczną wody z użyciem turbin wodnych wyposażonych w dyfuzor są obiecującą alternatywą dla tradycyjnej energetyki wodnej. Jak dotąd nie uwzględniano ich w obliczeniach potencjału technicznego i ekonomicznego hydroenergetyki w Polsce. W artykule przedstawiono sposób szacowania parametrów niezbędnych do oceny potencjału technicznego i ekonomicznego pojedynczych instalacji jak i odcinków cieków wodnych dla tej technologii.

Słowa kluczowe: Potencjał techniczny, potencjał ekonomiczny, hydroenergetyka, energetyka wodna, dyfuzorowe turbiny wodne

1. Wstęp

Polska jest krajem o niskich zasobach energii wodnej, potencjał teoretyczny hydroenergetyki szacowany jest na 24,4 TWh/rok a techniczny 12,1 TWh/rok [1]. Potencjał ekonomiczny wg. danych z roku 2009 wynosi 7 TWh/rok [2]. W dobie gospodarki niskoemisyjnej wzrasta zainteresowanie zwiększeniem stopnia wykorzystania potencjału technicznego hydroenergetyki w kraju wynoszącego w roku 2014 15,7% [3]. Niestety, użycie konwencjonalnych rozwiązań stosujących spiętrzenia wiąże się z silnym oddziaływaniem na środowisko, wysokimi kosztami początkowymi związanymi z budową spiętrzenia oraz w niektórych wypadkach z zalaniem terenu w celu utworzenia zbiornika. Koszt budowli piętrzących sięga około 40% kosztu budowy elektrowni wodnej [4]. Skutkuje to niechęcią inwestorów z uwagi na wysokie koszty początkowe i długi okres zwrotu, właściciele ziem które mają zostać zalane oraz możliwymi protestami towarzystw ekologicznych. Istnieją jednak rozwiązania, które pozbawione są wady konieczności budowy spiętrzenia, a mianowicie są to rozwiązania wykorzystujące energię kinetyczną przepływającej wody. Opłacalność ich zastosowania silnie zależy od prędkości nurtu rzeki w danym miejscu. Rozwiązania te nie były uwzględniane podczas obliczeń potencjału hydroenergetyki [1]. Celem niniejszego artykułu jest zaprezentowanie metody obliczania potencjału technicznego i ekonomicznego instalacji wykorzystującej energię kinetyczną wody z zastosowaniem dyfuzorowej turbiny wodnej.

2. Obliczanie potencjału technicznego i ekonomicznego dla zastosowania dyfuzorowych turbin wodnych

Moc elektryczna wytwarzana przez napędzany turbiną generator z energii kinetycznej wody dana jest równaniem:

$$P = 0.5\rho AV^3 C_p \eta_g \quad (1)$$

gdzie,

ρ Gęstość, ($\frac{kg}{m^3}$),

A Powierzchnia omiatana łopatkami turbiny, (m^2),

V Prędkość wody, ($\frac{m}{s}$),

C_p Współczynnik mocy,

η_g Sprawność generatora.

Z (1) wynika, że największy wpływ na właściwą ocenę potencjału związanego z energią kinetyczną wody ma odpowiednie oszacowanie prędkości wody.

2.1 Obliczanie prędkości przepływu

Punktem wyjściowym do obliczania rozkładu prędkości przepływu rzeki jest znajomość głębokości kanału oraz prędkości średniej. W przypadku, gdy prędkość średnia wody nie jest znana możemy obliczyć ją na podstawie znajomości przekroju poprzecznego i przepływu [10]:

$$v_{sr} = \frac{Q}{F} \quad (2)$$

gdzie,

Q Przepływ, ($\frac{m^3}{s}$),

F Powierzchnia przekroju poprzecznego, (m^2).

W przypadku, gdy przepływ i powierzchnia przekroju poprzecznego nie są znane, prędkość średnią możemy obliczyć na podstawie formuły de Chazy'ego [11]:

$$v_{sr} = C\sqrt{IR_h} \quad (3)$$

gdzie,

C Współczynnik zależny od promienia hydraulicznego i chropowatości łożyska,

I Spadek hydrauliczny,

R_h Promień hydrauliczny, (m).

Współczynnik C określa formuła Bazina [11]:

$$C = \frac{87}{1 + \frac{c}{\sqrt{R_h}}} \quad (4)$$

gdzie,

c współczynnik zależny od rodzaju ścian łożyska,

R_h Promień hydrauliczny, (m^2),

Dla ścian wykończonych gładką zaprawą cementową współczynnik $c = 0,06$ a dla ścian z głazów $c = 1,75$. Znając średnią prędkość i głębokość łożyska, prędkość przepływu na określonej głębokości wynosi [11]:

$$v = v_{max} - C\sqrt{Ih} \left(\frac{h_u}{h}\right)^2 \quad (5)$$

gdzie,

v_{max} Najwyższa prędkość w przekroju pionowym, ($\frac{m}{s}$),

C Współczynnik zależny od chropowatości,

I Spadek hydrauliczny,

h Głębokość kanału, (m),

h_u Głębokość dla której szukana jest prędkość,

Prędkość średnia w przekroju pionowym występuje dla $h_u = 0,58$. W przypadku, gdy analizowana instalacja pracuje w pewnej odległości od osi kanału przydatna jest znajomość rozkładu poprzecznego prędkości [11]:

$$v = v_{max} \left(\frac{B-2y}{B} \right)^{\frac{1}{7}} \quad (6)$$

gdzie,

v_{max} Najwyższa prędkość w przekroju poprzecznym, ($\frac{m}{s}$),

B Szerokość kanału, (m),

y Odległość od osi, (m),

Niezależnie od obranej metody, w celu wyznaczenia zasobów energetycznych niezbędna jest znajomość rocznej zmienności prędkości przepływu dla rozważanej instalacji. Wynika to z konieczności doboru turbiny dla najbardziej korzystnej prędkości, dokładniejszy opis znajduje się w punkcie 2.2.

2.2 Współczynnik mocy

Współczynnik mocy C_p turbiny opisuje stosunek mocy turbiny do mocy przepływu przez powierzchnię przez nią omiataną, jest zależny od wyróżnika szybkobieżności λ . Wyróżnik szybkobieżności definiowany jest jako:

$$\lambda = \frac{\omega R}{V} \quad (7)$$

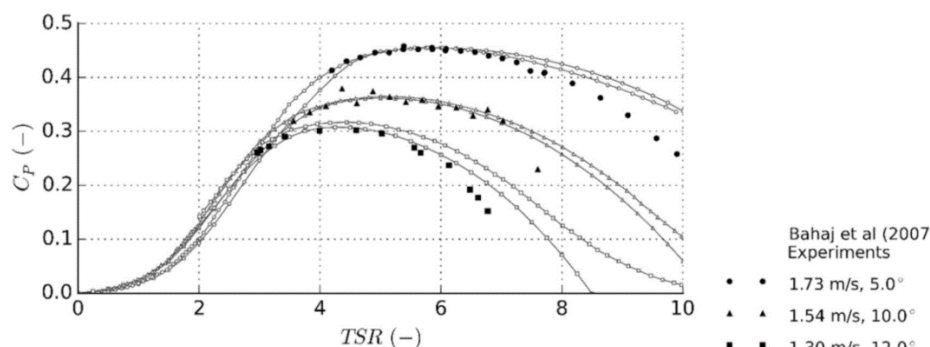
gdzie,

V Prędkość przepływu, ($\frac{m}{s}$),

ω prędkość kątowa, ($\frac{rad}{s}$),

R Promień turbiny, (m),

Z charakterystyk współczynnika mocy (Rys. 1) w funkcji wyróżnika szybkobieżności dla różnych prędkości przepływu nasuwają się następujący wniosek. Praca turbiny przy maksymalnej wartości współczynnika mocy przy różnych prędkościach musi nieść ze sobą zmianę prędkości kątowej. Zmienna prędkość kątowa skutkuje zmienną częstotliwością napięcia wytwarzanego przez generator, co jest niedopuszczalne. W związku z tym turbiny projektuje się tak, by osiągały maksymalny współczynnik mocy dla wyróżnika szybkobieżności odpowiadającego częstotliwości sieciowej przy najbardziej korzystnej dla danego miejsca prędkości przepływu. Jako najbardziej korzystna rozumiana jest prędkość, która ze względu na częstość występowania pozwala na uzyskanie największego uzysku energii.



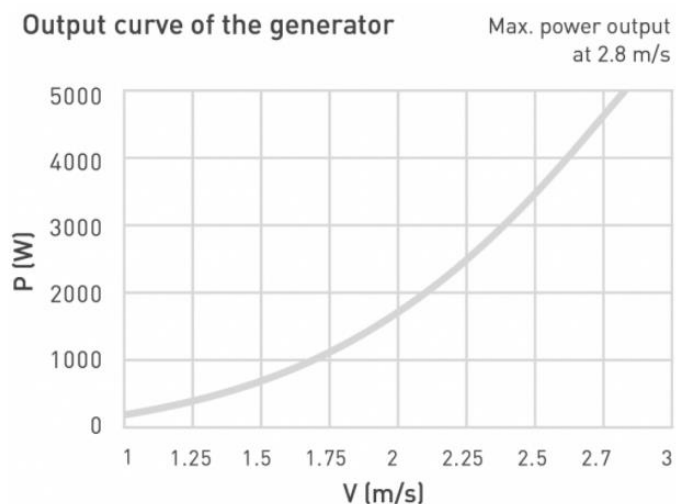
Rys. 1 Przykładowa charakterystyka współczynnika mocy C_p [6].

Charakterystykę i maksymalną wartość C_{pmax} danej turbiny wyposażonej w dyfuzor (Rys. 2) wyznacza się eksperymentalnie lub poprzez symulację [7]. Wynika to ze skomplikowanej relacji pomiędzy dyfuzorem a turbiną, zależnej od geometrii zarówno turbiny i wewnętrznej geometrii dyfuzora jak i od jego geometrii zewnętrznej.



Rys. 2 Turbina wodna wyposażona w dyfuzor, producent Smart Hydro Power [12].

W celu obliczenia potencjału technicznego niezbędna jest znajomość C_{pmax} turbiny wyposażonej w dyfuzor, jego zależności od prędkości przepływu oraz prędkości startu turbiny (ang. cut-in speed) wyznaczającej limit możliwości zastosowania danej konstrukcji. W przypadku niektórych rozwiązań komercyjnych istnieje dostęp do wyznaczonych przez producenta krzywych mocy (Rys. 3), które znacznie upraszczają szacowanie.



Rys. 3 Krzywa mocy turbiny Smart Monofloat producenta Smart Hydro Power [8].

Ostatnim parametrem niezbędnym do obliczenia potencjału technicznego instalacji jest sprawność geratora. Biorąc pod uwagę zastosowanie generatora synchronicznego z magnesami trwałymi, sprawność znamionowa przyjmuje wartości od 89% do 92% [8].

2.3 Potencjał techniczny odcinka rzeki

Do obliczenia potencjału technicznego odcinka rzeki niezbędne jest określenie minimalnej odległości między instalacjami. Dla dyfuzorowych turbin wodnych zalecana odległość pomiędzy turbinami umieszczonymi szeregowo jest większa niż dla turbin bez zastosowania dyfuzora i wynosi 20 średnic turbiny [7]. Zalecenia odnośnie odległości pomiędzy turbinami umieszczonymi równolegle nie zostały sformułowane.

Obliczenie potencjału technicznego odcinka rzeki sprowadza się więc do sumowania potencjału poszczególnych instalacji oddalonych od siebie o 20 średnic.

2.4 Potencjał ekonomiczny dyfuzorowych turbin wodnych w energetyce prosumenckiej

Potencjał ekonomiczny jest sumą potencjału technicznego ekonomicznie opłacalnych instalacji. Często stosowanym wskaźnikiem ekonomicznym warunkującym opłacalność inwestycji w OZE jest prosta stopa zwrotu [9].

$$ARR = \frac{Z}{N} * 100 \quad (8)$$

Gdzie,

N nakłady inwestycyjne,

Z przeciętny roczny zysk netto,

Zaletą stosowania tego wskaźnika jest jego prostota, jednak nie uwzględnia inflacji co ma znaczenie przy długoterminowych inwestycjach. Chcąc uwzględnić inflację czy koszty kapitału musimy zastosować metody złożone takie jak NPV (Net Present Value), IRR (Internal Return Rate) czy MIRR (Modified Internal Return Rate).

Obliczając przeciętny roczny zysk z inwestycji w instalację wykorzystującą dyfuzorową turbinę wodną istotne jest czy wyprodukowaną energię będziemy sprzedawać do sieci, czy wykorzystywać na własne potrzeby. Wynika to z rozbieżności pomiędzy ceną sprzedaży energii elektrycznej do sieci, a opłatą za pobranie energii elektrycznej z sieci u danego dystrybutora. Efektem tego jest wyższa opłacalność instalacji prosumenckich, gdzie energia zużywana jest na miejscu.

3. Podsumowanie

Szacując potencjał techniczny instalacji wykorzystujących dyfuzorowe turbiny wodne niezbędny jest dostęp do parametrów opisujących prędkość przepływu rzeki, jej zmienność w czasie i przekrojach oraz parametrów opisujących ilość energii wytwarzaną przez turbinę i jej zależność od prędkości przepływu. Szczególnie problematyczne są drugie z nich, ponieważ niemożliwe jest obliczenie ich z pomocą prostych zależności, niezbędne są symulacje lub badanie empiryczne danego rozwiązania. Rezultaty takich badań lub symulacji dotyczących produktu komercyjnego mogą być dostępne na stronie producenta w postaci krzywej mocy, jednak nie dotyczy to wszystkich producentów. Ogranicza to możliwości szacowania potencjału technicznego i ekonomicznego. Dla bardziej miarodajnego obliczania potencjału technicznego odcinków większych rzek niezbędne jest stworzenie wytycznych odnośnie odległości między równoległymi turbinami wyposażonymi w dyfuzor.

Źródła

- [1] A. Łaski, *Elektrownie wodne*, 1, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, s. 18-19, 1971.
- [2] T.D. Leszczyński, Hydroenergetyka w Unii Europejskiej, *Biuletyn Urzędu Regulacji Energetyki*, 2009, 6, s. 8.
- [3] CIRE, <http://www.rynek-energii-elektrycznej.cire.pl/st,33,207,tr,75,0,0,0,0,0,podstawowe-dane.html> (30/11/2017).
- [4] W. Matuszek, Stan aktualny i rozwój hydroenergetyki jako źródło oze, *Elektroenergetyka*, 2005, 1, s. 41.

- [5] S. Allsop, Ch. Peyrard, P. R. Thies, E. Boulougouris, G. P. Harrison, Hydrodynamic analysis of a ducted, open centre tidal stream turbine using blade element momentum theory, *Ocean Engineering*, 2017, 141, s. 531-542.
- [6] Smart Hydro Power, <http://www.smart-hydro.de/renewable-energy-systems/hydrokinetic-turbines-river-canal/> (01/12/2017).
- [7] J. Riglin, C. Daskiran, J. Jonas, W. Ch. Schleicher, A. Oztekin, Hydrokinetic turbine array characteristics for river applications and spatially restricted flows, *Renewable Energy*, 2016, 97, s. 274-283.
- [8] Prądnice i silniki z magnesami trwałymi, <http://www.komel.katowice.pl/produkcja2.html> (01/12/2017).
- [9] A. Michalak, *Finansowanie inwestycji w teorii i praktyce*, 1, Wydawnictwo Naukowe PWN, s. 80-98, 2007.
- [10] S. Juniewicz, S. Michałowski, *Elektrownie wodne*, 1, PWT, s. 47, 1957.
- [11] K. Jeżowiecka-Kabsch, H. Szewczyk, *Mechanika Płynów*, 1, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, s.317-325, 2001.
- [12] Micro Hydrokinetic turbines from Smart Hydro Power.
https://openei.org/wiki/Micro_Hydro_Kinetic_Turbines_from_Smart_Hydro_Power (01/12/2017).

Analiza sytuacji energetycznej województwa małopolskiego oraz kierunki rozwoju

Marcin Łysik¹, Janusz Zyśk¹

¹ Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, e-mail: marcinnlysik@gmail.com, jazysk@agh.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę sytuacji energetycznej województwa małopolskiego na tle innych województw. Analiza objęła sektor ciepłownictwa, gazownictwa i elektroenergetyki. Szczegółowa analiza objęła między innymi produkcję i zużycie ciepła, energii elektrycznej, długość linii ciepłowniczej i gazowej, zainstalowaną moc jednostek wytwórczych energii cieplnej i elektrycznej. Przedstawiono również główne założenia ustawodawstwa dotyczące poprawy jakości powietrza na terenie Małopolski i Krakowa. Obliczono jaki wpływ na analizowane sektory będzie miała realizacja założeń przyjętych w tych uchwałach. W pracy wykorzystano wiele danych oraz stworzone na potrzeby tej pracy narzędzie do wizualizacji wyników na mapie Polski.

Słowa kluczowe: Małopolska, ciepłownictwo, ustawa antysmogowa, gazownictwo, elektroenergetyka

1. Wstęp

Zarówno wyniki pomiarów jak i modelowania transportu zanieczyszczeń wskazują na znaczne przekroczenia poziomów dopuszczalnych i docelowych stężeń zanieczyszczeń, takich jak pyły, w tym PM_{2.5} i PM₁₀, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, w tym bezno(a)pirenu, tlenków azotu oraz ozonu na obszarze zarówno Małopolski jak i całej Polski [1]. Powodem złej jakości powietrza w Polsce jest duża emisja zanieczyszczeń do powietrza, szczególnie z sektora komunalno-bytowego i transportu samochodowego. W Polsce około 40% gospodarstw domowych wykorzystuje paliwa stałe (węgiel, biomasę drzewną) do produkcji ciepła w okresie zimowym [2]. W Małopolsce, w tym w Krakowie na złą jakość powietrza ma również wpływ ukształtowanie terenu. Wiele miejscowości położonych jest w dolinach otoczonych górami lub wzgórzami, co uniemożliwia skuteczną i szybką wentylację z powodu braku odpowiednio silnych i długotrwałych ruchów atmosfery (wiatrów). W Małopolsce od kilku lat trwają intensywne prace nad poprawą jakości powietrza. Wśród polskich miast to Kraków, a wśród województw województwo małopolskie były pierwszymi, w których skutecznie przyjęto tzw. uchwały antysmogowe. Ich przyjęcie ma ogromny wpływ na proces ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej w ogromnej liczbie mieszkań i budynków. Wymiana ogrzewania na bardziej ekologiczne spowoduje nie tylko zmiany w gospodarstwach domowych, ale także zmiany w sektorze ciepłownictwa, gazownictwa, a także elektroenergetycznym. Walka z tzw. „niską emisją” jest też ogromną szansą rozwoju tych sektorów w Małopolsce.

2. Małopolska energetyka na tle innych województw

2.1 Ciepłownictwo

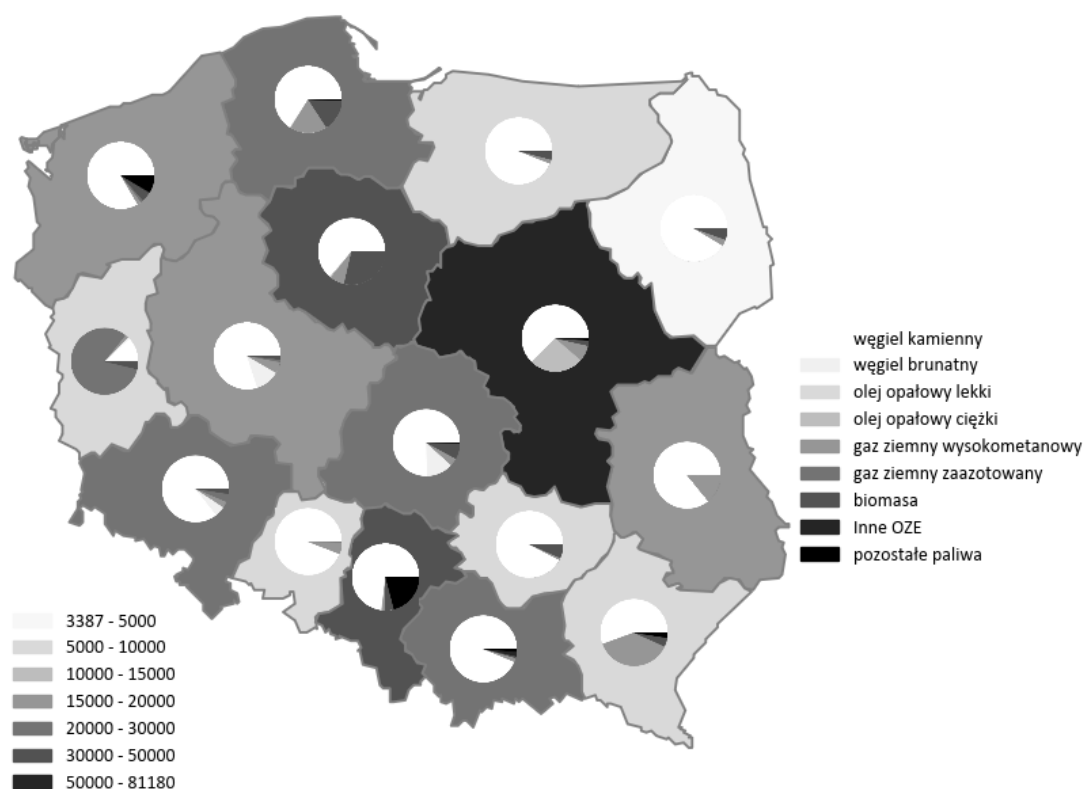
Sektor ciepłowniczy obejmuje producentów koncesjonowanych, tzn.:

- wytwarzających ciepło w źródłach o mocy powyżej 5 MW,
- przesyłających i dystrybuujących ciepło, jeżeli moc zamówiona przez odbiorców przekracza 5 MW,
- wytwarzających ciepło w przemysłowych procesach technologicznych, gdy wielkość mocy zamówionej przez odbiorców przekracza 5 MW.

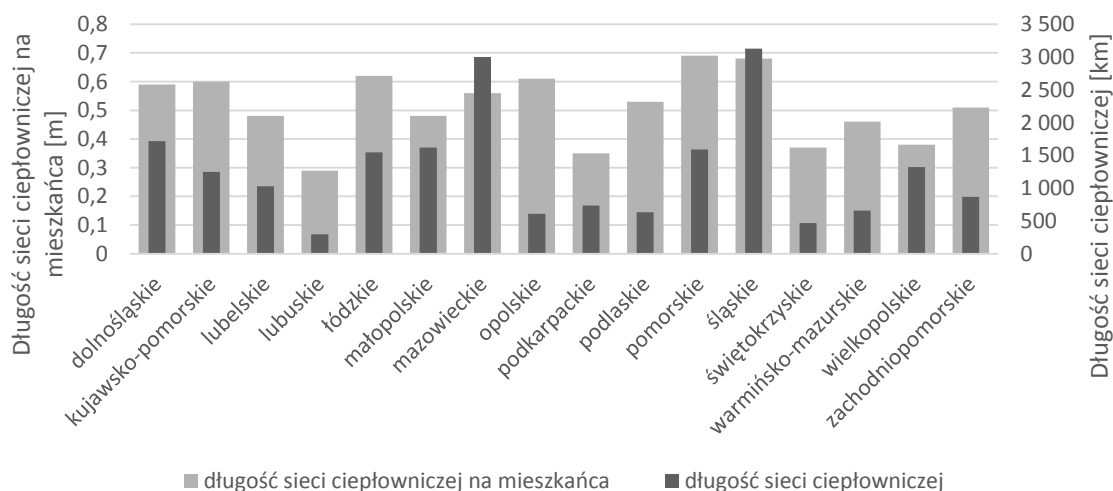
Województwo małopolskie plasuje się na tle innych województw na piątym miejscu pod względem ogólnej produkcji ciepła w Polsce (22 452 TJ rocznie) (Rysunek 1), a dla wartości per capita – na miejscu dziewiątym (6,67 GJ/mieszkańca). Taka różnica spowodowana jest m.in. dużym odsetkiem ludności wiejskiej w tym województwie – współczynnik urbanizacji wynosi zaledwie 48,5% – gdyż mieszkańcy ci nie pobierają praktycznie ciepła sieciowego (długość sieci ciepłowniczej w Polsce to 15 931,6 km, z czego na miasta przypada 15 094 km) [3]. Zależność tę można zauważyć na Rysunku 2, gdzie województwo małopolskie znajduje się pod względem długości sieci ciepłowniczej na mieszkańca również na dziewiątym miejscu. Natomiast jej długość całkowita plasuje się na dość wysokim poziomie, porównywalnym do województw, których stolice mają zbliżoną liczbę mieszkańców (Wrocław, Łódź, Trójmiasto, Poznań). Małopolsce daleko jest jednak do wyników, które osiąga województwo mazowieckie (bardzo rozbudowana sieć stolicy) i śląskie (najwyższy współczynnik urbanizacji oraz duża liczba miast średniej wielkości).

Ciepłownictwo w Małopolsce oparte jest w 93,6% na węglu kamiennym, obok województwa opolskiego i warmińsko-mazurskiego jest to najwyższy wynik w kraju (Rysunek 1). Spowodowane jest to brakiem innych surowców energetycznych, takich jak gaz ziemny (lubuskie), węgiel brunatny (wielkopolskie, łódzkie), ciężki olej opałowy (mazowieckie) czy niewielkim wykorzystaniem biomasy (spadek o 29,1% w stosunku do 2014 roku) [3]. Kolejnym powodem może być bliskość śląskich kopalń, a także wydobyciem węgla kamiennego w samym regionie.

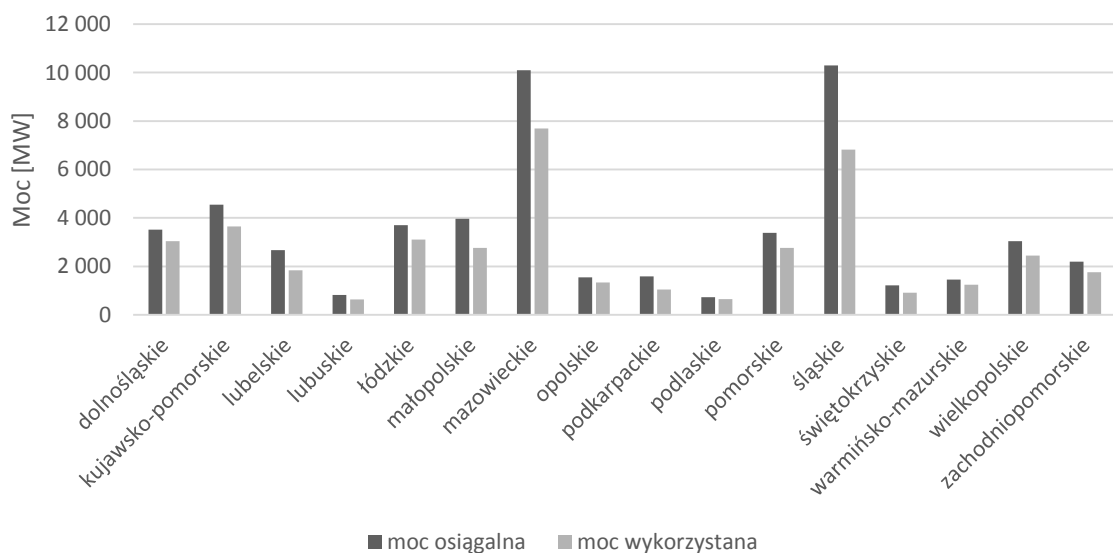
Stosunek mocy wykorzystanej do osiągalnej w województwie małopolskim wynosi 0,70 przy średniej dla całego kraju 0,76 – zatem możliwa jest dalsza rozbudowa sieci bez zwiększania mocy ciepłownictwa (Rysunek 3) [4].



Rys. 1 Produkcja ciepła ogółem w sektorze ciepłowniczym [TJ] oraz udział poszczególnych paliw w 2015. Opracowanie własne na podstawie [5].



Rys. 2 Długość sieci ciepłowniczej całkowita [km] oraz na mieszkańca [m] w 2015. Opracowanie własne na podstawie [5].

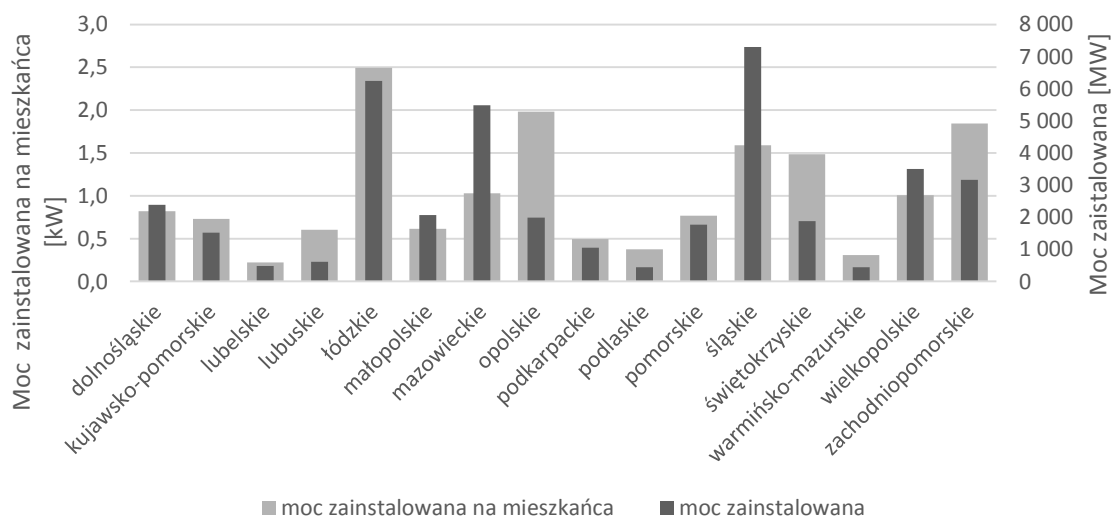


Rys. 3 Moc cieplna osiągalna oraz wykorzystana [MW] w 2015. Opracowanie własne na podstawie [5].

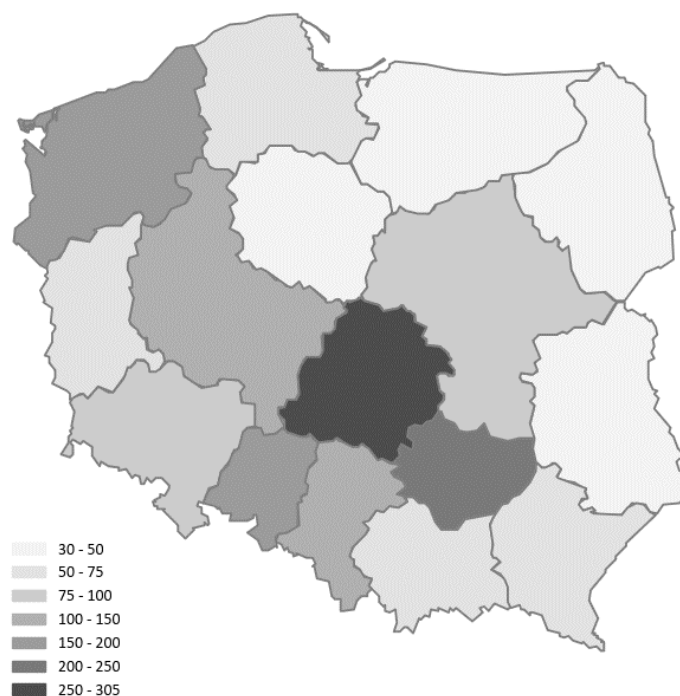
2.2 Elektroenergetyka

Moc elektryczna zainstalowana w województwie małopolskim wynosi 2069 MW, co daje siódme miejsce w kraju (Rysunek 4). Duża liczba ludności oraz brak większych elektrowni zawodowych – jedynie średniej wielkości Elektrownia Siersza (666 MW) oraz Elektrownia Skawina (440 MW) – powoduje, że Małopolska posiada jedną z najmniejszych mocy elektrycznych zainstalowanych w przeliczeniu na mieszkańca. Z tego powodu na Rysunku 5 można zauważyć, że region ten produkuje jedynie około 53% zużywanej przez siebie energii elektrycznej. Na skutek uzależnienia polskiej elektroenergetyki od paliw stałych na mapie na Rysunku 5. wyraźnie widoczne są województwa w których są duże złoża węgla brunatnego oraz duże elektrownie opalane głównie śląskim węglem (opolskie, mazowieckie, świętokrzyskie, zachodniopomorskie), których brakuje w województwie małopolskim (nawet w związku z wydobywaniem węgla kamiennego w regionie w KWK Brzeszcze czy KWK Janina w Libiążu – kopalni o największych jego zasobach w Polsce) [6]. W Małopolsce rocznie zużywanych jest 12,5 TWh energii elektrycznej [7]. Negatywnym zjawiskiem wartym odnotowania jest zmniejszenie produkcji energii elektrycznej z OZE. W latach 2010 – 2014 produkcja energii elektrycznej z OZE zmalała z 783 GWh do 463 GWh [3].

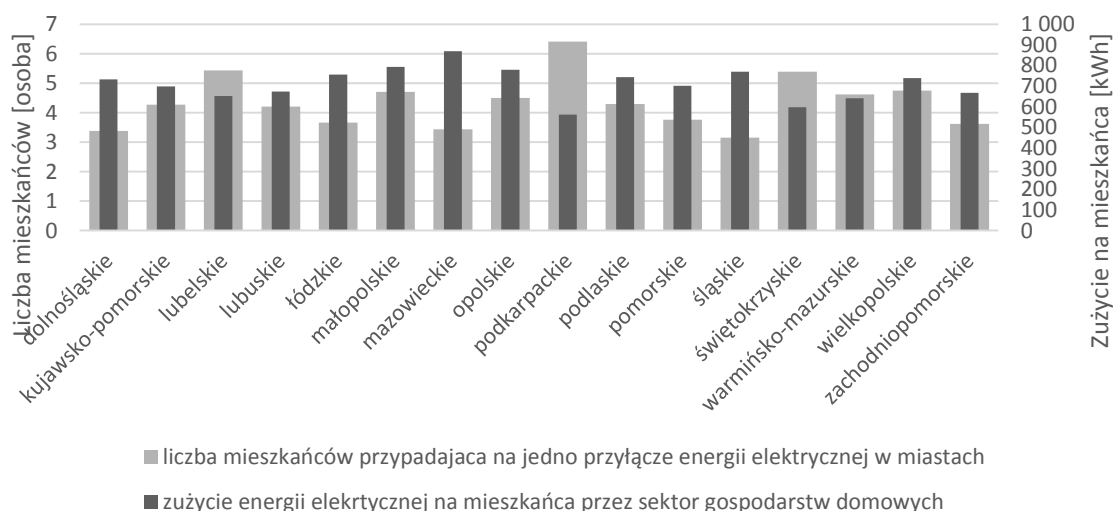
W województwie małopolskim zużycie energii elektrycznej na mieszkańca w gospodarstwach domowych należy do najwyższych w Polsce (Rysunek 6.). Ponadto Małopolska ma wyższe od średniej zużycie energii elektrycznej w sektorze przemysłowym i energetycznym [8]. Na wspomnianym wyżej wykresie można również zauważyć dużą liczbę mieszkańców przypadających na odbiorcę energii elektrycznej w miastach w tym regionie. Zauważona zależność ściśle koreluje z wielkością rodzin w danym regionie – województwo małopolskie, obok podkarpackiego czy lubelskiego, należy do najbardziej tradycyjnych.



Rys. 4 Moc elektryczna zainstalowana ogółem [MW] oraz na mieszkańca [kW] w 2015.
Opracowanie własne na podstawie [9].



Rys. 5 Stosunek produkcji energii elektrycznej do jej zużycia w 2015 [%].
Opracowanie własne na podstawie [9].

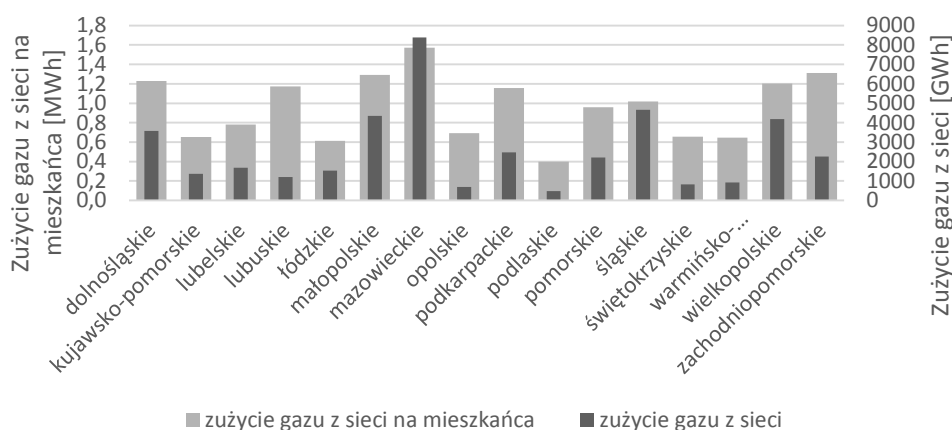


Rys. 6 Liczba mieszkańców przypadająca na jedno przyłącze energii elektrycznej (licznik) – sytuacja na mieszkańca miast [osoba] oraz zużycie energii elektrycznej przez sektor gospodarstw domowych na mieszkańca [kWh] w 2015. Opracowanie własne na podstawie [9],[10].

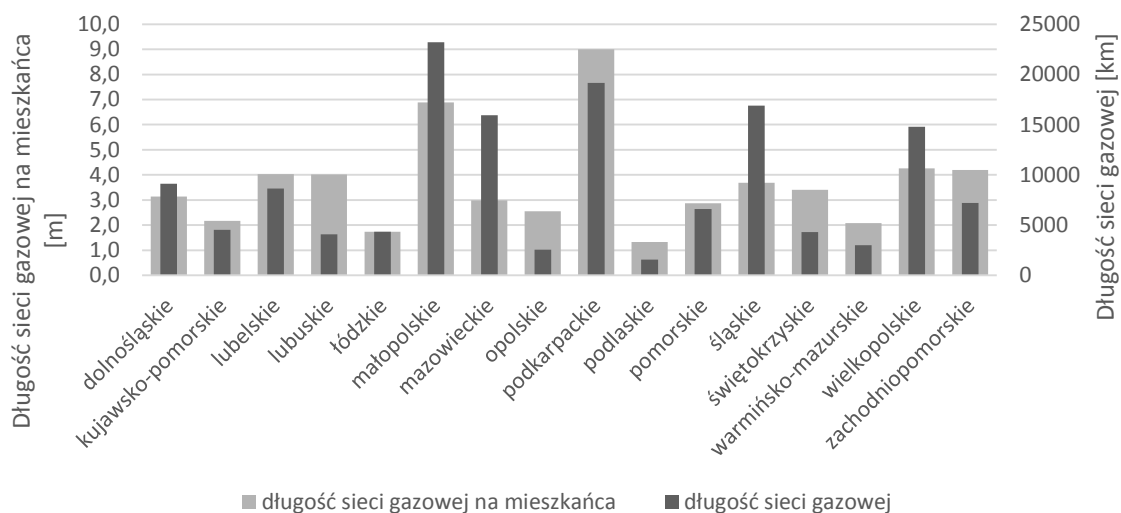
2.3 Gazownictwo

Województwo małopolskie charakteryzuje się wysokim zużyciem przez gospodarstwa domowe gazu ziemnego z sieci, jest to około 4,4 TWh rocznie, co daje trzecie miejsce w kraju (Rysunek 7). Identyczne miejsce region zajmuje pod względem jego zużycia w przeliczeniu na mieszkańca. Taki wynik łączy się z posiadaniem najdłuższej sieci gazowej w Polsce, liczącej ponad 23,2 tys. km (Rysunek 8). Jest to jeden z niewielu parametrów, w których województwo małopolskie wypada lepiej niż dwa najludniejsze województwa tj.: mazowieckie i śląskie. Natomiast biorąc pod uwagę długość sieci gazowej per capita województwo małopolskie ustępuje jedynie województwu podkarpackiemu - gdzie aż 73,7% mieszkań wyposażonych jest w gaz z sieci (Rysunek 9). W województwie małopolskim ta wielkość kształtuje się na poziomie 64,3%. Małopolska ma największe w skali kraju zagęszczenie sieci gazowej na jednostkę powierzchni tj. 140 km na 100 km² [11].

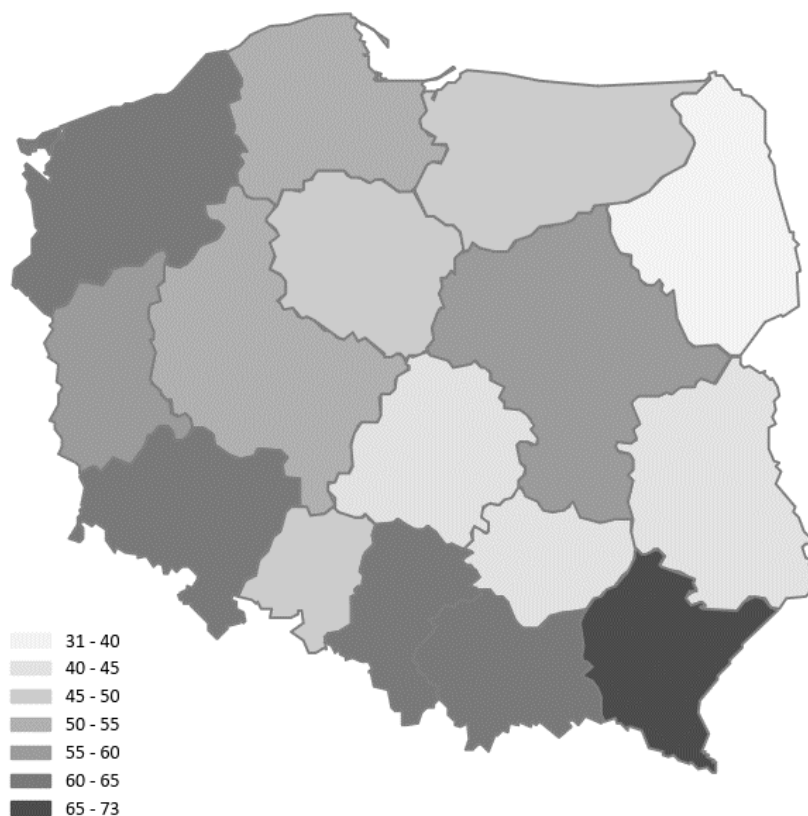
Województwo małopolskie jest zatem jednym z najbardziej rozwiniętych zarówno pod względem rozmiaru infrastruktury gazowej jak i samego jego zużycia. Niewątpliwie jest to pozytywny aspekt, gdyż spalanie gazu jest jedną z najmniej emisyjnych metod produkcji energii, co ma znaczenie szczególnie przy niesprzyjających warunkach wentylacyjnych regionu, będących jedną z przyczyn tworzenia się smogu w okresie grzewczym.



Rys. 7 Zużycie gazu z sieci przez gospodarstwa domowe ogółem [GWh] oraz na mieszkańca [MWh] w 2015. Opracowanie własne na podstawie [10].



Rys. 8 Długość sieci gazowej całkowita [km] oraz na mieszkańca [m] w 2015.
Opracowanie własne na podstawie [10].



Rys. 9 Procent mieszkań wyposażonych w gaz z sieci [%] w 2015.
Opracowanie własne na podstawie [10].

3. Uwarunkowania prawne dotyczące poprawy jakości powietrza

Małopolska tak jak inne regiony Polski boryka się problemem złej jakości powietrza. W Polsce występują znaczne przekroczenia poziomów dopuszczalnych oraz docelowych zanieczyszczeń takich jak pyły,

bezno(a)piren, tlenki azotu i ozonu. W celu poprawy jakości powietrza w Małopolsce w latach 2016-2017 przyjęto rozwiązania prawne, do których w szczególności można zaliczyć:

- tzw. uchwałę antysmogową dla Krakowa [12],
- uchwałę przejściową, która została przygotowana na okres przejściowy przed wdrożeniem uchwały antysmogowej dla Krakowa [13],
- Program Ochrony Powietrza dla województwa małopolskiego [14],
- oraz uchwałę antysmogową dla Małopolski [15].

Uchwała antysmogowa dla Krakowa przewiduje, że od 1 września 2019 r. w Krakowie w kotłach, piecach, kominkach będą mogły być stosowane jedynie paliwa gazowe oraz lekki olej opałowy. Uchwała zatem wyklucza stosowane paliw stałych oraz niektórych paliw ciekłych [12].

Przejściowa uchwała dla Miasta Krakowa obowiązuje w od 1 lipca 2017 roku do dnia 31 sierpnia 2019 roku wprowadza zakaz stosowania w kotłach, piecach i kominach [13]:

- paliw, w których udział masowy węgla kamiennego lub węgla brunatnego o uziarnieniu 0-5 mm wynosi powyżej 5%,
- paliw zawierających węgiel kamienny lub węgiel brunatny spełniających w stanie roboczym co najmniej jeden z następujących parametrów:
 - wartość opałowa poniżej 26 MJ/kg,
 - zawartość popiołu powyżej 10%,
 - zawartość siarki powyżej 0,8%;
- paliw zawierających biomasę o wilgotności w stanie roboczym powyżej 20%.

Program Ochrony Powietrza dla województwa małopolskiego wymienia cały szereg działań mających na celu poprawę jakości powietrza do roku 2023, wśród nich można wymienić [14]:

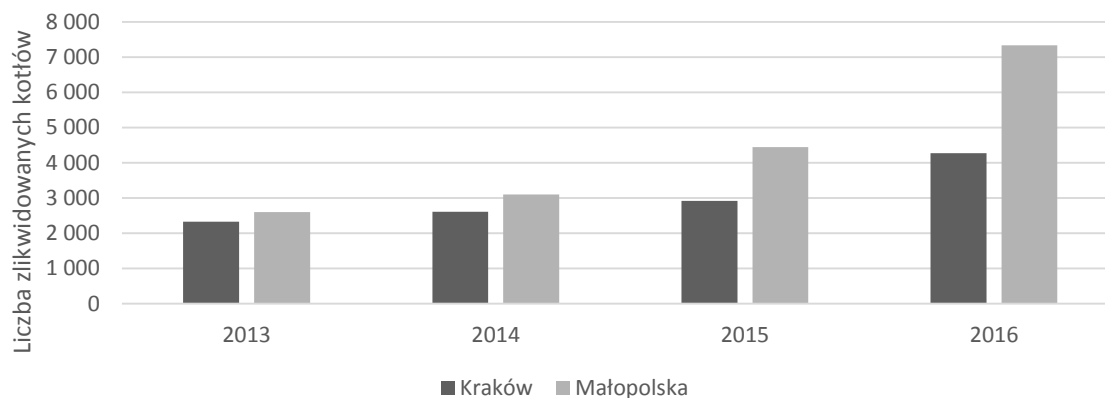
- wprowadzenie ograniczeń w użytkowaniu instalacji na paliwa stałe określonych uchwałą antysmogową [13]. Program przewiduje wymianę w latach 2017-2019 od 226 tys. do 243 tys. oraz w latach 2020-2023 od 259 tys. do 297 tys. instalacji grzewczych (kotłów) w sektorze komunalno-bytowym,
- rozbudowa i modernizacja sieci ciepłowniczych zapewniająca podłączenie nowych użytkowników,
- rozbudowę sieci gazowych zapewniająca podłączenie nowych użytkowników. Program przewiduje, że w latach 2017-2019 około 40 tys. a w latach 2020-2023 około 50 tys. dotychczasowych użytkowników palenisk na paliwo stałe zostanie przyłączonych do sieci gazowych i zaczną używać tego paliwa do celów bytowych,
- wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w celu obniżenia kosztów eksploatacyjnych ogrzewania niskoemisyjnego. W latach 2017-2019 przewiduje się zastosowanie 2250, a w latach 2020-2023 2750 instalacji OZE – (z likwidacją źródła na paliwo stałe),
- termomodernizacja budynków oraz wspieranie budownictwa energooszczędnego w budownictwie mieszkaniowym – w latach 2017-2019 powinno się przeprowadzić termomodernizację w 10697 obiektach, a w latach 2020-2023 13074 obiektach.

Uchwała antysmogowa dla Małopolski wprowadza [15]:

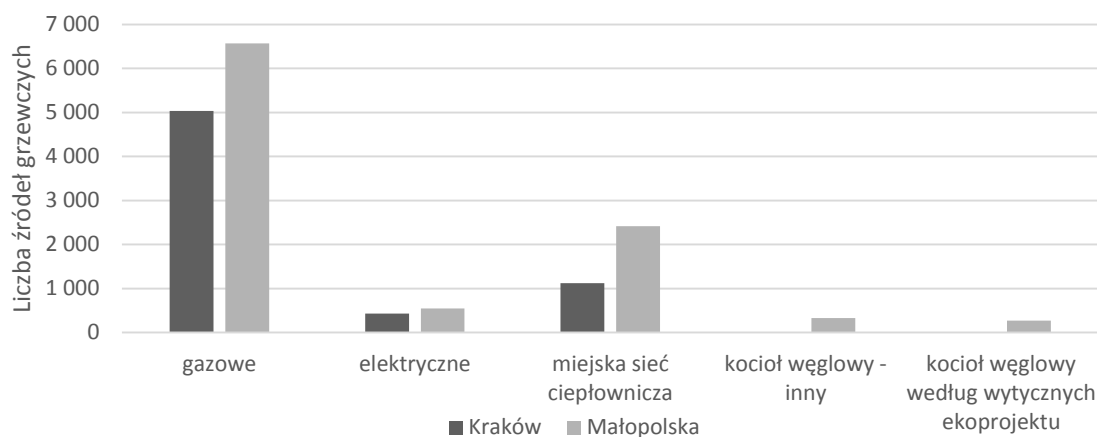
- ograniczenia w stosowaniu paliw, od 1 lipca 2017 nie będzie można stosować paliw w których udział masowy węgla kamiennego lub węgla brunatnego o uziarnieniu 0-3 mm wynosi powyżej 15% tj. mułów i flotów oraz biomasy o wilgotności w stanie roboczym powyżej 20%,
- nakaz od 1 lipca 2017 instalacji kotłów oraz kominków spełniających normy wyznaczone w unijnych rozporządzeniach w sprawie ekoprojektu,
- nakaz wymiany do końca roku 2022 kotłów bezklasowych, a do końca 2026 kotłów klasy 3 i 4,
- nakaz wyposażenia do 2023 wszystkich kominków o sprawności cieplnej poniżej 80% w urządzenia redukujące emisję.

4. Kierunki rozwoju

W Krakowie oraz Małopolsce z każdym rokiem podejmowane są coraz intensywniejsze działania w kierunku likwidacji pieców i kotłów na paliwa stałe (Rysunek 10). Stare wysokoemisyjne instalacje były zastępowane przez kotły gazowe (65% nowych źródeł ciepła w województwie), oraz ciepłem sieciowym (24%) co pokazano na Rysunku 11.

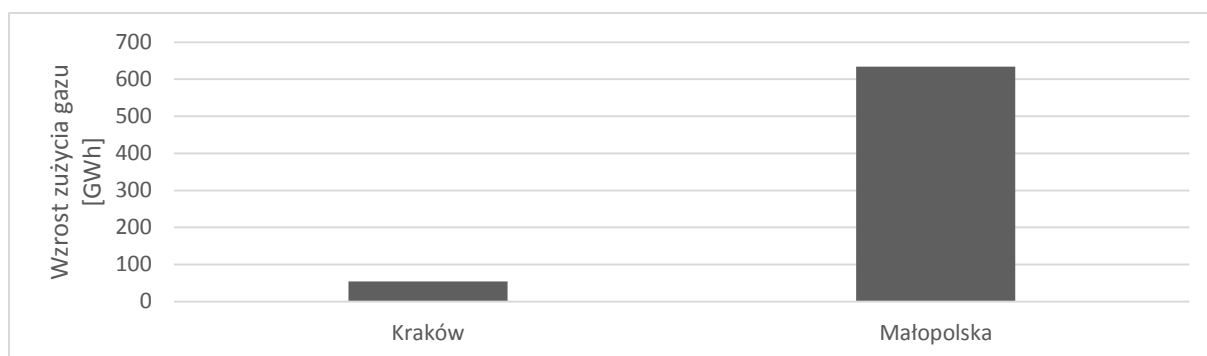


Rys. 10 Liczba zlikwidowanych instalacji na paliwa stałe w Krakowie oraz w Małopolsce. Opracowanie własne na podstawie [16],[17],[18],[19].



Rys. 11 Zastosowane źródła ogrzewania w wyniku likwidacji instalacji na paliwo stałe w latach 2013-2015 [sztuki]. Opracowanie własne na podstawie [20].

Według Programu Ochrony Powietrza dla województwa małopolskiego do 2023 roku przewiduje się zainstalowanie 90 tys. instalacji gazowych pełniących rolę źródła grzewczego [14]. Natomiast w Krakowie w październiku 2017 roku pozostało ok. 10 tys. kotłów na paliwa stałe [16],[17],[18],[19]. Biorąc pod uwagę tendencję z lat 2013-2015 odnośnie zamiany źródeł ciepła dokonano wyliczeń zwiększenia się zużycia gazu w związku z powyższymi planami (na podstawie zużycia gazu sieciowego na odbiorcę przez sektor gospodarstw domowych) (Rysunek 12). Prognozowany wzrost zużycia gazu wynosi 64 GWh (około 7600 nowych odbiorców) dla Krakowa oraz 634 GWh rocznie dla całego województwa. Stanowi to 15% zużycia w Małopolsce z 2015 roku.



Rys. 12 Prognozowane zwiększenie zużycia gazu przez zainstalowane zastępcze instalacje gazowe w latach 2017-2023 [GWh].

Z kolei podłączenie do krakowskiej sieci ciepłej przewidywane jest jeszcze dla około 1400 odbiorców [14]. Przyjmując średnie zużycie na mieszkanie jako 31,2 GJ, oszacowano wzrost zużycia ciepła sieciowego w Krakowie na 43,7 TJ (12 GWh) [21]. Stanowi to około 0,5% obecnego zużycia. Zatem inwestycja w nowe źródła zasilające miejskie sieci ciepłownicze nie jest wymagana.

5. Podsumowanie

W pracy przedstawiono analizę sytuacji sektora ciepłownictwa, gazownictwa i elektroenergetyki w województwie małopolskim na tle innych województw. Potencjał rozwoju ciepłownictwa w Małopolsce może być z jednej strony kształtowany przez duże moce cieplne jakie mogą być osiągalne, a nie są wykorzystywane, z drugiej strony przez niski współczynnik urbanizacji oraz rozwiniętą sieć gazowniczą. Głównym paliwem dla ciepłownictwa jest węgiel kamienny. W województwie małopolskim słabo jest rozwinięty sektor produkcji energii elektrycznej (brak dużych elektrowni), a także produkcja z OZE maleje z każdym rokiem. Podejmowane wysiłki na rzecz poprawy jakości powietrza zwiększą zużycie gazu o około 15% w ciągu 6 lat do roku 2023. Wydaje się, że rozwój sieci ciepłowniczej nie będzie podyktowany działaniami redukującymi emisję, głównie dlatego, że wymiana starych pieców obejmuje głównie obszary wiejskie. Z założeń strategicznych dla województwa małopolskiego wynika, że z około 500 tys. starych wysokoemisyjnych instalacji wykorzystywanych do ogrzewania w sektorze komunalno-bytowym tylko około 1/5 zostanie zamieniona przez paliwo gazowe lub ciepło z sieci. Reszta instalacji nadal będzie spalać paliwa stałe (węgiel i drewno), ale będą to instalacje niskoemisyjne (zgodne z normami ekoprojektu) oraz będą wykorzystywać lepszej jakości paliwo. Wpływ uchwał mających na celu redukcję emisji na sektor elektroenergetyczny jest teraz znikomy. Trzeba jednak wspomnieć, że trwają prace na założeniach odnośnie taryfy antysmogowej dla energii elektrycznej, która mogłaby być rozwiązaniem dla odbiorców, do których nie ma możliwości doprowadzenia gazu ziemnego i ciepła sieciowego [22].

Literatura:

- [1] Główny Urząd Statystyczny 2017, *Zużycie Energii w Gospodarstwach Domowych w 2015 r.* Warszawa. ISSN 2084–8137.
- [2] EEA Report No 28/2016, *Air quality in Europe — 2016 report*, . ISBN 978-92-9213-847-9.
- [3] Dobrzańska J. (red). *Województwo Małopolskie 2016*, Urząd Marszałkowski Województwa Małopolskiego, Kraków, 2016.
- [4] Regionalny Plan Energetyczny (RPE) dla województwa małopolskiego na lata. 2013-2020, Małopolska Agencja Energii i Środowiska, Kraków, 2013.
- [5] Buńczyk A., *Energetyka ciepła w liczbach – 2015*, Urząd Regulacji Energetyki, Warszawa, 2016.
- [6] TAURON Wydobycie, <http://www.auron-wydobycie.pl/aktualnosci/odpowiedzialn-dzia%C5%82alno%C5%9B%C4%87>, (24/11/2017).
- [7] Berent-Kowalska G. (i in.), *Zużycie paliw i nośników energii w 2015 r.*, GUS, Warszawa 2016, str. 10.
- [8] Regionalny Plan Energetyczny (RPE) dla województwa małopolskiego na lata. 2013-2020, Małopolska Agencja Energii i Środowiska, Kraków, 2013.

- [9] Bank danych lokalnych: Rynek materiałowy i paliwowo-energetyczny, <https://bdl.stat.gov.pl/BDL/metadane/podgrupy/185>, (24/11/2017).
- [10] Rocznik statystyczny województw 2016, GUS, Warszawa, 2016.
- [11] Matulska-Bachura A. (red). Infrastruktura komunalna w 2014r., GUS, Warszawa 2015.
- [12] Uchwała Nr XVIII/243/16 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 15 stycznia 2016 r. w sprawie wprowadzenia na obszarze Gminy Miejskiej Kraków ograniczeń w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw.
- [13] Uchwała Nr XXXV/527/17 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 24 kwietnia 2017 r. w sprawie wprowadzenia na obszarze Gminy Miejskiej Kraków, w okresie od dnia 1 lipca 2017 roku do dnia 31 sierpnia 2019 roku, zakazów w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw.
- [14] Program Ochrony Powietrza dla województwa małopolskiego – przyjęty uchwałą Nr XXXII/451/17 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 23 stycznia 2017 r.
- [15] Uchwała Nr XXXII/452/17 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 23 stycznia 2017 r. w sprawie wprowadzenia na obszarze województwa małopolskiego ograniczeń i zakazów w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw.
- [16] Sprawozdanie realizacji Programu ochrony powietrza dla województwa małopolskiego w 2013 roku, Urząd Marszałkowski Województwa Małopolskiego.
- [17] Sprawozdanie realizacji Programu ochrony powietrza dla województwa małopolskiego w 2014 roku, Urząd Marszałkowski Województwa Małopolskiego.
- [18] Sprawozdanie realizacji Programu ochrony powietrza dla województwa małopolskiego w 2015 roku, Urząd Marszałkowski Województwa Małopolskiego.
- [19] Podsumowanie realizacji Programu ochrony powietrza dla województwa małopolskiego w 2016 roku, Urząd Marszałkowski Województwa Małopolskiego.
- [20] Sprawozdanie z realizacji Programu ochrony powietrza dla województwa małopolskiego za okres 2013-2015, Urząd Marszałkowski Województwa Małopolskiego, Kraków, 2016, str. 28-31.
- [21] WNP, http://energetyka.wnp.pl/j-szymczak-igcp-spada-srednie-zuzycie-ciepla,-7404_2_0_0.html, (24/11/2017).
- [22] Tokarski S., Nowak W., Turek M., Taryfa antysmogowa dla elektryfikacji ciepłownictwa - dociążenie nowych bloków węglowych w dolinach nocnych. Nowa Energia. 5.6.2017.

Recykling krzemowych paneli fotowoltaicznych

Martyna Potempa¹, Dariusz Lewandowski¹, Marta Gawliczek¹, Wojciech Mikłasz¹

¹Institut Metali Nieżelaznych; Zakład Hutnictwa, Pracownia Surowców Wtórnych., e-mail: martyna.potempa@imn.gliwice.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono podstawowe informacje na temat krzemowych paneli fotowoltaicznych (I generacja). Należą one do najczęściej sprzedawanych na rynku europejskim. Zwiększająca się liczba instalowanych paneli słonecznych wiąże się z potrzebą prowadzenia efektywnego procesu recyklingu dla odpadów pochodzących ze zużytych paneli, proces ten opisano w niniejszym artykule. Ponadto wykonano bilans materiałowy dla zużytego krzemowego panelu fotowoltaicznego (polikrystalicznego) oraz scharakteryzowano powstałe frakcje podczas demontażu.

Słowa kluczowe: Recykling paneli fotowoltaicznych, ogniwo fotowoltaiczne, ochrona środowiska, recykling metali nieżelaznych, fotowoltaika

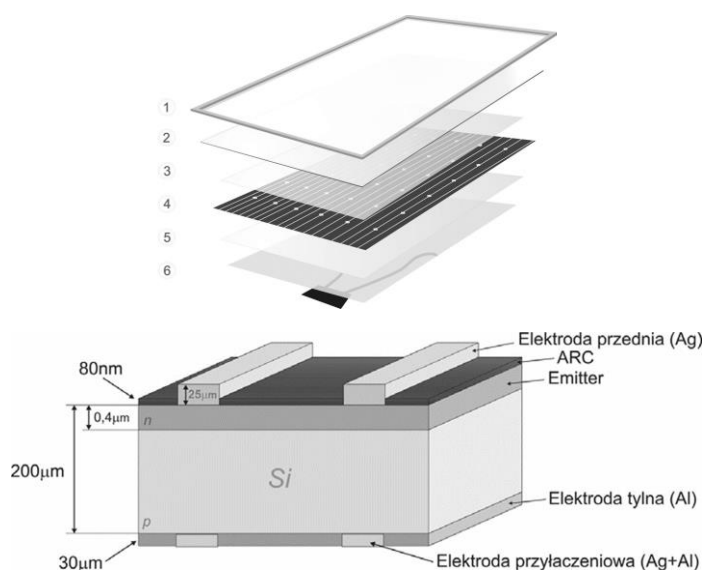
1. Wprowadzenie

Historia fotowoltaiki sięga lat 30-tych XIX wieku. Pierwsze ogniwo krzemowe zostało wyprodukowane w 1877 r. przez Grahama Bella [1]. Warto zaznaczyć, iż w 1916 r. wybitny polski chemik i metaloznawca Jan Czochralski opracował stosowaną po dzień dzisiejszy metodę otrzymywania monokryształów krzemu i nazwano ją metodą Czochralskiego. Produkcja paneli fotowoltaicznych na skalę komercyjną rozpoczęła się już w latach 1980 [11]. Ze względu na stosowaną technologię produkcji panele fotowoltaiczne można podzielić na trzy generacje. Pierwsza generacja obejmuje tzw. ogniwa krzemowe (c-Si), wśród których można wyróżnić ogniwa krzemowe monokrystaliczne, multi/polikrystaliczne. Pierwsza generacja wciąż dominuje pod względem sprzedaży. Druga generacja obejmuje ogniwa wykonane w technologii cienkowarstwowej (ang. Thin Film). Do grupy tej należą ogniwa wykonane z amorficznego krzemu, tellurku kadmu, mieszanin miedzi, indu, galu i diselenu lub mieszanin miedzi, indu i galu. Trzecia generacja jest intensywnie rozwijana. Ogniwa te cechują się brakiem materiału półprzewodnikowego. Wśród nich można wyróżnić ogniwa takie jak: ogniwa barwnikowe (ang. Dye-sensitized solar cell) – ogniwa Grätzla, wielozłącznikowe ogniwa (CPV), organiczne (OPV), polimerowe i inne [3, 4].

2. Budowa i skład krzemowych paneli fotowoltaicznych

Pierwsza generacja obejmuje panele fotowoltaiczne, gdzie jako materiału półprzewodnikowego stosuje się krystaliczny krzem (ogniwa nazywane c-Si). Ze względu na strukturę można wyróżnić ogniwa krzemowe monokrystaliczne, multikrystaliczne (rozmiar ziaren 1mm – 10 cm) i polikrystaliczne (rozmiar ziaren 1µm do 1 mm). Pierwszą produkcję na skalę komercyjną rozpoczęła w 1963 roku firma Sharp Corporation [3]. Ogniwa pierwszej generacji dominują na światowych rynkach. Osiągana przez nie sprawność sięga powyżej 15 %, jednakże produkcja tych ogniw jest kosztowna. Technologia ta bowiem, wykorzystuje krzem o wysokiej czystości od 98 do 99 %. Krzem ten jest produkowany poprzez redukcję tlenku krzemu SiO₂ węglem, otrzymując krzem i dwutlenek węgla. Powstały krzem jest oczyszczany w procesie Siemens'a [3]. Grubość otrzymanej warstwy ogniwa mieści się w zakresie od 180 do 285 µm [5]. Przednia strona płytki krzemowej (warstwa półprzewodników krzemowych wraz z utworzonym złączem n-p) pokryta jest warstwą antyrefleksyjną ARC (Ta₂O₅ pentatlenek tantalum, TiO₂ ditlenek tytanu, SiO tlenek krzemu, Si₃N₄ azotek krzemu, Al₂O₃ tlenek glinu, ITO In₂O₃-SnO₂) [6]. Ogniwo krzemowe umieszczone jest pomiędzy warstwami kopolimeru EVA®. Pojedyncze ogniwa połączone są ze sobą przewodami łączowymi (przewody miedziane). Kontakty przednie wykonane są ze srebra. Do metalizacji tylnej, oprócz kontaktów srebrnych używa się również warstwy

aluminium [6]. Ogniwa krzemowe produkowane są jako płytki o grubości 200–500 μm o wymiarach: 100x100, 125x125 lub 150x150 mm^2 . Moduły fotowoltaiczne złożone są z kilkudziesięciu połączonych ze sobą ogniwami. Budowę typowego ogniwa oraz jego położenie w module przedstawiono na rysunku 2.1.



Rys. 1 Schemat budowy ogniwa c-Si oraz jego lokalizacja w module [16]
1- rama 2- szkło 3;5- folia EVA 4- ogniwo c-Si, 6- folia elektroizolująca

Pozostałe materiały składające się na krzemowy moduł fotowoltaiczny to tworząca obudowę zewnętrzną rama, która jest wykonana jest z aluminiowej blachy (często jest to anodowane aluminium) jak i szkło hartowane. Najczęściej stosowane jest szkło białe o niskiej zawartości tlenku żelaza, charakteryzujące się dużą przepuszczalnością światła. Oferowane są również szkła hartowane o grubości od 3,2 mm do 4,0 mm z powłoką antyrefleksyjną. Nanoszenie powłok antyrefleksyjnych na szkło następuje w wyniku modyfikacji jego składu lub odpowiedniej obróbki powierzchni. Zastosowanie szkła antyrefleksyjnego umożliwia zwiększenie ilości światła docierającego do półprzewodnika o co najmniej 3%. Powłoka antyrefleksyjna zwiększa również adhezję folii EVA do szkła, zmniejszając ryzyko delaminacji w trakcie użytkowania ogniwa fotowoltaicznego. Kolejnym materiałem wchodzącym w skład budowy panelu to kopolimer (folia EVA) o zawartości octanu winylu do 45%. Folia ta posiada wysoką przejrzystość, dobrą odporność na wilgotność (nie posiada właściwości higroskopijnych), wysoką wytrzymałość przylegania do szkła i aluminium. Powyżej 220 °C następuje możliwość powolnego rozkładu termicznego. Grubość folii w panelach fotowoltaicznych wynosi najczęściej 450 μm (0,450 mm). Dzięki zastosowaniu tego kopolimeru możliwe jest hermetyczne zamknięcie ogniwa krzemowego. Pozostałym materiałem stosowanym jako tylny arkusz panelu to folia Tedlar® - PVF Polifluorek winylu, należący do termoplastów. W panelach fotowoltaicznych PVF stosowany jest jako folia elektroizolująca. Cechuje ją dobra odporność chemiczna i termiczna. W tabeli 1 przedstawiono udziały procentowe frakcji wchodzących w skład modułu [7].

Z zebranych danych literaturowych wynika, że największy udział masowy to szkło oraz aluminium wchodzące w skład obudowy zewnętrznej. Kolejnym dominującym materiałem są polimery – wewnętrzne warstwy kopolimeru EVA oraz zewnętrzne tworzywo.

Tabela 1. Procentowy skład krzemowego panelu fotowoltaicznego [7]

Rodzaj modułu	I generacja
	c-Si
Frakcja	Udział [%]
szkło	74
aluminium	10
krzem	3
polimery	6,5
cynk	0,12
ołów	< 0,1
miedź	0,6
srebro	< 0,006

3. Zużyte panele fotowoltaiczne

W Ustawie z dnia 11 września 2015 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym, będącej implementacją przepisów europejskiej Dyrektywy w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE) z 2012 roku, odpady pochodzące z paneli fotowoltaicznych zaliczane są do 4. grupy sprzętu: sprzęt wielkogabarytowy, którego którykolwiek z zewnętrznych wymiarów przekracza 50 cm. Taki podział sprzętu (na 6 grup) będzie obowiązywał od 1 Stycznia 2018 r. Wśród tego sprzętu oprócz paneli fotowoltaicznych można wyróżnić wiele rodzajów urządzeń m.in.: urządzenia gospodarstwa domowego, sprzęt informatyczny i telekomunikacyjny, sprzęt konsumencki, oprawy oświetleniowe, sprzęt do odtwarzania dźwięku lub obrazu, sprzęt muzyczny, narzędzia elektryczne i elektroniczne, zabawki, sprzęt rekreacyjny i sportowy, wyroby medyczne, przyrządy stosowane do monitorowania i kontroli. Z takim podziałem wiąże się brak możliwości realnej oceny ilości zużytych paneli fotowoltaicznych. Przepisy prawne obowiązujące w krajach członkowskich Unii Europejskiej zobowiązują producentów, a także podmioty wprowadzające na rynek sprzęt, do stworzenia spójnego systemu zbiórki i zagospodarowania odpadów pochodzących ze zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego. W konsekwencji tego, producenci modułów utworzyli organizację PV Cycle, przez którą realizują swój obowiązek recyklingu na terenie Europy [8]. Obecnie PV Cycle zrzesza ponad 100 członków i pokrywa większą część rynku. PV Cycle posiada 70 punktów zwrotu i jest jedyną firmą w Europie o takim zakresie działania. Obecnie organizacja objęła procesem recyklingu 90% paneli z rynku europejskiego. Partnerzy PV Cycle mogą odzyskać znaczne ilości szkła, metali żelaznych i nieżelaznych oraz niektórych materiałów pół-przewodnikowych wykorzystywanych w modułach fotowoltaicznych, a także inne jak: puszkki połączeniowe i przewody [10].

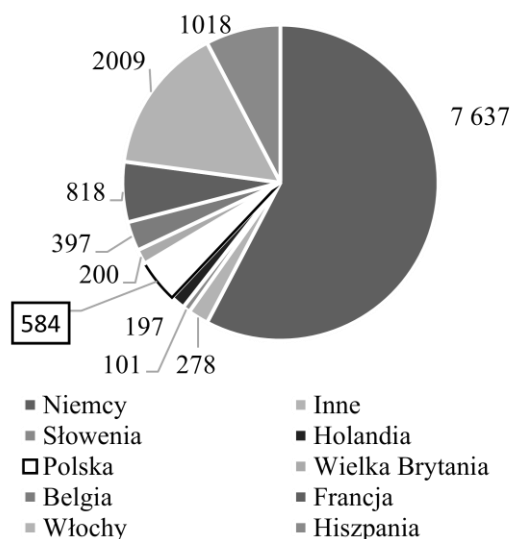
Zużyte panele fotowoltaiczne oraz odpady z nich pochodzące można zaklasyfikować zgodnie z załącznikiem do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. (poz. 1923) jako odpady o kodach: 16 02 16, 16 02 13*, 20 01 36, 20 01 35* a także 17 02 02 [11].

Tabela 2. Klasyfikacja odpadów z paneli fotowoltaicznych na podstawie [11,12]

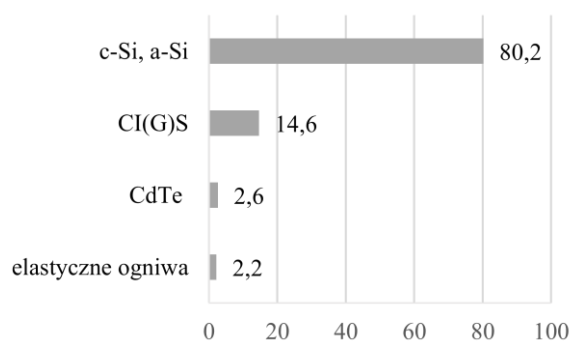
Lp.	Kod odpadu	Grupy, podgrupy i rodzaje odpadów	Rodzaj modułu [12]
1	16 02 16	Elementy usunięte ze zużytych urządzeń inne niż wymienione w 16 02 15	Moduły z krzemu krystalicznego
2	20 01 36	Zużyte urządzenia elektryczne i elektroniczne inne niż wymienione w 20 01 21, 20 01 23 i 20 01 35	
3	16 02 13*	Zużyte urządzenia zawierające niebezpieczne elementy inne niż wymienione	Moduły zawierające kadm
4	20 01 35*	Zużyte urządzenia elektryczne i elektroniczne inne niż wymienione w 20 01 21 i 20 01 23 zawierające niebezpieczne składniki	
5	17 02 02	Szkło	Moduły z krzemu amorficznego

4. Recykling

Według informacji [13] w latach 2010 - 2015 w Europie najwięcej przetworzono odpadów pochodzących z Niemiec (8 tys. Mg). Mimo, że w Polsce nie istnieje monitoring odpadów fotowoltaicznych, to w przedstawionych informacjach, wynika, że z Polski pochodzi 584 tony odpadów fotowoltaicznych. Szczegółowy podział przedstawiono na rysunku 2 oraz dominujący rodzaj paneli na rysunku 3.



Rysunek 2 Ilość przetworzonych odpadów fotowoltaicznych w latach 2010-2015 [Mg] [13]



Rysunek 3 Rodzaje przetwarzanych paneli

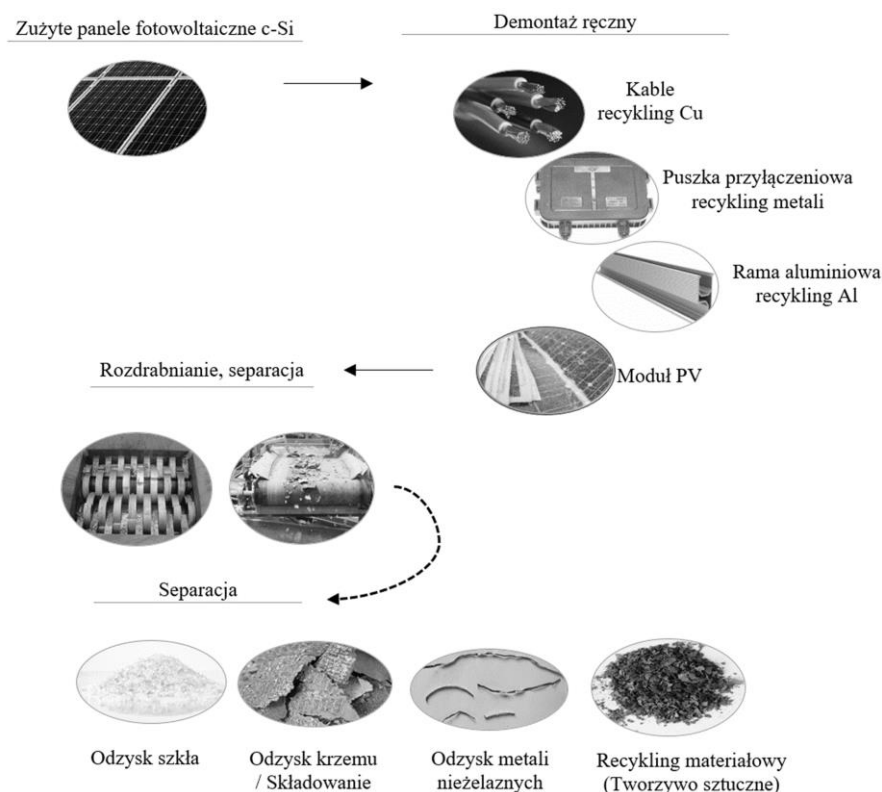
Moduły zalegające dziś na składowiskach lub te, które w najbliższym czasie zostaną przekazane do recyklingu można poddać odzyskowi całych płytek krzemowych w celu użycia ich w produkcji nowych. Jednakże nowsze typy ogniwa, nie są wytrzymałe na metody termiczne i mechaniczne, co powoduje ich kruszenie. Sprawia to jedyną drogę ich przeznaczenia – stworzenie proszku, który następnie zostanie przetopiony i wykorzystany w produkcji płytek krzemowych [12]. Z badań przeprowadzonych przez Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE) Modules wynika, że 1 Mg odpadu c-Si może zawierać wiele cennych materiałów gotowych do odzysku, jednak należy mieć na uwadze, że każdy moduł może różnić się między sobą typem oraz rozmiarem. W szczególności dotyczy to zawartości srebra – w ostatnich latach zanotowano drastyczną redukcję tego materiału. 5 lat temu było to 30 g na moduł, dziś jest to < 10 g na 60 ogniwa [14].

Tabela 3. Zawartość frakcji w 1 Mg odpadu PV c-Si [kg/Mg] [14]

Frakcja	Zawartość w 1 Mg odpadu PV c-Si [kg/Mg]
Ag	0,5-1,0
Cu	5-10
Sn	0,5-1,0
Si	25-50
Al (rama)	100-150
Szkło	700-750
Tworzywo	pominięto

Ogólny schemat procesu recyklingu krzemowych paneli fotowoltaicznych oparty na delaminacji mechanicznej przedstawiono na rysunku 4. Pierwszy etap procesu rozpoczyna się demontażem ręcznym w celu wyodrębnienia

frakcji składających się z kabli, ramy aluminiowej oraz puszek przyłączeniowych. Frakcje te kierowane są do odpowiednich zakładów zajmujących się odzyskiem danych odpadów. Wyodrębniony moduł podczas tego procesu trafia do kilku etapowego procesu mechanicznego przetwarzania, który odbywa się na linii do recyklingu szkła. Procesy mechaniczne opierają się na rozdrabnianiu panelu, kruszeniu laminatu i separacji otrzymanych frakcji w trakcie przetwarzania. Frakcje te składają się ze szkła, tworzywa sztucznego, krzemowych płatków oraz aluminium i miedzi (przewody z ogniw).



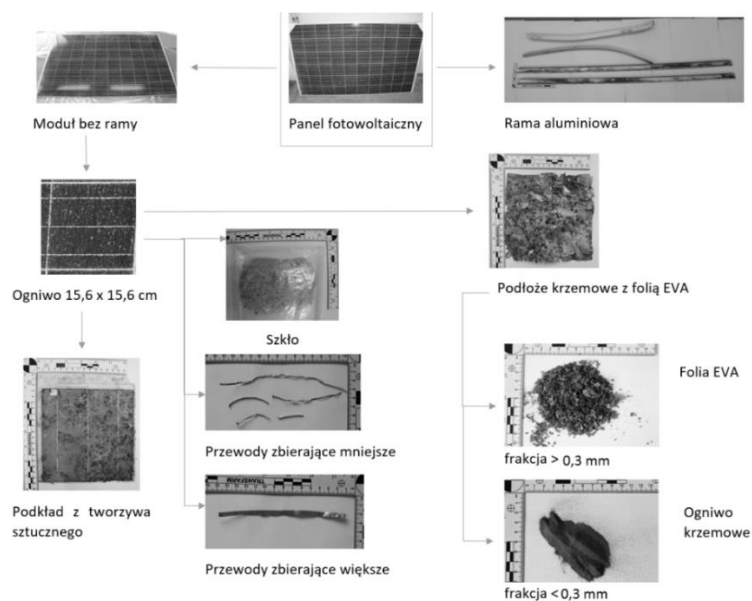
Rys. 4 Schemat procesu recyklingu dla krzemowych paneli fotowoltaicznych. Opracowanie własne na

Procesu recyklingu z wykorzystaniem termicznej delaminacji był prowadzony przez firmę Deutsche Solar (od 2003 roku). Proces prowadzony przez tą firmę w 2003 roku obejmował recykling wewnętrzny. Rozpoczął się on od ręcznego demontażu (demontaż puszki przyłączeniowej), następnie przeprowadzano wysokotemperaturowy proces termiczny [9] (600°C) w celu utlenienia materiałów organicznych (kopolimeru EVA – laminatu, tworzyw sztucznych). Następnie prowadzono proces automatycznej separacji w celu oddzielenia ramy aluminiowej, szkła, miedzi oraz płytek krzemowych. Miedź, szkło oraz krzem po wcześniejszym chemicznym oczyszczeniu przekazywano do sprzedaży [8]. Jednakże prawdopodobnie proces ten okazał się ekonomicznie niekorzystny, dlatego firma odstąpiła od jego prowadzenia.

Polscy badacze (dr hab. Ewa Klugmann-Radziemska i inni) opracowali proces recyklingu wykorzystujący termiczną delaminację oraz szereg chemicznych procesów w celu uzyskania wysoce czystego proszku krzemowego. Proces rozpoczyna się od oczyszczania płytek krzemowych, które polega na usunięciu metalizacji przedniej i tylnej, warstwy antyrefleksyjnej oraz emitera. Do usunięcia tylnej warstwy metalizacyjnej (aluminium Al) można użyć roztworu KOH o stężeniu 1 mol/dm^3 , a dla przedniej (srebro Ag) roztworu HNO_3 o stężeniu 3 mol/dm^3 w temperaturze 30°C [12]. Wierzchnia warstwa krzemu może być wytrawiana mieszaniną roztworów takich jak: $\text{HF/HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$; $\text{HF/HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{CH}_3\text{COOH/HF/HNO}_3$. Tak oczyszczone płytki mogą trafiać w postaci proszku do produkcji krzemu krystalicznego (metodą Czochralskiego) [6].

5. Część badawcza – bilans materiałowy krzemowego panelu fotowoltaicznego

Dla określenia zawartości frakcji materiałowej krzemowego panelu fotowoltaicznego przeprowadzono demontaż uszkodzonego modułu składającego się z 60 szt. ogniw krzemowych. W pierwszym etapie demontażu odcięto ramę aluminiową, następnie wyodrębniono ogniwo o wymiarach 15,6 x 15,6 cm. Na podstawie tego ogniwa określono masę frakcji (szkła, przewodów, tworzywa sztucznego i podłoża krzemowego) przypadającą na jedno ogniwo, a następnie przeliczono udziały w stosunku do całego modułu. Rezultaty badań zawarto w pracy Analiza stosowanych technologii recyklingu zużytych paneli słonecznych (kolektorów słonecznych i fotowoltaicznych) i ekranów ciekłokrystalicznych w Polsce i na świecie – badania nad sposobami recyklingu [17]. Na rysunku 5.1. przedstawiono schemat demontażu.



Rys. 5 Schemat demontażu dla analizowanego panelu fotowoltaicznego [17]

Na podstawie otrzymanych frakcji wykonano bilans masowy dla pojedynczej płyty (15,6x15,6 cm), a następnie dla całego modułu. W tabeli 4 przedstawiono masy otrzymanych frakcji dla jednego ogniwa.

Tabela 4. Skład masowy frakcji dla jednego ogniwa krzemowego [17]

Frakcja	Masa [g]	Udział [%]
Masa 1 płyty	264,29	100,00
Podkład z tworzywa	31,18	11,80
Szkło	208,49	78,89
Ogniwo krzemowe z folią	21,29	8,06
Ogniwo krzemowe	8,40	3,18
folia EVA	11,85	4,48
Przewody zbierające w tym:	3,33	1,26
- mniejsze przewody	0,88	0,33
- większe przewody	1,98	0,75

W wyniku demontażu panelu otrzymano jedną płytę krzemową o wymiarach 15,6 x 15,6 cm. Frakcja szkła stanowi największy udział masowy (78,89 %), same ogniwo stanowi w przybliżeniu 3,18 %. Najmniejszy udział masowy stanowią przewody zbierające (1,26 %). W tabeli 5.2. zawarto masy frakcji dla całego analizowanego panelu. Na podstawie mas frakcji otrzymanych dla jednej płyty o wymiarach 15,6 x 15,6 cm przemnożono masy

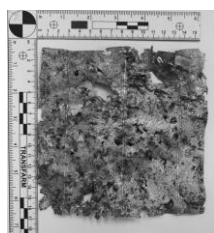
poszczególnych frakcji przez 60 płytek. Otrzymane masowe zależności potwierdzają wyniki dotychczasowych badań.

Tabela 5. Udział frakcji w analizowanym module [17]

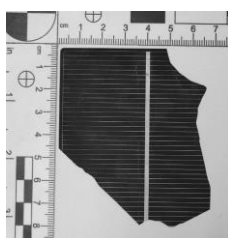
Frakcja	Masa [g]	Udział [%]
Panel	18 745,00	100,00
Rama	2 950,00	15,74
Szkło	12 509,40	66,73
Folia EVA	711,00	3,79
Ogniwa krzemowe (60szt)	504,12	2,69
Przewody zbierające	199,80	1,07
Podkład z tworzywa sztucznego	1 870,80	9,98

Największy udział masowy w analizowanym panelu słonecznym posiada szkło (12,51 kg; 66,73 %), następnie aluminiowa rama (2,95 kg; 15,74 %), podkład z tworzywa sztucznego (1,87 kg; 9,98 %), ogniwa krzemowe (0,5 kg; 2,69 %). Najmniejszy udział masowy zanotowano dla przewodów zbierających, których masa wyniosła 0,2 kg (1,07 %). Ponadto przeprowadzono chemiczną analizę półilościową dla ogniwa krzemowego otrzymanego w wyniku demontażu (próbę P1) oraz dla ogniwa krzemowego „czystego” (bez laminatu i szkła) pochodzącego z produkcji Instytutu Franhofera ILT (próbę P2). Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 6

Tabela 6. Wyniki półilościowej analizy chemicznej dla prób P1 i P2 [17]



Próba P1
(przed rozdrobnieniem)



Próba P2

Pierwiastek	Próba P1	Próba P2
	Skład [%]	
C	6,120	0,320
O	14,711	2,279
Na	2,370	-
Mg	0,584	-
Al	1,268	8,710
Si	70,118	85,965
S	0,086	0,106
K	0,140	0,012
Ca	2,854	0,054
Cr	0,033	0,048
Mn	0,014	-
Fe	0,386	0,418
Co	0,027	-
Ni	0,036	0,018
Cu	0,247	0,026
Zn	0,043	0,247
Br	0,003	-
Sr	0,002	0,002
Zr	0,010	0,009
Nb	0,002	0,001
Ag	0,565	1,595
Sb	0,042	-
Ba	0,034	-
Nd	0,055	0,024
Pb	0,250	0,131
Ti	-	0,034

Większa zawartość węgla w P1 w porównaniu do próbki P2 wskazuje na zawartość kopolimeru EVA, natomiast znacznie obniżona zawartość srebra Ag i Al wynika ze sposobu demontażu – część pasty aluminiowej pozostało na podkładzie z tworzywa, a także prawdopodobnie utracono kontakty metaliczne Ag w czasie odrywania ogniwa od podłoża.

6. Podsumowanie

W Polsce nie istnieje system informacji na temat odpadów z sektora fotowoltaicznego. Nie funkcjonują również firmy recyklingowe tych odpadów. Dominującymi modułami fotowoltaicznymi nadal są ogniwa krzemowe, głównie ogniwa polikrystaliczne (I generacja), jednak w najbliższych latach należy spodziewać się zwiększonego udziału ogniw cienkowarstwowych CdTe oraz CIGS. Dla modułów krzemowych dominuje technologia oparta na mechanicznym przetwarzaniu, wykorzystująca przede wszystkim procesy rozdrabniania i wieloetapowej separacji. Procesy te umożliwiają odzysk szkła, metali nieżelaznych (miedzi, aluminium), tworzywa sztucznego oraz płytek krzemowych – po poprzednim chemicznym oczyszczeniu. Obecnie proces może być realizowany w instalacjach do recyklingu szkła. Dla analizowanego panelu fotowoltaicznego wykazano, że największy udział masowy stanowi szkło (ponad 66 %) oraz tworzywa (kopolimer EVA oraz podłoże Tedlar®). Półilościowa analiza chemiczna wykazała, że w materiale (podłoże krzemowe) znajduje się również srebro oraz aluminium.

Literatura

- [1] P. Ostrowski, *Procesy termiczne i chemiczne w recyklingu ogniw i modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu*. Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2010.
- [2] J. M. Olchownik, *Postęp technologii cienkowarstwowych PV*, Czysta Energia - nr 1/2015.
- [3] E. Klugmann-Radziemska, *Technologiczny postęp w fotowoltaice*, Czysta Energia, nr 5, 2015.
- [4] M. Słoma, *Techniki drukowania w produkcji ogniw fotowoltaicznych*, Acta Poligraphica, Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Poligraficznego, vol. 2 2013, str 9-21.
- [5] A. Zuser, H. Rechberger, *Considerations of resource availability in technology development strategies: The case study of photovoltaics*, Resources, Conservation and Recycling 56 (2011) 56–65.
- [6] E. Radziemska, P. Ostrowski, T. Seramak, *Obróbka chemiczna krzemowych ogniw słonecznych jako najważniejszy etap w recyklingu modułów fotowoltaicznych*, Proceedings of ECOpole, Vol. 2, No.2, 2008, str. 467-472.
- [7] BINE Enformation Service Energy Expertise, *Recycling photovoltaic modules*, BINE projektinfo 02/10.
- [8] K. Songi, J. Bongju, *Closed-Loop Supply Chain Planning Model for a Photovoltaic System Manufacturer with Internal and External Recycling Sustainability* 2016, 8, 596.
- [9] A. G. Armin, *Thin film solar cells*, Thin Solid Films 517 (2009) 4706–4710.
- [10] J. Gembicki, *Cykl życia systemów energetyki słonecznej*, str 67 – 74 Monografia naukowa „Energia i Paliwa 2015” Energia i Paliwa 2015, Wydawnictwo Studenckiego Towarzystwa Naukowego, Kraków 2016, str 67-74.
- [11] IRENA and IEA-PVPS (2016), “End-of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels,” International Renewable Energy Agency and International Energy Agency Photovoltaic Power Systems.
- [12] E. Klugmann-Radziemska, A. Kuczyńska, *Odzysk materiałów w procesach chemicznych recyklingu modułów fotowoltaicznych I i II generacji*, Przemysł Chemiczny 95/2, 2016 306 -309.
- [13] PV Cycle, *Roczny raport 2015*, dostępny: <https://pvcyclepublications.cld.bz/Annual-Report-PV-CYCLE-2015> (15/02/2017).
- [14] *Development of an Industrial Recycling Process for PV Modules*, <https://www.ise.fraunhofer.de/en/research-projects/pv-recycling.html> (15/02/2017).
- [15] *Proces recyklingu*, Firma DualSUN, dostęp: <https://dualsun.fr/en/product/are-dualsun-panels-recyclable/> (20/09/2017).
- [16] K. Drabczyk, *Kontakty elektryczne krystalicznych krzemowych ogniw fotowoltaicznych*, Prace Instytutu Elektrotechniki, Zeszyt 264, 2014.
- [17] M. Potempa, M. Gawliczek, J. Kozłowski, D. Lewandowski, *Analiza stosowanych technologii recyklingu zużytych paneli słonecznych (kolektorów słonecznych i fotowoltaicznych) i ekranów ciekłokrystalicznych w Polsce i na świecie – badania nad sposobami recyklingu*, SPRAWOZDANIE NR 7582/17, Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice 2017.

Recykling odpadów ogniwi pierwotnych Li-MnO₂ poprzez termiczną dezaktywację.

Marta Gawliczek¹; Martyna Potempa¹; Wojciech Miklasz¹; Dariusz Lewandowski¹

¹Institut Metali Nieżelaznych: Zakład Hutnictwa, Pracownia Surowców Wtórnych,
e-mail:martag@imn.gliwice.pl

Streszczenie

Wycofane z użycia ogniwa litowe pierwotne typu Li-MnO₂ stanowią istotne zagrożenie dla środowiska ze względu na materiały użyte do ich wytworzenia, jak również stanowią poważne źródło zagrożenia pożarowego. Ogniwa stanowiące ten odpad nadal posiadają ładunek elektryczny który stanowi główną przeszkodę dla ich bezpiecznego przerobu metodami mechanicznymi. W trakcie badań przeprowadzono testy porównawcze zachowania się odpadu ogniwi Li-MnO₂ w specjalnie zbudowanej komorze grzejnej z użyciem jako medium grzewczego powietrza i argonu w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

Słowa kluczowe: Ogniwo litowe pierwotne, obróbka termiczna ogniwi, atmosfera ochronna, recykling, ochrona środowiska.

1. Wstęp

Ogniwa litowe pierwotne /OLP/ typu Li-MnO₂ zawierają materiały uznawane za niebezpieczne z uwagi na ich własności fizyko-chemiczne. Zalicza się do nich reaktywny lit metaliczny (jako materiał anodowy), łatwopalne roztwory, które w określonych warunkach temperaturowych ulegają samozapłonowi, ale również komponenty zdolne do wywołania eksplozji (nadchloran litu). Nadchlorany są substancjami silnie utleniającymi zdolnymi do wywołania reakcji wybuchowych w obecności substancji organicznych. Mimo zachowania zasad bezpieczeństwa określających warunki ich użycia, transportu i składowania niekontrolowane reakcje termiczne są częstym zjawiskiem. Ciągłe monitorowanie przyczyn pożarów mających związek z tym produktem prowadzi do stwierdzenia, że nasilenie tych zjawisk w trakcie składowania, transportu i recyklingu odpadów OLP jest wyraźnie większe niż w końcowym okresie ich użytkowania [1]. Od 2003 roku OLP podlegają szeregowi testów zanim zostaną przekazane do operacji transportowych zgodnie z przepisami Lihium Battery Testing Under UN/DOT 38.3 [2].

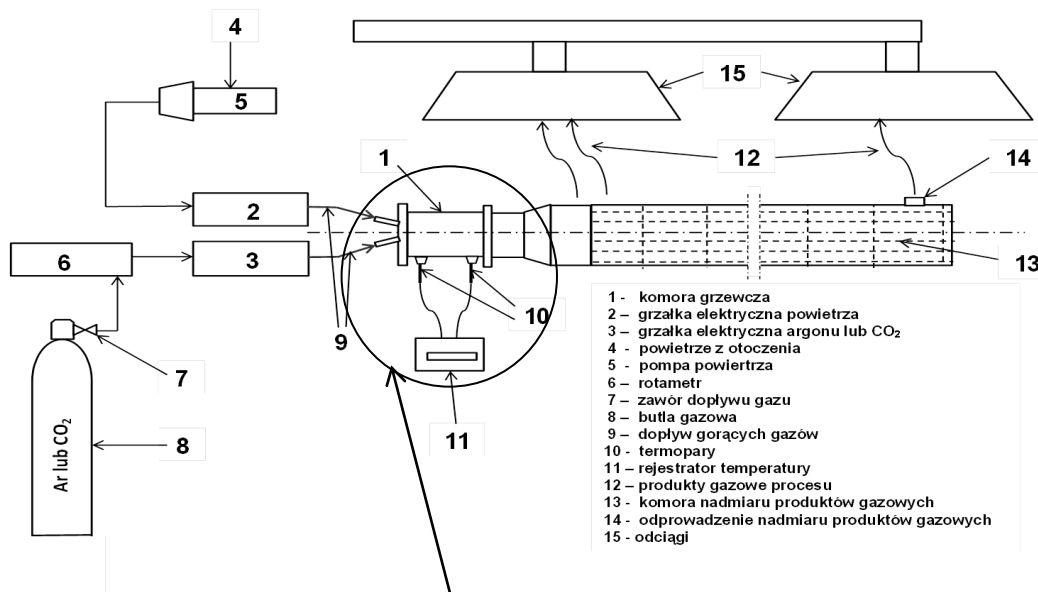
Testy te przewidują przeprowadzenie 8 operacji takich jak:

- test symulacji wysokościowej,
- test termiczny,
- test wibracji,
- test odporności na uderzenia możliwe podczas transportu,
- test krótkich spięć, spłaszczanie pomiędzy dwoma płaskimi płaszczyznami,
- test przeładowania,
- test gwałtownego wyładowania,
- spłaszczanie pomiędzy dwoma płaskimi płaszczyznami.

Te same zagrożenia wynikające z użytkowania, składowania i transportu dotyczą procesów recyklingu. OLP nie podlegają cyklowi doładowywania i są produktem jednorazowego użytku. Czas ich eksploatacji mieści się w przedziale 10 – 20 lat ciągłej pracy. Ta cecha powoduje, że znalazły zastosowania, gdzie proces cyklicznego doładowywania nie jest możliwy. Dotyczy to urządzeń medycznych, wojskowych, energetycznych. Zjawisko samoistnego wyładowywania się tych akumulatorów jest niskie i wynosi ok. 0,5 - 1% /rok w temp. otoczenia 20°C. Ich hermetyczna konstrukcja pozwala stanowić pewną ochronę parametrów pracy. Połączenie metal – szkło skutecznie izoluje okolice bieguna dodatniego przed wpływami czynników zewnętrznych.

2. Badania własne

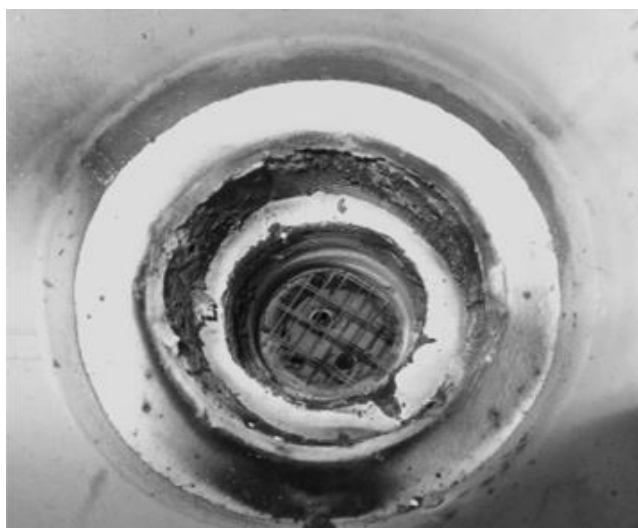
Aby recykling odpadów OLP przebiegał w sposób bezpieczny, należy wcześniej poddać je procesowi dezaktywacji termicznej z zastosowaniem odpowiedniej atmosfery. Uwarunkowania wymienione we wstępie determinują metody które, mogą być użyte w procesach recyklingu OLP. Jedną z nich jest używanie atmosfery gazów obojętnych takich jak: argon, który nie reaguje z komponentami użytymi do budowy OLP. W badaniach przedstawionych w niniejszym opracowaniu argon został użyty jako medium grzewcze. Dla porównania zachowania się OLP podczas działania podwyższonych temperatur przeprowadzono jako pierwsze próby z użyciem jako medium grzewczego podgrzanego powietrza. Próbę wykonano w specjalnie przygotowanej instalacji przedstawionej na Rys. 1, a jej wygląd i wnętrze na Rys. 2 i 3.



Rys. 1 Schemat instalacji badawczej

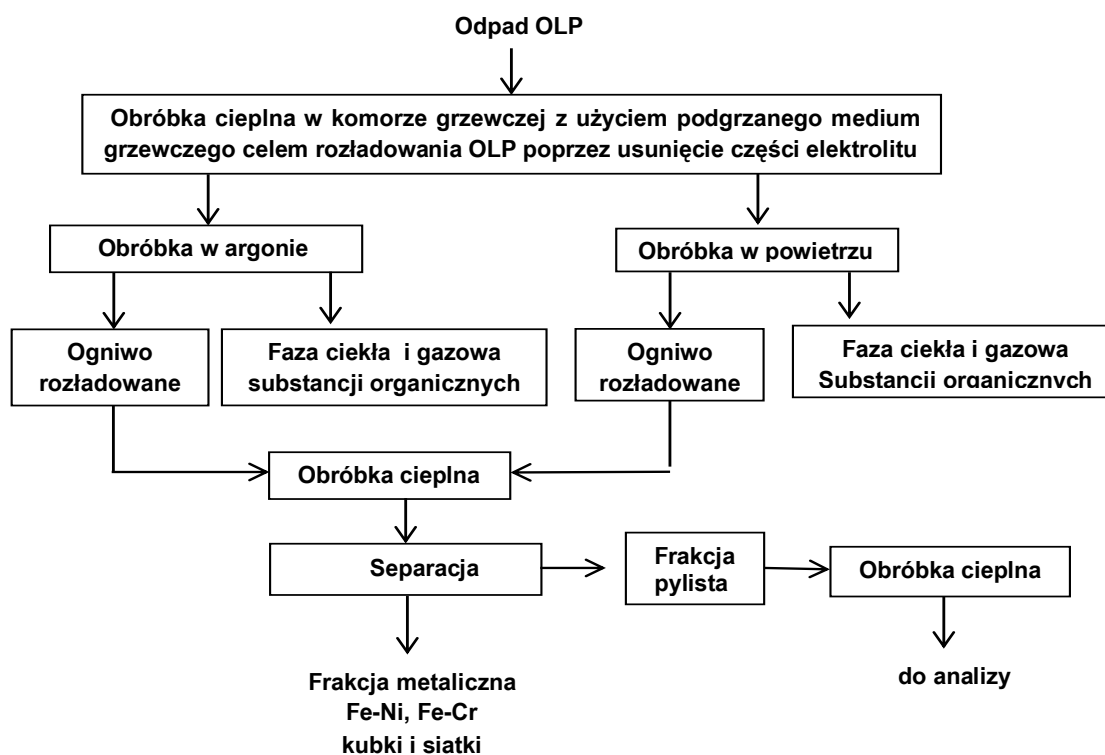


Rys. 2 Komora grzejna



Rys. 3 Wnętrze komory grzewczej

Plan badań przedstawiony na Rys. 4 przewidywał przeprowadzenie szeregu prób z użyciem wyselekcjonowanego materiału, w tym również OLP fabrycznie nowych. Podstawowym założeniem badania było sprawdzenie możliwości eliminacji części lub całości substancji tworzących elektrolit. Do badania wykorzystano elementy konstrukcyjne ogniwa takie jak: zabezpieczenia uruchamiane w razie przekroczenia dopuszczalnego ciśnienia wewnątrz ogniwa. System ten nazywany „safety vents” zapobiega powstawaniu gwałtownych niekontrolowanych reakcji w wypadku wzrostu temperatury. W niniejszym opracowaniu zjawisko to zostało nazwane **niekontrolowanym procesem termicznym** w skrócie **NPT**. Próby grzania OLP miały na celu zbadanie wpływu napięcia początkowego i szybkości nagrzewania na określenie temperatury inicjacji niekontrolowanego procesu termicznego tzw. „thermal runaway”.



Rys. 4 Plan badań

Przeprowadzono 24 testy z zastosowaniem, jako medium grzewczego powietrza oraz 18 testów z użyciem argonu. Materiały wykorzystane w badaniu to ogniwa o różnym poziomie naładowania. Proces nagrzewania został przeprowadzony z różnymi szybkościami. W trakcie 12 prób z użyciem powietrza doprowadzono do zjawiska NPT, a stosując argon zjawisko NPT wystąpiło 10 razy. Łącznie przy 42 próbach w procesie nagrzewania jako efekt końcowy uzyskiwano brak napięcia (w 39 testach), co świadczyło o neutralizacji materiału. Analiza wykresów zmian temperatury, masy i porównanie tych parametrów dla obu wersji procesów, pozwala na przybliżone ustalenie warunków w których istnieje prawdopodobieństwo zajścia niekontrolowanego procesu termicznego (NPT). Porównanie parametrów prób przedstawia Tab. 1. Wygląd OLP w których nastąpił niekontrolowany efekt cieplny przedstawia Rys. 5. OLP w których nastąpił jedynie wyciek substancji organicznych bez widocznego efektu NPT przedstawia Rys. 6. Stan OLP po wygrzewaniu w atmosferze argonu przedstawia Rys. 7. Typowy przebieg efektu termicznego zjawiska NPT przedstawia Rys. 8 – dla powietrza i rys. 9 dla argonu.



Rys. 5 Wygląd OLP po wystąpieniu zjawiska NPT /powietrze/



Rys. 6 Wygląd OLP bez zjawiska NPT /powietrze/

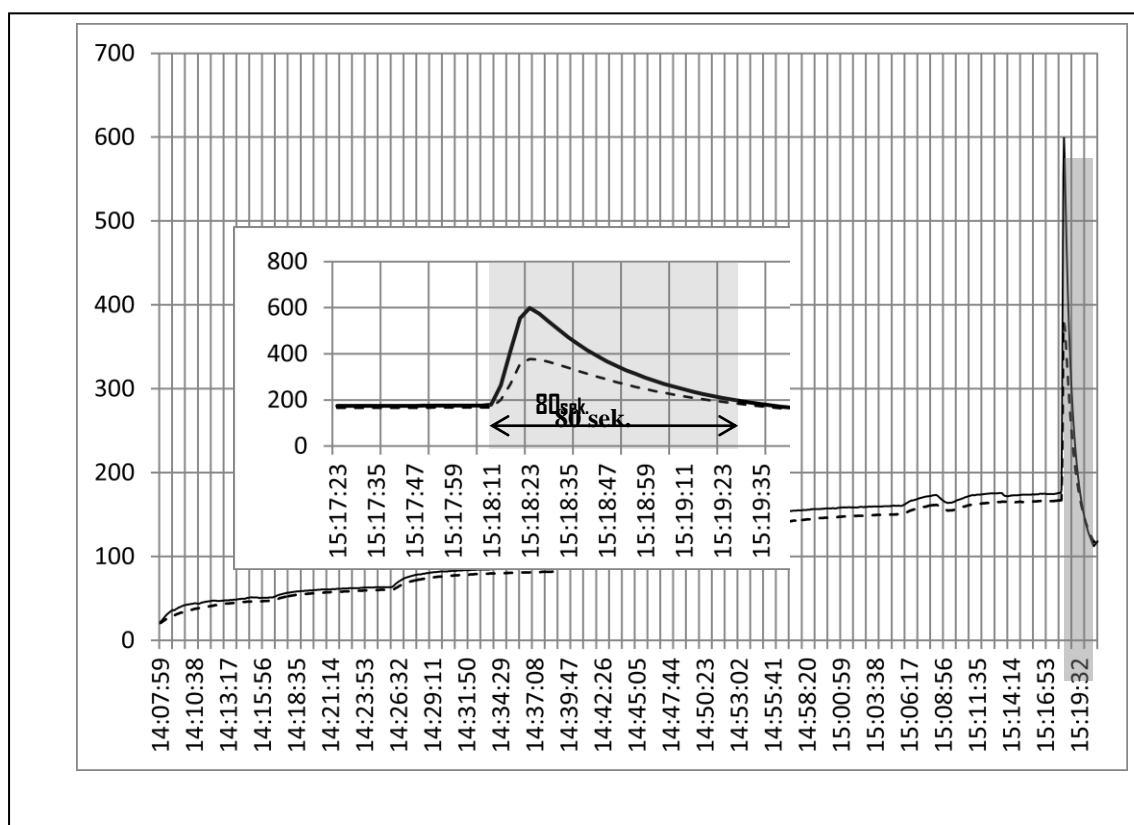


Rys. 7 Stan OLP po obróbce cieplnej /argon/ zjawisko NPT-

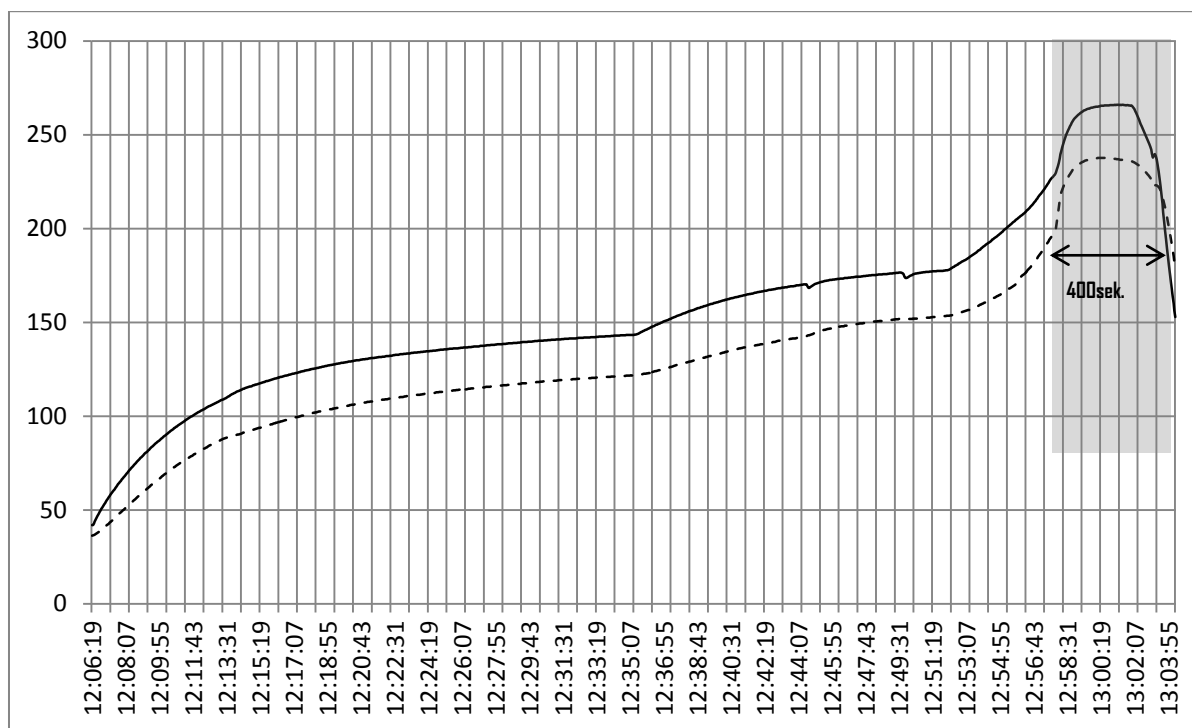


Tabela 1. Porównanie parametrów prób bez uzyskania efektu NPT i z efektem NPT. Wartości średnie

Parametr	Przebieg próby	
	bez efektu NPT powietrze/ Ar	z efektem NPT powietrze/ Ar
Napięcie początkowe (V)	2,21/ 2,88	2,88/ 2,24
Ubytek masy (%)	7,53/ 5,55	16,24/ 12,02
Max. temperatura medium grzewczego (°C)	200,5/ 207,9	162,0/ 209,4
Czas trwania procesu grzania (sek.)	2782/ 3769	2141/ 3293
Szybkość procesu nagrzewania (°C/min.)	4,64/ 2,80	4,36/ 3,46
Czas dojścia od początku NPT do temp. max. (sek.)	-	śr. 22/ 83
Zakres temperaturowy NPT (°C)	-	śr. 435/ 223
Temperatura początku NPT (°C)	-	162/ 209



Rys. 8 Temperatura medium grzewczego / powietrze /w punkcie NPT – 166,9°C – 15:18:05. Początek procesu nagrzewania - 14:08:02 – 20,9°C. Średnia prędkość procesu nagrzewania- 2,08°C /min. Max. temp. NPT – 598,9°C . CTPN – 4203sek.



Rys. 9 Temperatura medium grzewczego / argon/w punkcie NPT – 226,5⁰C, 12:57:40. Początek procesu nagrzewania - 12:06:22 – 42,0⁰C .Średnia prędkość procesu nagrzewania- 3,62⁰C/min. Max. temp. NPT – 236,1⁰C. CTPN – 3058sek.

Produktem końcowym przeprowadzonych badań była frakcja stała w postaci pojedynczych rozładowanych ogniw pozbawionych elektrolitu. Z pozbawionego ładunku elektrycznego materiału obrobionego cieplnie (500°C x 2 godz. w piecu sylitowym) ręcznie usunięto zawartość. Z otrzymanych mas usunięto elementy metalowe /siatki metaliczne i fragmenty kolektorów/, a uzyskane frakcje pyliste poddano kolejnej obróbce cieplnej (500°C x 2 godz.). Uzyskany materiał z obu obróbek cieplnych został przekazany do analizy chemicznej celem oznaczenia zawartości takich pierwiastków jak mangan, lit i węgiel.



Rys. 10. OLP w trakcie separacji



Rys. 11. Frakcje materiałowe uzyskane po zakończeniu separacji

Tabela 2. Zawartość Mn, Li i C w frakcji pylistej otrzymanej po wyżarzeniu

Pierwiastek	Rodzaj użytego medium grzewczego			
	powietrze		argon	
	materiał wygrzewany wewnątrz OLP	materiał wygrzewany po separacji z OLP	materiał wygrzewany wewnątrz OLP	materiał wygrzewany po separacji z OLP
mangan	51,2%	52,45	51,03	52,93
lit	5,26%	5,42	5,72	6,155
węgiel	4,56%	0,70	6,92	275 ppm

bez otwierania OLP i wyseparowanej z OLT

3. Omówienie wyników

3.1 Próby z użyciem powietrza.

Przeprowadzono łącznie 24 testy z użyciem pojedynczych ogniw o różnym stanie ich naładowania (w zakresie 0,28 – 3,25V). Zastosowano różne warianty szybkości nagrzewania, które zmieniały się w zakresie 0,94 – 9,84°C/min. Rejestrowano w sposób ciągły przyrosty temperatury w odstępach co 3 sekundy. Jako początek zjawiska NPT przyjmowano moment w którym następował wzrost temperatury wskazywany przez termoparę umieszczoną w strefie za ogniwo większy niż przyrost temperatury medium grzewczego. Zarejestrowany zakres temperatur podczas NPT mieścił się w zakresie 202 – 675°C. Czas osiągnięcia maksymalnych wartości temperaturowych NPT od momentu jego pojawienia się obejmował zakres 9 - 48 sek., a średnia wartość tego parametru to 23 sek. Średnia wartość temperatury w której rozpoczynał się NPT wynosiła 162°C. Wyraźnie zaznaczył się wpływ stanu naładowania ogniwa na skłonność do zapoczątkowania NPT. Częstotliwość zajścia NPT wynosiła w tej serii badań 50%. Wyeliminowano w ten sposób wpływ napięcia, stężenie składników organicznych elektrolitu wydzielających się w zamkniętej przestrzeni i obecność tlenu

stwarzały warunki do samozapłonu i gwałtownych reakcji NPT. Pomiary masy próbki poddanej badaniu wykazały, że proces eliminacji substancji organicznych wymaga zastosowania temperatur rzędu min. 450°C.

3.2 Próby z użyciem argonu

W tej serii badań (18 testów) zarejestrowany zakres temperatur maksymalnych podczas NPT mieścił się w zakresie 181,0 – 333,0°C. Średnia wartość tego parametru wynosiła 223,0°C, co stanowi 51,45% tego parametru w wypadku grzania powietrzem. Czas osiągnięcia maksymalnych wartości temperaturowych NPT od momentu jego pojawienia się obejmował zakres 9-147 sek., a średnia wartość tego parametru to 83 sek. Średnia wartość temperatury w której rozpoczynał się NPT wynosiła 209,0°C. Również wyraźnie zaznaczył się wpływ stanu naładowania ogniwa na skłonność do zapoczątkowania NPT, lecz przeciwnie niż w wypadku użycia jako medium grzewczego powietrza i CO₂. Zauważono dodatni wpływ szybkości procesu nagrzewania na częstotliwość zajścia NPT. Częstotliwość zajścia NPT zmniejszyła się do poziomu 55,5%. Zachowany został jednak trend znacznego spowolnienia czasowego dojścia do maksymalnej temperatury NPT.

4. Wnioski

- Argon znacznie redukuje intensywność NPT, które zachodzą w czasie podgrzewania OLP znacznie zmniejszając temperaturę tego procesu i ilość energii wydzielającej się w jednostce czasu.
- Znaczący wpływ na możliwość zajścia NPT jest końcowe napięcie OLP wycofanego z użycia.
- W trakcie podgrzewania OLP powinna być zapewniona cyrkulacja fazy gazowej polegająca na intensywnym odprowadzaniu produktów gazowych ze strefy grzania.
- Osiągnięcie znacznego obniżenia parametrów energetycznych NPT z użyciem argonu i dwutlenku węgla może być wykorzystane do wykorzystania tego zjawiska w procesie technologicznym utylizacji ALP.

References

- [1] D. Lisboa, T. Snee. A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries, *Process Safety and Environmental protection*, 2011, 89, pp. 434-442.
- [2] Lithium Battery Testing Under UN/DOT 38.3/. 8 tests required according to the United Nations Manual of Test and Criteria.

Miejsce spalarni w Circular Economy

Agata Wajda¹, Tomasz Jaworski.¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, e-mail: agata.wajda@polsl.pl, tomasz.jaworski@polsl.pl

Streszczenie

W pracy podjęto próbę określenia roli spalarni odpadów komunalnych w preferowanym przez Unię Europejską modelu gospodarki obiegu zamkniętego (*circular economy*). Opisano cele i założenia *circular economy* w zakresie gospodarki odpadami komunalnymi. Przywołano również doświadczenia europejskie i zwrócono uwagę na najistotniejsze problemy. Dokonano analizy aktualnego systemu gospodarki odpadami w Polsce, a następnie określono znaczenie energetycznego wykorzystania odpadów komunalnych. Zbadano również strumień odpadów, który w dalszej perspektywie powinien zostać poddany przekształcaniu termicznemu.

Słowa kluczowe: Spalarnia, RDF, circular economy, odpady komunalne, termiczne przekształcanie odpadów

1. Wstęp

Zważywszy na obrany przez Unię Europejską model gospodarki w obiegu zamkniętym, pojawia się pytanie o zasadność budowy nowych instalacji termicznego przekształcania odpadów komunalnych. Zgodnie z *circular economy* powinno się możliwe najwięcej odpadów poddać recyklingowi materiałowemu oraz surowcowemu. Ponadto w Polsce w ostatnim czasie oddano do użytku kilka ITPOK oraz coraz większy strumień paliw z odpadów jest kierowany do cementowni. Dodatkowo społeczeństwo nie jest przychylnie nastawione do tego typu inwestycji, dlatego zasadne jest dokonanie analizy aktualnego stanu gospodarki odpadami oraz określenie ilości odpadów komunalnych, które mogą i powinny trafić do zakładów termicznego przekształcania.

2. Circular Economy

Plan działania Unii Europejskiej w zakresie wprowadzania w życie założeń tzw. *Circular Economy* został ogłoszony przez Komisję Europejską 2 grudnia 2015 roku. Ambitny pakiet dotyczący Gospodarki Obiegu Zamkniętego, z uwagi na swoją charakterystykę, dużą miarę przykładu do gospodarki odpadami. Propozycje zmian w podejściu do zarządzania gospodarką odpadami zgodnie z ideą przyświecającą wprowadzanemu pakietowi mają wpłynąć pozytywnie na konkurencyjność gospodarki UE na świecie, przyczynić się do zrównoważonego wzrostu gospodarczego oraz powstawania nowych miejsc pracy. Proponowane działania przyczynią się do zamknięcia obiegu cyklu życia produktu (*closing the loop*) poprzez znaczne zwiększenie poziomów recyklingu surowców oraz wdrażanie innowacyjnych pomysłów ponownego wykorzystania produktów ubocznych, w szczególności w przemyśle. Korzyści wprowadzanych rozwiązań będą widoczne zarówno w przeciwdziałaniu degradacji środowiska oraz w oszczędzaniu surowców pierwotnych. Założenia *Circular Economy* w zakresie gospodarki odpadami przewidują osiągnięcie w określonej perspektywie czasowej wskaźników w zarządzaniu gospodarką odpadami[1].

Główne elementy wprowadzanego pakietu to:

- osiągnięcie do 2030 roku 65% poziomu recyklingu odpadów komunalnych,
- osiągnięcie do 2030 roku 75% poziomu recyklingu odpadów opakowaniowych,
- ograniczenie do 2030 roku składowania odpadów do 10%.

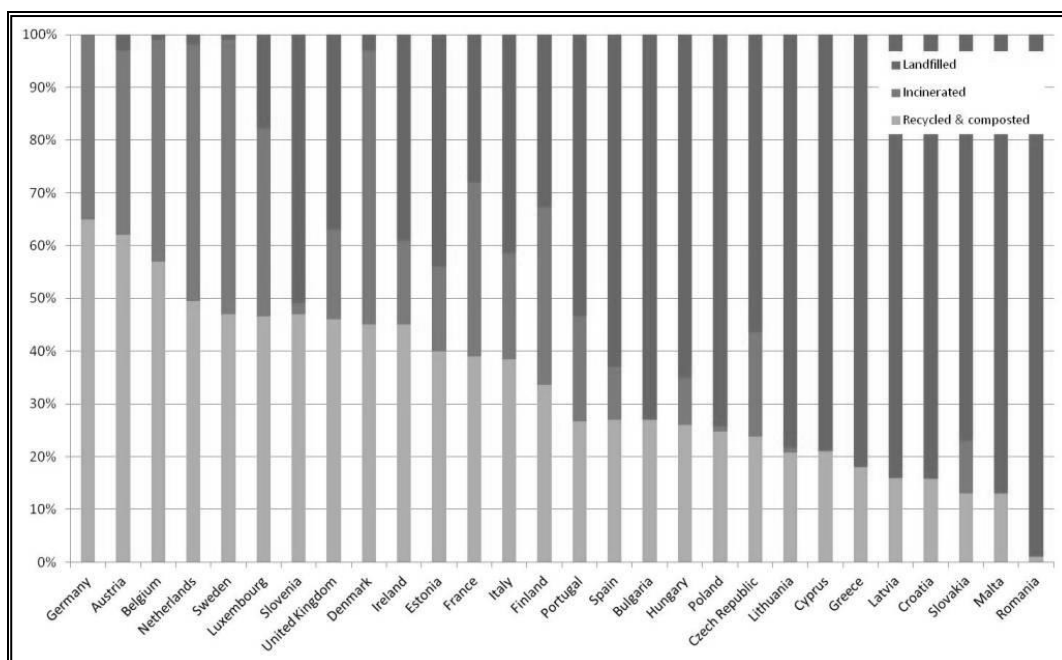
Ponadto działania Unii Europejskiej będą skoncentrowane na: promowaniu instrumentów ekonomicznych w celu zniechęcenia do składowania, uproszczeniu i ujednoczeniu metody obliczania wskaźników recyklingu w całej Wspólnocie, zachęty do wprowadzania na rynek produktów bardziej przyjaznych środowisku oraz wspieranie programów recyklingu i odzysku w szczególności w przedsiębiorstwach. Przede wszystkim dotyczy

to innowacyjnych metod przekształcania produktów ubocznych powstających w procesach produkcyjnych w surowiec ponownie wykorzystywany w tym lub innym procesie. Dodatkowo warto zauważyć, że restrykcyjne podejście do gospodarki odpadami w ramach *Circular Economy* wynika również z polityki unijnej dotyczącej tak zwanych surowców krytycznych (*Critical Raw Materials*), a ściślej rzecz ujmując możliwie największego stopnia zawrócenia tych surowców z powrotem do obiegu. Są to materiały istotne z punktu widzenia gospodarki europejskiej, które jednak w większości są importowane. Pomimo, iż zawartość tych związków jest niewielka w strumieniu odpadów, są one istotne w rozpatrywaniu kwestii bezpieczeństwa materialnego Unii Europejskiej[1,2].

W związku z narzuceniem wysokich poziomów recyklingu odpadów komunalnych oraz ograniczeniem składowania, organy UE odniosły się do elementów systemu gospodarki odpadami takich jak: spalarnia oraz MBT. Odnośnie instalacji termicznego przekształcania odpadów sugestie zawarte w opracowaniach programu *Circular Economy* dotyczą roli spalarni jako urządzenia unieszkodliwiającego odpady, których odzysk jest praktycznie niemożliwy, a składowanie zakazane zgodnie z[3]. W zasadzie miejsce instalacji termicznej w hierarchii postępowania z odpadami pozostało bez zmian, natomiast zmniejszy się strumień odpadów mogących potencjalnie do niej trafić, choć jest to w dużej mierze zależne od obowiązującej w danym kraju strategii postępowania z odpadami komunalnymi. Natomiast w stosunku do działania mechaniczno-biologicznych stacji przetwarzania odpadów konkluzje zawarte w dokumentach unijnych wskazują na dwie problematyczne kwestie. Pierwsza z nich to niezadowalająca jakość odpadów poddanych obróbce w porównaniu do selektywnej zbiórki, natomiast druga dotyczy się braku motywacji do sortowania wśród części obywateli Wspólnoty[1-3].

3. Europejskie systemy gospodarki odpadami komunalnymi

W zależności od uwarunkowań prawnych obowiązujących w danym kraju Unii Europejskiej oraz przyjętej wizji zarządzania gospodarką odpadami, poszczególne kraje członkowskie będą musiały wypracować indywidualne podejście do wdrażania pakietu działań umożliwiających osiągnięcie wytycznych Komisji Europejskiej. Poniżej na Rys.1. zamieszczono dane statystyczne dotyczące gospodarki odpadami w ujęciu europejskim[4].



Rys.1 sposoby postępowania z odpadami w Europie w 2011 roku[4]

Zróznicowanie sposobów postępowania z odpadami widać w odniesieniu do udziału poszczególnych sposobów postępowania z odpadami, jednak w pracy odniesiono się w szczególności do procesu termicznego przekształcania odpadów komunalnych. Aktualnie można zauważyć pewne zmiany w podejściu krajów

europjskich do gospodarki odpadami. Można przywołać tu Polskę, która dzięki budowie sześciu nowych spalarni zwiększyła poziom energetycznego odzysku odpadów kosztem ich składowania. Dzięki temu z udziału metod termicznych oscylującego w granicach 1% kierowanych do spalania odpadów, poziom ten wzrósł ponad dziesięciokrotnie. Ponadto potencjał termicznego przekształcania odpadów komunalnych jako sposobu postępowania z odpadami jest jeszcze niewykorzystany w pełni, w przeciwieństwie do państw „starej Unii”, gdzie metody odpady chętnie są kierowane do spalarni. Jak się okazuje, może to być dla nich nieco problematyczne. Wszystko bowiem wskazuje na zaistnienie specyficznej sytuacji w niektórych krajach Europy Zachodniej oraz Skandynawii. Podczas gdy wiele krajów europejskich, w tym Polska, zaczęło stosunkowo niedawno inwestować na większą skalę w spalarnie odpadów, można wyróżnić też państwa, które znaczną część odpadów komunalnych poddają spalaniu. Należy w tym miejscu przywołać kraje takie jak: Dania, Szwecja, Holandia, Belgia czy Francja, które ponad 35% powstałych na swoim terenie odpadów komunalnych kierują do spalarni, przy czym oba kraje skandynawskie przekazują do spalarni ponad 50% odpadów (odpowiednio: 54% i 51%)[8]. Oznacza to, że w celu osiągnięcia proponowanego docelowego poziomu recyklingu, będą one musiały podjąć próby skierowania części strumienia odpadów komunalnych zamiast do spalarni to do instalacji recyklingu. Może to stanowić wyzwanie, biorąc pod uwagę konieczność honorowania umów długoterminowych związanych z dostawami materiału wsadowego do spalarni odpadów komunalnych. Natomiast doświadczenia wymienionych wyżej krajów z pewnością mogą posłużyć innym jako przykład efektywnego ograniczania składowania odpadów komunalnych. Minimalizacja ilości składowanych odpadów będzie stanowiła istotny problem w wielu krajach Wspólnoty, gdzie w dalszym ciągu składowane jest około 50% odpadów komunalnych. W Tab.1. dokonano zestawienia narzędzi przeciwdziałania składowaniu odpadów w wybranych krajach Unii Europejskiej[1-4].

Tabela 1. Instrumenty ograniczające składowanie odpadów komunalnych w wybranych krajach UE[1]

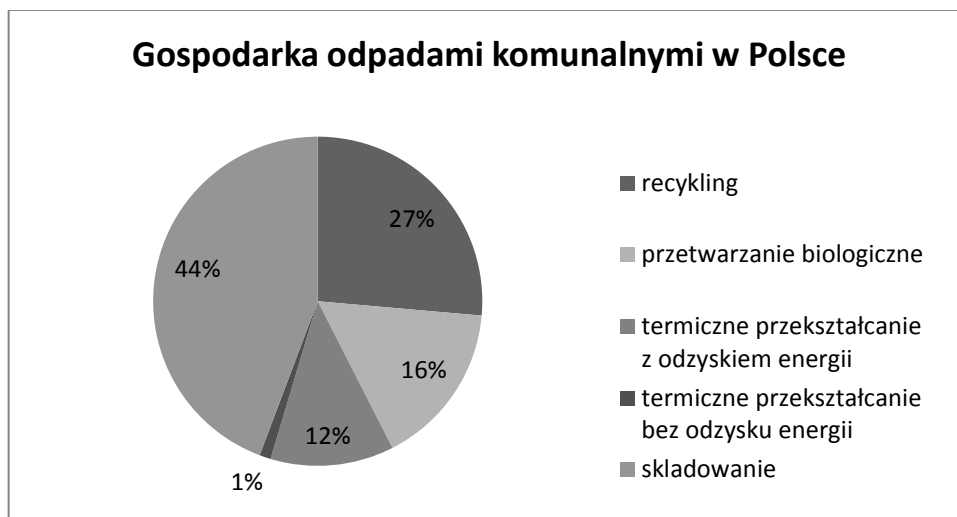
Holandia	Belgia	Estonia
Zakaz składowania zmieszanych odpadów komunalnych	Zakaz składowania zmieszanych odpadów komunalnych	System zezwoleń ograniczający ilość składowanych odpadów
Podatek od składowania	Podatek od składowania	Podatek od składowania
Wdrożenie systemu DIFTAR	Zakaz spalania wysegregowanych surowców wtórnych	Wysoki poziom recyklingu organicznego

Analizując wybrane działania ograniczające składowanie odpadów komunalnych, można wywnioskować, że w odniesieniu do podmiotów realizujących gospodarkę odpadami komunalnymi najczęściej posłużono się wprowadzaniem zakazów oraz nakładaniem opłat zmniejszających opłacalność składowania, natomiast w odniesieniu do wytwórców odpadów komunalnych opracowano systemy preferujące segregowanie odpadów. Systemy takie jak na przykład DIFTAR zachęcają do sortowania wytwarzanych odpadów u źródła poprzez zróżnicowane taryfy odbioru odpadów, przy czym odbiór odpadów segregowanych jest o wiele mniej kosztowny. Ponadto należy zaznaczyć, że taryfa odnosi się do ilości oddawanych odpadów, a nie jest ryczałtowa[1].

4. Aktualny stan gospodarki odpadami komunalnymi w Polsce

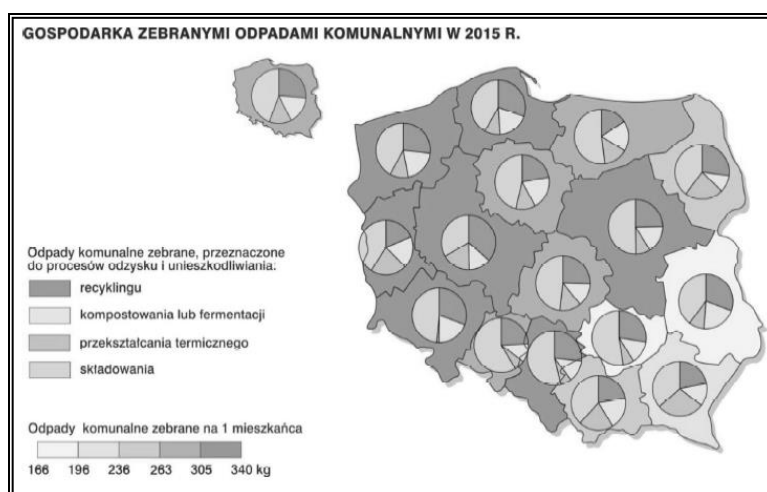
Zgodnie z danymi opublikowanymi przez GUS w 2015 roku w Polsce zebrano ponad 10,8 mln Mg odpadów komunalnych, co oznacza, że statystycznie jeden mieszkaniec Polski wytworzył w ciągu roku około 283 kg odpadów. Skład morfologiczny odpadów komunalnych w ujęciu całościowym jest trudny do oszacowania ze względu na brak danych oraz zróżnicowanie wytwarzanych odpadów w zależności od charakterystyki regionu kraju, rodzaju obszaru (tereny wiejskie i miejskie). Można jednak wskazać frakcje stanowiące około 2/3 strumienia odpadów komunalnych, a mianowicie: papier i tektura, szkło, tworzywa sztuczne oraz odpady kuchenne i z ogrodów, czyli frakcje, które z powodzeniem mogą zostać poddane recyklingowi[5].

Charakterystyka aktualnego systemu gospodarki odpadami komunalnymi w Polsce wskazuje na znaczny udział składowania jako sposobu postępowania z odpadami. W roku 2015 składowano 44% wytwarzanych odpadów komunalnych. Jednak może napawać optymizmem fakt, iż w porównaniu z ubiegłymi latami zauważalna jest tendencja spadkowa. Dla przykładu w 2014 roku składowaniu poddano 52,6% odpadów komunalnych. Ograniczenie składowania skutkuje zwiększeniem poziomów innych metod postępowania z odpadami, których poziomy corocznie ulegają zwiększaniu[5].



Rys. 2 Gospodarka odpadami komunalnymi w Polsce, rok 2015[5]

Zestawienie metod postępowania z odpadami komunalnymi w Polsce ukazane na Rys.2. wskazuje na udział recyklingu na poziomie 27%. W porównaniu z założeniami *Circular Economy* nie jest to wynik zadowalający. Co prawda do terminu wprowadzenia poziomu 65% recyklingu jest jeszcze pewna perspektywa czasowa, oraz należy wziąć pod uwagę stopniowe zwiększanie tego wskaźnika w krajowej gospodarce odpadami. Jednak przyrost ten w odniesieniu do czterech frakcji: papier, szkło, tworzywa sztuczne i metale, wynosi rocznie około 0,7%. Ponadto istotne jest spełnienie wymogów wcześniejszej Dyrektywy UE, która nakłada do 2020 roku osiągnięcie 50% poziomu recyklingu wymienionych czterech frakcji odpadów komunalnych[1,2].



Rys.3 Gospodarka odpadami komunalnymi w ujęciu regionalnym[5]

Przy podejmowaniu wysiłków zmierzających do osiągnięcia celów wynikających z dokumentów unijnych należy brać pod uwagę specyfikę poszczególnych regionów Polski. Na Rys.3 można zauważyć zróżnicowanie

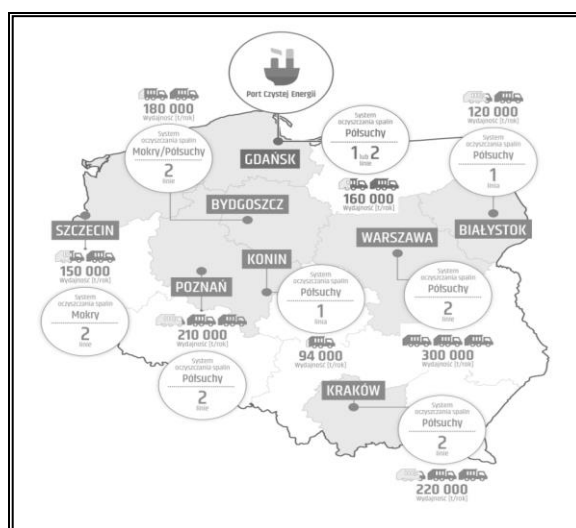
kraju, zarówno pod względem średniej ilości wytwarzanych przez statystycznego mieszkańca odpadów jak i preferowanych sposobów postępowania z nimi. Najbardziej zbilansowany system, a co za tym idzie najmniejsza ilość składowanych odpadów, istnieje w województwie wielkopolskim. Również można wyróżnić Małopolskę, Podlasie i Podkarpacie[5].

5. Perspektywa termicznego przekształcania odpadów komunalnych

W warunkach polskich spalarnie odpadów komunalnych zaledwie od kilku lat są widocznym elementem na mapie instalacji służących przetwarzaniu odpadów. Aktualnie w kraju działa 7 spalarni, dodatkowo planowana jest znaczna rozbudowa (z wydajności rzędu 40000 Mg/rok do 300000 Mg/rok) spalarni w Warszawie – pierwszej spalarni odpadów komunalnych w Polsce, oraz nowa inwestycja w Gdańsku, a także w Rzeszowie. Na Rys. 4 ukazane są instalacje istniejące, jak i wyżej wspomniane planowane. Aktualnie moc przerobowa wszystkich spalarni odpadów komunalnych to 1014000 Mg/rok, przy oddaniu do użytku nowych instalacji w Gdańsku i Warszawie, ilość możliwych do termicznego przekształcania odpadów zwiększy się do 1434000 Mg/rok. Porównując te wartości do całego strumienia odpadów komunalnych oraz uwzględniając minimalny roczny przyrost ilości odpadów komunalnych można zauważyć, że spalarnie będą w stanie unieszkodliwić około 13% wytwarzanych odpadów. Mając na uwadze również fakt, że składowanych jest w Polsce nadal zbyt dużo odpadów komunalnych, należy zadać sobie pytanie dotyczące zwiększania udziału termicznych metod przetwarzania odpadów. Pomimo pewnych oczekiwań podmiotów zarządzających przedsiębiorstwami termicznego unieszkodliwiania odpadów, można zauważyć pewną promocję spalarni odpadów ze stron instytucji państwowych. Świadczyć o tym może fakt, że NFOŚiGW postanowił z nowej puli pieniędzy unijnych dotować wspomnianą budowę spalarni w Gdańsku oraz będący na wcześniejszym etapie projekt inwestycji w Olsztynie. Zatem można wysnuć wniosek, że metody termiczne prawdopodobnie będą w dalszym ciągu rozwijane w kraju[6,7].

Pewne wskazówki dotyczące wizji systemu gospodarki odpadami są zawarte w niedawno opublikowanym dokumencie, a mianowicie Krajowym planie gospodarki odpadami 2022. W obliczu konieczności wprowadzenia zmian w gospodarce odpadami komunalnymi wynikającymi z dyrektyw unijnych, KPGO 2022 wskazał kierunek działań, mających na celu zminimalizowanie składowania oraz zwiększenie poziomów recyklingu. Założenia zawarte w dokumencie, odnoszące się również do spalania odpadów, to między innymi:

- poddawanie termicznemu przekształcaniu odpadów komunalnych w ilości nie większej niż 30%, w ramach województw,
- stopniowe przekształcanie MBP w sortownie doczyszczające odpady selektywnie zebrane oraz instalacje biologicznego przetwarzania bioodpadów i odpadów zielonych[8].



Rys.4 Inwestycje powstałe i planowane w zakresie termicznego przekształcania odpadów komunalnych[6]

Oprócz ukazanych na Rys.4 obiektów termicznego przekształcania odpadów komunalnych można również przywołać kolejne potencjalne miejsca budowy spalarni odpadów, a mianowicie Wrocław i Rudę Śląską. Wszystkie te inwestycje na razie są we wczesnej fazie konsultacji społecznych. Najbardziej klarowna sytuacja zdaje się, że jest we Wrocławiu, gdzie właściciel miejskiej sieci ciepłowniczej –Fortum opracował koncepcję instalacji wpisującej się według autorów w politykę *Circular Economy*. Przedsiębiorstwo chce wybudować kompleks składający się z efektywnej sortowni odpadów komunalnych oraz spalarni o wydajności 240000 Mg/rok zasilanej przez RDF. W Rzeszowie spółka PGE planuje i realizuje przedsięwzięcie zlokalizowane przy Elektrociepłowni Rzeszów. ITPO w stolicy województwa podkarpackiego miałyby wydajność 100000 Mg/rok. Natomiast inwestycja w Rudzie Śląskiej stojąca pod największym znakiem zapytania docelowo mogłaby przyjmować 180000 Mg/rok odpadów[7,9,10].

Kolejnym aspektem działania spalarni jest jej znaczenie energetyczne. Za przykład może tu posłużyć spalarnia w Krakowie, której potencjał pozwala na codzienne dostawy energii cieplnej do sieci ciepłowniczej w wysokości 2300 GJ. Oznacza to, że dzięki energii odzyskanej z odpadów może zostać ogrzanych 10000 mieszkań, czyli co dziesiąty mieszkaniec korzystający z energii MPEC S.A. Dodatkowo spalarnia wytwarza prąd w ilości 150000 kWh/dobę, co pozwala na zaspokojenie rocznych potrzeb energetycznych krakowskich tramwajów. Wszystkie nowo wybudowane spalarnie oraz zaplanowane inwestycje mają odzyskiwać energię zawartą w odpadach na użyteczną dla okolicznych mieszkańców. W związku z powyższym ITPOK mogą się stać ważnym aspektem energetyki w ujęciu lokalnym, co z kolei przełoży się na krajowe pokrywanie zapotrzebowania energetycznego przez odnawialne źródła. Temat ten jest zawarty w odrębnych dyrektywach UE dotyczących pokrycia przez OZE minimum 20% unijnego zapotrzebowania na energię, a część energii zawartej w paliwie z odpadów można zakwalifikować jako źródła odnawialne[6].

W warunkach krajowych odpady komunalne można wykorzystywać energetycznie poprzez: termiczne przekształcanie w dedykowanych temu procesowi ITPOK-ach, współspalać w cementowniach oraz w wielopaliwowych blokach. Współspalanie odpadów tyczy się przede wszystkim frakcji palnej pozostałej z instalacji mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów, nazywanej RDF albo pre-RDF. Roczne wykorzystanie paliw z odpadów w przemyśle cementowym wynosi około 1 mln Mg rocznie. Według prognoz strumień ten może ulec zwiększeniu do 1,2 mln Mg rocznie, choć w dużej mierze jest to zależne od popytu rynku, czyli zasadniczo od ilości inwestycji budowlanych. Koniunktura póki co jest bardzo dobra, natomiast w dłuższej perspektywie czasowej może ulec zmianie. Zatem cementownia jako odbiorca paliw z odpadów nie może stanowić w pojedynkę większościowego odbiorcy odpadów nadających się do energetycznego wykorzystania. Współspalanie palnej frakcji odpadów wraz z paliwami konwencjonalnymi aktualnie nie jest techniką stosowaną w Polsce na szeroką skalę, chociaż można zauważyć pewien rozwój w tym zakresie. Za przykład może tu posłużyć Blok Wielopaliwowy Fortum w Zabrze. Instalacja, która jest w zaawansowanej fazie budowy, przy wykorzystaniu techniki fluidalnej będzie wytwarzać energię z miksów paliw konwencjonalnych i paliw wtórnych (RDF i biomasy). Zakładając, że udział RDF może wynosić do 50% materiału wsadowego, roczne zapotrzebowanie na paliwa z odpadów może wynieść w przybliżeniu 250000 Mg/rok. Według założeń projektowych blok ma zapewniać energię cieplną ok. 70000 gospodarstw domowych na terenie Zabrze i Bytomia[11,12].

Analizując aktualny stan gospodarki odpadami komunalnymi w Polsce można wnioskować, że istnieje spory potencjał do budowy i eksploatacji nowych ZTPOK. Przede wszystkim wskazuje na to ilość odpadów powstających w wyniku mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów komunalnych. Rocznie jest to strumień wynoszący około 3,6 mln Mg. Co istotne, należy zaznaczyć, że zasadniczo odpadów tych nie można składować zgodnie z[2]. W związku z powyższym jedynym możliwym sposobem zagospodarowania jest termiczne przekształcanie. Sumując wydajności wszystkich działających i planowanych inwestycji w zakresie spalania i współspalania odpadów komunalnych (spalarnie, elektrociepłownie, cementownie) można zauważyć, że będą one w najbliższym czasie mogły przetworzyć około 2,5 mln Mg/rok. To wskazuje na konieczność zaplanowania kolejnych inwestycji mogących przyjąć ponad 1 mln Mg palnej frakcji odpadów. Zatem w krajowym systemie gospodarki odpadami komunalnymi istnieje miejsce przynajmniej dla kilku nowych instalacji termicznego przekształcania palnej frakcji odpadów komunalnych. Wpisuje się to również w wytyczne UE, która jasno wskazuje, że około 30% odpadów komunalnych, których nie udało się poddać recyklingowi

materiałowemu ani surowcowemu, powinno zostać przetworzone termicznie. Dzięki temu, zgodnie z dyrektywą KE, możliwe będzie ograniczenie składowania do maksymalnie 10% wytwarzanych odpadów komunalnych.

6. Wnioski

Podsumowując można stwierdzić, że pomimo budowy w Polsce kilku ZTPOK oraz planowania dalszych inwestycji w zakresie termicznego przekształcania odpadów, rynek nie jest nasycony. Wskazuje na to zarówno krajowe założenie spalania nie więcej niż 30% odpadów komunalnych, do którego to poziomu jest jeszcze bardzo długa droga, oraz ograniczenie składowania. Bez istnienia spalarni odpadów, poziom ten nie będzie możliwy do osiągnięcia. Doświadczenia krajów takich jak m.in. Niemcy pokazują, że efektywny recykling, stojący na bardzo wysokim poziomie technologicznym, musi być wsparty poprzez termiczne unieszkodliwianie frakcji nie nadającej się do ponownego przetworzenia. W perspektywie dalszego rozwoju gospodarki odpadami i wprowadzania dyrektyw unijnych dotyczących tego zagadnienia, rolę spalarni odpadów komunalnych przede wszystkim jest ograniczenie składowania i jako takie powinno być rozwijane. Dodatkowo warto wspomnieć, że proces realizowany przez spalarnie odpadów komunalnych będzie rozwijany zarówno pod względem efektywności odzysku energii (dla nowych spalarni wydajność odzysku energii min. 72%) jak i zmniejszania poziomów emisji składników gazowych. Kolejnym przejawem działań mających na celu zmniejszenie negatywnego oddziaływania ZTPOK jest powstawanie technologii zagospodarowania żużli i popiołów podprocesowych. Równoległe z procesem monospalania palnej frakcji z odpadów, można rozpatrywać współspalanie odpadów w cementowniach oraz blokach energetycznych, które mogą w mniejszym lub większym stopniu również być odbiorcami RDF. Jednak ze względu na bezpieczeństwo krajowego systemu gospodarowania odpadami nie powinny to być instalacje „pierwszego rzutu”.

Literatura

- [1] Europa, http://ec.europa.eu/environment/circular-economy/index_en.htm (01/12/2017).
- [2] Europa, http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_pl, (01/12/2017).
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (DzU z 2015 r., poz. 1277).
- [4] ESWET, <http://www.eswet.eu/posters.html> (01/12/2017).
- [5] Odpady, <http://odpady.net.pl/2016/11/06/dane-gus-o-gospodarce-odpadami/> (01/12/2017).
- [6] Port Czystej Energii, <http://www.portczystejenergii.pl/spalarnie-w-polsce> (01/12/2017).
- [7] Portal Komunalny, <https://portalkomunalny.pl/w-rzeszowie-za-285-mln-zl-powstanie-spalarnia-odpadow-327251/> spalarnia Rzeszów (01/12/2017).
- [8] Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2022.
- [9] Portal Komunalny, <https://portalkomunalny.pl/rudzie-slaskiej-powstanie-spalarnia-odpadow-beda-protesty-338778/ruda> (01/12/2017).
- [10] Portal Komunalny, <https://portalkomunalny.pl/we-wroclawiu-ma-powstac-spalarnia-i-sortownia-mieszkanicy-protestuja-356135/> (01/12/2017).
- [11] Ecogenerator, <http://www.ecogenerator.eu/ecogenerator/spalarnie-w-europie> (01/12/2017).
- [12] WNP Energetyka http://energetyka.wnp.pl/fortum-budowa-elektrociepłowni-w-zabrzu-na-polmetku,295614_1_0_0.html (01/12/2017).

Sposoby zagospodarowania odpadów metalowych po obróbce skrawaniem

Krzysztof Jarosz¹, Piotr Löschner¹

¹Wydział Mechaniczny, Politechnika Opolska, e-mail: jarosz.krzysztof91@gmail.com, pleszner1@gmail.com

Streszczenie

W artykule poruszono tematykę zagospodarowania wiórów powstałych wskutek obróbki skrawaniem, z podziałem na odpady po obróbce wiórowej oraz ścierniej. Celami pracy były: rozpoznanie problematyki związanej z zagospodarowaniem wiórów, opis poszczególnych etapów przetwarzania wiórów, oraz próba wyboru najbardziej odpowiedniej metody ich zagospodarowania. We wstępie dokonano rozróżnienia obróbki skrawaniem na wiórową oraz ścierną, wraz z wyjaśnieniem różnic w postaci powstającego wióra. Zamieszczono również dane odnośnie ilości odpadów produkowanych przez przemysł metalowy oraz wspomniano o zagrożeniach dla środowiska oraz skutkach ekonomicznych wynikających z ich powstawania. W dalszej części pracy poruszono problematykę separacji wiórów z metali żelaznych i nieżelaznych, która to jest konieczna do ich dalszego przetworzenia. W kolejnych rozdziałach opisano sposoby zagospodarowania odpadów metalowych po obróbce wiórowej oraz ścierniej, z uwzględnieniem różnic w metodach oczyszczania i przetwarzania wynikających z odmiennej natury owych odpadów. W końcowej części pracy dokonano podsumowania zebranych informacji oraz podjęto próbę wskazania najbardziej korzystnej, zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska jak i opłacalności, metody zagospodarowania wiórów metalowych.

Słowa kluczowe: Obróbka skrawaniem, wióry, odpady poobróbkowe, brykietowanie, separacja wiórów

1. Wstęp

Obróbkę skrawaniem podzielić można na dwie zasadnicze grupy: obróbkę wiórową oraz obróbkę ścierną. Z punktu widzenia otrzymywanego jako produkt uboczny odpadu, zasadniczą różnicą pomiędzy obróbkami wiórową i ścierną jest postać, czy też raczej skala wióra. Powstały w wyniku obróbki wiórowej wiór widoczny jest „gołym okiem”, a także posiada możliwy do zdefiniowania kształt – według podstawowej klasyfikacji, wióry powstałe w wyniku obróbki skrawaniem podzielić można na liniowe oraz kołowe. W praktyce spotykane są inne kształty wiórów, jednakże są one kombinacją kształtów podstawowych. Ze względu na długość możemy wyróżnić wióry krótkie, długie bądź splątane [1]. Natomiast wiór powstały w wyniku obróbki ścierniej przyjmuje postać tak zwanych mikrowiórów, to jest niewielkich drobin o niemożliwym do jednoznacznego zdefiniowania na drodze oceny wizualnej kształcie.

Wióry jako odpady przemysłowe powstające w wyniku obróbki metali są znaczącym problemem zarówno pod względem ekonomicznym, jak i ekologicznym. Recykling wiórów pozwalający na ich ponowne wykorzystanie pozwala nie tylko na zwiększenie opłacalności produkcji, ale też pomaga ograniczyć negatywny wpływ obróbki skrawaniem na środowisko naturalne. W roku 2009 przemysł obróbkowy zużył 1125,3 mln ton stali, 42,9 mln ton aluminium i 18,4 mln ton miedzi [2]. Natomiast sam tylko polski przemysł metalowy (którego gałęzią jest obróbka skrawaniem) wytwarza rocznie około 37 mln ton odpadów [3]. Dane te dają pogląd na skalę i wagę rozpatrywanego problemu.

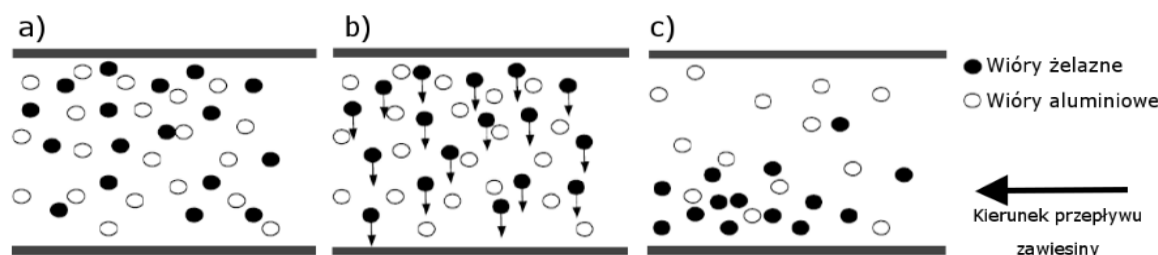
Pomimo wzrostu stopnia odzysku odpadów metalowych powstających po obróbce skrawaniem, nadal główną metodą ich zagospodarowania pozostaje składowanie. Niesie to ze sobą zarówno implikacje ekonomiczne, jak i ekologiczne. Przedsiębiorstwa zmuszone są do ponoszenia kosztów składowania powstałych odpadów metalowych, zaś ich niewykorzystanie przyczynia się do dalszej degradacji środowiska naturalnego [3]. Wióry powstałe po obróbce skrawaniem zanieczyszczone są olejami, smarami oraz cieczami chłodząco-smarującymi [4]. Powoduje to trudności przy dalszej przeróbce oraz negatywne w aspekcie ochrony środowiska

konsekwencje przy ich składowaniu. W niniejszej pracy autorzy skupili się na metodach zagospodarowania pozwalających na dalsze i jak najpełniejsze wykorzystanie odpadów, jakimi są wióry powstałe po obróbce skrawaniem metali żelaznych i nieżelaznych.

2. Separacja wiórów z metali żelaznych i nieżelaznych w obróbce wiórowej

W warunkach przemysłu obróbkowego powszechną jest sytuacja, w której na jednej obrabiarce wykonywane są zamiennie przedmioty z metali żelaznych oraz nieżelaznych. Wynika to z konieczności jak najpełniejszego wykorzystania obrabiarki przy planowaniu procesu produkcji oraz jest szczególnie często spotykane, gdy w jednym zakładzie przemysłowym wytwarza się kompletne komponenty. Przykładowo w zakładach wytwarzających silniki spalinowe wytwarza się żeliwne bloki cylindrowe oraz aluminiowe głowice cylindrów. W związku z tym pierwszym krokiem w procesie recyklingu powstałych wiórów powinno być ich wzajemne oddzielenie od siebie, co umożliwi ich dalsze skuteczne przetworzenie. Jednakże z powodu braku skutecznych metod separacji wiórów z metali żelaznych i nieżelaznych, ich dalsze przetwórstwo jest zagadnieniem problematycznym. W związku z takim stanem rzeczy, większość przedsiębiorstw traktuje zmieszane wióry jako nieprzydatny odpad, przeznaczając je do utylizacji na składowiskach odpadów, bądź do odsprzedaży firmom zewnętrznym [2]. Dotychczas przeprowadzone badania naukowe skupiały się na wykorzystaniu zjawiska magnetyzmu do rozdziału materiałów ferromagnetycznych od tych niewykazujących magnetyzmu.

Do zmiany owego niekorzystnego trendu przyczynić może się opracowana przez Zhai i in. [2] metoda separacji wiórów z różnych materiałów metalowych celem ich dalszego wykorzystania. Zilustrowana na rys. 1 zasada działania metody opiera się na wykorzystaniu pola elektromagnetycznego do rozdziału wiórów przepływających przez wypełniona wodą rurę.



Rys. 1 Ilustracja opracowanej przez Zhai i in. metody separacji wiórów; a) swobodny przepływ wiórów przez wypełnioną wodą kanał, b) oddziaływanie pola elektromagnetycznego na wióry, c) efekt końcowy-separacja wiórów z Fe i Al [2]

Prezentowana metoda została przetestowana w warunkach przemysłowych w zakładach firmy Briggs&Stratton zajmującej się wytwarzaniem silników spalinowych, głównie do kosiarek i generatorów. Na podstawie analizy powstających w procesie produkcji odpadów autorzy metody stwierdzili, iż najczęściej występującymi są wióry stalowe/żeliwne oraz aluminiowe, w związku z czym skupili się oni na metodzie, która umożliwiałaby skuteczną segregację odpadów właśnie z tych materiałów. Przeprowadzone badania eksperymentalne wykazały, iż przy odpowiednim sterowaniu parametrami procesu (zmiennymi były prędkość przepływu wody oraz siła pola elektromagnetycznego oddziałującego na wióry) sprawność rozdzielania wiórów z Fe i Al wynosiła od 40 do 60%.

3. Zagospodarowanie odpadów metalowych po obróbce wiórowej

Wiórem nazywany jest odpad materiałowy powstający w obróbce skrawaniem wskutek przetworzenia tak zwanego półfabrykatu w produkt końcowy. Ze względu na charakter procesów obróbki ubytkowej, odpad ów

może zajmować wielokrotnie większą objętość niż materiał, z którego powstał. Wiór jest materiałem kłopotliwym w usunięciu ze strefy obróbki, a także w składowaniu i przetworzeniu. Wynika to między innymi z występowania ostrych krawędzi, wicia się i sprężynowania (wióry wstęgowe) czy zanieczyszczenia emulsjami chłodząco-smarującymi, bądź używanymi na obrabiarce smarami i olejami. Występowanie ostrych krawędzi może być przyczyną skaleczeń. Dodatkowym zagrożeniem przy zbiorze jest także zanieczyszczenie pokrywających wióry cieczy obróbkowych namnażającymi się w nich chorobotwórczymi mikroorganizmami [5].

W celu późniejszego zagospodarowania wióry muszą zostać usunięte z obrabiarki i ogólnie pojmowanej strefy obróbki, oczyszczone, zmagazynowane, a wreszcie przetworzone w odpowiedni sposób, zależny od planowanego sposobu ich późniejszego wykorzystania.

Usunięcie wiórów z obrabiarki realizowane jest przy pomocy odpowiednich systemów będących integralną częścią obrabiarki, bądź też stanowiących ich dodatkowe wyposażenie. Natomiast zbiór wiórów ze strefy wokół obrabiarki realizowany jest przy użyciu urządzeń magnetycznych. Co oczywiste, w ten sposób zebrane mogą być jedynie wióry powstałe po obróbce materiałów ferromagnetycznych.

Po zebraniu wiórów konieczne jest ich oczyszczenie z zanieczyszczeń niemetalicznych. Wyróżnić można następujące metody oczyszczania wiórów [3]:

- suszenie poprzez odwirowanie wiórów w wirówkach, bądź ich ogrzanie,
- wypalanie w piecu w temperaturze 400°C, gdzie dochodzi do wypalenia olejów i odparowania wody. Metoda ta niesie ze sobą trudności w operowaniu rozgrzаныmi wiórami oraz utratę części materiału w wyniku jego utleniania,
- mycie wiórów w myjkach przy pomocy wody z dodatkami myjącymi. Oprócz usunięcia zanieczyszczeń olejami, metoda ta pozwala również na usunięcie zanieczyszczeń stałych.

Oczyszczone jedną z powyższych metod wióry są transportowane i magazynowane, a finalnie poddane przerobowi w sposób zależny od ich dalszego przeznaczenia. Sam proces przerobu wiórów podzielić można na kilka etapów [3]:

- kruszenie w kruszarkach wałkowych, młotkowych bądź frezowych. Należy wspomnieć, iż kruszeniu poddawane są jedynie wióry długie i splątane. Wymagany stopień rozdrobnienia wiórów zależny jest od sposobu ich dalszego wykorzystania. Przykładowo przyjmuje się, iż wióry przeznaczone do brykietowania muszą mieć długość rzędu 25-30 mm,
- dalsze oczyszczenie wiórów poprzez odwirowywanie, jeżeli zachodzi taka potrzeba,
- brykietowanie wiórów poprzez ich sprasowanie w dedykowanych urządzeniach bądź na prasach ogólnego przeznaczenia. Wśród metod brykietowania wyróżnić można brykietowanie na zimno, brykietowanie na gorąco oraz brykietowanie z użyciem środków wiążących.

Metoda brykietowania na zimno w dedykowanych prasach hydraulicznych jest najbardziej rozpowszechnionym w praktyce przemysłowej sposobem brykietowania. Stosowana jest do prasowania wiórów ze stali węglowych, niskowęglowych, wybranych stopów aluminium oraz brązów. Do brykietowania na zimno nie nadają się między innymi stale wysokowęglowe oraz stopowe [3].

Brykietowanie na gorąco odbywa się po nagraniu wiórów do temperatury w zakresie 600÷900°C, co ma na celu podniesienie plastyczności materiału, umożliwiając zastosowanie mniejszej siły nacisku przy prasowaniu. Podgrzewanie wpływa również korzystnie na jakość produktu końcowego, powodując wypalanie zanieczyszczeń z wiórów. Brykietowanie na gorąco umożliwia prasowanie najszerszego zakresu materiałów, co czyni ową metodę najbardziej uniwersalną. Charakteryzuje się ona również najwyższą efektywnością spośród opisywanych metod. Wadą owej metody są trudności z transportem rozgrzanych wiórów z pieca do prasy [6].

Istotą metody brykietowania z użyciem środków wiążących jest wymieszanie wiórów z odpowiednim środkiem wiążącym, sprasowanie otrzymanej mieszanki oraz przetrzymanie otrzymanych brykietów do czasu ich stężenia. Dodatek środków wiążących zapobiega rozsypywaniu się brykietów oraz zmianie ich wymiarów i kształtu [3].

Brykiety znajdują zastosowanie w hutnictwie jako wsad do pieca hutniczego. W przypadku brykietów o ściśle określonym składzie, jest również możliwe ich zastosowanie jako modyfikatorów – dodatków stopowych – w procesach hutniczych. W zależności od zastosowanej metody oraz materiału wyjściowego, jakość brykietów może być zróżnicowana. Oprócz stopnia czystości, miarą jakości brykietów jest ich gęstość- im wyższa, tym mniejsze straty metalu (tzw. zgar) przy przetapianiu brykietów. Dodatkowym argumentem przemawiającym za brykietowaniem wiórów są korzyści ekonomiczne dla producenta. Ze względu na fakt, iż brykiety są łatwiejsze do przetopienia oraz mniej zanieczyszczone niż luźne wióry, ich cena w punktach skupu jest wyższa. Kolejną zaletą brykietowania jest możliwość odzyskania części zużytych w procesie skrawania cieczy chłodząco-smarujących oraz olejów obróbkowych, co pozwala na uzyskanie dalszych korzyści ekonomicznych dla przedsiębiorstwa [7].

4. Zagospodarowanie odpadów po obróbce ścierniej

Szlifowanie jest jedną z odmian obróbki skrawaniem. Najczęściej stosowane jest jako obróbka wykończeniowa powierzchni, w wyniku której możliwe jest uzyskanie wysokich dokładności wymiarowych i kształtowych. Warto przy tym zauważyć, że szlifowanie nie zawsze pełnić musi funkcję obróbki wykańczającej. Czasem może być to obróbka zgrubna, zwłaszcza w obróbce odlewów, czy w obróbce bezpośrednio po kuciu, gdzie usunąć należy resztki materiału formy bądź zgorzelinę. Wśród najważniejszych cech charakterystycznych procesu szlifowania wymienić należy następujące [8]:

- duża liczba ostrzy skrawających o niezdefiniowanym kształcie i wielkości,
- losowo rozmieszczone ostrza skrawające,
- bardzo wysoka energochłonność procesu, a co za tym idzie relatywnie wysoka temperatura w strefie skrawania sięgająca 1000 °C, a nawet więcej,
- uwarunkowanie efektów obróbki od parametrów ściernicy, takich jak: struktura, rodzaj spoiwa czy materiał ziarna.

Pożądaný wynik procesu szlifowania, który stanowi najczęściej odpowiednio wysoka dokładność wymiarowo – kształtowa, zależy od wielu czynników, takich jak [8]:

- stan techniczny ściernicy oraz stopień jej zużycia,
- stan maszyny technologicznej (szlifierki) oraz jej oprzyrządowania,
- odpowiedni dobór parametrów technologicznych procesu szlifowania,
- cech przedmiotu obrabianego, głównie jego sztywności, cech geometrycznych oraz stanu tzw. technologicznej warstwy wierzchniej (TWW).

W trakcie procesu szlifowania powstaje materiał odpadowy nazywany wiórem. Wiór powstały po obróbce ścierniej jest diametralnie różny od wiórów będących produktem ubocznym procesów obróbki wiórowej. Najważniejszym składnikiem odpadów z obróbki szlifowaniem jest rozdrobniony materiał obrobiony. Najczęściej są to materiały z metali żelaznych, jak żeliwa czy stale konstrukcyjne. W skład odpadów poszlifierskich wchodzi również cząstki materiału rodzimego ściernicy (najczęściej są to: kwarc, granat, korund, elektrokorund diament, itp.), a także chłodziwo używane w procesie szlifowania- w głównej mierze emulsja wodno – olejowa.

Pierwszym etapem utylizacji zaolejonych odpadów poszlifierskich jest ich wzajemny rozdział, pozwalający wyselekcjonować ich poszczególne frakcje, to jest odpady stałe oraz emulsje poobróbkowe. Rozdział ten ma na celu pozbycie się frakcji olejowej, której obecność kwalifikuje zaolejone odpady poszlifierskie jako niebezpieczne, a co za tym idzie, uciążliwe dla środowiska naturalnego. Proces rozdziału materiałów metalowych od niemetalowych w przypadku odpadów zawierających emulsje poobróbkowe musi być poprzedzony szeregiem operacji polegających na [3]:

- usunięciu cieczy obróbkowej,
- odwodnieniu i wysuszeniu odpadów metalowych i niemetalowych.

Rozdział wiórów od cieczy obróbkowej oraz pozostałych zanieczyszczeń realizowany jest w sposób analogiczny do sposobu oczyszczania wiórów powstających w wyniku operacji obróbki wiórowej (toczenie, frezowanie, wiercenie, itp.).

Kolejny etap polega na rozdzieleniu pozostałych składników użytecznych tj. stopów metalu i pozostałości ścierniwa. Rozdział powinien być przeprowadzony na tyle efektywnie, aby uzyskane frakcje mogły zostać ponownie wykorzystane po ich uprzedniej obróbce termicznej, chemicznej, itp. Dobór odpowiedniego rodzaju obróbki zależy nie tylko od rodzaju występujących odpadów (metal, stopy polimetaliczne), lecz także od rodzaju wykorzystywanego ścierniwa. Wśród najczęściej stosowanych procesów rozdziału wyróżnić można [9]:

- proces jednostkowego rozdziału – Proces ten znajduje zastosowanie głównie przy rozdzieleniu materiałów silnie magnetycznych. Wykorzystuje on właściwości magnetyczne oraz powierzchniowe składników znajdujących się w odpadach poobróbkowych. Istotą procesu jest separacja magnetyczna w obszarze pola magnetycznego z wykorzystaniem separatora płytowego z ruchomym polem magnetycznym,
- proces flotacyjny – Proces ten możliwy do zastosowania w przypadku metali nie wykazujących własności magnetycznych. Jest to metoda rozdziału rozdrobnionych ciał stałych, która wykorzystuje różnicę w zwilżalności i ciężarze poszczególnych składników. Metoda ta polega na aeracji (napowietrzeniu) cząstek uprzednio wsypanych do zbiornika maszyny flotacyjnej. Cząstki, które są trudno zwilżalne otaczane są w większym stopniu przez pęcherzyki powietrza, dzięki czemu unoszą się one na powierzchni zbiornika. Następnie cząstki te są zbierane z powierzchni w postaci piany i osuszane. Można także poprawić efektywność flotacji poprzez zapewnienie odpowiednich warunków fizyko – chemicznych w trakcie procesu, a także poprzez dodatek tzw. odczynników flotacyjnych.

5. Podsumowanie

Właściwe zagospodarowanie odpadów metalowych pozostałych po obróbce skrawaniem jest zagadnieniem ważnym oraz kluczowym zarówno w aspekcie ochrony środowiska, jak i korzyści ekonomicznych. Zagadnienie to jest jednak związane z szeregiem trudności. Podstawowym i najważniejszym problemem w przypadku przedsiębiorstw, w których na obrabiarkach wykonywane są w ramach jednego procesu produkcyjnego części z metali żelaznych i nieżelaznych jest wzajemny rozdział wiórów. Oddzielenie od siebie poszczególnych materiałów jest konieczne zarówno w przypadku przeznaczenia wiórów do dalszego przetworzenia poprzez brykietowanie, jak również w celu bezpośredniej ich sprzedaży do skupu metali. Obecnie stosowane metody nie gwarantują całkowitego rozdziału wiórów z metali żelaznych i nieżelaznych. Rozwiązaniem może być wykonywanie części z różnych materiałów na osobnych obrabiarkach. Jednakże nie zawsze jest to możliwe ze względu na narzucony proces technologiczny, a także wymagany brak przestojów. Jako że przy planowaniu produkcji dąży się do jak najpełniejszego wykorzystania każdego stanowiska obróbkowego, należy uznać to rozwiązanie za trudne do implementacji.

Wióry mogą być zagospodarowane poprzez składowanie bądź brykietowanie, przy czym ten drugi sposób ich wykorzystania należy uznać za korzystniejszy zarówno w aspekcie ochrony środowiska, jak i rachunku ekonomicznego przedsiębiorstwa. Zanieczyszczenie wiórów cieczami chłodząco-smarującymi, smarami i olejami przyczynia się do degradacji środowiska naturalnego przy ich składowaniu. Natomiast przed procesem brykietowania wióry zostają oczyszczone, co umożliwia częściowy odzysk bądź bezpieczne unieszkodliwienie wspomnianych zanieczyszczeń. Brykietowanie sprawia również, iż odpady metalowe powstałe po obróbce skrawaniem stają się w pełni możliwe do przetworzenia. Istnieje możliwość ich łatwego przetopienia przy niskich stratach materiału, co jest utrudnione w przypadku wiórów, które są zanieczyszczone, a także mają niekorzystną tendencję do spalania się w piecach hutniczych ze względu na swoje wymiary – głównie niewielką grubość. Na podstawie powyższych rozważań wywnioskować można, iż brykietowanie wiórów jest najbardziej odpowiednią metodą ich zagospodarowania.

Literatura

- [1] Grzesik Wit. *Podstawy skrawania materiałów konstrukcyjnych*, WNT, Warszawa, 2010.
- [2] Q. Zhai, C. Yuan. Separating Manufacturing Metal Chips for Recycling through a Combined Hydrodynamic and Electromagnetic Approach, *Leveraging Technology for a Sustainable World*, 2012, str. 167-172.
- [3] M. Alwaeli. Gospodarcze wykorzystanie oraz ocena efektywności zagospodarowania niektórymi odpadami z produkcji metali i wyrobów metalowych, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 2010, 12.2, str. 49-66.
- [4] P. Löschner, K. Jarosz, A. Bok. Wpływ obróbki skrawaniem na środowisko naturalne, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 2016, 18.2, str. 11-16.
- [5] M. Cyprowski. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne cieczy obróbkowych, *Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka*, Wydawnictwo CIOP-PIB, 2012, str. 16-19.
- [6] T. Misiun. *Zagospodarowanie żelazonośnych odpadów hutniczych w metalurgii żelaza*, Katowice, 1985.
- [7] G. Tucholski. Chips versus briquettes: How the aluminium industry can effectively and efficiently recycle scrap, *International Aluminium Journal*, 2013, 89.1-2, str. 87-88.
- [8] G. Borowski, J. Kuczmaszewski. *Utylizacja drobnodziarnistych odpadów metalowych*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2005.
- [9] Ż. Konopacka. *Flotacja mechaniczna*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2005.

Ustawodawstwo polskie – remedium na krajową gospodarkę odpadami

Joanna Pasak¹, Krzysztof Pikoń²

¹ Urząd Miejski w Pyskowicach, e-mail: sowa_77@vp.pl

² Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, e-mail: krzysztof.pikon@polsl.pl

Streszczenie

Implementacja prawa unijnego do prawodawstwa polskiego, w zakresie gospodarki odpadami, wymusiło zmiany w zarządzaniu. Gminy przejmują obowiązki zarządzającego, a ustawa z dnia 13 września 1996 roku o utrzymaniu czystości i porządku w gminach staje się narzędziem do zarządzania. Działania te mają na celu przede wszystkim rozwój efektywnego systemu gospodarki odpadami. W artykule przedstawiono model oceny systemu gospodarki odpadami funkcjonującego przed i po nowelizacji ustawodawstwa polskiego. Dokonano analizy jakościowej oraz ilościowej systemów, podsumowując sprawność wprowadzonych rozwiązań.

Słowa kluczowe: Gospodarka odpadami, system gospodarki odpadami, ustawodawstwo w zakresie gospodarki odpadami, ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, zrównoważony rozwój

1. Wstęp

Polska gospodarka odpadami, w początkowej fazie rozwoju, ograniczała się głównie do odbioru odpadów z miejsca ich gromadzenia i wywożenia ich na składowiska odpadów, które zlokalizowane były na obrzeżach miasta lub poza ich granicami. Taki „model” funkcjonował głównie w miastach, na wsiach gospodarka odpadami w zasadzie nie istniała, powstałe odpady gromadzone były we własnym zakresie np. powstałe odpady były palone w piecach, w celu ogrzania domostw.

Z czasem gospodarka odpadami ewoluowała, a jej zasady zaczęły odnajdywać odzwierciedlenie w ustawodawstwie polskim. U schyłku lat 80-tych, jako pierwsze powstały składowiska odpadów, które spełniały określone wymogi prawne. Był to również okres, w którym zaczęto podejmować pierwsze próby segregacji odpadów, tworząc początki rozwiązań systemowych.

Okres rozwoju gospodarki odpadami to czas, w którym kryteria środowiskowe postrzegane były w sposób marginalny lub zupełnie ignorowane. Istotę stanowiło kryterium ekonomiczne, czasami jedyne jakim się kierowano. Wymagania, co do aspektów środowiskowych, jednak szybko rosły. Przełomowy moment to przystąpienie Polski do Unii Europejskiej. Implementacja przepisów unijnych do prawodawstwa polskiego spowodowała ogromne zmiany, zaostrzając standardy korzystania ze środowiska.

Nowe regulacje prawne to nowe podejście do hierarchizacji w gospodarce odpadami – do lamusa odchodzi jedna z głównych metod zagospodarowania odpadów tj. składowanie [1]. Podstawowym celem działań w gospodarce odpadami staje się dążenie do optymalizacji kryterium środowiskowego [2].

Aktualnie trendy w gospodarce odpadami podążają w kierunku realizacji gospodarki niskoodpadowej definiowanej, jako gospodarka o obiegu zamkniętym. Idea ta docelowo ma za zadanie doprowadzić do zmian sposobu myślenia i zmiany modelu konsumpcji. Stawia w pierwszej kolejności na ograniczenie ilości wytwarzanych odpadów, a w przypadku ich powstania na ich ponowne wykorzystanie oraz recykling.

2. Model systemu gospodarki odpadami

W niniejszym opracowaniu scharakteryzowano model gospodarki odpadami funkcjonujący przed nowelizacją ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach z dnia 13 września 1996 roku tj. przed 2012 rokiem oraz po procesie jej nowelizacji. W przedmiotowym akcie prawny zawarto liczne rozwiązania wzorując się na doświadczeniach krajów europejskich, definiując narzędzie umożliwiające zbudowanie nowoczesnego systemu gospodarki odpadami. Zmiany w modelu gospodarki odpadami zaprezentowano na przykładzie jednej z gmin położonych w województwie śląskim – Pyskowice. Celem opracowania jest ilościowa i jakościowa charakterystyka funkcjonujących modeli gospodarki odpadami.

2.1. System gospodarki odpadami przed nowelizacją

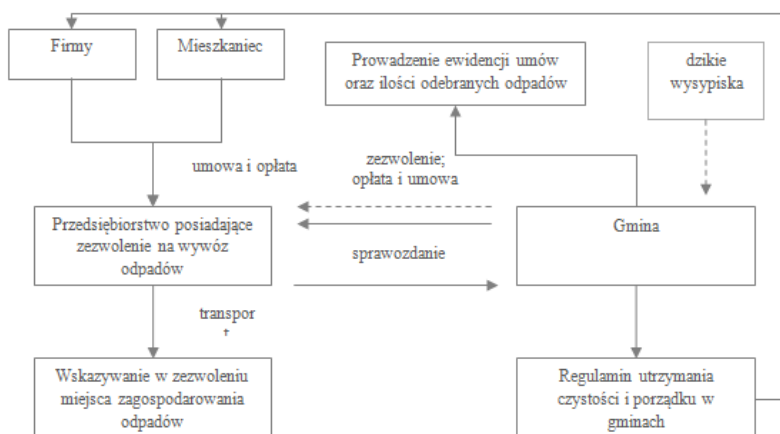
Ówczesny system gospodarki odpadami oparty był na prawach wolnego rynku, a jego główne zasady polegały na [3]:

- obowiązkowi zawarcia umowy na odbiór odpadów komunalnych mieszkańca z przedsiębiorcą posiadającym wymaganą prawem stosowną decyzję na prowadzenie działalności w przedmiotowym zakresie, zgodnie z zapisami aktu prawa miejscowego – regulaminem utrzymania czystości i porządku w gminie,
- ponoszeniu przez mieszkańca opłaty na rzecz przedsiębiorcy odbierającego odpady.

Gmina, jako organ kontrolujący, czuwała nad wypełnieniem obowiązków przez mieszkańców oraz przedsiębiorców działających na jej terenie. Ewidencjonowała umowy zawarte pomiędzy mieszkańcem, a przedsiębiorcą oraz gromadziła comiesięczne sprawozdania składane przez firmy odbierające odpady, zawierające informacje dotyczące umów zawartych z mieszkańcami oraz ilości odebranych od mieszkańców odpadów.

Mieszkaniec nie stosujący się do obowiązujących zasad zobowiązany został do ponoszenia opłaty na rzecz gminy, która przejmowała obowiązek właściciela nieruchomości, pobierając opłatę zgodną z decyzją Burmistrza Miasta. W przypadku przedsiębiorcy nie wypełniającego obowiązków wynikających z posiadanej decyzji, narażony był na jej utratę.

Mechanizm ten rodził jednak wiele patologii. Mieszkańcy często zawierali umowy na wymagane prawem miejscowym „minimum” np. w zabudowie jednorodzinnej umowy zawierane były na wywóz odpadów z pojemników o minimalnie wymaganej pojemności – 120l na wywóz jeden raz w miesiącu. Sytuacje te prowadziły do lokowania odpadów poza systemem na tzw. „dzikich wysypiskach”, które gmina zmuszona była usuwać na własny koszt. Ponadto nie istniały żadne mechanizmy zachęcające mieszkańców do zbiórki odpadów w sposób selektywny. Te działania gmina regulowała w aktach prawa miejscowego. Żeby jednak zachęcić mieszkańców do ekologicznych postaw często inwestowała własne środki finansowe na zbiórkę odpadów w sposób selektywny.



Rys. 1 Model systemu gospodarki odpadami przed nowelizacją ustawy z dnia 13 września 1996 roku o utrzymaniu czystości i porządku w gminach

Podstawowym motorem działań przedsiębiorców odbierających odpady był zysk, w efekcie czego poszukiwano rozwiązań najkorzystniejszych finansowo. Dlatego też deponowanie odpadów było dominującą metodą ich unieszkodliwiania.

Model systemu gospodarki odpadami funkcjonującego przed 2012 rokiem przedstawiony został na rysunku 1.

System gospodarki odpadami funkcjonujący wówczas w Gminie Pyskowice opierał się na stworzonych mechanizmach. Analizie poddano system funkcjonujący w 2010 roku, kiedy to gmina liczyła 18 000 mieszkańców, a całkowity strumień wygenerowanych w ciągu 1 roku odpadów wyniósł 7615,75 Mg. Z danych ewidencyjnych wynika, iż 94% całkowitej masy zebranych wówczas odpadów tj. 7164,13 Mg zostało zdeponowanych na składowisku, z czego 50 Mg stanowiły odpady pochodzące z „dzikich wysypisk”. Pozostałe 6% całkowitej masy odpadów to odpady zebrane w sposób selektywny, dzięki bezpłatnym zbiórkom zorganizowanym przez Gminę Pyskowice, z czego poszczególne frakcje odpadów poddano różnym procesom przetwarzania [4, 5]:

- 3,5% całkowitej masy odpadów poddano kompostowaniu tj. 264,02 Mg odpadów zielonych,
- 0,004% całkowitej masy odpadów poddano termicznemu przetwarzaniu tj. 0,307 Mg przeterminowanych leków,
- 2,5% całkowitej masy odpadów poddano różnym procesom recyklingu tj. 187,30 Mg (z czego udział w całkowitej masie odpadów poddanych różnym procesom recyklingu miały odpowiednio poszczególne frakcje odpadów: papier 0,35%, tektura 0,35%, szkło 1%, plastik 0,34%, PET 0,34%, metal 0,06%, aluminium 0,06%).

Taki stan rzeczy był efektem funkcjonujących mechanizmów prawnych i wprowadzonych rozwiązań systemowych. Pomimo bezpłatnej zbiórki odpadów selektywnie zbieranych zorganizowanych przez Gminę Pyskowice zainteresowanie mieszkańców było niewielkie. Udział w zorganizowanej zbiórce brali głównie mieszkańcy zabudowy jednorodzinnej, którzy dzięki selektywnej zbiórce mogli zaoszczędzić na wywozie odpadów, gdyż dla generowanych odpadów, niezależnie czy były posegregowane czy zmieszane, opłata była niezmienna.

2.2. System gospodarki odpadami po nowelizacji

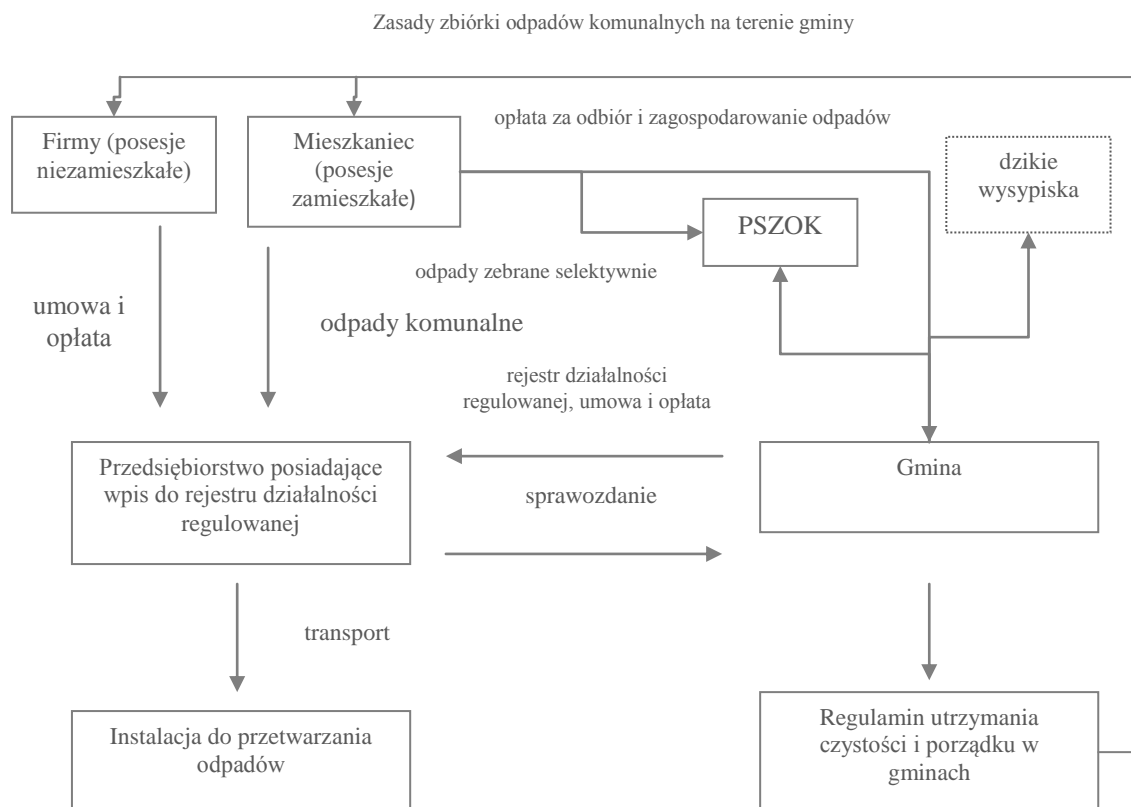
Dnia 1 lipca 2011 roku w życie weszła znowelizowana ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, która przewidywała na kolejne lata „plan naprawczy” funkcjonującego systemu gospodarki odpadami, umożliwiając stworzenie efektywnej gospodarki odpadami. Nowy system gospodarki odpadami zaczął funkcjonować z dniem 1 lipca 2013 roku. Zgodnie z założeniami ustawodawcy gmina stała się odpowiedzialna za gospodarkę odpadami na swoim terenie, a do jej obowiązków należało [6]:

- objęcie zorganizowanym systemem odbioru odpadów komunalnych mieszkańców posesji zamieszkałych,
- zapewnienie budowy, utrzymanie i eksploatacja własnych lub wspólnych z innymi gminami regionalnych instalacji przetwarzania odpadów komunalnych,
- ustanawianie selektywnego zbierania odpadów komunalnych obejmujące co najmniej frakcje papieru, metalu, tworzyw sztucznych, szkła, opakowań wielomateriałowych oraz odpadów ulegających biodegradacji,
- tworzenia punktów selektywnego zbierania odpadów komunalnych,
- prowadzenie działań informacyjnych i edukacyjnych w zakresie prawidłowego gospodarowania odpadami komunalnymi,
- osiągnięcie odpowiednich poziomów recyklingu oraz ograniczenie składowania odpadów,
- pełen nadzór nad gospodarowaniem odpadami przez przedsiębiorców działających na jej terenie.

Stworzony mechanizm umożliwił uszczelnienie systemu. Mieszkańcy objęci zorganizowanym systemem zbiórki odpadów ponosili opłatę na rzecz gminy, ta zaś za realizację usługi odbioru i zagospodarowania odpadów ponosiła opłatę na rzecz przedsiębiorcy. Opłata ponoszona przez mieszkańców uzależniona została od sposobu zbiórki odpadów tj. mieszkańcy, którzy zbierali odpady w sposób selektywny ponosili opłatę obniżoną

natomiast mieszkańcy, którzy nie segregowali odpadów zobligowani zostali do ponoszenia opłaty podwyższonej. Przedsiębiorcy odbierający odpady zobligowani zostali do dostarczenia wybranych frakcji do wskazanych instalacji przetwarzania odpadów, zachowując „zasadę bliskości”. Działania te ograniczyć miały proces składowania odpadów bez ich wcześniejszego przetworzenia [7].

Model systemu gospodarki odpadami funkcjonującego przed 2012 rokiem przedstawiony został na rysunku 2.



Rys. 2 Model systemu gospodarki odpadami po nowelizacji ustawy z dnia 13 września 1996 roku o utrzymaniu czystości i porządku w gminach

System gospodarki odpadami funkcjonujący wówczas w Gminie Pyskowice opierał się na stworzonych mechanizmach. Analizie poddano system funkcjonujący w 2014 roku, kiedy to gmina liczyła 17 316 mieszkańców, a całkowity strumień wygenerowanych w ciągu 1 roku odpadów wyniósł 6005,9 Mg. Z danych ewidencyjnych wynika, iż odebrane odpady zmieszane w ilości 4843,9 Mg poddane zostały procesom przetwarzania, z czego 19% odpadów tj. 1166,10 Mg zostało zdeponowanych na składowisku. Był to odpad reszkowy powstały po wcześniejszym procesie przetwarzania. Pozostałe odpady to odpady zebrane w sposób selektywny, z czego poszczególne frakcje odpadów poddano różnym procesom przetwarzania [4]:

- 8,8% całkowitej masy odpadów poddano kompostowaniu tj. 529,20 Mg odpadów zielonych,
- 0,23% całkowitej masy odpadów przekazano na stację demontażu, gdzie odpad poddano rozbiórce, a następnie poszczególne elementy odpowiednim procesom przetwarzania tj. 12,5 Mg odpadów wielkogabarytowych,
- 8,96% całkowitej masy odpadów poddano różnym procesom recyklingu tj. 535,40 Mg (z czego udział w całkowitej masie odpadów poddanych różnym procesom recyklingu miały odpowiednio poszczególne frakcje odpadów: papier 1,2%, tektura 1,2%, szkło 2,7%, plastik 1,85%, PET 1,85%, metal 0,08%, aluminium 0,08%).

Wprowadzone rozwiązania systemowe spowodowały, iż wzrósł poziom odpadów selektywnie zbieranych. Odpady komunalne zmieszane trafiały na sortownie, w celu „wychycenia” niewysegregowanych surowców, a na składowisko trafiły głównie odpady resztkowe powstałe po wcześniejszych procesach przetwarzania. Znacznie także zmniejszył się problem odpadów lokowanych poza systemem na tzw. „dzikich wysypiskach”, w 2014 roku zebrano ich 2,87 Mg. Ponadto ustawodawca, kierując się zasadą „zanieczyszczający płaci”, umożliwił pokrycie kosztów zbiórki odpadów pochodzących z „dzikich wysypisk” z opłaty wnoszonej przez mieszkańców. Przedsiębiorcy odbierający odpady z terenów gminy zobligowani zostali do przekazania odpadów zmieszanych oraz odpadów zielonych do instalacji przetwarzania odpadów komunalnych wskazanych w wojewódzkich planach gospodarki odpadami, gdzie poddane zostały procesom przetwarzania. Te wszystkie „zabiegi” pozwoliły na osiągnięcie wymaganych poziomów odzysku i recyklingu, co zaprezentowano w tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie wymaganych poziomów odzysku i recyklingu, do wyników uzyskanych przez Gminę Pyskowice w 2014 roku

Poziom recyklingu i przygotowania do ponownego użycia papieru, metali, tworzyw sztucznych i szkła [%]	
Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska	14 [8]
Gmina Pyskowice	28,96 [4]

2.3. System gospodarki odpadami – wyzwania przyszłości

Przed gminami stoją kolejne wyzwania. Podjęte dotychczas działania i kompleksowe podejście do gospodarki odpadami ma być narzędziem, dzięki któremu gminy osiągną stawiane im wymagania, w perspektywie do 2020 roku tj. [8, 9]:

- poziomu recyklingu i przygotowania do ponownego użycia takich frakcji jak papier, szkło, tworzywa sztuczne i metal, pochodzących z gospodarstw domowych, na poziomie minimum 50% w ujęciu wagowym,
- ograniczenia masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji przekazywanych do składowania, do nie więcej niż 35% wagowo całkowitej masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji przekazywanych do składowania, w stosunku do masy tych odpadów wytworzonych w 1995 roku,
- poziom recyklingu, przygotowania do ponownego użycia i odzysku innymi metodami innych niż niebezpieczne odpadów budowlanych i rozbiórkowych w wysokości co najmniej 70%.

Unia Europejska wyznacza jednak nowe wyzwania – gospodarkę o obiegu zamkniętym, stawiając na model gospodarczy silniej realizujący hierarchię postępowania z odpadami. Zdaniem Komisji Europejskiej, dla zapewnienia rozwoju nowoczesnej gospodarki odpadami komunalnymi należy stopniowo wdrażać bardziej rygorystyczne wymagania, takie jak [10]:

- zwiększenie ponownego wykorzystania i recyklingu odpadów komunalnych do minimum 60% w 2020 roku i 70% do 2030 roku,
- zwiększenie poziomu recyklingu odpadów opakowaniowych do 80% do 2030 roku, wyznaczając pośrednie cele na poziomie 60% do roku 2020 i 70% do roku 2025, w tym dla poszczególnych materiałów konkretne wytyczne.

Wsparciem dla powyższych celów ma być obowiązujący od 2025 roku zakaz składowania podlegających recyklingowi tworzyw sztucznych, metali, szkła, papieru i tektury oraz odpadów ulegających biodegradacji. Ponadto państwa członkowskie powinny dążyć do praktycznego wyeliminowania składowania do 2030 roku, zakładając 5% odpadów resztkowych koniecznych do składowania, które nie będą nadawać się do odzysku.

Czy zastosowane „narzędzie prawne” podała tym wyzwaniom

3. Podsumowanie

Reforma ustawodawstwa polskiego w zakresie gospodarki odpadami związana była z burzliwymi zmianami. Wzorce zaimplementowane z prawodawstwa unijnego wymusiły przeorganizowanie systemu zarządzania. Władztwo nad odpadami przekazano gminom, a jako narzędzie umożliwiające realizację powierzonych gminom zadań – znowelizowaną ustawę z dnia 13 września 1996 roku o utrzymaniu czystości i porządku w gminach. Był to początek długiej drogi, na końcu której „czeka” nowoczesny system gospodarki odpadami, który będzie współgrał z zasadami zrównoważonego rozwoju.

Z dniem 1 lipca 2013 roku zaczyna funkcjonować nowy system gospodarki odpadami, który zgodnie z założeniami zorganizowanym odbiorem odpadów obejmuje mieszkańców posesji zamieszkałych. Działania te, z założenia uszczelniać mają system gospodarki odpadami oraz zapewnić prawidłowe postępowanie z odpadami.

Ponad trzyletni okres funkcjonowania nowych rozwiązań pokazał, iż wprowadzone rozwiązania podążają w dobrym kierunku. Ograniczono znacznie składowanie odpadów, wzrosła ilość odpadów selektywnie zbieranych, a i mechanizmy na rynku odpadowym zmieniły się. Czas te pozwolił także na wysunięcie pierwszych wniosków, co należałoby usprawnić aby system działał jeszcze korzystniej. Wprowadzone zostają kolejne zmiany w ustawodawstwie polskim, które otworzyły nowe możliwości m.in. umożliwiły zagospodarowanie odpadów poza regionem ich wytworzenia, co pozwala na dobór form zagospodarowania najkorzystniejszych pod względem ochrony środowiska.

W artykule zaprezentowano wyniki analizy jakościowej i ilościowej systemów gospodarki odpadami funkcjonujących przed i po procesie nowelizacji ustawodawstwa polskiego, ujawniając dotychczasową sprawność „narzędzia prawnego”

Literatura

- [1] J. Pasak, K. Pikoń. *Proces legislacyjny, a środowisko naturalne – czy zmiany w ustawodawstwie polskim dotyczącym gospodarki odpadami spowodują jego poprawę ?*, Współczesne Problemy Ochrony Środowiska IV, Katedra Technologii i Urzędzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice, 2017.
- [2] J. Ziara, B. Pasko. Zrównoważona gospodarka odpadami komunalnymi, *Przegląd Komunalny*, 2017, 5, ABRYS Sp. z o.o.
- [3] Górski M.: *Gmina jako właściciel odpadów komunalnych*, ABRYS Sp. z o.o., *Przegląd Komunalny* nr 5 (224)/2010, maj.
- [4] Informacje z Urzędu Miejskiego w Pyskowicach.
- [5] J. Pasak., K. Pikoń. Ewaluacja wpływu na środowisko systemu gospodarki odpadami, na przykładzie Gminy Pyskowice, Politechnika Śląska, Katedra Technologii i Urzędzeń Zagospodarowania OdpadówPraca zbiorowa pod redakcją Marcina Landrata Paliwa z odpadów, Badania i rozwiązania praktyczne, 2015, Gliwice.
- [6] Ustawa z dnia 13 września 1996 roku o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (t.j.Dz.U.2017.1289).
- [7] J. Pasak, K.Pikon. Ewaluacja wpływu na środowisko systemu gospodarki odpadami po procesie legislacyjnym wprowadzającym zmiany w ustawodawstwie polskim, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 2015, 17(4).
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 grudnia 2016 r. w sprawie poziomów recyklingu, przygotowania do ponownego użycia i odzysku innymi metodami niektórych frakcji odpadów komunalnych (Dz.U.2016.2167).
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 25 maja 2012 r. w sprawie poziomów ograniczenia masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji przekazywanych do składowania oraz sposobu obliczania poziomu ograniczania masy tych odpadów (Dz.U.2012.676).
- [10] Den Boer E *Cele ambitne, ale czy realne ?*, Wydawca: ABRYS Sp. z o.o., *Przegląd Komunalny* nr 10 (277)/2014, październik.

Rekultywacja zbiornika Paprocany - problemy i wyzwania

Patrycja Wielgus¹, Katarzyna Moraczewska-Majkut¹, Witold Nocon¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, e-mail: patrycjawielgus@onet.eu, Katarzyna.Moraczewska-Majkut@polsl.pl, Witold.K.Nocon@polsl.pl

Streszczenie

Na przestrzeni lat jakość wód powierzchniowych pogarsza się na skutek postępu cywilizacyjnego oraz zmieniającego się klimatu. Proces eutrofizacji, w którym naturalny ekosystem wzbogacany jest w związki biogenne, przyczynia się do zakwitów glonów oraz innych struktur roślinnych, powodując tym samym zachwianie naturalnej równowagi środowiska oraz niekorzystne zmiany parametrów jakościowych wody. Celem niniejszej pracy było zaproponowanie rozwiązań rekultywacji zbiornika Paprocany w Tychach. Na podstawie przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że jezioro to charakteryzuje się przede wszystkim niskim stopniem nasycenia wody tlenem oraz wysokimi stężeniami związków biogennych, takich jak azot i fosfor. Jako metodę rekultywacji zaproponowano inaktywację fosforu z jednoczesnym napowietrzaniem warstw przydennych. W miarę upływu lat i rozwoju technologii, szczególnie biologicznych metod rekultywacji zbiorników wodnych, w przypadku Paprocany, można również rozważyć mikrobiologiczną)

Słowa kluczowe: Rekultywacja, zbiorniki wodne, Paprocany, środowisko, związki biogenne

1. Wstęp

Wody powierzchniowe coraz częściej ulegają degradacji w wyniku postępu cywilizacyjnego społeczeństw oraz nieustannie zmieniającego się klimatu. Z rozwojem i polepszeniem standardów życia związana jest działalność człowieka, która w dużej mierze wpływa także na formę i jakość środowiska naturalnego [4,6].

Stan wód w zbiornikach zamkniętych, pomimo podejmowanych działań ograniczających wzbogacanie w związki biogenne, wciąż pozostawia wiele do życzenia. Proces eutrofizacji wód niesie za sobą negatywne skutki dla środowiska, które są niewątpliwie problemem występującym już nie tylko na skalę lokalną, ale także globalną [1]. Niekorzystne zmiany dla naturalnego ekosystemu jezior, po pewnym czasie mogą przyjąć postać reakcji łańcuchowej i doprowadzić do postępującej i nieodwracalnej degradacji zarówno naturalnych, jak i sztucznych zbiorników wodnych [6].

Nie ulega więc wątpliwości, że poprawa stanu wód i podjęcie działań, mających na celu ograniczenie wzrostu ilości substancji biogennych, jest wyzwaniem dla naukowców wielu dziedzin związanych z ochroną środowiska naturalnego.

2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy było zaproponowanie sposobu rekultywacji zbiornika Paprocany w oparciu o wiedzę teoretyczną oraz wyniki analizy fizykochemicznej wody.

Zakres obejmował pobór próbek wody i ich analizę w celu zaprezentowania aktualnego stanu jeziora. Ponadto, w pracy przedstawiono również charakterystykę zbiornika Paprocany, metodykę przeprowadzonych badań, a także proponowane sposoby rekultywacji.

3. Dane morfometryczne zbiornika Paprocany

Zbiornik Paprocany znajduje się na obszarze miasta Tychy. Jest zbiornikiem sztucznym powstałym dla potrzeb Huty Paprockiej ok. 1796 roku [8]. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe dane hydrometryczne omawianego zbiornika.

Tabela 1. Dane morfometryczne zbiornika Paprocany

Parametr	Wielkość
Powierzchnia	132 ha
Długość jeziora	2,4 km
Głębokość maksymalna	3,0 m
Głębokość średnia	1,94 m
Objętość	ok. 2 mln m ³

Zbiornik Paprocany jest jeziorem zeutrofizowanym, zakwity sinic pojawiają się w nim regularnie w okresie letnim. W czasie zakwitu liczba komórek tych organizmów wzrasta i osiąga wartość nawet do kilkunastu tysięcy w jednym litrze wody [4]. Nadmierny wzrost tych form przyczynia się do zachwiania naturalnej równowagi środowiska oraz pogorszenia jakościowych parametrów wody. W wyniku nadmiernie zgromadzonej materii organicznej zakłócony zostaje również proces samooczyszczania wody zbiornika [2].

Na przestrzeni lat podjęto działania mające na celu przywrócenie zdegradowanemu zbiornikowi wartości użytkowej. W roku 2007 zdecydowano się na instalację rezonatora wodnego, emitującego fale elektromagnetyczne wytrącające tlen z cząstek wody. Zastosowana metoda rekultywacji nie przyniosła jednak zadowalających efektów. W roku 2014 w zbiorniku Paprocany zamontowano fontanny, których celem jest poprawa warunków tlenowych w jeziorze, a w konsekwencji ograniczenie zakwitu sinic. Zakres napowietrzania zbiornika jest jednak stosunkowo mały i również nie przynosi oczekiwanych rezultatów. Pomimo podejmowanych działań w celu poprawy jakości wody, problem zakwitu glonów w tym zbiorniku wciąż nie został rozwiązany (Rys. 1).



Rys. 1 Proces eutrofizacji – zbiornik Paprocany w Tychach, r. 2016 [7]

4. Metodyka badań

4.1 Pobór próbek

Próbki wody do badań fizykochemicznych pobrane zostały w trzech charakterystycznych dla zbiornika miejscach, które zaznaczono na mapie (Rys. 2).

- dopływ
- kąpielisko
- odpływ



Rys. 2 Mapa zbiornika Paprocany z zaznaczonymi miejscami poboru próbek wody [9]

Wodę na dopływie zbadano w celu sprawdzenia stężenia substancji biogennych dopływających do zbiornika, a których obecność wpływa na zakwit sinic, regularnie pojawiający się w tym jeziorze. Próbkę pobrano także w kąpielisku oraz na odpływie, dzięki czemu możliwe było porównanie stężeń tych substancji oraz określenie przyczyny ich występowania w zbiorniku.

4.2 Metodyka oznaczeń

Nasylenie wody tlenem, stężenie tlenu rozpuszczonego, przewodność właściwą oraz pH oznaczono w miejscu pobierania próbek za pomocą miernika wieloparametrowego Elmetron CX-401, w oparciu o instrukcję producenta. Pozostałe oznaczenia wykonano w laboratorium Zakładu Technologii Wody i Ścieków, których metodyka była zgodna z Polskimi Normami.

Oznaczenie zasadowości ogólnej wykonano w oparciu o normę PN-EN ISO 9963-1:2001 [PN-EN ISO 9963-1:2001 Jakość wody - Oznaczanie zasadowości - Część 1: Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny].

W celu określenia stężenia fosforu ogólnego, próbki wody poddano mineralizacji kwasem azotowym i siarkowym. Stężenie fosforu ogólnego oraz rozpuszczalnych ortofosforanów wykonano metodą kalorymetryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2006 [PN-EN ISO 6878:2006 Jakość wody - Oznaczanie fosforu - Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu].

Azot amonowy oznaczono metodą bezpośredniej nessleryzacji [PN-C-04576-4:1994 Woda i ścieki - Badania zawartości związków azotu - Oznaczanie azotu amonowego w wodzie metodą bezpośredniej nessleryzacji].

5. Wyniki

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań próbek wody pobranych w charakterystycznych dla zbiornika miejscach: dopływ, kąpielisko oraz odpływ (Rys. 2). Próbkę wody pobierano w trzech seriach w okresie październik - grudzień 2016 roku.

Tabela 2. Wyniki badań jakości wody

Parametr	Jednostka	DOPIYW			KĄPIELISKO			ODPIYW		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
seria										
pH	-	7,14	7,25	7,15	6,6	6,91	6,67	6,58	6,92	6,71
nasylenie wody tlenem	%	35	37	42	58	62	59	53	65	72
stężenie tlenu rozpuszczonego	$mg O_2 / dm^3$	4,2	4,1	4,9	6,5	7,1	6,6	6,1	7,2	7,5
przewodność	$\mu S/cm$	698	688	693	533	537	527	537	534	531
zasadowość	$mval/dm^3$	1,6	1,5	1,5	1,3	1,4	1,4	1,6	1,7	1,4
fosfor ogólny	mg/dm^3	0,22	0,38	0,31	0,12	0,18	0,15	0,10	0,17	0,17
ortofosforany	mg/dm^3	0,012	0,042	0,037	0,008	0,018	0,024	0,005	0,007	0,018
azot amonowy	mg/dm^3	3,4	3,2	2,2	6,0	1,6	1,2	1,1	1,2	1,2

Odczyn w przypadku badanej wody wynosił około 6,72 na odpływie i w kąpielisku oraz 7,18 na dopływie. Przeważnie pH wód powierzchniowych waha się w granicach od 6,5 do 8,5. Obniżenie wartości odczynu spowodowane jest najczęściej występowaniem kwaśnych opadów atmosferycznych. Dopływ ścieków alkalicznych lub rozwój organizmów wodnych zużywających CO₂, skutkuje wzrostem wartości pH [4]. Wyraźny spadek pH wody w zbiorniku Paprocany, w miarę oddalania od dopływu, może być spowodowany również charakterem zlewni samego zbiornika, która w przeważającej części pokryta jest lasami. W związku z powyższym w obręb misy jeziora doprowadzane są spływy powierzchniowe niosące ze sobą ładunki m.in. kwasów humusowych.

Oznaczenie przewodności, czyli miary zawartości jonów, wykonuje się w celu określenia zasolenia wody, stężenia substancji rozpuszczonych czy wyznaczenia przybliżonej siły jonowej [4]. Przewodność na dopływie jest najwyższa i wynosi 698 $\mu S/cm$. W przypadku kąpieliska uzyskana wartość jest najniższa i równa się 527 $\mu S/cm$. Na odpływie natomiast przewodność nieznacznie wzrasta osiągając wartość około 530 $\mu S/cm$. Warto zwrócić uwagę na bardzo dużą różnicę przewodności właściwej wody dopływającej do zbiornika a wody w kąpielisku i na odpływie. Świadczyć to może o wysokim udziale wód opadowych w kształtowaniu warunków hydrochemicznych zbiornika Paprocany.

Nasylenie wody tlenem, to inaczej stosunek stężenia tlenu rozpuszczonego w badanej próbce wody do jego stężenia w wodzie destylowanej pod ciśnieniem normalnym dla danej temperatury [4]. Stopień nasycenia stanowi jeden ze wskaźników określających skalę zanieczyszczenia wód powierzchniowych, co przedstawia tabela 3.

W oparciu o dane literaturowe można stwierdzić, że woda dopływająca do zbiornika charakteryzuje się niskim stopniem nasycenia wody tlenem, zmierzającym do osiągnięcia deficytu tlenowego. Nasylenie wody

tlenem w kąpielisku oraz na odpływie klasyfikuje wodę ze zbiornika Paprocany jako zanieczyszczoną. Stężenie tlenu rozpuszczonego w badanych próbkach jest najniższe na dopływie i wynosi $4,1 \text{ mg } O_2/\text{dm}^3$. W kąpielisku i na odpływie wartość ta wzrasta powyżej $6 \text{ mg } O_2/\text{dm}^3$. Tlen rozpuszczony występujący w wodzie pochodzi głównie z powietrza oraz z procesów fotosyntezy prowadzonych przez rośliny wodne zawierające chlorofil [4]. Zawartość tlenu rozpuszczonego potwierdza przede wszystkim, że w wodzie zachodzą procesy rozkładu materii organicznej.

Tabela 3. Jakość wód w zależności od stopnia nasycenia wody tlenem [4]

Jakość wód	Stopień nasycenia wody tlenem
wody czyste	100%
wody nieznacznie zanieczyszczone	80-99%
wody zanieczyszczone	51-79%
wody wyraźnie zanieczyszczone	40-50%
wody bardzo zanieczyszczone	< 40% deficyt tlenowy

Fosfor, jako związek biogeny w dużej mierze przyczynia się do procesu eutrofizacji zbiorników wodnych. Obecne w wodzie związki fosforu przyczyniają się do nadmiernego rozwoju fitoplanktonu. Najwyższe stężenia w badanych próbach odnotowano na dopływie i wynosiły one nawet $0,38 \text{ mg P/dm}^3$. Świadczy to przede wszystkim o znaczącej roli dopływu w procesie wzbogacania zbiornika Paprocany w związki fosforu. Podobna sytuacja występuje w przypadku ortofosforanów rozpuszczonych. Uzyskane w badanych próbkach stężenia tych form fosforu na dopływie wynosiły do $0,042 \text{ mg/dm}^3$. Najniższe stężenia i to zarówno fosforu ogólnego jak i ortofosforanów rozpuszczonych odnotowano w wodach odpływu. Świadczyć to może o istotnej roli osadów zbiornika Paprocany w procesie bioakumulacji fosforu.

Obecność w wodzie azotu amonowego świadczy o możliwości zanieczyszczenia zbiornika ściekami, głównie fekalnymi, charakteryzującymi się bardzo wysokimi stężeniami azotu amonowego. Wysoka zawartość azotu amonowego w obrębie kąpieliska (do $6,0 \text{ mg N/dm}^3$) może świadczyć o napływie do zbiornika niedostatecznie oczyszczonych ścieków bytowo-gospodarczych z terenu znajdującego się w bezpośrednim sąsiedztwie tej części zbiornika. Wysokie stężenia azotu amonowego w wodzie dopływającej do jeziora, które były obserwowane w trakcie trzech serii badań potwierdzają, że do zbiornika wprowadzane są pewne ładunki ścieków bytowo-gospodarczych.

Wyniki badań pokazują, że zbiornik Paprocany jest obiektem zdegradowanym i zeutrofizowanym, w którym dochodzi corocznie do zakwitów sinic eliminujących zbiornik jako kąpielisko. W związku z powyższym należy jak najszybciej podjąć działania zmierzające do szeroko pojętej rekultywacji.

6. Propozycje rekultywacji zbiornika Paprocany

Stosowane obecnie metody rekultywacji zbiorników wodnych mają zalety, jak i wady. Wybór najskuteczniejszej metody, w przypadku jeziora Paprocany, wymaga uwzględnienia wielu czynników mających wpływ na jakość wody w zbiorniku.

Najważniejszym zagadnieniem jest z całą pewnością ograniczenie dopływu biogenów do zbiornika. Ze względu na to, że zbiornik zasilany jest jedynie przez pojedynczy dopływ konieczne jest rozpoczęcie prac zmierzających do poprawy jakości wody w Gostynce (np. poprzez wspomaganie procesów samooczyszczania). Należy zwrócić również uwagę na możliwość niekontrolowanych i nielegalnych zrzutów ścieków bytowo-gospodarczych z terenu zlewni zbiornika. Bez wykonania tych podstawowych zabiegów bezpodstawnym staje się podejmowanie zabiegów rekultywacyjnych wód i osadów dennych jeziora Paprocany, ponieważ problem postępującej degradacji uzależniony jest od ciągłego dopływu biogenów.

Rozważając metody rekultywacyjne, które mogą być zastosowane w celu zmniejszenia ilości substancji biogenych w obrębie misy zbiornika rozważyć można metodę usuwania osadów dennych. Metoda ta jest

efektywna przede wszystkim w przypadku znacznych stężeń zanieczyszczeń. Ma ona jednak pewne ograniczenia: jest czasochłonna, kosztowna, wymaga zagospodarowania wydobytych osadów oraz w znaczny sposób ingeruje w naturalny ekosystem jezior. Nie bez znaczenia jest również ogólny brak akceptacji społecznej - jezioro Paprocany szeroko wykorzystywane jest jako miejsce odpoczynku i rekreacji dla okolicznych mieszkańców. Na tego typu działaniach ucierpiałaby również część przyrodnicza, szczególnie zaś ichtiofauna.

Inną metodą rekultywacji, która nie ingeruje tak drastycznie w ekosystem jest natlenianie warstw przydennych. Ma ono na celu przede wszystkim przywrócenie odpowiednich warunków tlenowych. Stopień nasycenia wody tlenem w zbiorniku Paprocany jest niski i klasyfikuje jezioro jako silnie zanieczyszczone. Napowietrzanie jest zatem metodą jak najbardziej wskazaną w przypadku tego zbiornika, ale ponieważ efekty tej metody nie są długotrwałe, trzeba byłoby zastosować równoległe inne procesy, które inaktywowałyby substancje biogenne skumulowane w osadach dennych i wodzie. Metoda natleniania, choć wydaje się właściwa, ma również pewne wady. Otóż podczas wprowadzania tlenu do warstw przydennych istnieje poważne ryzyko wzruszenia osadów dennych, w których skumulowane są duże ładunki substancji biogennej. Celowym zatem wydaje się zastosowanie inaktywacji fosforu przy użyciu jednostek pływających, które jednocześnie mogą natleniać wodę. Metoda ta jest stosunkowo tania, przyczynia się do zmniejszenia stężenia fosforu w zbiornikach wodnych, tym samym ograniczając w nich proces eutrofizacji. Jednak jej zasadniczą wadą jest to, że fosfor nie jest usuwany ze zbiornika, a jedynie wytrącony w postaci nierozpuszczalnych związków fosforu. W związku z powyższym realnym staje się jego ponowne uruchomienie w przypadku pogorszenia się warunków tlenowych w jeziorze.

Skuteczne mogłyby również okazać się w przypadku zeutrofizowanych wód zbiornika Paprocany, metody biologiczne, takie jak mikrobiologiczna bioremediacja. Ze względu jednak na wysokie koszty prowadzenia takich zabiegów należałoby rozważyć stronę ekonomiczną takiego przedsięwzięcia oraz przeprowadzić badania wstępne na wodach zbiornika, w celu wytypowania najefektywniej "pracujących" mikroorganizmów. Ze względu jednak, że jest ona nieszkodliwa dla środowiska, można ubiegać się o dofinansowanie z odpowiednich funduszy europejskich. Zastosowane szczepy mikroorganizmów powinny być dostosowane do miejscowych warunków klimatycznych. Ważne jest również, że do oczyszczenia zbiornika nie jest wymagany specjalistyczny sprzęt ani inne specjalne wymogi (np. związane z dojazdem do brzegu jeziora).

W Polsce od wielu lat podejmowane są również próby rekultywacji wód za pomocą biomanipulacji. Zbiorniki wodne silnie zarastające zarybiano amurem (*Ctenopharyngodon idella*) oraz tołpygą (*Hypophthalmichthys molitrix*) - rybami reintrodukowanymi pochodzącymi z Dalekiego Wschodu. W przypadku amura planowano, że ryba ta szybko usunie roślinność wodną, natomiast w przypadku tołpygi - żywiącej się planktonem, podejmowane były próby zwalczania nadmiernego rozwoju fito- i zooplanktonu. Ryby te oczywiście nie spełniły pokładanych w nich nadziei, w niektórych przypadkach przyczyniając się do dalszej degradacji zbiorników. W związku z powyższym tego typu biomanipulacja stosowana być nie może. Jedynym rozwiązaniem, które mogłoby przyczynić się do poprawy parametrów ekosystemu jeziora Paprocany może być przebudowa ichtiofauny w oparciu o rodzime gatunki drapieżne (szczupak, sum, sandacz). Zwiększenie procentowego udziału ryb drapieżnych w ogólnej biomasy ryb spowoduje wywarcie większej presji na ryby spokojnego żeru, a tym samym przyczyni się do zmniejszenia ich presji na zooplankton (żywiący się glonami) oraz niekorzystne oddziaływanie na osady denne (zamulanie warstwy hypolimnionu i uwolnienie skumulowanych tam nierozpuszczonych form fosforu). Selektywne wylawianie ryb drapieżnych spowoduje natomiast usunięcie z wody wbudowanych w ich tkanki związków fosforu i azotu. Jest to jednak proces bardzo kosztowny i długotrwały i możliwy do zastosowania tylko jako element wspomagający inne procesy.

7. Podsumowanie

Wysokie stężenia związków biogennej, szczególnie azotu i fosforu, są główną przyczyną zakwitów glonów oraz innych struktur roślinnych. Wpływają one w negatywny sposób na jakość i wygląd zbiorników wodnych. Mogą przyczynić się one do uciążliwości zapachowej, obniżonej przejrzystości wód, rozwoju toksycznych metabolitów, a w końcowym efekcie do degradacji zbiornika.

Wybór najskuteczniejszej metody rekultywacji jezior powinien być dokonany w oparciu o wnikliwą analizę hydrobiologiczną wód. Tylko wykonanie szeregu badań może ukazać charakterystykę danego zbiornika, na

podstawie której będzie można dokonać właściwego wyboru metody oczyszczania, skutecznej w przypadku danego jeziora. Ważne przy wyborze danej metody są również względy ekonomiczne, czyli koszty związane z zastosowaniem konkretnego sposobu oczyszczania wód.

Współczesna nauka oparta na wieloletnim doświadczeniu oraz badaniach, proponuje nam wiele metod rekultywacji akwenów wodnych, zarówno mechanicznych, chemicznych, jak i biologicznych. Każda z nich posiada zarówno zalety, jak i wady i każda w mniejszym lub większym stopniu ingeruje w naturalny ekosystem wód.

Podejmując decyzję oczyszczania zdegradowanych zbiorników wodnych warto wykorzystać nie tyle jedną, co kilka metod oczyszczania wód równocześnie. Takie działanie zwiększy prawdopodobieństwo właściwego doboru metody dla danego zbiornika, a także wpłynie na wzrost efektywności oczyszczania wód w danym jeziorze.

Biorąc pod uwagę typ miktyczny zbiornika, powód degradacji, czas rekultywacji czy koszt, w przypadku Paprocan, najbardziej skuteczne może okazać się zastosowanie inaktywacji fosforu. Ze względu na niski stopień nasycenia wody tlenem zaleca się także napowietrzanie warstw przydennych. W miarę upływu lat i rozwoju technologii, szczególnie biologicznych metod rekultywacji zbiorników wodnych, w przypadku Paprocan, można byłoby zastanowić się nad mikrobiologiczną bioremediacją.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego 08/040/BK_17/0065

Literatura

- [1] J. Chmist J, M. Hämmerling. Wybór najskuteczniejszej metody rekultywacji zbiorników wodnych z wykorzystaniem metody AHP, *Acta Sci. Pol. Formatio Circumiectus*, 2016, nr 15(2), s. 27-39.
- [2] R. Chróst. Mikrobiologiczna bioremediacja zanieczyszczonych i zeutrofizowanych płytkich zbiorników wodnych, *Wiadomości hydrobiologiczne*, 2014, z. 205(9), s. 3-5.
- [3] J. Dąbrowska. Methods of reclamation of water reservoirs, *Acta Sci. Pol. Formatio Circumiectus*, 2008, nr 7(1), s. 63-79.
- [4] A. Kowal, M. Świdorska-Bróż. *Oczyszczanie Wody*, Wyd. 4, Warszawa, PWN, 2000, ISBN: 83-01-12107-6.
- [5] A. Prusak, P. Stefanów. Badania nad właściwościami operacyjnymi metody AHP, *Folia Oeconomica Cracoviensia*, 2011, nr 52, s.87-104.
- [6] P. Rybacki, J. Ratajczak, E. Osuch, A. Osuch. Analiza procesu inaktywacji jonów fosforowych w wodzie Jeziora Durowskiego, *Inżynieria ekologiczna*, 2016, nr 47, s. 33-39.
- [7] Tychy, <http://www.tychy.pl/2016/07/12/naukowcy-zbadaja-jezioro/> (16/11/2017).
- [8] PEUK, <http://www.peuk.fiiz.pl/pl/poi/3280085> (16/11/2017).
- [9] Google Maps, <https://www.google.pl/maps> (16/11/2017).

Wykorzystanie odpadów organicznych w uprawie wybranych gatunków grzybów z rodzaju boczniak (*Pleurotus* ssp.)

Luiza Dawidowicz¹

¹Wydział Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, e-mail: loocy7@op.pl

Streszczenie

Podczas ostatnich kilkunastu lat obserwuje się niezwykle dynamiczny rozwój produkcji grzybów jadalnych i leczniczych. Spowodowany jest on przede wszystkim dużą dostępnością tanich, często odpadowych materiałów z produkcji rolniczej i przemysłu drzewnego oraz włókienniczego, które mogą stanowić podłoża do ich uprawy. Obecnie wiele gatunków grzybów, w tym boczniki, uprawia się na tzw. „twardej” słomie, czyli pszennej, żytniej i pszenżytniej. Ze względu na zmniejszające się zasoby słomy zbóż w Polsce poszukuje się alternatywnego podłoża i dodatków do podłoża. Dzięki zastosowaniu odpadów organicznych w uprawie grzybów staje się ona ekologiczna i nie szkodzi środowisku naturalnemu. Wykorzystanie materiałów odpadowych pod uprawę przyczyni się do wprowadzenia nowego sposobu ich utylizacji. W pracy przedstawiono wykorzystanie różnego rodzaju odpadów organicznych do uprawy grzybów z rodzaju boczniak takich jak: bocznik łyżkowaty, bocznik różowy, bocznik *Pleurotus tuber-regium*, bocznik mikołajkowy, bocznik *Pleurotus nebrodensis*, bocznik cytrynowy, bocznik florydzki i bocznik ostrygowaty.

Słowa kluczowe: uprawa grzybów, podłoże, dodatki do podłoża, suplementacja, utylizacja odpadów organicznych

1. Wstęp

Uprawa grzybów jadalnych i leczniczych ma wielowiekową tradycję. Największym producentem grzybów na świecie są Chiny. W kraju tym historia uprawy grzybów sięga kilku tysięcy lat. W Europie uprawę grzybów – pieczarki (*Agaricus* ssp.) – zapoczątkowano we Francji w XVII w. Do Polski uprawa pieczarki dotarła w pierwszej połowie XIX w. Dynamiczny rozwój produkcji grzybów jadalnych i leczniczych spowodowany jest między innymi dużą dostępnością tanich, często odpadowych materiałów z produkcji rolniczej, ogrodniczej, przemysłu drzewnego, włókienniczego, itp., które mogą stanowić potencjalne podłoża do ich uprawy. Produkcja grzybów dzięki temu jest ekologiczna i nie wymaga dużych nakładów finansowych. Grzyby charakteryzują się dużą zdolnością do rozkładania kompleksów lignino-celulozowych dlatego też możliwa jest ich uprawa na lokalnie dostępnych odpadach organicznych. Uprawa może się nieznacznie różnić w różnych częściach świata, ze względu na dostępność substratów do produkcji podłoża. Uprawę grzybów charakteryzuje także niezbyt skomplikowana technologia. Obecnie uprawianych jest na świecie około 100 gatunków grzybów, z czego ponad 20 na skalę wielkotowarową [1-5].

Rodzaj bocznik *Pleurotus* obejmuje około 70 gatunków. Najbardziej znany i najczęściej spotykany w strefie klimatu umiarkowanego jest bocznik ostrygowaty (*Pleurotus ostreatus*(Jacq.) P. Kumm.). W Polsce jest on często występującym gatunkiem w lasach, parkach i ogrodach jak również jest powszechnie uprawiany. Grzyby z rodzaju bocznik zajmują na świecie trzecie miejsce pod względem wielkości produkcji, zaraz po pieczarce dwuzarodnikowej (*Agaricus bisporus* (J.E. Lange) Imbach) i twardziaku shiitake (*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler). Polska jest obecnie czołowym producentem bocznika ostrygowatego w Europie. Na świecie grzyby z rodzaju bocznik występują w stanie naturalnym na wszystkich kontynentach z wyjątkiem Antarktydy. Poszczególne gatunki różnią się m.in. kształtem i wielkością owocników, barwą, występowaniem oraz wymaganiami w stosunku do środowiska. W krajach azjatyckich uprawia się wiele gatunków i odmian bocznika, które w Polsce są praktycznie nieznane i nie uprawiane na skalę wielkotowarową [6].

Niniejsza praca ma na celu krótką charakterystykę uprawy kilku wybranych gatunków grzybów z rodzaju bocznik na podłożach z wykorzystaniem odpadów organicznych.

2. Uprawa bocznika na podłożach z wykorzystaniem odpadów organicznych

Obecnie w Polsce grzyby z rodzaju bocznik uprawia się na dobrej jakości, jednorocznej, tzw. „twardej” słomie, czyli pszennej, żytniej i pszenżytniej. Jednakże ze względu na zmniejszające się zasoby słomy zbóż w naszym kraju poszukuje się alternatywnego podłoża do uprawy grzybów. Może je stanowić słoma traw energetycznych, które uprawia się na jak największą biomasę i obecnie pojawił się problem z jej wykorzystaniem. Trawy energetyczne mogą być zastosowane jako łatwo dostępne podłoże, na którym możliwa będzie uprawa grzybów. W podobny sposób można rozwiązać problem jaki stanowią paździerze konopne – odpad z przemysłu włókienniczego. Wykorzystanie ich pod uprawę przyczyni się do wprowadzenia nowego sposobu utylizacji. Dzięki zastosowaniu organicznych materiałów odpadowych w uprawie grzybów staje się ona ekologiczna i nie szkodzi środowisku naturalnemu. W uprawach intensywnych, na skalę wielkotowarową, podłoża wzbogacane są dodatkowo w białko i węglowodany. Wykorzystuje się do tego celu również produkty odpadowe np. plewy, otręby, śrutę i makuch roślin oleistych, a także inne materiały bogate w substancje azotowe i cukry[2-7].

2.1 Bocznik łyżkowany

Bocznik łyżkowany (*Pleurotus pulmonarius* (Fr.) Quel.)(Rys.1) jest smacznym grzybem jadalnym. Poza walorami kulinarnymi owocniki *P. pulmonarius* charakteryzują się również dużą wartością odżywczą (zawierają m.in. wysoko przyswajalne białka, błonnik, witaminy, składniki mineralne) oraz zawartością substancji biologicznie czynnych o udowodnionych właściwościach prozdrowotnych [2, 3, 6].

Bocznik łyżkowany jest saprotrofem – jest to grupa organizmów cudzożywnych, pozyskujących energię z rozkładu związków organicznych, pochodzących ze szczątków martwych organizmów wyższych. Dzięki temu jest grzybem łatwym w uprawie, ponieważ posiada agresywną grzybnię w stosunku do materiałów zawierających lignino-celulozę. Można go więc uprawiać na różnych lokalnie dostępnych odpadach, typu: posiekane strąki kakao, odpady z uprawy bawełny, posiekana słoma kukurydziana, odpady z produkcji oleju palmowego, słoma tytoniowa, słoma ryżowa, liście herbaty, wytloki z trzciny cukrowej, trociny [8-11]. W Polsce uprawę bocznika prowadzi się na „twardej słomie”, która po wstępnym przygotowaniu i inokulacji grzybnią pakowana jest do worków z perforowanej folii. W uprawach intensywnych podłoża wzbogacane są dodatkowo w białko i węglowodany [3].



Rys. 1. Owocniki bocznika łyżkowego w uprawie (Fot. L. Dawidowicz).

2.2 Bocznik różowy

Bocznik różowy (*Pleurotus djamor* (Fr.) Boedjin) (Rys. 2) jest saprotrofem rozkładającym drewno palm, drzew kauczkowych, bambusa i drzew liściastych. Jest to smaczny grzyb jadalny o charakterystycznym wyglądzie owocników. Jak większość grzybów z tego rodzaju jest cennym źródłem wysoko przyswajalnego białka, błonnika, składników mineralnych (w tym miedzi, cynku, potasu, fosforu) i witamin. Zawiera podstawowe aminokwasy oraz charakteryzuje się niską zawartością tłuszczów i cukrów [12].

Bocznik ten jest gatunkiem łatwym w uprawie towarowej a jego grzybnię charakteryzuje niezwykła ekspansywność i szybki wzrost. Jako podłoże najczęściej stosuje się dostępne lokalnie materiały odpadowe z produkcji leśnej i rolniczej – trociny drzew liściastych, słomę zbożową i kukurydzianą, wyłoki z trzciny cukrowej, liście bananowca, słoma ryżowa, słoma fasolowa, itp. [13].



Rys. 2. Owocniki bocznika różowego w uprawie (Fot. M. Siwulski).

2.3 Bocznik *Pleurotus tuber-regium*

Pleurotus tuber-regium (Fr.) Sing. (Rys. 3) jest tropikalnym i subtropikalnym gatunkiem bocznika. Jako jedyny z boczników ma unikalną zdolność do wytwarzania jadalnych sklerot. Skleroty są to bulwkowate wytwory grzybni, które pełnią rolę przetrwalników podczas niesprzyjających warunków pogodowych. W sprzyjających warunkach, korzystając ze zgromadzonych zapasów, rozwijają się z nich owocniki. Bocznik ten jest smacznym grzybem jadalnym a jego skleroty są wysoce odżywcze, bardzo bogate w białka oraz węglowodany i uważane za przysmak. Owocniki także są cennym źródłem wysoko przyswajalnego białka, polisacharydów, aminokwasów, błonnika pokarmowego, składników mineralnych (zwłaszcza istotnych mikroelementów), witamin z grupy B oraz witaminy D. Grzyb ten porasta różne gatunki drzew, zarówno o drewnie twardym jak i miękkim oraz martwe, próchniejące kłody [12, 14,15].

Uprawa tego gatunku jest bardzo prosta i tania, zwłaszcza jeśli prowadzona jest na trocinach i słomie w plastikowych torbach [16]. Jako podłoże stosować można: odpady bawełniane, słomę i otręby pszenne, słomę ryżową i łuski z ryżu, łupiny z orzeszków ziemnych, kolby, osadki i słomę kukurydzy, obierki manioku

(*Manihot* sp.), słomę z dzikich traw, makulaturę, włókno kokosowe, liście bananowca i skórki z bananów, słomę *Andropogon tectorum* L., włókno palmy oleistej, oraz skórki z tropikalnych warzyw korzeniowych, zwanych cocoyam. (Okhuoya i Okogbo 1991, Okhuoya i in. 2010). Do uprawy można stosować trociny i odpady rolnicze, zarówno kompostowane jak i niekompostowane [15, 17, 18].



Rys. 3. Owocniki *Pleurotus tuber-regium* [12].

2.4 Bocznik mikołajkowy

Bocznik mikołajkowy (*Pleurotus eryngii* (DC.) Quél.) (Rys. 4) jest saprotrofem. Występować może na różnych roślinach, a nazwę swą zawdzięcza mikołajkowi polnemu (*Eryngium campestre* L.), na którym występuje jako pasożyt fakultatywny. Owocniki bocznika mikołajkowego posiadają jadalny trzon, który usytuowany jest centralnie względem kapelusza. Trzony innych gatunków bocznika umieszczone są bocznie oraz są niejadalne ze względu na łykowatą konsystencję. Grzyb ten ceniony jest ze względu na smaczne i okazałe owocniki o silnym aromacie i niepowtarzalnym smaku. Zawiera również szereg cennych związków stymulujących system immunologiczny człowieka, działających antynowotworowo, antyrodnikowo, antybiotycznie, antyalergicznie, probiotycznie oraz przeciwzapalnie [8, 12].

Bocznik mikołajkowy jest gatunkiem mało wymagającym i może być uprawiany na podłożach z łatwo dostępnych lokalnie materiałów lignino-celulozowych. W Polsce można go uprawiać na odpadach z przemysłu rolnego (słoma pszena i żytnia) oraz drzewnego (trociny drzew liściastych) [8, 19-22].



Rys. 4. Owocniki bocznika mikołajkowego w uprawie (Fot. M. Siwulski).

2.5 Bocznik *Pleurotus nebrodensis*

Pleurotus nebrodensis jest cenionym na świecie grzybem jadalnym o wyśmienitym smaku. Konsumenci preferują ten gatunek ze względu na biały kolor owocników, które są duże, mięsiste i chrupiące. Bocznik ten jest również cennym źródłem składników odżywczych i leczniczych [12].

Pleurotus nebrodensis jest saprofitem. Początkowo uprawiany był na zrębkach drewna świerkowego, łupinach z nasion bawełny i gałęziach [23]. Obecnie uprawia się go na dostępnych w danym rejonie materiałach, m.in. na łupinach z nasion bawełny, skorupach z orzechów ziemnych, trocinach, wiórach, fusach, słomie ryżowej, odpadach z kukurydzy, wyciekach trzciny cukrowej. Jako dodatki do podłoża stosuje się m.in. otręby [24].

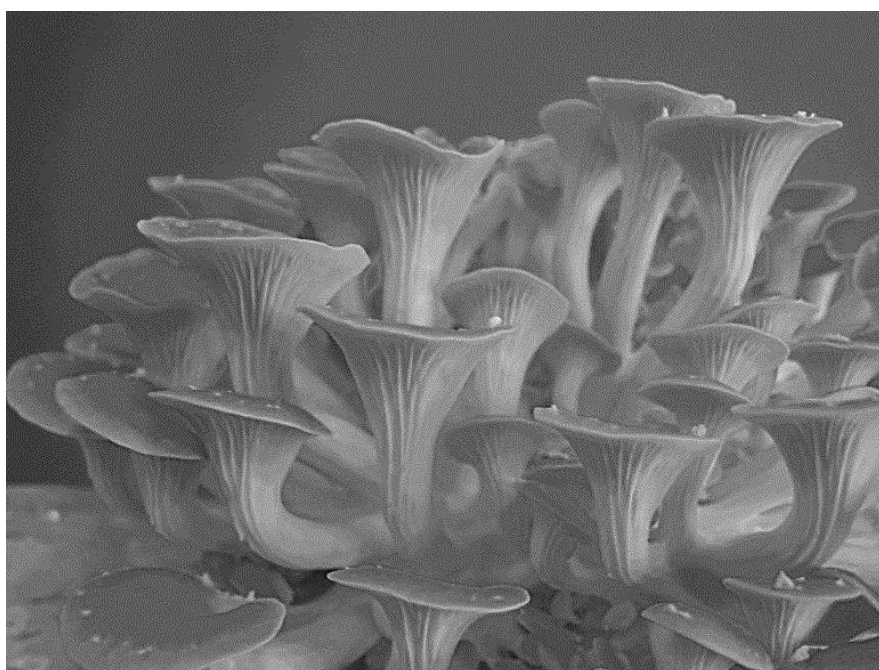


Rys. 5. Owocniki *Pleurotus nebrodensis* w uprawie [12].

2.6 Bocznik cytrynowy

Bocznik cytrynowy (*Pleurotus citrinopileatus* Singer) (Rys. 6) to ceniony i smaczny grzyb jadalny. Jest cennym źródłem białka, błonnika i mikroelementów (szczególnie miedzi). Jego owocniki zawierają rozpuszczalne w wodzie polisacharydy, które cechują się różnym poziomem aktywności antynowotworowej oraz nienasycone kwasy tłuszczowe, obniżające poziom cholesterolu we krwi. Jest saprotrofem porastającym gęstymi kępami drzewa liściaste [12].

Bocznik cytrynowy jest gatunkiem łatwym w uprawie towarowej a jego grzybnię charakteryzuje szybki wzrost. W Polsce jako podłoże najczęściej stosuje się słomę pszenną lub żytnią, trociny drzew liściastych wzbogacone otrębami zbożowymi oraz rozdrobnione kolby kukurydzy. Na świecie prowadzi się udoskonalone, intensywne metody uprawy na trocinach, słomie ryżowej, włóknie kokosowym, wytlókach z trzciny cukrowej i z nasion bawełny oraz na kadłubach orzechowych [25-27].



Rys. 6. Owocniki bocznika cytrynowego w uprawie (Fot. M. Siwulski).

2.7 Bocznik florydzki

Bocznik florydzki (*Pleurotus florida* (Mont.) Singer) (Rys. 7) jest smacznym grzybem jadalnym a także cennym źródłem wysoko przyswajalnego białka, aminokwasów, składników mineralnych, witamin oraz błonnika. Zawiera też duże ilości związków fenolowych i flawonoidów. Ze względu na znikomą zawartość lipidów i skrobi tak jak wszystkie boczniki jest niskokaloryczny. Owocniki *Pleurotus florida* porastają kępami leżące kłody drzew oraz innego rodzaju martwe drewno [12].

Bocznik florydzki może być uprawiany na różnego rodzaju opadach rolniczych. Wysoki plon daje uprawa na słomach: sojowej, mieszance sojowej z ryżową, ryżowej, mieszance sojowej z pszeną, pszennej oraz mieszance pszennej z ryżową. Popularna jest także uprawa na podłożu z kolb kukurydzy, na melasie trzciny cukrowej, trocinach drewnianych, makulaturze, odpadach bawełnianych, drzewnych i kokosowych oraz słomie z sorga [26, 28-30].

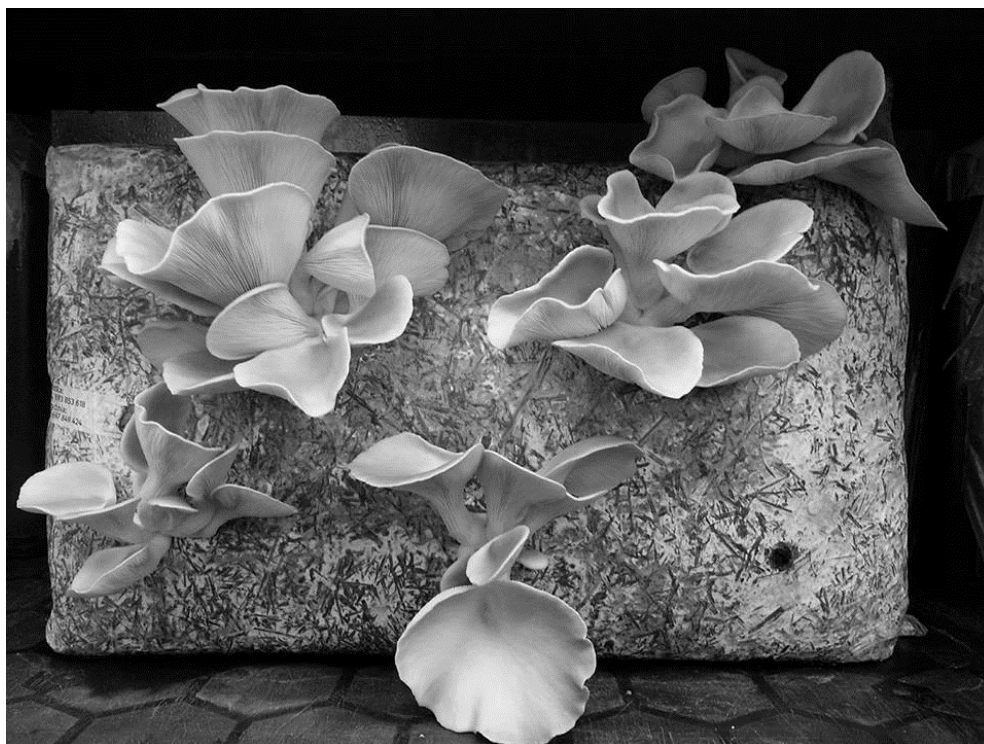


Rys. 7. Owocniki bocznika florydzkiego w uprawie (Fot. L. Dawidowicz).

2.8 Bocznik ostrygowaty

Bocznik ostrygowaty (*Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm.) (Rys. 8) jest jednym z najbardziej znanych i lubianych przez europejskich konsumentów gatunków grzybów uprawnych. Jego owocniki są cenione ze względu na wysokie walory smakowo-zapachowe oraz wartość zdrowotną i odżywczą, zbliżoną do mleka i mięsa [31].

Pleurotus ostreatus to obecnie najpowszechniej uprawiany gatunek bocznika na świecie. Jest również intensywnie badany pod względem uprawy z wykorzystaniem odpadów leśnych i roślin rolniczych. Jako podłoże do jego uprawy mogą być stosowane prawie wszystkie dostępne substancje ligninocelulozowe, w tym odpady z rolnictwa, leśnictwa, przemysłu drzewnego, bawełnianego, sojowego, bananowego, browarniczego, włókienniczego i tekstylnego. W Polsce powszechnie stosuje się słomę pszenicy i żyta, łodygi kukurydzy, trociny brzozone, dębowe, topolowe oraz paździerz lnu i konopii. Na świecie bardzo często stosuje się słomę ryżową. Grzybnia bocznika ostrygowatego bardzo dobrze rozwija się na podłożach ze słomy żytniej i paździerzy lnu a także na mieszance słomy pszennej i paździerzy konopii. W Polsce producenci włókien naturalnych z lnu i konopi dysponują odpadami poprodukcyjnymi, które muszą być zutylizowane. Ze względu na ich skład i właściwości mogą one być wykorzystywane jako podłoże w uprawie bocznika. Na polskim rynku są dostępne również inne odpady przemysłu rolniczego oraz spożywczo-przemysłowego, takie jak: wytloki jabłkowe, wysłodki buraczane czy osadki z kukurydzy. Odpady te służą jako nowe źródło składników do sporządzania podłoży do uprawy bocznika ostrygowatego. Wykazano również bardzo korzystne efekty uprawy bocznika ostrygowatego na ziarnie zbóż, wykorzystanym uprzednio do produkcji piwa. Owocniki grzybów uprawianych w ten sposób miały bardzo wysoką wartość odżywczą. Do podłoża, na którym prowadzi się uprawę *Pleurotus ostreatus*, można również stosować dodatki takie jak: liście orzecha laskowego, miłorzębu, lipy i topoli osiki, lokalnie dostępne chwasty oraz łupiny nasion słonecznika, jako źródło energii i składników odżywczych [28, 32-37].



Rys. 8. Owocniki bocznika ostrygowatego w uprawie (Fot. L. Dawidowicz).

3. Podsumowanie

Polska, w porównaniu do krajów Unii Europejskiej, nadal jest obszarem czystym ekologicznie. Dlatego posiada ogromne możliwości wykorzystania nieskażonych metalami ciężkimi i pestycydami podłoży do uprawy grzybów jadalnych i leczniczych. Opracowanie taniej i prostej metody produkcji grzybów jadalnych i leczniczych, może przyczynić się do wprowadzenia nowych gatunków do uprawy wielkotowarowej. Zagospodarowanie w produkcji tanich i łatwo dostępnych materiałów odpadowych wpłynie istotnie na wzrost opłacalności uprawy grzybów oraz na zmniejszenie jej kosztów. Poznanie zależności cech morfologicznych i jakościowych od rodzaju podłoża i warunków uprawy pozwoli na optymalizację produkcji w celu uzyskiwania plonu owocników charakteryzujących się najlepszymi cechami, stanowiącymi o ich przydatności konsumpcyjnej, a także jako surowca dla uzyskania substancji biologicznie czynnych.

Literatura

- [1] M. Gapiński, W. Woźniak. *Pieczarka. Technologia uprawy i przetwarzania*, PWRiL, Poznań, 1999, s. 428.
- [2] M. Gapiński, W. Woźniak, M. Ziombra. *Bocznik. Technologia uprawy i przetwarzania*, PWRiL, Poznań, 2001, s. 274.
- [3] M. Siwulski, K. Sobieralski. *Uprawa grzybów jadalnych i leczniczych w warunkach naturalnych*, Wyd. Kurpisz, Poznań, 2004, s. 158.
- [4] S. Ahmed, J. Kadam, V. Mane, S. Patil, M. Baig. Biological Efficiency and Nutritional Contents of *Pleurotus florida* (Mont.) Singer Cultivated on Different Agro-wastes, *Nature and Science*, 2009, 7 (1), pp. 44-48.
- [5] M. Siwulski, I. Sas-Golak (red.). *Pieczarka Agaricus. Gatunki, uprawa, właściwości prozdrowotne*, Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań, 2014, s. 50-77.
- [6] I. Golak-Siwulska, M. Siwulski (red.). *Smaki bocznika*. Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań, 2017, s. 11-45.

- [7] J. Kalbarczyk J. Wpływ wybranych dodatków do podłoża na jakość owocników *Lentinula edodes* (Berg.). *Sing, Acta Sci. Pol., Hortorum Cultus*, 2004, 3(2), s. 189-196.
- [8] K. Sobieralski, M. Nowak M. Boczniak mikołajkowy *Pleurotus eryngii* – charakterystyka gatunku i czynniki wpływające na plonowanie, *Postępy Nauk Rolniczych*, 2007, 4, s. 57-64.
- [9] N. Banjo, E. Abikoye, A. Kukoye. Comparison of Tyree nutrient supplements used as additive to sawdust during the cultivation of oyster mushroom (*Pleurotus pulmonarius*), *Niger. J. Microbiol.* 2004, 18, pp. 335-336.
- [10] G. Adebayo, B. Omolara, A. Toyin. Evaluation of yield of oyster mushroom (*P. pulmonarius*) grown on cotton waste and cassava peel, *African J. of Biotechnology*, 2009, 8(2), pp. 215-218.
- [11] A. Akinfemi, O. Ogunwale. Chemical composition and in vitro digestibility of rice straw treated with *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus pulmonarius* and *Pleurotus tuber-regium*. *Slovak J. Anim. Sci.*, 2012, 45(1), pp. 14-20.
- [12] L. Dawidowicz L. Mniej znane w Polsce gatunki grzybów uprawnych z rodzaju boczniak (*Pleurotus* ssp.)”. W: K. Mikołajczak (red.). *Postępy Nauk Przyrodniczych*. Wydawca: Samorząd Studencki Wydziału Rolnictwa i Bioinżynierii UPP, Poznań, 2017, s. 107-118.
- [13] L. Dawidowicz, S. Wdowienko, M. Siwulski. Wpływ rodzaju słomy i suplementacji podłoża na plon boczniaka różowego *Pleurotus djamor* (Fr.) Boedjin”. W: J. Nowakowska-Grunt, J. Kabus (red.). *Czynniki produkcji a uwarunkowania gospodarcze*. Wydawnictwo Naukowe Sophia, Katowice, 2017, s. 51-58.
- [14] A. Akindahunsi, F. Oyetayo. Nutrient and antinutrient distribution of edible mushroom, *Pleurotus tuber-regium* (Fries) Singer, *LWT*, 2006, 39, pp. 548-553.
- [15] S. Jonathan, L. Kigigha, E. Ohimain. Evaluation of the Inhibitory Potentials of Eight Higher Nigerian Fungi against Pathogenic Microorganisms, *African Journal of Biomedical Research*, 2008, 11, pp. 197-202.
- [16] O. Isikhuemhen, G. Anoliefo, O. Oghale. Bioremediation of Crude Oil Polluted Soil by the White Rot Fungus, *Pleurotus tuberregium* (Fr.) Sing. *ESPR – Environ Sci and Pollut Res.*, 2003, 10(2), pp. 108-112.
- [17] J. Okhuoya, F. Okogbo. Cultivation of *Pleurotus tuber-regium* (Fr) Sing on Various Farm Wastes, *Proc. Okla. Acad. Sci.*, 1991, 71, pp. 1-3.
- [18] J. Okhuoya, E. Akpaja, O. Osemwegie, A. Oghenekaro. Nigerian Mushrooms: Underutilized Non-Wood Forest Resources, *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, 2010, 14(1), pp. 43-54.
- [19] M. Ziombra. Wpływ podłoża i pasteryzacji na plonowanie boczniaka *Pleurotus eryngii* (FR.) Quel. *Roczniki AR*, Poznań, 1998, 304, s. 373-376.
- [20] FRH. Hassan, GM. Medany, A. Hussein. Cultivation of the king oyster mushroom (*Pleurotus eryngii*) in Egypt, *Austr. J. Basic Applied Sci.* 2010, 4, pp. 99-105.
- [21] K. Sobieralski, M. Siwulski, J. Lisiecka, I. Sas-Golak, A. Jasińska, M. Nowak-Sowińska. *Pleurotus eryngii* – mało znany, wartościowy gatunek boczniaka, *Kosmos*, 2012, 61(4), pp. 647-656.
- [22] P. Stamets, *Growing gourmet and medicinal mushrooms*, 2000, Wyd. 3, Ten Speed Press, Berkeley, CA, s. 355-369.
- [23] J. Le, S. Hu, M. Xu. Optimization of submerged culture conditions for the production of mycelial biomass and exopolysaccharide by *P. nebrodensis*, *Annals of Microbiol.*, 2007, 57(3), pp. 389-393.
- [24] S. Pang, J. Zhang, H. Chen H. Biological Characteristics and High Yield Cultivation Technology of *Pleurotus nebrodensis*, *Journal of Anhui Agri. Sci.*, 2007, 35(10), pp. 2890-2894.
- [25] M. Ziombra, A. Czerwińska. Boczniaki mniej znane: Boczniak cytrynowy (*Pleurotus citrinopileatus*), *Biuletyn Producenta Pieczarek – Pieczarki*, 2006, t. 34, nr 4, s. 64-67.
- [26] P. Ponnurugan, Y. Nataraja Sekhar, T. Sreesakthi T. Effect of various substrates on the growth and quality of mushrooms, *Pak J Biol Sci*, 2007, 10(1), pp. 171-173.
- [27] N. Alam, K. Yoon, K. Lee, H. Kim, P. Shin, J. Cheong, Y. Yoo, M. Shim, M. Lee, T. Lee. Assessment of Antioxidant and Phenolic Compound Concentrations as well as Xanthine Oxidase and Tyrosinase Inhibitory Properties of Different Extracts of *Pleurotus citrinopileatus* Fruiting Bodies, *Mycobiology*, 2011, 39(1), pp. 12-19.
- [28] S. Ahmed, J. Kadam, V. Mane, S. Patil, M. Baig. Biological Efficiency and Nutritional Contents of *Pleurotus florida* (Mont.) Singer Cultivated On Different Agro-wastes, *Nature and Science*, 2009, 7(1), pp. 44-48.

- [29] M. Shashirekha, S. Rajarathnam. Bioconversion and biotransformation of coir pith for economic production of *Pleurotus florida*: chemical and biochemical changes in coir pith during the mushroom growth and fructification, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2007, 23(8), pp. 1107-1114.
- [30] S. Patill, R. Kadam, S. Shinde, S. Deshmukh. Effect of different substrate on productivity and proximate composition of *P. florida*, *Int. J. Plant Sci.*, 2008, 3(1), pp. 151-153.
- [31] A. Sławińska, J. Kalbarczyk J. Wpływ składu podłoża na wzrost grzybni szczepu PB6 bocznika ostrygowatego (*Pleurotus ostreatus* (Jacquin ex Fr.) Kummer), *Nauka Przyr. Technol.* 2011, 5(3), s. 1-7.
- [32] K. Sobieralski, M. Siwulski, I. Sas-Golak, J. Mańkowski, T. Kotlińska. Mycelium growth and yield of Wild strains of *Pleurotus ostreatus* (Jacq.:Fr) Quel. cultivated on waste materials from the textile industry, *Folia Hort.*, 2011, 32(1), pp. 67-71.
- [33] M. Siwulski, K. Drzewiecka, K. Sobieralski, Y. Chong. Porównanie wzrostu i aktywności enzymatycznej grzybni oraz plonowania bocznika ostrygowatego (*Pleurotus ostreatus* (Fr.) Kumm.) na różnych podłożach. W: Proekologiczna uprawa warzyw – problemy i perspektywy, *Ogólnopolska Konferencja Naukowa pod patronatem MriRW*, Siedlce, 24-25.06.2010 r. Akademia Podlaska, Katedra Warzywnictwa, s. 153-154.
- [34] D. Wang, A. Sakoda, M. Suzuki M. Biological efficiency and nutritional value of *Pleurotus ostreatus* cultivated on spent beer grain, *Bioresource Technology*, 2001, 78(3), pp. 293-300.
- [35] S. Yildiz, Ü. Yildiz, E. Gezer, A. Temiz. Some lignocellulosic wastes used as raw material in cultivation of the *Pleurotus ostreatus* culture mushroom, *Process Biochemistry*, 2002, 38(3), pp. 301-306.
- [36] N. Curvetto, D. Figlas, R. Devalis, S. Delmastro. Growth and productivity of different *Pleurotus ostreatus* strains on sunflower seed hulls supplemented with N-NH₄⁺ and/or Mn(II), *Bioresource Technology*, 2002, 84(2), pp. 171-176.
- [37] N. Das, M. Mukherjee. Cultivation of *Pleurotus ostreatus* on weed plants. *Bioresource Technology*, 2007, 98(14), pp. 2723-2726.

Rozwiązanie zagospodarowania ścieków deszczowych dla budynku administracyjnego i biurowego na przykładzie skrzynek rozsączających

Grzegorz Galko¹, Marcin Janik¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska Energetyki, Politechnika Śląska, e-mail: grzegorz.galko@polsl.pl

Streszczenie

Ścieki deszczowe stanowią obok ścieków szarych jedno ze źródeł zanieczyszczeń wprowadzanych do zbiorczych systemów kanalizacyjnych do odbiornika. W przypadku braku kanalizacji deszczowej należy rozważyć zagospodarowanie ścieków deszczowych w inny sposób. Taką możliwość dają skrzynki rozsączające. Zaprezentowano koncepcję rozwiązania gospodarki ścieków deszczowych dla budynku użyteczności publicznej z wykorzystaniem skrzynek rozsączających. Obliczenia wykonano zgodnie z normami ATV dla rozwiązania terenowego oraz według zaleceń producenta wybranych skrzynek rozsączających.

Keywords: Kanalizacja, ścieki, skrzynka, opady, rozsączenie

1. Wstęp

Ścieki deszczowe obok sanitarnych, są jednym z problemów na obszarach zurbanizowanych, wymagających rozwiązania. Powstają w wyniku spływu wody deszczowej z powierzchni szczelnych tj. dachów, parkingów, placów oraz ścieżek zabudowanych w szczelny sposób (ścieżki asfaltowane). Ich odprowadzenie spoczywa na systemie sieci kanalizacji deszczowej. W razie konieczności, mogą być one poddane wstępnemu oczyszczeniu, bądź bezpośrednio odprowadzone do odbiornika. W przypadku braku możliwości odprowadzenia do tego typu odbiorników można powstałe wody rozprowadzać w gruncie.

Zgodnie z [1] właściciel gruntu, o ile przepisy ustawy nie stanowią inaczej, nie może:

- zmieniać stanu wody na gruncie, a zwłaszcza kierunku odpływu wody opadowej, ani kierunku odpływu ze źródeł – ze szkodą dla gruntów sąsiednich,
- nie dopuszcza się ponadto odprowadzania wód i ścieków na grunty sąsiednie,
- na właścicielu gruntu ciąży obowiązek usunięcia przeszkód oraz zmian w odpływie wody, powstałych na jego gruncie wskutek przypadku lub działania osób trzecich, ze szkodą dla gruntów sąsiednich.

Ponadto w myśl obowiązującego prawa, „Jeżeli spowodowane przez właściciela gruntu zmiany stanu wody na gruncie szkodliwie wpływają na grunty sąsiednie, wójt, burmistrz lub prezydent miasta może, w drodze decyzji, nakazać właścicielowi gruntu przywrócenie stanu poprzedniego lub wykonanie urządzeń zapobiegających szkodom” [1].

Skrzynki rozsączające projektowane są dla potrzeb odprowadzenia wód deszczowych z powierzchni dachów bezpośrednio do gleby. Ich zadaniem jest zwiększenie retencji terenu oraz rozwiązanie sposobu zagospodarowania wód deszczowych w przypadku braku sieci kanalizacji deszczowej.

Atutem takiego systemu jest:

- duża wytrzymałość mechaniczna,
- pojemność retencyjna,
- łatwość w montażu oraz eksploatacji.

W pracy przedstawiono koncepcje rozsączania ścieków deszczowych zebranych z powierzchni budynku administracyjnego zlokalizowanego w województwie śląskim.

2. Przedmiot opracowania

Przedmiot opracowania stanowiły budynki użyteczności publicznej (budynek administracyjny i biurowiec) zlokalizowane we wschodniej części obszaru zaprezentowanego na Rys. 1. Powierzchnia rzutu budynku administracyjnego wynosi 763,63 m², budynku biurowca 407,21 m². Oba budynki posiadają dachy płaskie o spadku <math><15^\circ</math>. Wody deszczowe z przedmiotowych budynków są odprowadzane z wykorzystaniem podciśnieniowego systemu odwodnienia dachów Akhaterm z wykorzystaniem wpustów dachowych o odpowiednich parametrach. Dla budynku administracyjnego zastosowano dwa wpusty ($n=2$) natomiast dla budynku biurowca jeden wpust ($n=1$).

Całkowita powierzchnia dachów z obu budynków, przewidziana do odwodnienia, wynosi: 1170,84 m². Wody deszczowe z dachów na tym obszarze odprowadzane będą do gleby za pomocą skrzynek rozsączających. Projekt obszaru przewiduje również tereny parkingowe wykonane z nawierzchni żwirowej cechujące się niską wartością współczynnika spływu kształtującą się na poziomie $\psi=0,15$. Nawierzchnia powinna mieć spadek 2%. Pod nawierzchnie należy wykonać podbudowę z gruzu ceglanego o grubości 10cm. Kruszywo do wykonania nawierzchni żwirowej o grubości wynoszącej od 16 do 20 mm należy usypać na podbudowę warstwą o grubości 7 cm. Nawierzchnie z luźnego żwiru należy układać w krawężnikach w zagłębieniu o wysokości 3 cm w stosunku do krawężnika. Odwodnienie tej nawierzchni będzie wgłębne ze względu na luźne ułożenie kruszywa nawierzchni i podbudowy.

2.1 Opis rozwiązania projektowego

Zadaniem projektowanej sieci jest odprowadzenie wód deszczowych jak i roztopowych z powierzchni dachów z budynków objętych zakresem opracowania projektowego. Opis stanu istniejącego zaprezentowano na rys. 1. Gdzie symbolem B1 zaznaczono obszar dachu o powierzchni 407,21 m², a symbolem B2 zaznaczono powierzchnię dachu budynku o łącznej powierzchni 763,63 m².

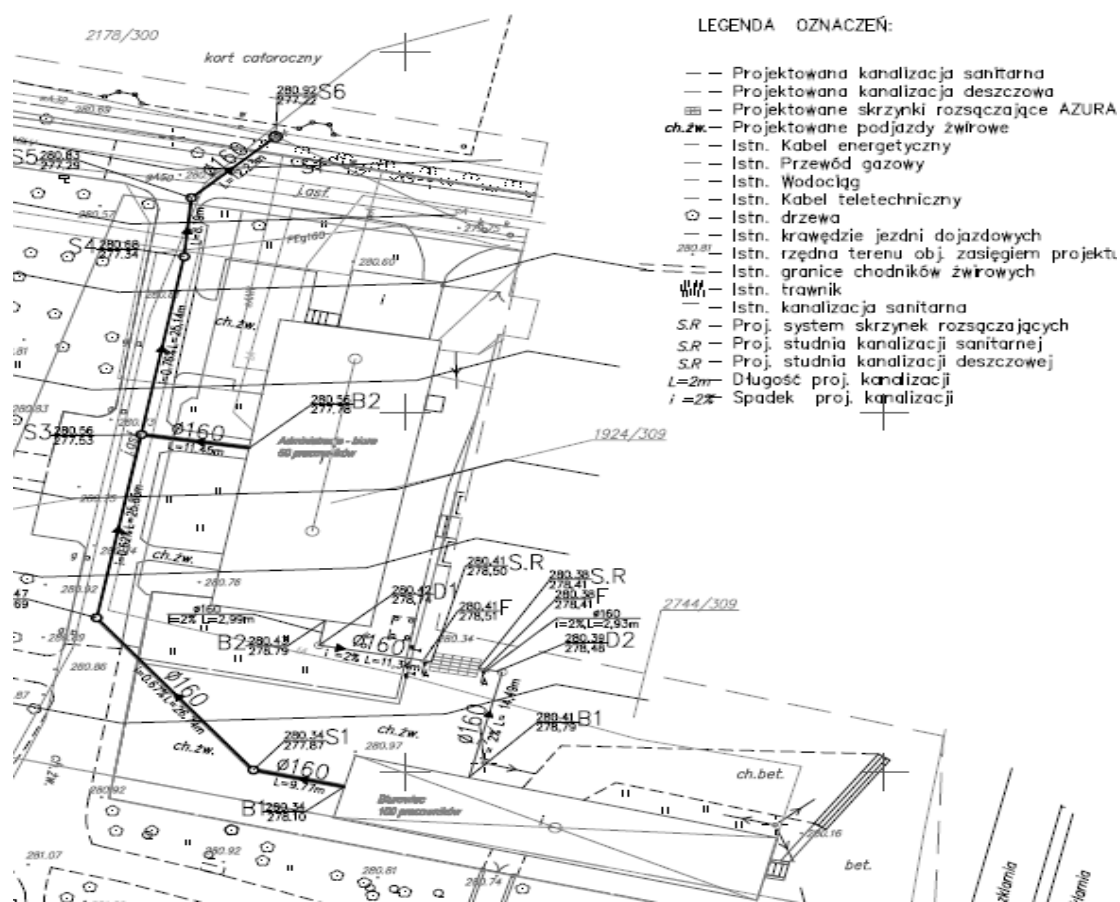


Fig. 1 Plan sytuacyjny [8]

Dla terenu parkingów oraz podjazdów do posesji budynków na objętym projektem terenie przewidziano wykonanie nawierzchni żwirowej. Odwodnienie tej nawierzchni będzie wgłębne ze względu na luźne ułożenie kruszywa nawierzchni i podbudowy.

Dla terenu zlokalizowanego w południowo-zachodniej części terenu objętego zakresem projektu przewidziane jest podobnie jak dla parkingów i podjazdów wykonanie nawierzchni żwirowej o odpowiedniej granulacji. Odwodnienie tej nawierzchni będzie wgłębne ze względu na luźne ułożenie kruszywa nawierzchni i podbudowy.

Zaprojektowana kanalizacja składa się z następujących kanałów:

- Przykanalik ścieków deszczowych dla budynku administracyjnego (B1-D2-Az) o długości 14,33 m, średnicy 160 mm wykonany z rur PVC klasy SN4 SDR 41 ze ścianką litą firmy Wavin. Kanał prowadzony jest w sposób prostopadły względem budynku oraz zmienia kierunek na studziencie D1 w celu doprowadzenia do systemu rozsączającego wody deszczowe.
- Przykanalik ścieków deszczowych dla budynku administracyjnego (B2-D1-Az) o długości 17,42 m, średnicy 160 mm wykonany z rur PVC klasy SN4 SDR 41 ze ścianką litą firmy Wavin. Kanał prowadzony jest w sposób prostopadły względem budynku oraz zmienia kierunek na studziencie D1 w celu doprowadzenia do systemu rozsączającego wody deszczowe.

Dla średnicy 160 mm ze zmianą kierunku przepływu zaprojektowano studnię Betonową 1000 NG ($\phi 1000$) z pierścieniem odciążającym i pokrywą nastudzienną z włazem żeliwnym odpowiednio: Typ B125, średnica 600 mm – dla studni położonych na podjazdach do budynków. Wody z powierzchni dachów będą podlegać rozsączeniu w skrzynkach Azura firmy Wavin. [2]

2.2 Bilans ścieków deszczowych

Ilość ścieków deszczowych, odprowadzanych z powierzchni dachów budynków zlokalizowanych na obszarze objętym zakresem projektu, określono na podstawie metody natężeń stałych [3, 14] według wzoru dla dachów (1):

$$q = \psi \cdot A \cdot \frac{I}{10000} \quad (1)$$

Natężenie deszczu miarodajnego dla parkingów wyznaczono na podstawie wzoru (2):

$$q = \frac{470 \sqrt[3]{C}}{t^{0,67}} \quad (2)$$

Gdzie przyjęto,

t – czas trwania deszczu miarodajnego (przyjęto 15 min)

C – częstotliwość pojawienia się deszczu (przyjęto C=5 lat; odpowiednio prawdopodobieństwo pojawienia się deszczu p=20%)

Na podstawie wzoru wyznaczono wartość natężenia dla parkingów wynoszącą **q=130 l/(s·ha)**

Tabela 1. Założenia do obliczeń projektowych

Parametr	jednostka	wartość	literatura
Miarodajne natężenie deszczu dla dachów	dm ³ l/(s·ha)	I = 300	Dane z IMGiW
Miarodajne natężenie deszczu dla parkingu	dm ³ l/(s·ha)	q = 130	[4]
Powierzchnia odwadniana dachu	m ²	A biurowca = 407,21 A bud adm. = 763,63	
Współczynnik spływu powierzchniowego dla dachów	-	Dla dachu o nachyleniu poniżej 15° Ψ=0,8	[5]

2.3 Skrzynki rozsączające

Dla potrzeb projektu zastosowano skrzynki o następujących wymiarach: Moduł a = 0,5 m, Moduł b = 1,0 m, Moduł h = 0,4m (szerokość, długość, wysokość)

Przeptyw obliczeniowy, powierzchnia zlewni

Przeptyw obliczeniowy wód opadowych stanowił będzie sumę odpływu z powierzchni dachów z obu budynków i będzie wynosił odpowiednio (3):

$$Q = 18,327 + 9,773 = 28,1 \text{ l/s} \quad (3)$$

Powierzchnia zlewni natomiast będzie stanowiła sumę powierzchni dachów dla obu budynków, z których będą odprowadzane wody deszczowe i będzie wynosiła (4):

$$A = B1 + B2 = 763,63 + 407,21 = 1170,84 \text{ m}^2 \quad (4)$$

Powierzchnia zredukowana będzie stanowiła natomiast wartość powierzchni zlewni pomniejszoną o współczynnik spływu przyjęty $\psi = 0,9$

$$A_n = \psi \cdot A = 1053,76 \text{ m}^2 \quad (5)$$

Pozostałymi parametrami przyjętymi do obliczeń skrzynek rozsączających są:

Natężenie deszczu, - czas deszczu miarodajnego, D = 15 min na podstawie [6]

Do obliczeń gruntu przewidzianego dla skrzynek rozsączających przyjęto, że podłoże stanowi mieszaninę piasku średniego o przepuszczalności 0,000463 m/s i piasku grubego o przepuszczalności 0,000926 m/s o grubościach odpowiednio $a_1 = 1,5$ i $a_2 = 2,5$ m.

Dla panujących warunków gruntowych wyznaczono średni współczynnik filtracji gruntu wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [6] (6):

$$Kf_{sr} = \frac{kf_1 \cdot a_1 + kf_2 \cdot a_2}{a_1 + a_2} = 0,000752 \text{ m/s} \quad (6)$$

Pełny zestaw skrzynek składa się ze: skrzynek rozsączających oraz studzienki osadnikowej z filtrem o średnicy 315 mm.

Skrzynki obliczono wg wytycznych ATV-DVW-A 138 dla planowania, budowy i eksploatacji urządzeń do infiltracji wód deszczowych [7] zgodnie ze wzorem (7):

$$L = \frac{A_n \cdot 10^{-7} \cdot r_d \cdot D \cdot 60}{(b \cdot h \cdot s_r + (b + (h/2)) \cdot D \cdot 60 \cdot (kf/2))} = 36,19 \text{ m} \quad (7)$$

Gdzie,

L – długość skrzynek rozsączających [m]

A_n – zredukowana powierzchnia [m²]

r_d – natężenie deszczu [dm³/s · ha]

D – czas trwania deszczu [min]

b – szerokość skrzynek rozsączających [m]

h – wysokość skrzynek rozsączających [m]

s_r – współczynnik akumulacyjny dla skrzynek rozsączających Wavin Q-Bic/Azura – 0,95

kf – współczynnik filtracji gruntu [m/s]

3. Opis rozwiązania projektowego

Dla długości skrzynek rozsączających obliczono zgodnie ze wzorem (7). W układzie przestrzennym, przyjęto ustawienie skrzynek w module $2N + 2$ (1,5N):

- Bok $N = 4,91$ m
- Bok $1,5N = 7,37$ m

Powierzchnia całkowita skrzynek rozsączających przy ustawieniu w module: $F_c = 36,69$ m²

Powierzchnia całkowita 1 skrzynki rozsączającej: $F_1 = 0,5$ m²

Otrzymana ilość skrzynek:

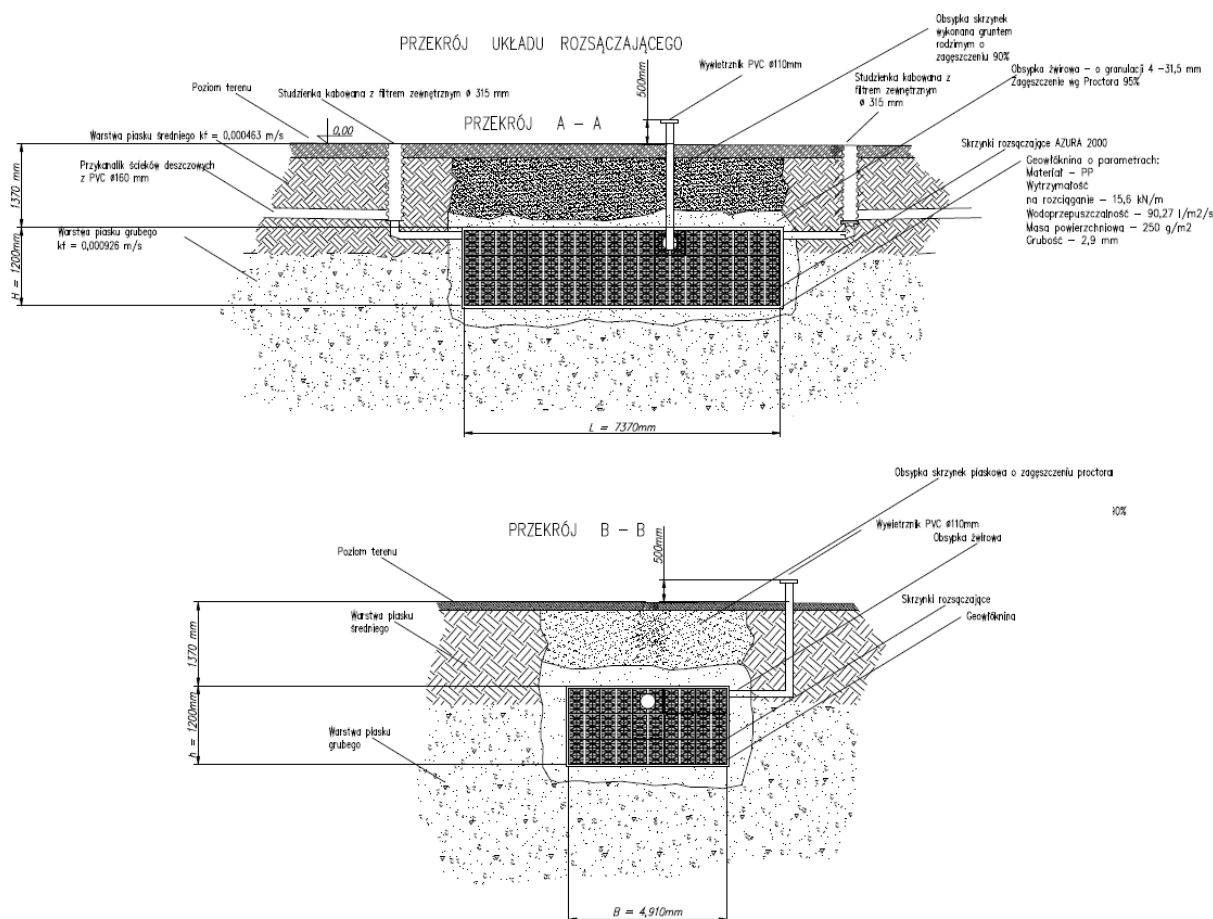
- Liczba skrzynek bok $N = 5$ szt.
- Liczba skrzynek bok $1,5N = 5$ szt.

Całkowita liczba otrzymanych skrzynek: $N_{\text{skrzynek}} = 75$ szt.

Moduł w przekroju powinien mieć długość 7,4 m oraz szerokość 1,2 m.

Rozmieszczenie zestawu przedstawiono na Rys.2

Skrzynki rozmieszczono w formie zestawu z zachowaniem minimalnej odległości 2 m od budynków z hydroizolacją oraz z minimalnym przykryciem wynoszącym 1,4 m. Na wyrównanym podłożu zaproponowano rozścielenie i zagęszczenie warstwy o grubości 20 cm podsypki żwirowej o granulacji 4-31,5mm do 95% wartości Proctora, a następnie rozłożenie maty z geowłókniny.



Rys. 2 Koncepcja rozmieszczenia układu rozsączającego [źródło: własne]

Na rozłożonych matach z geowłókniny należy montować skrzynki rozsączające. Zaprojektowano 5 rzędów skrzynek w ilości 5 sztuk w rzędzie w trzech warstwach. Razem $5 \times 5 \times 3 = 75$ szt.

Skrzynki należy łączyć w poziomie między sobą za pomocą klipsów łączących oraz w pionie za pomocą rurek łączących 32x300 mm. Wszystkie połączone skrzynki należy dokładnie owinąć matami z geowłókniny w celu zabezpieczenia skrzynek retencyjno-rozsączających przed zamuleniem otaczającego go gruntu. Geowłókninę układa się na warstwie podsypki oraz na ścianach bocznych, następnie po zakończeniu montażu, również na górnej powierzchni modułu skrzynek. Styki między poszczególnymi matami geowłókniny powinny wynosić 20 cm. Dla pewności styków należy zastosować taśmę samoprzylepną z PE dla utrwalenia. Należy zwrócić uwagę na to, aby nie pozostawić miejsc nieosłoniętych od wystającej warstwy.

W górnej, pierwszej od góry, środkowej skrzynce należy wykonać otwór, aby zamontować krociec PVC 160 oraz redukcje 160 x110 mm. Pomiedzy otworem przelewowym zbiornika, a otworem w skrzynce należy umieścić w pobliżu wyprowadzając kanał zakończony daszkiem na wysokość 0,5 m ponad istniejący teren. Zamontowany system skrzynek owinięty i zabezpieczony geowłókniną należy obsypać i zagęścić do 95% wartości Proctora w wykopie warstwami do 25 cm podsypką żwirową o granulacji 4-31,5 mm. Wierzch skrzynek należy obsypać warstwą kruszywa z wymaganym zagęszczeniem.

4. Wnioski

Zaproponowane rozwiązanie stanowi jedną z możliwości zagospodarowania ścieków deszczowych w budownictwie oraz drogownictwie. Wymiar i sposób ustawienia skrzynek stanowiących system rozsączenia wód deszczowych zależy od warunków klimatycznych i może ulec zmianie w zależności od kubatury budynku oraz rodzaju stosowanych powierzchni szczelnych. Ponadto umieszczenie w gruncie będzie zależało od rodzaju i warunków geologicznych, jakim dany obiekt podlega. To z kolei będzie wpływało na ilość spływających wód oraz stopień retencji istniejących rozwiązań powierzchniowych.

Literatura

- [1] Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo wodne, (Dz.U 2017, poz.1566).
- [2] Systemy zagospodarowania wody deszczowej Wavin i Azura Katalog produktów do systemów kanalizacji deszczowej, zestawienie wyrobów Wavin Q-bic i Azura elementy uzupełniające do retencji, magazynowania i rozsączenia wód opadowych, online: http://www.armatura.olsztyn.pl/doc/42/Infiltracja_magazynowanie_regulacja.pdf (1/12/2017).
- [3] Instrukcja stosowania systemów WAVIN w drogownictwie. Rury kanalizacji zewnętrznej PVC-u oraz PP i PEHD, <http://www.media-link.ro/balinstal/pdf/systeme-de-drenaj.pdf>, (1/12/2017).
- [4] W. Błaszczuk, H. Stamatello, P. Błaszczuk; *Kanalizacja. T. 1, Sieci i pompowni - Wyd. 2 uzup. i popr.*, Arkady, Warszawa, 1983.
- [5] J. Chudzicki, S. Sonowski, *Instalacje kanalizacyjne*, Wyd. Seidel – Przywecki, Warszawa, 2005.
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2006 nr 137 poz. 984).
- [7] Wytyczne DWA-A 138: Planowanie i budowa urządzeń do infiltracji wód deszczowych. Planung, Bau und Betrieb von Anlagen zur Versickerung von Niederschlagswasser DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser e V., April 2005.
- [8] Mapa do celów projektowych wydana przez Zakład Wodociągów i Kanalizacji przy Instytucie Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej (rok akademicki 2012/2013).

Wpływ rodzaju materiału filtracyjnego na jakość wody w obiekcie basenowym

Edyta Łaskawiec¹, Mariusz Dudziak¹, Joanna Wyczarska-Kokot¹

¹Institut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, e-mail: edyta.laskawiec@polsl.pl, mariusz.dudziak@polsl.pl, joanna.wyczarska-kokot@polsl.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wybranych parametrów fizykochemicznych próbek wody basenowej pobranych z obiegów wykorzystujących złoża filtracyjne o różnym wypełnieniu. Pozwoliło to na porównanie skuteczności złoża piaskowego oraz wielowarstwowego z wypełnieniem z węgla aktywnego i zeolitu. Istotne różnice jakości wody basenowej odnotowano w zakresie wartości mętności, stężenia chloru związanego oraz węgla organicznego. Wykazano wyższą skuteczność złoża wielowarstwowego w zakresie obniżania wartości wspomnianych parametrów. Ponadto przeanalizowano zmiany mętności oraz ogólnego węgla organicznego w odniesieniu do próbek pobranych z niecek basenowych przed i po filtracji. Oba badane złoża skutecznie obniżały mętność. Natomiast obserwowano wyższe wartości chloru związanego w obiegu ze złożem piaskowym niż w przypadku złoża wielowarstwowego.

Słowa kluczowe: Woda basenowa, filtracja, złoża filtracyjne, piasek kwarcowy, węgiel aktywny, zeolit

1. Wstęp

Powszechnie stosowanym procesem w oczyszczaniu wody w obiektach basenowych jest filtracja, w trakcie której następuje zatrzymanie zanieczyszczeń w wyniku procesów cedzenia i sorpcji [1]. Proces opiera się na mechanicznym rozdzielaniu mieszaniny ciecz-ciało stałe z zastosowaniem porowatej przegrody, na której zatrzymywane są cząstki ciała stałego. Porowatą przegrodę mogą tworzyć sypkie złoża ziarniste, tkaniny filtrujące, masy porowate lub wytworzony w trakcie procesu osad filtracyjny. W procesie uzdatniania wody basenowej powszechnie stosowane są złoża ziarniste np. piasek kwarcowy, węgiel aktywny, hydroantracyt i szkło filtracyjne AFM. Ciecz otrzymywana w procesie filtracji, która pozbawiona jest znacznej części zawiesin i mikroorganizmów jest nazywana filtratem [2,3].

W obiektach basenowych stosowana jest filtracja jedno- lub wielowarstwowa. Najbardziej rozpowszechnioną formą realizacji procesu są ciśnieniowe jednowarstwowe lub wielowarstwowe filtry piaskowe, węglowe lub piaskowo-węglowe. Współcześnie dzięki szerokiej dostępności złóż filtracyjnych z różnorodnych materiałów, o własnościach intensyfikujących proces zatrzymywania na swojej powierzchni zawiesin proponuje się wielowarstwowe złoża filtracyjne. Dzięki odpowiednio dobranym materiałom kolejnych warstw uzyskuje się zarówno znaczne zmniejszenie kubatury konstrukcji filtrów jak i wydłużenie czasu trwania cyklu filtracyjnego. Powszechnie stosowana jest również filtracja kontaktowa, w której przed złożem filtracyjnym do wody dodawany jest koagulant w celu skoagulowania cząstek zawiesin, a sam proces koagulacji odbywa się w złożu filtracyjnym [3,4].

Celem prowadzonych badań była ocena skuteczności procesów filtracji realizowanych w złożu jednowarstwowym piaskowym oraz wielowarstwowym (zeolitowym z węglem aktywnym) obsługujących niecki o zróżnicowanym przeznaczeniu, zlokalizowanych w pływalni krytej. Porównano wartości podstawowych parametrów fizykochemicznych przed i po procesach filtracji w próbkach wody basenowej pobranych w 15 kolejnych seriach badawczych.

2. Charakterystyka procesu uzdatniania wody w obiektach basenowych

Obecnie stosowane metody uzdatniania wody basenowej składają się z procesów koagulacji, filtracji, ozonowania, korekty pH i dezynfekcji związkami chloru [5]. Każda osoba korzystająca z basenu wprowadza do wody zanieczyszczenia, takie jak tłuszcz, mocznik, włosy, część naskórka, które powodują nie tylko pogorszenie jakości wody, ale przede wszystkim stanowią pożywkę dla mikroorganizmów chorobotwórczych, a w kontakcie z dezynfektantami tworzą zanieczyszczenia z grupy ubocznych produktów dezynfekcji [6,7]. Woda z niecki basenowej przelewami kierowana jest do zbiornika przelewowego, gdzie jej straty uzupełniane są wodą wodociągową. Przed wprowadzeniem na złożo niezbędne jest dodanie do wody koagulantu, który pozwoli na agregację mniejszych zanieczyszczeń i skuteczniejsze ich usunięcie w procesie filtracji (koagulacja kontaktowa zachodząca na powierzchni złoża). Ze względu na wysokie wymagania bakteriologiczne dla wody basenowej niezbędna jest jej dezynfekcja przez dodanie do niej środków chemicznych, bądź naświetlanie promieniami UV [5].

Woda przepływa przez drobnoziarnisty materiał, dzięki czemu zanieczyszczenia w trakcie filtracji zostają zatrzymane na powierzchni materiału filtracyjnego lub w jego górnej części. Przy doborze materiału filtracyjnego należy brać pod uwagę takie własności jak strukturę, gęstość właściwą, skład granulometryczny, gęstość nasypową, odporność na ścieranie i kruszenie, odporność na działanie kwasów oraz zawartość substancji toksycznych lub potencjalnie pogarszających własności wody. Materiały filtracyjne występują zarówno w postaci kruszywa naturalnego jak i sztucznego o określonych własnościach mających znaczenie w procesach oczyszczania wody metodą filtracji [3].

Piasek kwarcowy stanowi materiał powszechnie wykorzystywany podczas filtracji wody. Wykazuje on dużą wytrzymałość mechaniczną i stabilność chemiczną oraz daje możliwość doboru uziarnienia w dużym zakresie. Złożo filtracyjne składa się z piasku kwarcowego o uziarnieniu $0,6 \div 1,2$ mm lub $0,4 \div 0,8$ mm. Wysokość tej warstwy wynosi $1,0 \div 1,2$ m. Złożo umieszczone jest na warstwie podtrzymującej składającej się z trzech warstw żwirowych. Całość spoczywa na płycie dennej wyposażonej w dysze drenazowe. Zaletą tego typu rozwiązania jest możliwość zastosowania dużego obciążenia złoża przy stosunkowo niskim czasie przepływu. Przy grubszym uziarnieniu zanieczyszczenia nie pozostają na powierzchni filtra tylko przedostają się głębiej do złoża filtracyjnego (przebiega filtracja przestrzenna i głęboka). Efektem jest długi czas przepływu i niewielki wzrost strat ciśnienia [3,4]. Woda filtrowana jest w złożu w sposób ciągły do momentu uzyskania strat ciśnienia przekraczających 3 m H₂O. Aby sprostać wymaganiom fizykochemicznym i sanitarnym w zakresie jakości wody niezbędne jest prowadzenie procesu płukania złoża raz na 2-3 doby. Do prawidłowego przeprowadzenia płukania złoża filtracyjnego wymagane jest od 4 m³ do 6 m³ wody (pobranej ze zbiornika przelewowego) na każdy m² złoża [8]. W procesie płukania filtru w mniejszym lub większym stopniu następuje segregacja hydrauliczna frakcji granulometrycznych złoża w wyniku czego w górnych warstwach układają się frakcje najdrobniejsze, co powoduje jednocześnie szybką kolmatację warstwy, wzrost oporów hydraulicznych, a tym samym skrócenie cyklu filtracji. Przedstawione zjawiska powodują, że piasek kwarcowy jest aktualnie uważany za stosunkowo mało efektywny materiał filtracyjny. W nowoczesnych rozwiązaniach urządzeń filtracyjnych piasek kwarcowy jest stosowany również do budowy złożów wielowarstwowych, ale w połączeniu z innymi warstwami materiałów o różnych własnościach technologicznych. Najczęściej są to dwuwarstwowe złoża antracytowo-piaskowe [3,4,9].

Przy filtracji wielowarstwowej górna warstwa składa się z gruboziarnistego materiału o małej gęstości, a dolna warstwa z drobnoziarnistego materiału o dużej gęstości. Wtedy górna warstwa pracuje jako filtr przestrzenny z niską stratą ciśnienia, a dolna ma za zadanie zatrzymać drobne cząstki. Materiały różnią się również ciężarem właściwym np. piasek kwarcowy 2,3 – 2,5 g/cm³, antracyt 1,75 g/cm³, a żwir 2,5 - 2,8 g/cm³. Powszechnie stosowanym złożem w filtrach wielowarstwowych jest węgiel aktywny, który jest nazwą ogólną dla całego szeregu odmian węgla porowatego specjalnie przygotowanego w procesie aktywacji. W oczyszczaniu wody basenowej najczęściej stosuje się antracyt lub hydroantracyt. Materiały te wykazują silne właściwości adsorpcyjne polegające na zdolności wiązania na swej powierzchni substancji adsorbowanej. Węgiel aktywny charakteryzuje się wystarczającą wytrzymałością mechaniczną, małą ścieralnością i stosunkowo małymi oporami hydraulicznymi [3,10,11]. Czynnikiem ograniczającym zdolność adsorpcyjną węgla aktywnego jest saturacja tzn. nasycenie adsorbentu adsorbatem. W takim przypadku konieczna jest wymiana węgla na nowy lub

jego regeneracja. Istotnym jest fakt, że węgiel aktywny pozwala również na usunięcie małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń organicznych, eliminowanie lub obniżanie stężenia innych substancji organicznych oznaczanych m.in. poprzez ogólny węgiel organiczny. Pozwala również na obniżanie stężenia chloru w wodzie. Natomiast węgiel aktywny stwarza lepsze warunki do rozwoju wielu różnorodnych mikroorganizmów, które tworzą na jego powierzchni tzw. biofilm. Zjawisko to może powodować np. zapychanie filtra, a na skutek wzrostu bakterii anaerobowych, których obecność może tworzyć nadmierną ilość siarczków wywołujących niepożądaną barwę i zapach wody. Jednak zjawisko to może mieć również pozytywne skutki, ponieważ obecne w wodzie substancje odporne na rozkład mikrobiologiczny powoli ulegają rozkładowi po zaadsorbowaniu na powierzchni węgla aktywnego pod wpływem działania flory bakteryjnej [3,10,12].

Nowość wśród źródeł filtracyjnych w obiektach basenowych stanowią wypełnienia z zeolitu, które są stosowane jako element źródeł wielowarstwowych. Źródła zeolitowe to kryształki krzemianu glinu o dużej porowatości nasycone jonami sodowymi. Wykazują dużą odporność mechaniczną i charakteryzują się dobrymi własnościami sorpcyjnymi. Sorbenty cząsteczkowe występują w postaci czystej jako proszek. W celu ułatwienia zastosowania ich w praktyce nadaje się im kształt walców, tabletek i kulek. W zależności od podstawionych kationów, kompensujących ujemny ładunek szkieletu glino-krzemowego i zmieniających średnice porów rozróżnia się kilka odmian syntetycznych sorbentów cząsteczkowych. Naturalna powierzchnia zeolitu kształtuje się zazwyczaj w zakresie od 10 do 30 m²/g. Charakteryzują się wysoką porowatością, która pozwala na usuwanie zawieszin o rozmiarach do 5 μm i dobrze adsorbują jony amonowe. Źródło zatrzymuje zanieczyszczenia między swoimi ziarnami, adsorbując cząsteczki na swojej porowatej powierzchni i przyciąga małe naładowane cząstki koloidalne. Skuteczność źródeł zeolitowych w usuwaniu zanieczyszczeń jest znacznie wyższa niż tych z piasku kwarcowego dzięki mechanizmowi wymiany jonowej. Zeolity znalazły zastosowanie do usuwania manganu, substancji toksycznych, aminochloroformu, chlorobenzenu i innych chlorowcopochodnych związków organicznych. Dodatkową zaletą zeolitów jest możliwość dokonywania wielokrotnej ich regeneracji (powyżej 2000 cykli) bez znacznego wpływu na ich właściwości sorpcyjne. Regenerację można prowadzić stosując różne procesy np. przedmuchiwanie źródła gazem obojętnym, płukanie źródła roztworem reagenta chemicznego (np. HCl, NaCl) lub utleniaczem (np. KMnO₄, H₂O₂). Jednak podobnie jak w przypadku węgla aktywnego ich wadą jest podatność na porastanie biofilmem [13-15].

3. Materiały i metody badawcze

3.1. Obiekt badawczy

Próbki wody basenowej pochodziły z krytej pływalni miejskiej charakteryzującej się stałym wysokim obciążeniem kąpiących się. Obiekt ten jest wyposażony w dwa niezależne obiegi uzdatniania wody. W obiegu I pracuje filtr jednowarstwowy piaskowy, który oczyszcza wodę z niecki pływackiej oraz strefy rekreacyjnej (basen rekreacyjny i hamowny przy zjeżdźalni). Filtr wielowarstwowy zeolitowy z węglem aktywnym uzdatnia wodę w obiegu II dla niecki dziecięcej oraz wanny z hydromasażem. Próbki do analiz były pobierane z obiegow przed filtracją (woda ze zbiornika przelewowego, po przejściu przez prefiltr) oraz po filtracji (woda przed podgrzaniem i dezynfekcją) w 15 seriach w odstępach 7÷14 dniowych. Wybrane serie pomiarowe obejmowały również pobór próbek wody z niecek basenowych i wanny z hydromasażem, przy czym dla tych serii analizowano również liczbę użytkowników obiektu do momentu poboru.

3.2. Analizy fizykochemiczne

Pomiar przewodności właściwej (EC) oraz odczynu (pH) próbek wody wykonano miernikiem wieloparametrowym inoLab® 740 (WTW, Pomiarowy i Analityczny Sprzęt Techniczny). Absorbancję mierzono z użyciem UV VIS Cecil 1000 firmy Analytik Jena AG, przy długości drogi optycznej kuwety równej 1 cm. Wartość absorbancji przy długości fali 254 nm wyznaczono w oparciu o metodę pomiaru absorbancji w nadfiolecie UV254, zgodnie ze standardami przyjętymi przez US EPA [16]. Wykonano pomiar ogólnego (OWO) oraz rozpuszczonego (RWO) węgla organicznego z wykorzystaniem analizatora węgla organicznego TOC-LCSH/CPH (Shimadzu). Wyznaczono również wartości parametru SUVA₂₅₄ (specific UV absorbance) na podstawie absorbancji w nadfiolecie UV254 i RWO dla próbek przed procesem koagulacji celem oceny jakości wody przed procesem oczyszczania [17,18]. Stężenie azotu azotanowego, amonowego, indeksu fenolowego

oznaczono przy użyciu spektrofotometru UV VIS Spectroquant® Pharo 300 (Merck) w standardowych testach kuwetowych. Do określenia mętności próbek zastosowano mętnościomierz firmy EUTECH Instruments model Turbidimeter TN-100. Przenośnym urządzeniem Pocket Colorimeter™ II firmy Hach® oznaczono stężenie chloru całkowitego oraz wolnego metodą kolorymetryczną. Przedstawione wartości stężenia chloru związanego zostały wyznaczone z różnicy między chlorem całkowitym a wolnym. Twardość ogólną oznaczono metodą wersenianową, natomiast stężenie chlorków oznaczono metodą argentometryczną [19].

Wyniki analizy fizykochemicznej przedstawiono w postaci wartości minimalnych (Min.), średnich arytmetycznych ze wszystkich serii badawczych (\bar{k}), odchyłeń standardowych od tych średnich (s), median (Me) oraz wartości maksymalnych (Max.). Opracowanie statystyczne zostało wykonane z wykorzystaniem pakietu Microsoft Excel 2016.

4. Wyniki i dyskusja wyników

Z przeprowadzonych analiz (tabela 1 i 2) wynika, że rodzaj zastosowanego złoża filtracyjnego nie miał wyraźnego wpływu na odczyn (pH), przewodność właściwą, wartość absorbancji w nadfiolecie UV254, stężenie azotu amonowego, azotu całkowitego i chlorków, a także na wartość indeksu fenolowego oraz twardość ogólną wody. Natomiast odnotowano niższe wartości mętności w obiegu ze złożem wielowarstwowym. Średnia wartość tego parametru przed filtracją wynosiła 0,41 NTU, a po filtracji 0,14 NTU. Z kolei w próbkach pobranych z obiegu I średnia mętność przed i po filtracji wynosiła odpowiednio 0,54 i 0,14 NTU. Również wartości maksymalne dla tego parametru były niższe w obiegu II. Należy mieć na uwadze, że zgodnie z Rozporządzeniem dotyczącym jakości wody na pływalniach [20] mętność wody w nieckach basenowych nie powinna przekraczać 0,50 NTU. W trakcie prowadzonych badań kilkakrotnie obserwowano przekroczenie tej wartości. Pomimo, że stężenia całkowitego oraz rozpuszczonego węgla organicznego przed procesem filtracji były wyższe dla próbek z obiegu II (średnie OWO równe 5,23 mgC/dm³ a RWO 4,48 mgC/dm³) to już po procesie koagulacji i filtracji parametry OWO i RWO charakteryzowały się niższymi wartościami (średnie OWO równe 2,13 mgC/dm³ a RWO równe 1,54 mgC/dm³) w porównaniu do tych z obiegu I (OWO = 3,19 mgC/dm³, RWO = 2,39 mgC/dm³). Oznaczone wartości dla próbek przed procesem filtracji były na poziomie stężeń obserwowanych dla surowych wód ze źródeł powierzchniowych [21]. Próbki z badanych obiegów po procesach filtracji również odpowiadały wartościom literaturowym dla wód uzdatnionych [18,21].

Tabela 1. Wartości parametrów fizykochemicznych próbek wody dla obiegu I

Wskaźnik	Jednostka	Przed filtracją					Po filtracji				
		Min.	\bar{k}	s	Me	Max.	Min.	\bar{k}	s	Me	Max.
pH	-	7,23	7,37	0,12	7,34	7,64	7,18	7,51	0,14	7,56	7,65
EC	μS/cm	995,5	1012,2	30,40	998,2	1082,0	965,2	997,7	27,74	987,2	1060,0
Mętność	NTU	0,22	0,54	0,20	0,60	0,97	0,09	0,29	0,14	0,26	0,49
UV ₂₅₄	m ⁻¹	2,80	4,08	0,87	4,20	5,80	1,60	2,80	0,69	2,90	4,10
Chlor wolny	mgCl ₂ /dm ³	0,19	0,34	0,07	0,36	0,42	0,12	0,26	0,07	0,26	0,38
Chlor związany	mgCl ₂ /dm ³	0,13	0,37	0,17	0,34	0,72	0,08	0,32	0,15	0,30	0,67
Chlor całkowity	mgCl ₂ /dm ³	0,32	0,70	0,19	0,69	1,09	0,26	0,58	0,21	0,56	1,05
Azot amonowy	mgNH ₄ ⁺ /dm ³	0,014	0,041	0,01	0,042	0,062	0,01	0,03	0,01	0,026	0,04
Azot całkowity	mgN _{og} /dm ³	4,80	8,23	1,99	7,80	12,00	3,20	5,47	2,08	4,90	9,00
OWO	mgC _{org} /dm ³	3,27	4,93	0,91	4,96	5,86	1,99	3,19	0,59	3,29	3,96

RWO	mgC _{org} /dm ³	2,30	3,83	0,71	4,02	4,69	1,45	2,39	0,53	2,25	3,06
Indeks fenolowy	mgC ₆ H ₆ O/dm ³	0,12	0,51	0,33	0,41	1,14	0,08	0,38	0,29	0,35	1,07
Twardość ogólna	mgCaCO ₃ /dm ³	364,3	379,4	8,80	382,5	389,1	361,2	376,0	7,61	379,2	384,2
Chlorki	mgCl/dm ³	186,1	196,6	6,36	198,8	204,9	163,3	189,0	9,25	189,6	199,9

Tabela 2. Wartości parametrów fizykochemicznych próbek wody dla obiegu II

Wskaźnik	Jednostka	Przed filtracją					Po filtracji				
		Min.	\bar{k}	s	Me	Max.	Min.	\bar{k}	s	Me	Max
pH	-	6,98	7,13	0,09	7,13	7,30	6,86	7,23	0,16	7,25	7,46
EC	μS/cm	960,6	1013,9	70,24	986,5	1201,20	892,70	973,88	30,01	970,2	1023,1
Mętność	NTU	0,27	0,41	0,11	0,39	0,65	0,09	0,14	0,05	0,12	0,25
UV254	m ⁻¹	2,70	4,14	0,74	4,16	5,40	0,70	1,83	0,64	1,80	3,10
Chlor wolny	mgCl ₂ /dm ³	0,19	0,34	0,11	0,36	0,57	0,08	0,16	0,06	0,13	0,28
Chlor związany	mgCl ₂ /dm ³	0,16	0,25	0,04	0,25	0,34	0,10	0,20	0,06	0,21	0,31
Chlor całkowity	mgCl ₂ /dm ³	0,41	0,58	0,13	0,62	0,91	0,18	0,36	0,09	0,40	0,49
Azot amonowy	mgNH ₄ ⁺ /dm ³	0,020	0,044	0,010	0,045	0,063	0,010	0,020	0,010	0,019	0,03
Azot całkowity	mgN _{og} /dm ³	2,90	7,14	2,58	7,10	14,00	1,20	2,88	1,81	2,40	9,00
OWO	mgC _{org} /dm ³	3,86	5,23	0,91	5,02	6,89	1,37	2,13	0,41	2,00	2,99
RWO	mgC _{org} /dm ³	3,53	4,48	0,87	4,08	5,60	1,02	1,54	0,37	1,56	2,00
Indeks fenolowy	mgC ₆ H ₆ O/dm ³	0,10	0,62	0,46	0,55	2,14	0,00	0,17	0,08	0,15	0,29
Twardość ogólna	mgCaCO ₃ /dm ³	348,3	382,1	11,92	385,2	392,5	356,2	373,5	9,89	378,9	388,6
Chlorki	mgCl/dm ³	188,8	202,5	8,68	201,2	228,2	187,2	194,9	5,21	195,50	202,2

Istotnym parametrem z punktu widzenia jakości wody basenowej oraz zdrowia i komfortu użytkowników basenów jest stężenie chloru uwzględniające zarówno jego formę wolną jak i związaną [22]. Zgodnie z Rozporządzeniem [20] stężenie chloru wolnego w nieckach basenowych powinno być w zakresie od 0,3 do 0,6 mgCl₂/dm³. Średnie stężenie chloru wolnego dla próbek przed filtracją w przypadku obu analizowanych obiegu było na poziomie 0,34 mgCl₂/dm³. Natomiast po procesie filtracji niższe wartości obserwowano w próbkach pobranych z obiegu II (średnie stężenie wyniosło 0,16 mgCl₂/dm³).

Złoża zeolityczne uznawane są jako skuteczniejsze w usuwaniu z wody basenowej chloramin [13], których sumaryczne stężenie jest określane wartością stężenia chloru związanego. Na rysunku 1 przedstawiono zakres stężeń tego wskaźnika w próbkach w całym okresie trwania badań (15 poborów). Zgodnie z Rozporządzeniem stężenie chloru związanego w niecce basenowej nie powinno przekraczać 0,3 mgCl₂/dm³ [20]. Przy czym dąży się jednocześnie do tego aby było ono jak najniższe, ponieważ chloraminy jako uboczne produkty dezynfekcji charakteryzują się działaniem drażniącym i alergizującym [23]. Wyższe stężenia chloru związanego po procesie filtracji obserwowano w próbkach pobieranych z obiegu I. W siedmiu z piętnastu próbek stężenie tego

wskaźnika przekraczało $0,31 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$, a tylko w czterech wyniosło poniżej $0,2 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$. Z kolei w próbach po filtracji z obiegu II tylko jedna z piętnastu analizowanych charakteryzowała się wysokim stężeniem chloru związanego. Natomiast w trakcie siedmiu poborów odnotowano wartość tego wskaźnika poniżej $0,2 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$.

Nr poboru	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Obieg I															
Obieg II															

Chlor związany $< 0,20 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$
Chlor związany $= 0,21 + 0,30 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$
Chlor związany $> 0,31 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$

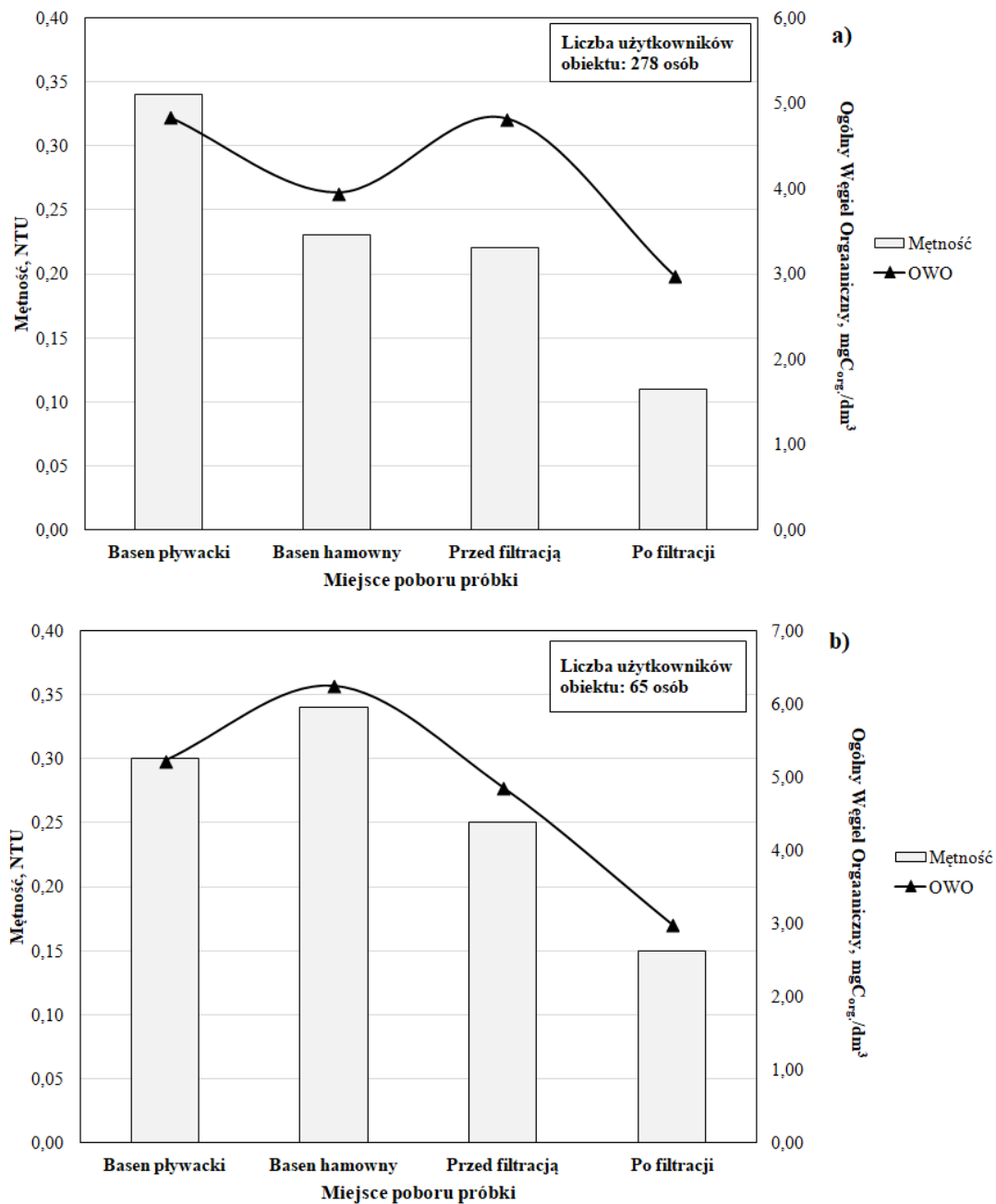
Rys.1 Stężenie chloru związanego po procesach filtracji w pobieranych wielokrotnie próbkach z badanych obiegów wody basenowej.

W dalszej kolejności porównano mętność i stężenie ogólnego węgla organicznego w próbkach przed i po filtracji z wartościami uzyskanymi w nieckach przynależących do danego obiegu. Na rysunku 2 a i b przedstawiono zmiany wartości tych parametrów dla obiegu I przy obciążeniu obiektu wynoszącym 278 oraz 65 osób. W przedstawionym przypadku nie odnotowano wyraźnej zależności pomiędzy liczbą użytkowników niecki a mętnością i wartością OWO po filtracji. Natomiast liczba osób kąpiących się ma wpływ na wzrost zarówno mętności jak i stężenia OWO w wodzie w basenie [7]. Przy obciążeniu 278 os. (rys 2 a) najwyższą wartość mętności obserwowano w próbce pobranej z basenu pływackiego ($0,34 \text{ NTU}$). Natomiast w obiekcie eksploatowanym w warunkach mniejszego obciążenia kąpiącymi się (rys. 2 b) taką samą wartość mętności odnotowano dla próbki z tzw. basenu hamownego. Wysokiej mętności towarzyszyło zazwyczaj wysokie stężenie węgla organicznego. Wyjątek stanowiła próbka pobrana przed filtracją w której OWO było zbliżone do wartości w próbce pobranej z basenu pływackiego, a stężenia te wynosiły odpowiednio $4,83$ i $4,84 \text{ mgC}/\text{dm}^3$. Ponadto próbki pobrane po procesie filtracji wykazywały zdecydowanie niższe wartości mętności. W tym przypadku obserwowano również znaczne obniżenie stężenia węgla organicznego.

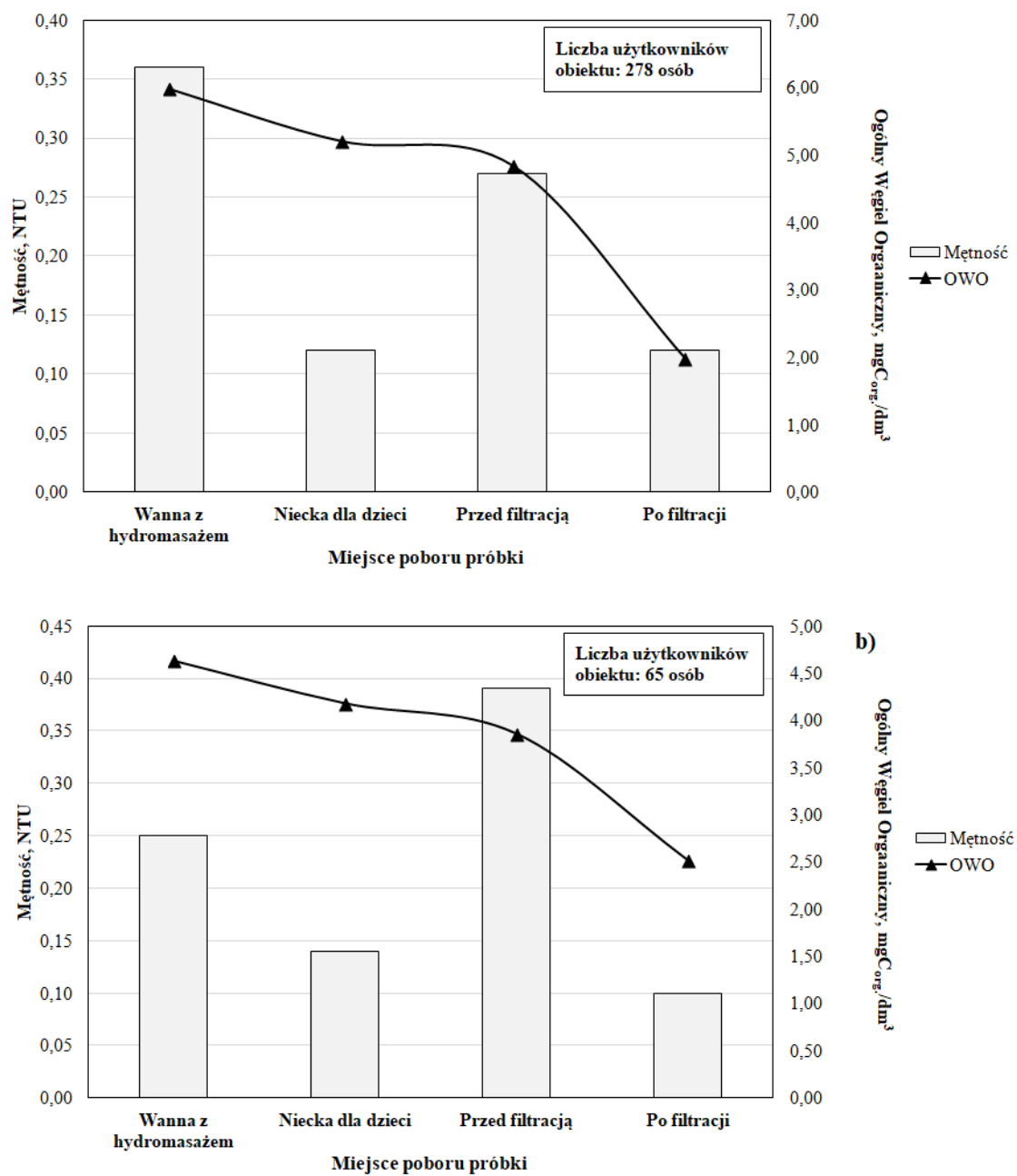
Wyniki oznaczeń mętności i OWO dla obiegu II przedstawiono na rysunku 3 a i b. Najniższą wartość mętności odnotowano w próbkach pobranych z niecki dla dzieci. Przy obu obciążeniach wartość ta nie przekraczała $0,15 \text{ NTU}$. Jednocześnie stężenie ogólnego węgla organicznego wynosiło $5,20 \text{ mgC}/\text{dm}^3$ oraz $4,18 \text{ mgC}/\text{dm}^3$ odpowiednio dla poboru przy obciążeniu niecki 278 oraz 65 osobami. Próbki po filtracji charakteryzowały się mętnością w zakresie $0,10 \div 0,12 \text{ NTU}$ przy stężeniu węgla organicznego poniżej $2,5 \text{ mgC}/\text{dm}^3$.

Absorbancja w nadfiolecie przy długości fali 254 nm odniesiona do zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w próbkach wody basenowej umożliwiła obliczenie wartości absorbancji właściwej w UV tzw. wskaźnika SUVA_{254} . Wartości wskaźnika SUVA_{254} większa lub równa $4 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ wskazują na występowanie w wodzie głównie aromatycznej frakcji hydrofobowej o dużej masie cząsteczkowej. Z kolei wartości SUVA_{254} mniejsza lub równa $2 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ świadczy o obecności hydrofilowych substancji niehumusowych o małej masie cząsteczkowej. Wartości wskaźnika SUVA_{254} z zakresu $2 \div 4 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ oznaczają, że w wodzie znajdują się zarówno hydrofilowe, jak i hydrofobowe oraz mało- i wielkocząsteczkowe naturalne związki organiczne [17, 18]. Na rysunku 4 przedstawiono wartości tego parametru w próbkach pobranych przed procesem koagulacji kontaktowej oraz filtracji. W obiegu I w całym okresie obserwacji tylko jedna próbka wykazywała wartość SUVA_{254} w zakresie $2 \div 4 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$. Natomiast w obiegu II nie odnotowano wartości przekraczających $2 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$. Obecność małych cząsteczkowych związków organicznych w wodzie basenowej może być związana z powstawaniem ubocznych produktów dezynfekcji w wodzie [6,7]. Efektywność ich usuwania w procesie koagulacji zazwyczaj nie przekracza 25% [17]. Również w procesie filtracji nie ma możliwości ich skutecznej eliminacji. Wybrane badania z tego zakresu [24] obejmujące ocenę usuwania prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji z wody powierzchniowej pokazują, że skuteczność klasycznego

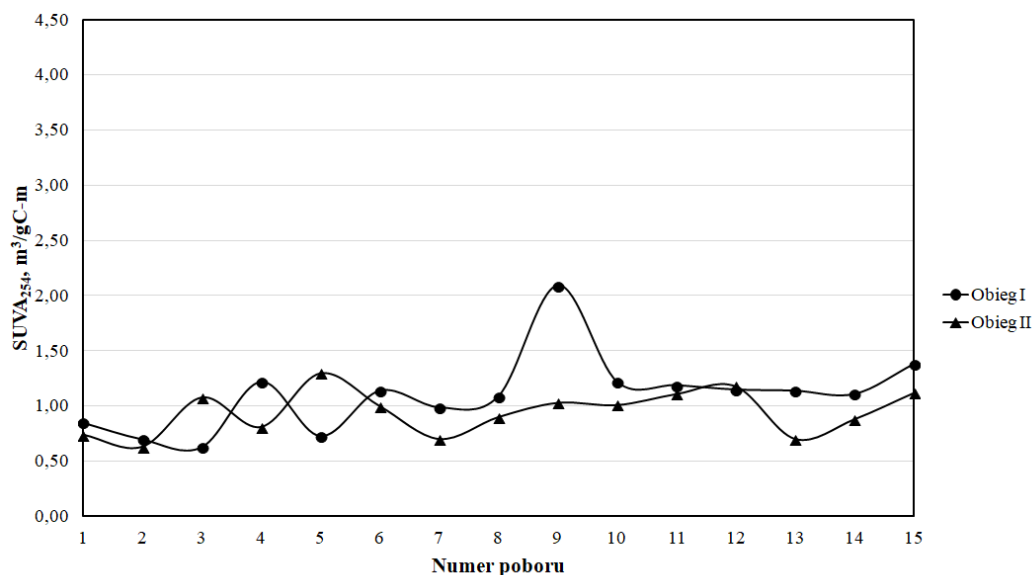
węgla aktywnego jest w zakresie od 15 do 32% [24]. Oznacza to, że małowartościowe uboczne produkty dezynfekcji mogą być kumulowane w obiegach wody basenowej w okresie od jednej wymiany wody do drugiej, a czas ten wynosi zazwyczaj 10÷11 miesięcy. Jest to bardzo niepokojące zjawisko, które skłania do rozważenia na nowo idei technologii oczyszczania wody basenowej.



Rys. 2 Wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń wody basenowej analizowanych w obiegu I w zależności od liczby użytkowników.



Rys. 3 Wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń wody basenowej analizowanych w obiegu II.



Rys. 4 Zmiana wartości wskaźnika SUVA₂₅₄ w próbkach przed filtracją.

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań określono, że wpływ złoża filtracyjnego na jakość oczyszczonej wody nie był znaczący pod względem wartości takich parametrów jak absorbancja w nadfiolecie UV254, stężenie azotu amonowego, azotu całkowitego i chlorków, indeks fenolowy oraz twardość ogólna. Natomiast istotne różnice udokumentowano w przypadku stężenia chloru związanego. W tym przypadku wyższą skutecznością charakteryzowało się złożo filtracyjne w obiegu II (wypełnienie węgiel aktywny, zeolit). W większości próbek pochodzących z obiegu I po procesie filtracji obserwowano stężenie chloramin przekraczające $0,2 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$. Natomiast oba badane złoża filtracyjne zapewniły skuteczne obniżenie mętności oraz stężenia węgla organicznego w próbkach po filtracji. Analizując skuteczność złożeń filtracyjnych w obiegach basenowych należy również rozważyć obecność w oczyszczonej wodzie ubocznych produktów dezynfekcji [6, 7, 23].

Podziękowania

Praca powstała w ramach wydziałowego grantu badawczego dla młodych naukowców "Rozszerzona ocena jakości wody basenowej" (BKM-544/RIE-4/2017).

Literatura

- [1] M. J. Brandt, K. M. Johnson, A. J. Elphinston, D. D. Ratanyaka. Chapter 9 - Water Filtration [w:] Twort's Water Supply, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 367-406.
- [2] A. L. Kowal, M. Świdorska-Bróź, Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [3] C. Grabarczyk, Hydromechanika filtrowania wody, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010.
- [4] F. Piechurski. Metody i systemy filtracji wody basenowej cz. 1., Pływalnie i Baseny, 5, 2010, pp. 88-94.
- [5] F. Piechurski. Technologie i urządzenia do oczyszczania wody basenowej, Pływalnie i Baseny, 1, pp. 90-100.
- [6] S. Chowdhury, K. Alhooshani, T. Karanfil. Disinfection by-products in swimming pool: Occurrences, implications and future needs, Water Research, 50, 2014, pp. 68-109.
- [7] A. Kanan, T. Karanfil. Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids, Water Research, 45, 2001, pp. 926-932.

- [8] Norma DIN 19643-1:2012-11. Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser - Teil 1: Allgemeine Anforderungen [Uzdatnianie wody z basenów i wanien - Część 1: Wymagania ogólne].
- [9] J. Gumińska, M. Kłos, A. Pawłowska, Disinfection byproducts precursors removal from dam reservoir water, *Archives of Environmental Protection*, (3)36, 2010, pp. 39-50.
- [10] S. A. Rybicki. Projektowanie i eksploatacja układów i urządzeń do adsorpcji na węglu aktywnym, *Ochrona Środowiska*, (2-3)521, 1987, pp. 23-28.
- [11] I. Zimoch, A. Szostak. Ocena skuteczności oczyszczania wody na węglu aktywnym w ZPW „Goczalkowice”, *Ochrona Środowiska*, 3(27), 2005, pp. 17-20.
- [12] L. Kiedryńska, Zasiedlenie granulowanych węgli aktywnych przez mikroorganizmy w procesie uzdatniania wody, *Ochrona Środowiska*, (1)24, pp. 39-42.
- [13] D. Mazur. Złoza filtracyjne – czym dysponujemy na rynku?, *BasenProf Portal Branży Basenowej*, http://basenprof.pl/artykuly/1128/zloza_filtracyjne_czym_dysponujemy_na_rynku.html (15/11/2017).
- [14] Turbidex Złoże do filtrów basenowych zamiennik piasku kwarcowego, *Wigo Technologie Wodne* <http://wigo.pl/oferta/technologie-basenowe/zloze-do-filtrow-basenowych-turbidex/turbidex-zloze-do-filtrow-basenowych-zamiennik-piasku-kwarcowego-1> (15./11./2017).
- [15] A. M. Anielak, *Wysokoefektywne metody oczyszczania wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2015.
- [16] B. B. Potter, J. C. Wimsatt. Method 415.3 – Measurement of total organic carbon, dissolved organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water, U.S. Standard optional procedure, 2005.
- [17] J. Machi, M. Mołczan. Metody charakterystyki naturalnych organicznych składników wód ujmowanych z przeznaczeniem do spożycia przez ludzi, *Ochrona Środowiska*, (4)38, 2016, pp. 25-32.
- [18] M. Mołczan, M. Szlachta, A. Karpińska, A. Biłyk. Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody, *Ochrona Środowiska*, (4)28, 2006, pp. 11-16.
- [19] W. Hermanowicz, J. Dojlido, W. Dożańska, B. Koziorowski, J. Zerbe, *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa, 1999.
- [20] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 9 listopada 2015 roku, w sprawie wymagań jakim powinna odpowiadać woda na pływalniach (Dz. U. 2015 poz. 2016).
- [21] A. Nowacka, M. Włodarczyk-Makula, E. Sparczyńska, A. Turek. Zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego w wodzie podczas procesów uzdatniania, *Technologia Wody*, 1(21), 2013, pp. 14-23.
- [22] J. Wyczarska-Kokot. Wpływ metody dezynfekcji na zawartość chloramin w wodzie basenowej, *Ochrona Środowiska*, (2)36, 2014, pp. 37-42.
- [23] A. Boucherit, S. Moulay, D. Ghernaout, A. I. Al-Ghonamy, B. Ghernaout, M. W. Naceur, N.A. Messaoudene, M. Aichouni, A. A. Mahjoubi, N.A. Elboughdir. New Trends in Disinfection By-Products Formation upon Water Treatment, *Journal of Research & Developments in Chemistry*, 2015, 2015, pp. 1-27.
- [24] W. Beita-Sandí, M. S. Ersan, H. Uzun, T. Karanf. Removal of N-nitrosodimethylamine precursors with powdered activated carbon adsorption, *Water Research*, 88, 2016, pp. 711-718.

Kupelacja jako sposób oznaczania zawartości metali szlachetnych w próbkach złomów płyt obwodów drukowanych

Dariusz Lewandowski¹, Magdalena Grzegorzczak², Martyna Potempa¹, Marta Gawliczek¹, Andrzej Hryniszyn²

¹Instytut Metali Nieżelaznych, Zakład Hutnictwa, Pracownia Surowców Wtórnych, e-mail: dariusz.lewandowski@imn.gliwice.pl

²Instytut Metali Nieżelaznych, Zakład Chemii Analitycznej

Streszczenie

W publikacji przedstawiono problematykę oznaczania zawartości metali szlachetnych w próbkach złomów płyt obwodów drukowanych. W szczególności zaprezentowano proces przygotowania próbek metodami mechaniczno-termicznymi, w tym przetopy indukcyjne materiałów przed kupelacją. W wyniku badań określone zostały optymalne parametry każdego z etapów procesu kupelacji próbek złomów (rodzaj i ilość topnika, temperatura oraz czas trwania procesu) oraz opracowano procedury analityczne. Do wstępnej oceny składu chemicznego średniej próbki laboratoryjnej złomu zastosowano półilościową metodę fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF), oraz po roztworzeniu próbki, metodę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP MS). Do oznaczania wysokich zawartości miedzi w próbkach złomów wykorzystano metody klasyczne (metodę elektrogravimetryczną lub miareczkową), natomiast do oznaczania zawartości srebra metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Do oznaczenia zawartości metali szlachetnych (Au, Pd, Pt) w próbkach przygotowanych do badań metodą kupelacyjną (stopy metali, żużle) zastosowano metody: absorpcyjną spektrometrię atomową (AAS), emisyjną spektrometrię atomową ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP OES), spektrometrię mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP MS).

Słowa kluczowe: PCB, kupelacja, metale szlachetne, analizy chemiczne, odpad

1. Wprowadzenie

Rozwój techniczny i technologiczny w Europie, jaki nastąpił w ostatniej dekadzie ubiegłego wieku spowodował lawinowy wzrost strumienia nowego rodzaju złomów o nowej charakterystyce fizyko-chemicznej, dla których nie były dostosowane istniejące technologie w hutach złomowych. Ta grupa złomów polimetalicznych nazwana ZSEE (zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny), WEEE (ang. Waste of Electrical and Electronic Equipment) obejmuje zużyte urządzenia elektryczne i elektroniczne powszechnego użytku, które posiadają budowę wielomateriałową (metale, tworzywa sztuczne, ceramika). W tej grupie złomów jednym z najcenniejszych materiałów odpadowych jest złom płytek obwodów drukowanych (PCB- printed circuit board) zawierający, oprócz Cu, szereg cennych metali takich jak Ni, Sn, Pb oraz metale szlachetne (Ag, Au, Pd). Z uwagi na dużą niejednorodność tego typu złomów elektronicznych, zmienny udział zanieczyszczeń, różny skład fizyko-chemiczny, bardzo ważnym zagadnieniem do rozwiązania jest proces opróbowania dostaw w celu utworzenia reprezentatywnej próbki ogólnej stanowiącej podstawę rozliczeniową między kontrahentami. Wybrana procedura opróbowania płytek PCB zależna jest od wielkości masy dostarczonej partii złomu płyt obwodów drukowanych, ale również od oceny wizualnej postaci fizycznej (np. ilość i rodzaj podzespołów elektronicznych na płycie decyduje o kwalifikacji do danej klasy). Aktualnie w obrocie odpadami tego typu można wyróżnić od 10 do 15 klas odpadowych płytek obwodów drukowanych. Od wymienionych powyżej czynników zależna jest ilość pobranych próbek pierwotnych i masa **próbki ogólnej**. Dla tego typu materiałów brak jest jednolitych norm i danych literaturowych, co do sposobu opróbowywania. Metodyka próbkowania powinna być przeprowadzona w taki sposób, aby zapewnić wysoką reprezentatywność **próbki ogólnej**. Ważnym krokiem jest przekształcenie **próbki ogólnej** w średnią próbkę laboratoryjną. W tym celu niezbędne jest poddanie próbki ogólnej obróbce mechaniczno-termicznej i dostosowanie jej do postaci fizycznej, do analiz

chemicznych. Z powodu braku w krajowym hutnictwie miedzi linii technologicznej do pirometalurgicznego przetopu złomów średniej i niskiej jakości, tego typu surowce wtórne eksportowane są do dużych recyklerów głównie na terenie Europy jak Aurubis (KH Lunen), Umicore (Hoboken), Boliden (Ronnscar) lub Metallo-Chimique (Beerse). Wymienione huty złomowe posiadają laboratoria zajmujące się oceną jakości dostarczanych partii złomów będących podstawą do rozliczeń z dostawcami.

2. Cel i zakres badań

Celem niniejszej pracy, ze strony Zakładu Hutnictwa IMN, było przygotowanie reprezentatywnych średnich próbek laboratoryjnych frakcji płytek obwodów drukowanych klas I, Ib i B, obecnie zbieranych i przetwarzanych w zakładach zbierających i przetwarzających ZSEiE. Zakład Chemii Analitycznej IMN dokonał oceny jakości poszczególnych klas poprzez złożoną procedurę analityczną.

Proces przygotowawczy (Rys.1) obejmował następujące czynności technologiczne:

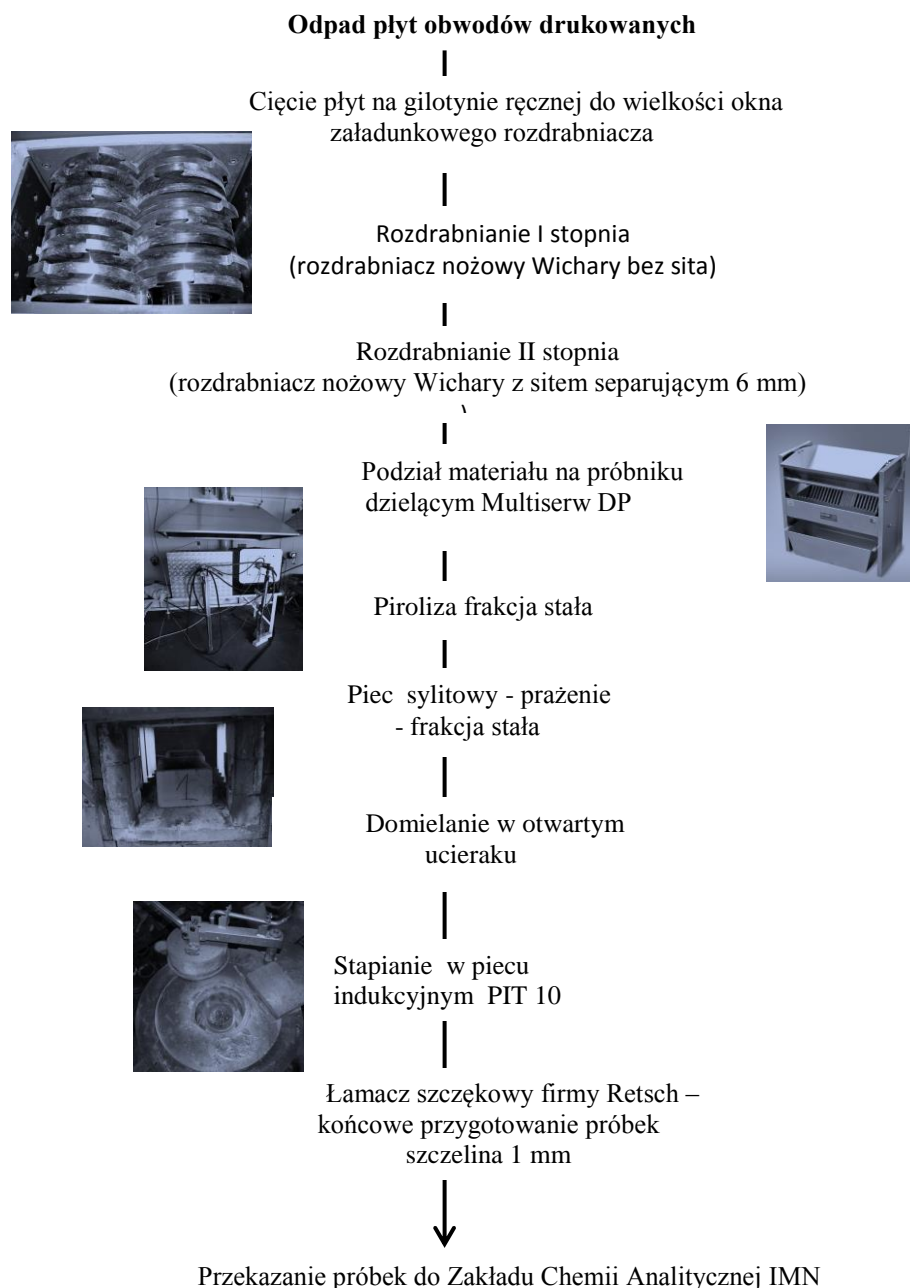
- Cięcie płyt na gilotynie ręcznej do rozmiarów okna załadunkowego rozdrabniacza;
- II stopniowe rozdrabnianie w wolnoobrotowym młynie nożowym (rozdrabniacz Wichary);
- Klasyfikacja na dzielniku próbek Multiserw DP wg PN-EN 933-3 wydzielenie próbki ogólnej;
- Pirolizę w reaktorze o stałym złożu w temperaturze 500 °C w czasie 3h;
- Wyprażanie w piecu sylitowym w temperaturze 600 °C - czas 2 h;
- Domielanie w otwartym ucieraku moździerzowym;
- Stapianie w piecu indukcyjnym próbek z FeS₂;
- Kruszenie stopionej próbki po przetopie materiału z FeS₂ w łamaczu szczękowym.

3. Przygotowanie średnich próbek laboratoryjnych z płyt obwodów drukowanych klas I, Ib i B do procesu analitycznego

W firmie Geomar zakupiono odpadowe płyty obwodów drukowanych klas I, Ib i B. Do przygotowania **średniej próbki laboratoryjnej** sporządzono wsady w ilości: **klasa I** - 17,01 kg; **klasa Ib** - 17,22 kg oraz **klasa B** - 17,53 kg. Z każdą z klas frakcji odpadowej PCB postępowano tożsamo, płyty cięto na gilotynie ręcznej na cztery części celem otrzymania wsadu mieszczącego się do otworu załadunkowego rozdrabniacza wolnoobrotowego Wichary. Wstępnie przygotowany wsad poddawano procesowi dwuetapowego mielenia. W pierwszym etapie (I stopień) mielono płyty PCB bez sita klasyfikującego, następnie stosowano sito \varnothing 6 mm (II stopień mielenia). Przygotowany wsad po procesie mielenia, celem otrzymania reprezentatywnej próbki ogólnej, poddano procesowi dzielenia na dzielniku próbek Multiserw DP (ze szczeliną klasyfikującą 12 mm) dzielącym próbki na dwie części zgodnie z normą *PN – ISO 8213 Pobieranie próbek. Stałe produkty chemiczne o rozdrabnianiu od brył do proszków*. Bilans procesu rozdrabniania wraz z produktami procesu klasyfikacji przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Bilans procesu rozdrabniania i dzielenia próbek

Material	ROZDRABNIANIE PŁYT (wolnoobrotowy rozdrabniacz nożowy)						Dzielnik próbek Meraserw ze szczeliną technologiczną 12 mm			
	Masa próbk i ogólnej [g]	Masa wsadu po procesie cięcia [g]	Masa wsadu po I stopniu [g]	Masa wsadu po II stopniu [g]	Masa strat [g]	Straty [%]	Masa wsadu do procesu dzielenia [g]	Masa średniej próbki labo. [g]	Masa próbki do analizy WD XRF [g]	Pozostała masa wsadu [g]
Klasa I	17010	16920	16870	16540	470	2,76	16540	4340	305	11991
Klasa Ib	17220	17110	17030	16810	410	2,38	16810	4230	225	12367
Klasa B	17530	17220	17120	16950	580	3,31	16950	4210	193	12535



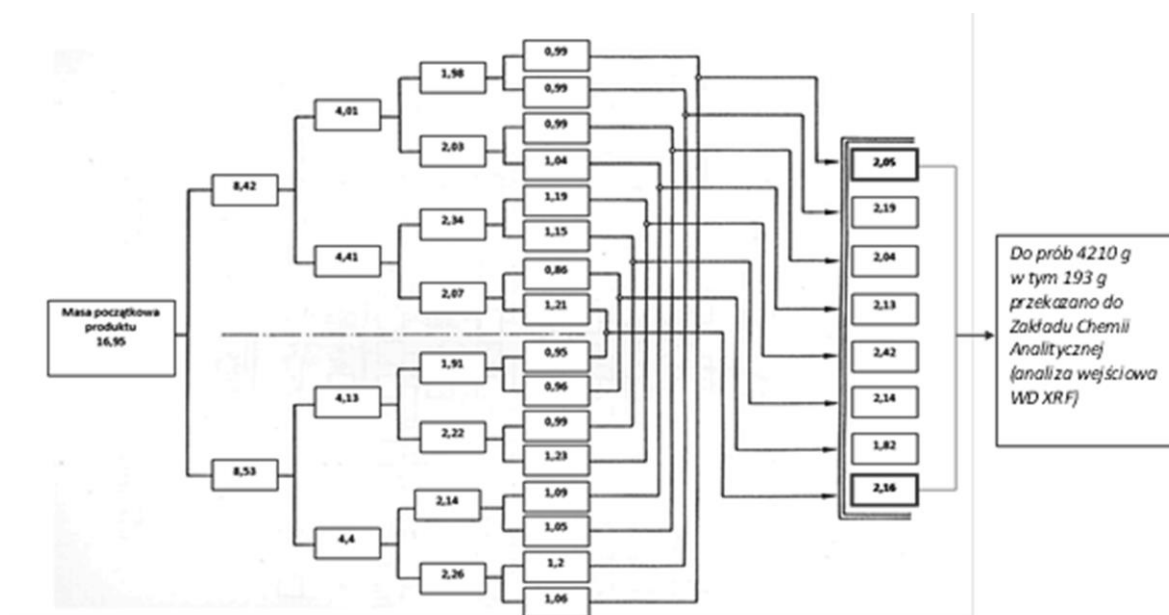
Rys 1. Ogólny schemat procesu przygotowania próbek w Zakładzie Hutnictwa IMN do procesu analitycznego w Zakładzie Chemii Analitycznej IMN

Proces dzielenia próbek na dzielniku Multiserw DP, polegał na wielokrotnym dzieleniu próbek na dwie części, aż do otrzymania próbek około 1kg. W wyniku dzielenia otrzymano 16 próbek, które w następnym etapie łączono na zasadzie próbka 1 z próbka 16, próbka 2 z próbka 15 itd. Po otrzymaniu ośmiu próbek w kolejnym etapie łączono próbki na zasadzie 1 z 8, 2 z 7 itd. Połączone próbki 1 i 8 stanowiły **średnią próbkę laboratoryjną** do dalszego procesu (Przykładowy schemat dzielenia przedstawiono na rys 1- klasa B). Z próbki tej na zasadzie kwartowania wydzielono materiał do badań WD XRF w Zakładzie NL IMN (tabela 2) celem określenia przybliżonego składu pierwiastkowego. Kwartowanie polegało na usypywaniu stożka ze zmielonego

materiału poszczególnych klas, który następnie spłaszczano i dzielono krzyżowo na cztery części. Dwie przeciwległe części stanowią materiał do dalszego procesu kwartowania, natomiast kolejne dwie nie poddawano dalszym czynnościom. Pobrane próbki o masie 200-300 g zostały rozdrobnione w rozdrabniaczu dyskowym P9 firmy Fritsch w atmosferze ciekłego azotu. Materiał z dzielnika próbek (połączone próbki 1 i 8) w ilości około 4000 g dla każdej z klas, był poddawany kolejno dwóm procesom termicznym pirolizie i wyprażaniu. Po procesie pirolizy (proces termiczny z ograniczonym dostępem O₂) materiał przekładano do otwartych kuwet szamotowych, które wsadowano do zimnego pieca sylvitowego. Czas procesu wyprażania 2 h liczono od momentu osiągnięcia temperatury 600°C. W czasie 2 h, dwukrotnie przeprowadzano proces mieszania wsadu po 40 minutach i 80 minutach od rozpoczęcia procesu. Po 2 h materiał był wyciągany z pieca i stygł w temperaturze otoczenia. Po wystygnięciu materiał domielano na moździerzowych ucierakach ze stalowym moździerzem i misą w czasie około 3 h. Tak przygotowany materiał poddawano procesowi przetopu w piecu indukcyjnym PIT 10. Bilans procesów mechaniczno-termicznych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 2. Przybliżony skład chemiczny złomów PCB zakupionych w firmie Geomar Kraków, określony metodą ilościową WD XRF.

Złom PCB Klasy I		Złom PCB Klasy Ib		Złom PCB Klasy B	
Pierwiastek	Zawartość, %	Pierwiastek	Zawartość,	Pierwiastek	Zawartość, %
Cu	22,9	Cu	21,6	Cu	20,1
C	20,2	C	17,7	C	19,7
O	16,7	O	15,5	O	18,3
Si	10,1	Si	9,61	Si	10,8
Br	6,83	Sn	6,58	Al	6,71
Ca	5,47	Br	5,81	Br	5,29
Al	4,93	Fe	5,36	Sn	4,43
Sn	3,29	Ca	4,26	Ca	4,14
Pb	2,95	Al	3,78	Fe	3,19
Zn	2,22	Zn	3,68	Pb	2,55
Fe	1,40	Pb	1,92	Zn	0,99
Sb	0,74	Ba	1,16	Ba	0,72
Cl	0,48	Sb	0,69	Mg	0,49
Cr	0,36	Ni	0,58	Mn	0,4
Ba	0,32	Mg	0,36	Ti	0,36
Mg	0,29	Ti	0,35	Cl	0,35
S	0,23	S	0,27	Ni	0,29
Ti	0,22	Cl	0,19	Sb	0,28
Ni	0,19	Cr	0,13	Na	0,13
K	0,05	Mn	0,11	S	0,12
Sr	0,05	Ag	0,11	Ag	0,09
P	0,03	K	0,07	K	0,07
Mn	0,03	Zr	0,04	P	0,05
Zr	0,02	Sr	0,02	Sr	0,03
Bi	0,01	P	0,01	Zr	0,01



Rys.2 Przykładowy schemat podziału odpadowej frakcji PCB klasy B na 8 równych reprezentatywnych części za pomocą próbnika dzielącego próbki na 2 odbieralniki. Wartości masowe podane w [kg].

Tabela 3. Bilans procesu mechaniczno-termicznego przygotowania średniej próbki PCB klas I, Ib i B.

Materiał i oznaczenie	Analiza WD XRF mat. wejściowego zawartość, [%]			Piroliza temperatura procesu 500° C czas procesu ~ 3 h				Prażenie w piecu sylitowym w otwartych kuwetach temperatura procesu 600°C czas procesu ~ 2 h				Ucierak moździerzowy (otwarty) ~3h			
	Analiza wejściowa			PIROLIZA				PRAŻENIE				MIELENIE			
	Cu	Al.	C	Masa przed próbka stała [g]	Ubytek masy [g]	Masa po próbka stała [g]	Ubytek masy [%]	Masa przed próbka stała [g]	Ubytek masy [g]	Masa po próbka stała [g]	Ubytek masy [%]	Masa przed [g]	Masa po [g]	Ubytek masy [g]	Ubytek masy [%]
Klasa I	22,9	4,93	20,2	4035	940	3095	23,30	3095	289	2805	9,35	2805	2781	24	0,86
Klasa Ib	21,6	3,78	17,7	4005	863	3142	21,56	3142	271	2870	8,64	2870	2844	26	0,91
Klasa B	20,1	6,71	19,7	4017	793	3224	19,75	3224	285	2939	8,83	2939	2917	22	0,75

Do przetopów w piecu indukcyjnym zostały przygotowane utarte próbki trzech odpadowych klas PCB i dodatek FeS₂. Materiał został zmieszany w stosunku 1:1 przed przetopem (tabela 4). Materiał został zasypyany do grafitowego tygla izostaticznego przed rozpoczęciem procesu przetopu do 2/3 objętości tygla, co stanowiło około 70% wsadu.

W procesie przetopu próbek można wydzielić 3 etapy:

I etap - czas od 0:00 min do 0:15 min, nastawa mocy pieca 15 kW; rozgrzewanie tygla i w końcowej fazie etapu zauważalne mięknięcie materiału (materiał ugina się pod naciskiem pręta grafitowego), w tym etapie widoczne lekkie dymienie bezzapachowe (nieodczuwalny charakterystyczny zapach H₂S, próg wyczuwalności

siarkowodoru w powietrzu to od 0,0007 mg/m³ do 0,2 mg/m³, powyżej 4 mg/m³ zapach jest odczuwany, jako bardzo silny).

II etap - czas od 0:15 min do 0:30 min, nastawa mocy pieca 20 kW; ubijanie materiału w tyglu prętem grafitowym celem jego zsuwania do dna tygla celem zmniejszenia objętości upłynnienia i docelowo do wsadowania reszty materiału w ilości około 30%.

III etap – czas od 0:30 min do 0:40 min, nastawa mocy pieca 20 kW; upłynnienie materiału, pręt grafitowy dość swobodnie porusza się w przestrzeni tygla. W końcowej fazie przetopu po wyłączeniu pieca następował pomiar temperatury. Włączano pieca podgrzewano wsad i następował spust do stalowych kokil. Siarczkowe produkty przetopu po wystudzeniu poddawano kruszeniu na łamaczu szczękowym (szczelina technologiczna 1 mm).

Rozdrobniony materiał przekazano do Zakładu Chemii Analitycznej IMN celem przeprowadzenia procesu analitycznego.

Tabela 4. Bilans procesu przetopu próbek PCB klas I, Ib i B.

Materiał	Masa wsadu [g]	Dodatek FeS ₂ [g]	Suma substratów [g]	Metal [g]	Zgar /frakcja krucha/ [g]	Masa produktów [g]	Ubytek masy [g]	Temp przed odlewem [°C]
Klasa I	2781	2781	5562	0	5078	5078	484	1277
Klasa Ib	2844	2844	5688	0	5176	5176	512	1245
Klasa B	2915	2915	5830	0	5029	5029	801	1313

4. Ocena jakości złomów elektronicznych PCB Klasy I, klasy Ib i klasy B

W dostarczonych z Zakładu Hutnictwa IMN średnich próbkach laboratoryjnych Zakład Chemii Analitycznej IMN oznaczył zawartość **miedzi** metodą jodometryczną, zawartość **srebra** metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS), metodą ICP MS, po rozтворzeniu próbek w mieszaninie kwasów chlorowodorowego, azotowego (V) i fluorowodorowego oznaczono zawartość **złota i platyny**, zawartość **palladu** oznaczano po rozтворzeniu próbek w mieszaninie kwasów azotowego (V) i chlorowodorowego oraz dotopieniu nieroztworzonej pozostałości, metodą półilościową WD XRF określono przybliżony skład chemiczny próbek. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Przybliżony skład chemiczny wybranych do badań próbek określony metodą półilościową WD XRF.

Złom PCB Klasy I		Złom PCB Klasy Ib		Złom PCB Klasy B	
Pierwiastek	Zawartość, [%]	Pierwiastek	Zawartość, [%]	Pierwiastek	Zawartość, [%]
Fe	33,8	Fe	32,5	Fe	39,1
S*	24,1	S*	25,1	S*	25,5
Cu	19,7	Cu	16,8	Cu	18,3
Si	4,23	O	5,39	Si	3,09
Al	3,84	Si	4,28	Al	2,82
Ca	3,77	Al	3,69	Zn	2,62
Zn	3,26	Ca	3,44	Ca	2,35
Sn	2,53	Zn	3,02	Sn	2,32
Pb	1,33	Sn	2,42	Pb	1,00
Ni	0,87	Pb	0,53	Mn	0,72
Sb	0,46	Br	0,47	Ni	0,47
Br	0,42	Sb	0,45	Ba	0,47
Mn	0,35	Ni	0,36	Br	0,37
Ba	0,28	C*	0,36	C*	0,23
C*	0,22	Mn	0,31	Ti	0,19

(*) – zawartość siarki i węgla oznaczono ilościowo, przy użyciu analizatora IR CS2000 firmy

Tabela 6. Wyniki oznaczania zawartości miedzi metodą jodometryczną w średnich próbkach laboratoryjnych złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B.

Próbka	Cu, [%]	Cu _{sr.} , [%]	CV, [%]
Złom PCB Klasy I	15,08 15,16 15,20	15,15	0,40
Złom PCB Klasy Ib	14,23 14,39 14,32	14,31	0,56
Złom PCB Klasy B	13,84 13,69 13,73	13,75	0,57

Tabela 7. Wyniki oznaczania zawartości srebra metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej w średnich próbkach laboratoryjnych złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B.

Próbka	Ag, [ppm]	Ag _{sr.} , [ppm]	CV, [%]
Złom PCB Klasy I	210 219 220	217	2,57
Złom PCB Klasy Ib	255 247 254	252	1,72
Złom PCB Klasy B	429 431 431	430	0,27

Tabela 8. Wyniki oznaczania zawartości złota, palladu i platyny metodą ICP MS w średnich próbkach laboratoryjnych złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B uzyskane bezpośrednio bez stosowania metody kupelacyjnej.

Próbka	Zawartość pierwiastka, [ppm]		
	Au	Pd	Pt
Złom PCB Klasy I	70,1	4,5	0,15
Złom PCB Klasy Ib	41,3	1,8	0,12
Złom PCB Klasy B	59,2	6,5	0,19

Na podstawie analizy uzyskanych wyników określono odpowiednie parametry dla metody kupelacyjnej oznaczenia zawartości złota, palladu i platyny w średnich próbkach laboratoryjnych złomów PCB. We wszystkich próbkach stosunek zawartości srebra do złota jest wyższy od 2,5. Dlatego nie było konieczne przeprowadzanie inkwarcacji (dodawania srebra do próbki przed kupelacją).

Dla każdej próbki wykonano wytop próbny celem określenia jej siły redukcyjnej i ustalenia parametrów wytopu wstępnego. Parametry wytopu przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Parametry wytopów próbnych średnich próbek laboratoryjnych złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B.

Stapianie wstępne, wytop próbny			
Parametr	Złom PCB Klasy I	Złom PCB Klasy Ib	Złom PCB Klasy B
Masa próbki, [g]	10	10	10
Masa topnika, [g]	140	140	140
Masa dodanego reduktora (mąki), [g]	-	-	-
Temperatura, [°C]	900 - 1050	900 - 1050	900 - 1050
Czas trwania, [min]	100	100	100
Masa guzika Pb, [g]	42,8	41,6	44,2

Dla wszystkich próbek uzyskane masy guzików ołowiowych mieściły się w zakresie od 30 g do 45 g, uzyskane żuźle łatwo oddzielały się od guzika ołowiowego i nie zawierały wtrąceń metalicznych. Po określeniu parametrów procesu stapiania wstępnego dla każdej z próbek złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B wykonano po trzy stapiania wstępne. Równolegle wykonano próbkę ślepa. Dla wszystkich próbek uzyskane masy guzików ołowiowych mieściły się w zakresie od 30 g do 45 g. W celu oczyszczenia guzików ołowiowych z resztek żuźla poddano je procesowi skoryfikacji. Parametry procesu skoryfikacji próbek złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Parametry procesu skoryfikacji średnich próbek laboratoryjnych złomów PCB.

Skoryfikacja			
Parametr	Złom PCB Klasy I	Złom PCB Klasy Ib	Złom PCB Klasy B
Masa wyjściowa guzika Pb, [g]	42,8	41,6	44,2
	42,0	41,4	44,6
	42,3	42,4	44,9
Dodatek Pb metalicznego, [g]	5	5	5
Dodatek (Na ₂ B ₄ O ₇), [g]	5		
Temperatura, [°C]	1000		
Czas trwania, [min]	20		

Następnie oczyszczone guziki ołowiowe poddano procesowi kupelacji. Parametry procesu kupelacji średnich próbek laboratoryjnych złomów PCB Klasy I, klasy Ib i klasy B przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Parametry procesu kupelacji średnich próbek laboratoryjnych złomów PCB .

Kupelacja próbek żuźli ze stapiania wstępnego			
Parametr	Złom PCB Klasy I	Złom PCB Klasy Ib	Złom PCB Klasy B
Masa próbki po skoryfikacji, [g]	35,7	34,8	34,9
Temperatura, [°C]	870		
Czas trwania, [min]	20		

W pierwotnych kulkach stopu uzyskanych po kupelacji próbek złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B oraz w kulkach wtórnych z kupelacji żuźli ze stapiania wstępnego próbek złomów PCB oznaczono zawartość Au, Pd, Pt metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP MS). Uzyskane po kupelacji kulki stopów metali, w celu oddzielenia ołowiu i srebra od złota, roztwarzano w kwasie azotowym(V) (1+2, vol.). Pozostałą, oddzieloną gąbkę złota roztwarzano w wodzie królewskiej.

W obu otrzymanych roztworach oznaczano zawartość złota, palladu i platyny. Od oznaczonych stężeń metali szlachetnych w roztworach badanych próbek odejmowano stężenia oznaczone w roztworze ślepej próbki.

W tabelach 12-13 przedstawiono wyniki oznaczania metodą ICP MS zawartości Au, Pd i Pt [$\mu\text{g/ml}$] oraz przeliczone na [μg], w kulkach pierwotnych stopu metali szlachetnych [z podziałem na zawartość metali w gąbce złota i w roztworze kwasu azotowego(V)], uzyskanych w procesie kupelacji próbek złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B.

Tabela 12. Wyniki oznaczania metodą ICP MS zawartości Au, Pd i Pt [$\mu\text{g/ml}$] w **kulkach pierwotnych stopu metali szlachetnych** [z podziałem na zawartość metali w gąbce złota i w roztworze kwasu azotowego(V)], uzyskanych w procesie kupelacji próbek złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B.

Kulka stopu po kupelacji	Stężenie pierwiastka, [$\mu\text{g/ml}$]					
	Au		Pd		Pt	
	Gąbka Au	Roztwór po HNO_3	Gąbka Au	Roztwór po HNO_3	Gąbka Au	Roztwór po HNO_3
Złom PCB Klasy I	81,3	<0,001	0,251	1,50	0,002	0,008
	78,2	<0,001	0,130	1,42	0,003	0,008
	80,1	<0,001	0,156	1,33	0,001	0,007
Złom PCB Klasy Ib	56,8	<0,001	0,094	0,55	0,001	0,004
	59,1	<0,001	0,078	0,56	0,001	0,004
	57,7	<0,001	0,095	0,58	0,001	0,004
Złom PCB Klasy B	67,1	<0,001	0,246	2,13	0,013	0,012
	63,1	<0,001	0,481	2,21	0,017	0,012
	66,5	<0,001	0,264	2,11	0,009	0,013

Tabela 13. Wyniki oznaczania metodą ICP MS zawartości Au, Pd i Pt, przeliczonej na [μg], w **kulkach wtórnych stopu metali** [z podziałem na zawartość metali w gąbce złota i w roztworze kwasu azotowego(V)], uzyskane w procesie kupelacji próbek żużli ze stapienia wstępnego złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B.

Kulka stopu po kupelacji	Masa pierwiastka, [μg]					
	Au		Pd		Pt	
	Gąbka Au	Roztwór po HNO_3	Gąbka Au	Roztwór po HNO_3	Gąbka Au	Roztwór po HNO_3
Złom PCB Klasy I	813	<0,05	2,51	75,0	0,02	0,40
	782	<0,05	1,30	71,0	0,03	0,40
	801	<0,05	1,56	66,5	0,01	0,35
Złom PCB Klasy Ib	568	<0,05	0,94	27,5	0,01	0,20
	591	<0,05	0,78	28,0	0,01	0,20
	577	<0,05	0,95	29,0	0,01	0,20
Złom PCB Klasy B	671	<0,05	2,46	107	0,13	0,60
	631	<0,05	4,81	111	0,17	0,60
	665	<0,05	2,64	106	0,09	0,65

Tabela 14. Wyniki oznaczania metodą ICP MS zawartości Au, Pd i Pt [$\mu\text{g/ml}$] w **kulkach wtórnych stopu metali** [z podziałem na zawartość metali w gąbce złota i w roztworze kwasu azotowego(V)], uzyskane w procesie kupelacji próbek żużli ze stapienia wstępnego złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B.

Próbka żużla	Stężenie pierwiastka, [$\mu\text{g/ml}$]					
	Au		Pd		Pt	
	Gąbka Au	Roztwór po HNO_3	Gąbka Au	Roztwór po HNO_3	Gąbka Au	Roztwór po HNO_3
Złom PCB Klasa I	0,23	0,005	0,029	0,037	0,001	0,002
Złom PCB Klasa Ib	0,14	0,004	0,033	0,024	0,002	0,003
Złom PCB Klasa B	0,17	0,004	0,039	0,038	0,001	0,002

Tabela 15. Wyniki oznaczania metodą ICP MS zawartości Au, Pd i Pt, przeliczonej na [μg], w **kulkach wtórnych stopu metali** [z podziałem na zawartość metali w gąbce złota i w roztworze kwasu azotowego(V)], uzyskane w procesie **kupelacji próbek żużli** ze stapienia wstępnego złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B.

Próbka żużla	Masa pierwiastka, [μg]					
	Au		Pd		Pt	
	Gąbka Au	Roztwór po HNO ₃	Gąbka Au	Roztwór po HNO ₃	Gąbka Au	Roztwór po HNO ₃
Złom PCB Klasy I	2,3	0,25	0,29	1,85	0,01	0,10
Złom PCB Klasy Ib	1,4	0,20	0,33	1,20	0,02	0,15
Złom PCB Klasy B	1,7	0,20	0,39	1,75	0,01	0,10

W tabelach 16 - 18 przedstawiono wyniki oznaczania metodą ICP MS zawartości Au, Pd i Pt [μg] w kulkach stopu metali [suma zawartości Au, Pd i Pt w gąbce złota i w roztworze kwasu azotowego(V)], uzyskanych w procesie kupelacji: próbek złomów PCB (kulki pierwotne) Klasy I, Klasy Ib i Klasy B oraz próbek żużli ze stapienia wstępnego złomów PCB (kulki wtórne).

Tabela 16. Wyniki oznaczania metodą ICP MS zawartości Au, Pd i Pt przeliczone na [μg], w **kulkach stopu metali** [suma zawartości Au, Pd i Pt w gąbce złota i w roztworze kwasu azotowego(V)], uzyskanych w procesie kupelacji: **próbek złomów PCB (kulki pierwotne) Klasy I** oraz **próbek żużli** ze stapienia wstępnego złomów PCB (kulki wtórne).

Kulka stopu po kupelacji	Masa pierwiastka, [μg]		
	Au	Pd	Pt
<i>Pierwotna, [m₁]</i>	813	77,5	0,42
	782	72,3	0,43
	801	68,1	0,36
	Średnia		
	799	68,1	0,36
<i>Wtórna z żużla ze stapienia wstępnego, [m₂]</i>	2,55	2,14	0,11
<i>m₁+ m₂</i>	802	70,2	0,47

Tabela 17. Wyniki oznaczania metodą ICP MS zawartości Au, Pd i Pt przeliczone na [μg], w **kulkach stopu metali** [suma zawartości Au, Pd i Pt w gąbce złota i w roztworze kwasu azotowego(V)], uzyskanych w procesie kupelacji: próbek złomów PCB (kulki pierwotne) **Klasy Ib** oraz próbek żużli ze stapienia wstępnego złomów PCB (kulki wtórne).

Kulka stopu po kupelacji	Masa pierwiastka, [μg]		
	Au	Pd	Pt
<i>Pierwotna, [m₁]</i>	568	28,4	0,21
	591	28,8	0,21
	577	30,0	0,21
	Średnia		
	579	29,1	0,21
<i>Wtórna z żużla ze stapienia wstępnego, [m₂]</i>	1,60	1,55	0,17
<i>m₁+ m₂</i>	581	30,7	0,38

Tabela 18. Wyniki oznaczania metodą ICP MS zawartości Au, Pd i Pt przeliczone na [μg], w **kulkach stopu metali** [suma zawartości Au, Pd i Pt w gąbce złota i w roztworze kwasu azotowego(V)], uzyskanych w procesie kupelacji: próbek złomów PCB (kulki pierwotne) **Klasy B** oraz próbek żużli ze stapiania wstępnego złomów PCB (kulki wtórne).

Kulka stopu po kupelacji	Masa pierwiastka, [μg]		
	Au	Pd	Pt
<i>Pierwotna, [m₁]</i>	671	110	0,73
	631	116	0,77
	665	109	0,74
	Średnia		
	656	112	0,75
<i>Wtórna z żużla ze stapiania wstępnego, [m₂]</i>	1,90	2,14	0,11
<i>m₁+ m₂</i>	658	114	0,86

Oznaczone zawartości metali szlachetnych we wtórnych kulkach stopu po kupelacji próbek żużli ze stapiania wstępnego złomów PCB nie wpływały znacząco na całkowitą zawartość złota, palladu i platyny w próbkach złomów i dla próbek Klasy I, Klasy Ib i Klasy B.

Zawartość złota, palladu i platyny w badanej średniej próbce laboratoryjnej złomu PCB poddanej kupelacji obliczano przez dodanie do masy oznaczonej w pierwotnej kulce stopu masy oznaczonej we wtórnej kulce stopu uzyskanej z kupelacji żużla ze stapiania wstępnego.

Stężenie złota, palladu lub platyny ($c_{Au, Pd, Pt}$) w ppm, [mg/kg] obliczano wg wzoru:

$$C_{Au, Pd, Pt} = \frac{m_1 + m_2}{m} \quad (1)$$

Gdzie,

m_1 masa złota (μg), oznaczona w pierwotnej kulce stopu,

m_2 masa złota (μg), oznaczona we wtórnej kulce stopu uzyskanej z kupelacji żużla ze stapiania wstępnego,

m odważka próbki złomu PCB (g), poddana procesowi zagęszczania metali szlachetnych na drodze kupelacji.

Korzystając ze wzoru (1) oraz posługując się danymi z tabeli 16-18 obliczono zawartość metali szlachetnych w badanych średnich próbkach laboratoryjnych złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B poddanych procesowi kupelacji.

W tabeli 19 przedstawiono wyniki oznaczania zawartości metali szlachetnych Au, Pd i Pt w średnich próbkach laboratoryjnych złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B uzyskanych metodą ICP MS.

Tabela 19. Wyniki oznaczania zawartości metali szlachetnych Au, Pd i Pt w średnich próbkach laboratoryjnych złomów PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B uzyskane metodą ICP MS.

Próbka	Zawartość pierwiastka, [ppm]		
	Au	Pd	Pt
Złom PCB Klasy I	80,2	7,02	0,047
Złom PCB Klasy Ib	58,1	3,07	0,038
Złom PCB Klasy B	65,8	11,4	0,086

Zawartość Cu, Ag, Au, Pd i Pt w badanych partiach złomów PCB obliczono na podstawie danych z tablicy procesowej dostarczonej z Zakładu Hutnictwa IMN zawierającej informacje bilansowe dotyczące poszczególnych etapów przygotowania średnich próbek laboratoryjnych. W tabeli 20 przedstawiono masę wejściową do prób (średnia próbka laboratoryjna) oraz masę produktów procesu przetopu z pirytem (FeS₂)

W tabeli 21 przedstawiono wyniki oznaczania zawartości Cu, Ag, Au, Pd i Pt w złomach PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B zakupionych w firmie Geomar Recycling.

Tabela 20. Skrócona tablica procesowa przygotowania średnich próbek laboratoryjnych złomów PCB.

Próbka	Masa wejściowa, [g]	Masa końcowa [suma produktów przetopu z pirytem], [g]
Złom PCB Klasy I	4035	5078
Złom PCB Klasy Ib	4005	5176
Złom PCB Klasy B	4017	5029

Tabela 21. Wyniki oznaczania zawartości Cu, Ag, Au, Pd i Pt w złomach PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B zakupionych w firmie Geomar Recykling.

Próbka	Zawartość pierwiastka				
	Cu, [%]	Ag, [ppm]	Au, [ppm]	Pd, [ppm]	Pt, [ppm]
Złom PCB Klasy I	19,07	254	101	8,84	0,059
Złom PCB Klasy Ib	18,44	325	74,9	3,96	0,049
Złom PCB Klasy B	17,43	545	83,4	14,5	0,11

Uzyskane wyniki potwierdzają występowanie znikomej ilości platyny w badanych partiach złomów elektronicznych PCB.

5. Podsumowanie

Fracje odpadowe płyt obwodów drukowanych, są jednym z najtrudniejszych materiałów do analiz chemicznych ze względu na skomplikowaną budowę fizykochemiczną, zawierają one materiały metaliczne, ceramiczne jak i polimerowe. Końcowa faza procesu oceny jakości złomu płyt obwodów drukowanych poprzedzona jest skomplikowanym procesem przygotowania próbek obejmującym procesy mechaniczno-termiczne. Podczas doboru ilości pobieranych próbek pierwotnych i ich masy można się wspomagać istniejącymi równaniami empirycznymi dla innych materiałów np. geologicznych (opróbowywanych z masy składającej się z brył o dużej zmienności składu). Powyższe równania uwzględniają wszystkie zmienności materiału (składu i ziarna) i sposób poboru (ze strumienia materiału – automatyczny, ze strumienia po zatrzymaniu taśmy, próbnikiem z usypiska) można jednak potraktować tylko jako wstępne wskazówki mówiące o minimalnej masie i ilości próbek. Przyjęte na tej podstawie założenia jak i cały dalszy proces przygotowywania próbki laboratoryjnej weryfikowane są eksperymentalnie.

Do oceny poprawności przeprowadzanego procesu kupelacji oraz do monitorowania opracowanych procedur analitycznych wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia złomu elektronicznego CRM Electronic Scrap nr ERM-EZ 505 o certyfikowanej zawartości Cu, Ag, Au, Pt i Pd.

Przygotowane, w oparciu o badania certyfikowanego materiału odniesienia oraz badania próbek archiwalnych otrzymanych z Institut für Materialprüfung Glörfeld GmbH Willich, procedury analityczne wykorzystujące technikę kupelacji, zostały następnie wykorzystane do analizy zawartości metali szlachetnych w trzech partiach złomów elektronicznych płytek PCB Klasy I, Klasy Ib i Klasy B.

Utworzone procedury analityczne umożliwiają wiarygodną ocenę jakości złomów elektronicznych PCB i pozwalają określić w nich zawartość metali szlachetnych po kupelacji techniką ICP MS w zakresie stężeń złota, palladu i platyny od 0,01 ppm do 500 ppm oraz zawartość miedzi metodą miareczkowania jodometrycznego w zakresie od 5% do 50% i zawartość srebra metodą FAAS w zakresie od 0,0025% do 0,5%.

Projekt z dotacji statutowej Instytutu Metali Nieżelaznych numer sprawozdania 7658/17 z dotacji statutowej za rok 2017

Porównanie usuwania karbamazepiny w bioreaktorach membranowych połączonych z adsorpcją na węglu aktywnym

Marcelina Jureczko¹, Barbara Kociołek¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, e-mail: Marcelina.Jureczko@polsl.pl, barbarakociolek@op.pl

Streszczenie

Rosnąca konsumpcja farmaceutyków spowodowała, że stały się one zagrożeniem dla środowiska. W związku z tym wciąż poszukuje się skutecznych metod ich usuwania. Jedną z najbardziej obiecujących technologii są bioreaktory membranowe (MBR). Jednak mimo, że ich skuteczność w oczyszczaniu ścieków z wielu farmaceutyków w porównaniu z klasycznym osadem czynnym jest wyższa, nie jest to rozwiązanie wystarczające dla bardziej odpornych na rozkład związków i poszukuje się rozwiązań wspomagających te systemy. Obiecujące w usprawnieniu ich działania wydaje się wykorzystanie węgla aktywnego. W pracy porównano efektywność połączenia granulowanego i pylistego węgla aktywnego z MBR, na przykładzie usuwania karbamazepiny, reprezentującej farmaceutyki bardzo słabo podatne na biologiczną degradację.

Słowa kluczowe: Adsorpcja, bioreaktory membranowe, granulowany węgiel aktywny, karbamazepina, pylisty węgiel aktywny

1. Wstęp

Starzenie się społeczeństwa spowodowało wzrost spożycia farmaceutyków [1]. Są to substancje biologicznie aktywne wykorzystywane podczas leczenia. Zwykle mają hydrofilowy charakter, dzięki czemu są w łatwy sposób przyswajane przez organizm. Cechują się także trwałością, przez co nie ulegają szybkiemu rozpadowi. Jest to niezbędne, aby mogły w pożądanej formie dotrzeć do odpowiedniego miejsca i wywołać efekt leczniczy. Ostatecznie, farmaceutyki wydalone są w postaci metabolitów lub jako substancje niezmiennione [2]. Takie odporne na degradację mikrozanieczyszczenia stanowią problem dla oczyszczalni ścieków. Często są to ksenobiotyki, które nie ulegają pełnej mineralizacji. W związku z tym, są jedynie częściowo zatrzymywane na kłaczkach osadu czynnego lub przekształcane w formy bardziej hydrofilowe, nadal jednak charakteryzujące się wysoką trwałością. Efektem niewielkiego usunięcia farmaceutyków w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków jest przedostawanie się ich do różnego typu wód [3]. Są one wykrywane w różnych dawkach w wodach powierzchniowych, gruntowych, a nawet pitnych [4]. Stanowi to znaczne zagrożenie zarówno dla zdrowia ludzi, jak i jest niebezpieczne dla ekosystemów [5, 6]. Nawet w niskich stężeniach mikrozanieczyszczenia oddziałują bowiem niekorzystnie na organizmy żywe [6]. Ich szkodliwy wpływ na człowieka i środowisko zależy od ekspozycji, dostępności czy degradowalności związków. Warto nadmienić, że farmaceutyki są projektowane w taki sposób, by wywoływać działanie biologiczne wpływając na układy fizjologiczne już przy małych stężeniach [1]. Co więcej, ciągła ekspozycja na niskie dawki, spowodowana nieustannym uwalnianiem tych związków do środowiska może prowadzić do toksyczności chronicznych, mimo nie przejawiania szkodliwych efektów działania w testach ekotoksyczności ostrej [1, 4]. Ponadto w wodach mogą występować efekty synergistyczne i addytywne farmaceutyków i innych stresorów [1]. Istotne jest więc poszukiwanie lepszych technologii oczyszczania ścieków umożliwiających spełnianie coraz bardziej restrykcyjnych wymagań oraz minimalizację zagrożeń wynikających z obecności farmaceutyków w wodach [3].

2. Wykorzystanie bioreaktorów membranowych (MBR) do oczyszczania ścieków z farmaceutyków

Do rozwiązania problemu niecałkowitego usunięcia mikrozanieczyszczeń w konwencjonalnych systemach oczyszczania ścieków można wykorzystać różne strategie. Należą do nich: wykorzystanie procesu

anoksydacyjnego-tlenowego, biologiczne reaktory membranowe (MBR) oraz dodatkowe zastosowanie adsorbentów wspomagających pracę osadu [7]. Mechanizm usuwania związków trudno rozkładalnych polega na ich adsorpcji przez komórki mikroorganizmów, a następnie biodegradacji. Dlatego też znaczną rolę odgrywa odpowiednie ustalenie parametrów operacyjnych, które będą wpływać na te procesy. Są to hydrauliczny czas zatrzymania, czas zatrzymania osadu, stężenie osadu, temperatura, a także pH [8].

Jedną z popularniejszych technologii testowanych w celu usuwania farmaceutyków jest wykorzystanie bioreaktorów membranowych. Reaktory te są bardzo efektywne, jednak niestety, dość kosztowne. Do ich skuteczności przyczynia się wysoki czas zatrzymania osadu (SRT), który umożliwia lepszy rozkład zanieczyszczeń, ze względu na wydłużenie kontaktu z mikroorganizmami. Ponadto długi SRT sprzyja tworzeniu bardziej zróżnicowanej i wyspecjalizowanej mikroflory, co przyspiesza biodegradację. Ważnym atutem MBR jest również wysokie stężenie osadu, które wpływa na wzrost tempa usuwania zanieczyszczeń. Dodatkowo, produkcja osadu w reaktorach membranowych jest niewielka. Zaletą jest także całkowite zatrzymanie biomasy przez membranę, w związku z czym, właściwości sedymentacyjne osadu mają mniejsze znaczenie niż w przypadku klasycznego osadu czynnego, gdzie wpływają one na jakość odpływu. Inną korzyścią wynikającą ze stosowania MBR jest oszczędność miejsca, gdyż reaktory te mają zwykle stosunkowo małą objętość i niepotrzebny jest osadnik wtórny. Ważne jest też to, że bioreaktory membranowe są bardziej odporne na szokowe ładunki [3, 7, 8].

Reaktory membranowe uznawane są za obiecującą technologię pod względem usuwania mikrozanieczyszczeń. Ich skuteczność w oczyszczaniu ścieków z wielu farmaceutyków w porównaniu z klasycznym osadem czynnym jest wyższa. Jednak nie jest to rozwiązanie wystarczające dla bardziej odpornych na rozkład związków, dlatego też poszukuje się rozwiązań wspomagających te systemy [3].

2.1 Dodatek węgla aktywnego jako wspomaganie usuwania farmaceutyków przez MBR

Usprawnienie działania MBR w celu efektywnego usuwania biologicznie trwałych związków może polegać na dodatku węgla aktywnego. Mimo, że aktualnie nie jest to sposób powszechnie wykorzystywany przez oczyszczalnie ścieków, to węgiel aktywny zarówno w formie pylistej jak i granulowanej (odpowiednio: PAC i GAC) jest często wykorzystywany do sorbowania mikrozanieczyszczeń organicznych, takich jak pestycydy czy substancje zapachowe. Zastosowanie węgla aktywnego do usuwania farmaceutyków może być więc obiecujące [7]. Połączenie technologii bioreaktorów membranowych z adsorpcją na węglu aktywnym może być realizowane na dwa sposoby: dodając PAC bezpośrednio do komory, w której odbywa się reakcja, co skutkuje wysokim poziomem usunięcia zanieczyszczeń dzięki całkowitemu zatrzymywaniu zawiesin przez membranę, lub stosując oczyszczanie za pomocą węgla aktywnego permeatu wypływającego po oczyszczeniu w MBR, wykorzystując w tym celu kolumnę z GAC lub odpowiednie dozowanie PAC. W przypadku drugiego rozwiązania ścieki oczyszczone w reaktorze membranowym nie zawierają zawiesin, a więc nie ma konkurencji o miejsca adsorpcyjne pomiędzy biologicznie trwałymi związkami, które nie uległy rozkładowi a pozostałą materią organiczną, co implikuje, że jest to rozwiązanie korzystniejsze [9].

2.1.1 Granulowany węgiel aktywny

Granulowany węgiel aktywny stosowany w celu usprawnienia oczyszczania ścieków przez bioreaktory membranowe wykorzystuje się poprzez sekwencyjne dozowanie. Dla okresu użyteczności i konieczności regeneracji kolumn wypełnionych GAC ważna jest zawartość łatwo rozkładalnych związków organicznych w permeacie, których powinno być jak najmniej, co skutkuje wzrostem skuteczności adsorpcji farmaceutyków oraz wydłużeniem żywotności kolumny. Wadą tego rodzaju post-oczyszczania, jest wyczerpywanie się po pewnym czasie pojemności adsorpcyjnej GAC i konieczność jego regeneracji. Ponieważ MBR efektywnie usuwają hydrofobowe i podatne na rozkład związki, wyznaczenie profilów rozpadu dla kolumn z GAC (czyli momentu, w którym wymagają one regeneracji lub wymiany) musi być prowadzone na podstawie stężeń trwałych, hydrofilowych związków. Konieczny jest więc stały monitoring odpływu pod względem zawartości związku o najniższej efektywności usuwania podczas wykorzystywania technologii MBR-GAC [10].

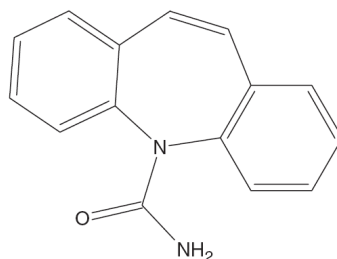
2.1.2 Pylisty węgiel aktywny

W przypadku wykorzystania pylistego węgla aktywnego możliwe są dwa sposoby połączenia go z technologią bioreaktorów membranowych. PAC może być dodawany bezpośrednio do reaktora, symultanicznie z przebiegiem biologicznego oczyszczania (nie powoduje on erozji membranowej) lub zastosowany jako kolejny stopień oczyszczania (podobnie jak GAC) [9]. Istotną rolę w usuwaniu mikrozanieczyszczeń przez układ PAC-MBR odgrywa dawka pylistego węgla aktywnego (zbyt małe są nieskuteczne), co ma związek z maksymalną pojemnością adsorpcyjną PAC [8]. Zastosowanie układu bioreaktora membranowego wraz z symultanicznym dodatkiem pylistego węgla aktywnego pozwala na uzyskanie wysokiego poziomu usunięcia farmaceutyków. Podobnie jednak jak granulowany, pylisty węgiel aktywny z upływem czasu traci swoje zdolności adsorpcyjne [7]. Ma to związek z nasyceniem porów, na które wpływa konkurencja farmaceutyków z materią organiczną i bakteriami, co jest powiązane z bezpośrednim dodawaniem węgla do reaktora [7, 8].

Dodawanie pylistego węgla aktywnego podczas procesów biologicznego oczyszczania ma ponadto inne zalety. Wpływa korzystnie na charakterystykę biomasy – zmienia się struktura, wzrasta opadalność osadu oraz zwiększa się bioróżnorodność mikroorganizmów. W ilości 0,5-4 g/l przyczynia się do wzrostu poziomu nityfikacji. Ma to związek z poprawą usuwania związków organicznych oraz inhibitorów nityfikacji, które mogą być toksyczne. Stosowanie systemu PAC-MBR wpływa także na mikroorganizmy. Dzięki temu, że mogą się one przyczepiać do węgla, wydłuża się czas zatrzymania bakterii długo rosnących, takich jak nityfikatory. Przez to nityfikacja przebiega sprawniej. Co więcej, na podstawie fluorescencyjnej hybrydyzacji in situ zaobserwowano także zmiany w różnorodności mikroorganizmów. Pylisty węgiel aktywny przyczynia się do zwiększenia zróżnicowania biocenozy oczyszczającej ścieki. Zauważono, że wpływa on na możliwość pojawienia się bakterii akumulujących polifosforany. Usprawniony jest więc dodatkowo proces biologicznego usuwania fosforu. Ponadto PAC poprawia także własności sedymentacyjne osadu. Przyczynia się do tego zmniejszenie ściśliwości kłaczków i niższa zawartość zewnątrzkomórkowych polimerów. Dodatkowo, ilość bakterii nitkowatych spadała i zanotowano, iż kłaczkki są mniejsze. PAC pozwala też na zminimalizowanie niekorzystnego zjawiska foulingu, czyli zatykania porów membrany. Tworząca się warstwa mikroorganizmów i węgla ma zbity charakter, dzięki czemu łatwiej ją można usunąć poprzez czyszczenie metodami fizycznymi [7].

3. Karbamazepina jako trudno usuwalny związek

Przykładem substancji, która jest bardzo słabo podatna na biologiczną degradację jest karbamazepina. Jej masa molowa wynosi 236,3 g/mol. Jest to lek stosowany w leczeniu epilepsji. Szacuje się, że ok. 25% z jego przyjmowanej ilości nie jest metabolizowane przez organizm i trafia do kanalizacji. W ściekach pochodzenia miejskiego występuje powszechnie, ale w niewielkich ilościach – ok. kilku ng/l do kilkudziesięciu µg/l. Związek ten składa się z dwóch benzenowych pierścieni, między którymi umiejscowiony jest pierścień azepinowy połączony z grupą amidową (Rys.1). Do odporności karbamazepiny na biodegradację przyczynia się skomplikowana struktura i umiarkowanie hydrofobowy charakter [8]. Co więcej, na biodegradalność związków o małej hydrofobowości istotny wpływ mają grupy funkcyjne. Zauważono, że jeśli substancja zawiera silną grupę będącą akceptorem elektronów jest ona mniej podatna na biologiczne oczyszczanie. Karbamazepina zawiera taką grupę (amidową) i ponadto nie posiada silnej grupy będącej donorem elektronów [10]. Dlatego ważne jest poszukiwanie sposobów na usunięcie tego mikrozanieczyszczenia.



Rys. 1. Wzór strukturalny karbamazepiny [3].

3.1 Wykorzystanie MBR do usuwania karbamazepiny

W badaniu porównującym usuwanie karbamazepiny przez konwencjonalny osad czynny i bioreaktor membranowy wykazano, że stężenie tego farmaceutyku w odpływie może być nawet większe od wartości w dopływie. Oznacza to nie tylko brak eliminacji zanieczyszczenia, ale jego przyrost. Ze względu na to, że w przytoczonym eksperymencie wykorzystywano rzeczywiste ścieki (o pochodzeniu komunalno-szpitalno-przemysłowym) stężenie tego związku nie mogło być regulowane, a jedynie mierzone. Dlatego wzrost jego stężenia po oczyszczaniu może być związany z faktem, że w ściekach dopływających znajdowały się dodatkowo sprzężone związki glukuronidowe, które po rozszczepieniu przekształciły się w karbamazepinę. Co ciekawe, pomimo tego, że oba systemy oczyszczania okazały się nieskuteczne w przypadku eliminacji trudno rozkładalnego farmaceutyku, stężenie w odpływie po klasycznym układzie z osadem czynnym było niższe niż w MBR (odpowiednio: ok. 250 ng/l i ok. 300 ng/l; przy stężeniu w dopływie ok. 240 ng/l). W przypadku innych mikrozanieczyszczeń zaobserwowano jednak, że ich usuwanie jest bardziej efektywne w reaktorach membranowych. Ponadto, zauważono też, że konwencjonalny osad czynny jest bardziej wrażliwy na warunki operacyjne, takie jak temperatura czy przepływ. W związku z tym ustalono, że zastosowanie bioreaktorów membranowych może być rozwiązaniem korzystnym, wymagającym jednak ulepszenia, np. poprzez optymalizację warunków prowadzenia procesu czy modyfikacje, dzięki którym biomasa będzie bogatsza w specjalne mikroorganizmy [3].

3.1.1 Usuwanie karbamazepiny przez układ MBR wspomagany dodatkiem granulowanego węgla aktywnego

Badania potwierdziły, że usuwanie karbamazepiny zawartej w syntetycznych ściekach w ilości 5 µg/l przy wykorzystaniu jedynie bioreaktora membranowego było mało skuteczne (ok. 20%). Natomiast po dodaniu modułu z granulowanym węglem aktywnym, efektywność oczyszczania wzrosła do blisko 100%. Należy jednak pamiętać, że tak korzystne wyniki uzyskano dla świeżej kolumny z GAC. Z czasem, w miarę wyczerpywania się pojemności adsorpcyjnej, skuteczność usuwania tego związku spadała. Dlatego też przy stosowaniu rozwiązania MBR z post-oczyszczaniem w formie adsorpcji do granulowanego węgla aktywnego, istotna jest obserwacja odpływu [10].

3.1.2 Usuwanie karbamazepiny przez układ MBR wspomagany dodatkiem pylistego węgla aktywnego

Zastosowanie układu bioreaktora membranowego wraz z symultanicznym dodatkiem pylistego węgla aktywnego pozwala na uzyskanie wysokiego poziomu usunięcia farmaceutyków, w tym karbamazepiny, czego skuteczność została potwierdzona w serii testów. Maksymalna pojemność adsorpcyjna PAC, dla karbamazepiny wynosi ok. 280 mg/g. Należy jednak pamiętać, że ze względu na konkurencję innych związków organicznych o miejsca adsorpcyjne na powierzchni pylistego węgla aktywnego dużą rolę odgrywa jego dawka. Szacuje się, że z dozowanej ilości węgla jedynie ok. 30% przyczyni się do usunięcia karbamazepiny. W badaniach Li i in. (2011), dla ścieków zawierających karbamazepinę w stężeniu 750 µg/l dodatek pylistego węgla aktywnego w stężeniu 0,1 g/l spowodował początkowy wzrost usunięcia tego farmaceutyku (do prawie 90%). Jednak po krótkim czasie efektywność procesu znacznie spadała, aż do osiągnięcia wartości bliskiej 0, czyli takiej, jaką uzyskiwano dla oczyszczania tego związku jedynie wykorzystując bioreaktor membranowy. Natomiast przy zastosowaniu 10-krotnie wyższej dawki PAC, czyli 1 g/l, przy takim samym stężeniu karbamazepiny na dopływie (750 µg/l), skuteczność oczyszczania podczas trwania eksperymentu utrzymywała się na wysokim poziomie. Średnio zanotowano bowiem powyżej 90% usunięcia tego farmaceutyku. Stanowi to więc dowód na to, że zbyt małe stężenia PAC lub brak jego dodawania skutkuje bardzo niską lub zanedbywalną efektywnością usuwania mikrozanieczyszczeń, natomiast wyższe dawki mogą istotnie poprawić jakość odpływu [8]. Z kolei w badaniach Serrano i in. (2011) dla stężenia początkowego wynoszącego 20 µg/l przy dawce PAC 1 g/l uzyskano nawet do 90% usunięcia. Podobnie jednak jak granulowany, pylisty węgiel aktywny z upływem czasu utracił swoje zdolności adsorpcyjne. Po 80 dniach od dodatku PAC nastąpił spadek do 14% jego zdolności do usuwania karbamazepiny. Ponowny dodatek pylistego węgla aktywnego do MBR pozwolił jednak na gwałtowny ponowny wzrost usunięcia karbamazepiny [7].

3.1.3 Porównanie efektywności połączenia granulowanego i pylistego węgla aktywnego z MBR

Porównania efektywności połączenia obu rodzajów węgla aktywnego z MBR, jeśli są stosowane w innych konfiguracjach, nie można dokonać na podstawie ich masy, co jest związane z faktem, że przy wykorzystywaniu kolumn z GAC nieuniknione jest używanie większej ilości węgla niż w przypadku bezpośrednio dodawanego do reaktora PAC. Dlatego też w badaniu Nguyen i in. (2013) zestawili wyniki usunięcia farmaceutyków przy jednakowej objętości ścieków. Zastosowano dwie dawki pylistego węgla aktywnego: 0,1 g/l i 0,5 g/l. Niższe stężenie węgla aktywnego okazało się mało skuteczne. Dlatego też porównano tylko GAC i PAC w ilości 0,5 g/l. Lepsze efekty uzyskano dla pylistego węgla aktywnego, co można tłumaczyć tym, że posiada on większą powierzchnię adsorpcyjną na jednostkę masy. Ponadto większy rozmiar cząstek i charakterystyczne rozmieszczanie GAC w kolumnie również mogło wpłynąć na utrudniony transport masy. Usunięcie karbamazepiny w obu systemach, zarówno PAC-MBR, jak i MBR-GAC było bardzo wysokie, odpowiednio: 98% i 97%. Biorąc pod uwagę profil rozpadu, czyli procentowy udział związku w odpływie w porównaniu z dopływem, można otrzymać informację o konieczności regeneracji czy wymiany węgla oraz dobranie jego odpowiedniej dawki. Jest to więc niezwykle istotny parametr. Porównując go dla kilku wybranych farmaceutyków, przewaga pylistego węgla aktywnego nad granulowanym jest bardziej widoczna. W przypadku karbamazepiny różnica ta jest jednak mniej wyraźna. Prawdopodobnie wynika to z wysokiego powinowactwa obojętnie naładowanej karbamazepiny do GAC. Ze względu na koszty, tylko niektóre (najtrudniej adsorbowane, czyli o największym profilu rozpadu) związki pełnią funkcję markera i są wskaźnikami zużycia się węgla aktywnego. Karbamazepina do nich nie należy, przez co jej profil rozpadu jest mniej istotny. Ponadto stosowanie PAC umożliwia zmniejszenie częstotliwości czyszczenia membrany, poprzez ograniczenie foulingu [9]. W Tab. 1 zawarte jest zestawienie podsumowujące usuwanie karbamazepiny przez systemy MBR zarówno samodzielnie, jak i wspomagane adsorpcją na węglu aktywnym. Analizując przedstawione wyniki można zauważyć, że oczyszczanie ścieków z farmaceutyku jedynie za pomocą bioreaktora membranowego jest nieskuteczne. Natomiast symultaniczne dodawanie pylistego węgla aktywnego do reaktora lub post-oczyszczanie z użyciem kolumn wypełnionych granulowanym węglem aktywnym pozwala na prawie całkowite usunięcie karbamazepiny. Istotną rolę w przypadku stosowania PAC odgrywa jego dawka. Należy także mieć na uwadze, że węgiel aktywny w miarę upływu czasu zużywa się i efektywność oczyszczania spada.

Tabela 1. Zestawienie efektywności usuwania karbamazepiny w różnych układach MBR

membrana	węgiel aktywny i dawka	stężenie początkowe karbamazepiny	usunięcie [%]	autor
MF	brak	0,29 µg/l	brak	Radjenovic i in., 2007
MF	brak	750 µg/l	12%	Li i in., 2011
MF (SMBR)	brak	20 µg/l	<20%	Serrano i in., 2011
UF	brak	5 µg/l	15%	Nguyen i in, 2012
MF	PAC 0,1 g/l	750 µg/l	40%	Li i in., 2011
UF	PAC 0,5 g/l	5 µg/l	98%	Nguyen i in, 2013
MF (SMBR)	PAC 1 g/l	20 µg/l	do 90%	Serrano i in., 2011
MF	PAC 1 g/l	750 µg/l	92%	Li i in., 2011
UF	GAC	5 µg/l	97%	Nguyen i in, 2013
UF	GAC	5 µg/l	prawie 100%	Nguyen i in, 2012

MF - mikrofiltracja, UF - ultrafiltracja, SMBR – sekwencyjny bioreaktor membranowy, PAC - pylisty węgiel aktywny, GAC – granulowany węgiel aktywny)

Dzięki temu, że na pylistym węglu aktywnym od razu po jego dodaniu do reaktora, zaczynają się sorbować związki, dobrym rozwiązaniem mogłoby być wykorzystywanie go we względnie małych, ale częstych dawkach. Pozwoliłoby to na zachowanie wysokiej skuteczności usuwania farmaceutyków, a przy tym minimalizacji strat miejsc adsorpcyjnych zużywanych przez inne związki organiczne. Ponadto przydatne byłoby także porównanie PAC-MBR oraz GAC-MBR nie tylko pod względem usuwania mikrozanieczyszczeń, ale także dokonanie ekonomicznej analizy. Dobrze byłoby zestawić koszty węgla, czyszczenia i wymiany membran oraz zużycia energii w obu rozwiązaniach [9].

4. Podsumowanie

Farmaceutyki słabo podatne na biologiczną degradację są jednym z największych problemów współczesnego świata. Za jedną z najbardziej obiecujących technologii uznawane są bioreaktory membranowe (MBR). Na przykładzie karbamazepiny wykazano, że połączenie MBR z granulowanym i pylistym węglem aktywnym charakteryzuje się bardzo dużą skutecznością.

Bibliografia

- [1] K. E. Arnold, A. R. Brown, G. T. Ankley et al., Medicating the environment: assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.*, 2014, 369(1656), 20130569.
- [2] B. Halling-Sorensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Liitzhofl, S.E. Jorgensen, Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review., *Chemosphere*, 1998, 36(2), pp. 357-393.
- [3] J. Radjenovic, M. Petrovic, D. Barceló, Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387, pp. 1365–1377.
- [4] K. Fent, A. A. Weston, D. Caminada, Review Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic Toxicology*, 2006, 76, pp. 122–159.
- [5] S. Mudgal, A. D. Toni, S. Lockwood et al., Study on the environmental risks of medicinal products, Final Report prepared for Executive Agency for Health and Consumers. BIO Intelligence Service, 2013.
- [6] L. H. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C. Montenegro, Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175, pp. 45–95.
- [7] D. Serrano, S. Sua´rez, J. M. Lema, F. Omil, Removal of persistent pharmaceutical micropollutants from sewage by addition of PAC in a sequential membrane bioreactor, *Water Research*, 2011, 45, pp. 5323-5333.
- [8] X. Li, F. I. Hai, L. D. Nghiem, Simultaneous activated carbon adsorption within a membrane bioreactor for an enhanced micropollutant removal, *Bioresource Technology*, 2011, 102, pp. 5319-5324.
- [9] L. N. Nguyen, F. I. Hai, J. Kang, L. D. Nghiem, W. E. Price, W. Guo, H. H. Ngo, K-L. Tung, Comparison between sequential and simultaneous application of activated carbon with membrane bioreactor for trace organic contaminant removal, *Bioresource Technology*, 2013, 130, pp. 412-417.
- [10] L. N. Nguyen, F. I. Hai, J. Kang, W. E. Price, L. D. Nghiem, Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor–granular activated carbon (MBR–GAC) system, *Bioresource Technology*, 2012, 113, pp. 169-173.

Porównanie możliwości wytwarzania wodoru dla różnych typów elektrolizerów niskotemperaturowych

Michał Jurczyk¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, e-mail: michal.jurczyk@polsl.pl

Streszczenie

W artykule zaprezentowano analizę możliwości wytwarzania wodoru w procesie elektrolizy wody dla wybranych typów elektrolizerów niskotemperaturowych. Omówiono elektrolizery typu PEM (ang. *Proton Exchange Membrane*), typowe elektrolizery alkaliczne oraz nową technologię wykorzystującą elektrolizery typu AEM (ang. *Anion Exchange Membrane*). Przedstawiono budowę poszczególnych typów elektrolizerów niskotemperaturowych wraz z reakcjami chemicznymi zachodzącymi w obrębie ich elektrod podczas procesu elektrolizy wody.

Słowa kluczowe: Elektrolizer, wytwarzanie wodoru, generator wodoru, magazynowanie energii, OZE

1. Wstęp

Wodór jest najbardziej powszechnym pierwiastkiem we Wszechświecie, mimo to bardzo rzadko występuje na Ziemi w stanie wolnym. Częściej wchodzi w skład związków chemicznych m.in. wody, węglowodorów, amoniaku, kwasów, zasad itp. Wodór znalazł zastosowanie w wielu procesach w przemyśle m.in. podczas syntezy metanolu i amoniaku i w procesie rafinacji ropy naftowej [1]. W energetyce wodór rozważany jest przede wszystkim jako nośnik energii w instalacjach do jej magazynowania [2-6]. Ze względu na wykorzystywanie w wielu gałęziach przemysłu, zapotrzebowanie na wodór jest wysokie. Obecnie kluczową rolę w produkcji H₂ odgrywają procesy wykorzystujące paliwa kopalne, do których można zaliczyć reforming parą wodną, częściowe utlenianie węglowodorów lub konwersję autotermiczną [7]. Elektroliza wody umożliwiająca wytwarzanie wodoru w oparciu o odnawialne źródła energii (OZE) stanowi obecnie jedynie 4% całkowitej produkcji wodoru [8,9]. Jednak ze względu na rosnące znaczenie OZE prognozuje się również wzrost ilości wodoru produkowanego tą metodą.

2. Elektroliza wody

Elektroliza jest kluczową technologią w wytwarzaniu wodoru w oparciu o wykorzystanie OZE. Jest to dojrzała technologia, w której energia elektryczna dostarczana do elektrolizerów wykorzystywana jest do rozbicia wody na dwa podstawowe składniki – O₂ oraz H₂ [10]. Istotną rolę dla tego procesu odgrywa sprawność, którą można zdefiniować jako parametr dotyczący pracy urządzenia (sprawność elektrolizera) lub definiujący efektywność procesu (sprawność procesu elektrolizy). Wartości te można określić kolejno za pomocą równań (1) oraz (2).

$$\eta_{EC} = \frac{\dot{V}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}{P_E}, \quad (1)$$

gdzie:

- η_{EC} sprawność elektrolizera,-
- V_{H_2} strumień wodoru, Nm³/s
- HHV_{H_2} ciepło spalania wodoru, J/Nm³
- P_E moc dostarczona do elektrolizerów, W

$$\eta_{EN} = \frac{V^0 \cdot n}{U}, \quad (2)$$

gdzie:

- η_{EN} sprawność procesu elektrolizy,
- V^0 napięcie termiczne neutralne, (1,48 V)
- n ilość cel elektrolizera, -
- U spadek napięcia zmierzony na elektrolizerze, V

Proces elektrolizy przebiega na dwóch elektrodach. Elektrode dodatnią w tym przypadku stanowi anoda, a elektrodą ujemną katoda. Na elektrodzie dodatniej zachodzi proces utleniania OER (ang. *Oxygen Evolution Reaction*), a na elektrodzie ujemnej proces redukcji HER (ang. *Hydrogen Evolution Reaction*). Reakcję sumaryczną dla procesu elektrolizy można zdefiniować za pomocą równania (3).



W elektrolizerach niskotemperaturowych, w procesie elektrolizy wody jako produkty zawsze otrzymywany jest tlen i wodór, a reakcja sumaryczna ma taką samą postać. Mimo to poszczególne typy elektrolizerów niskotemperaturowych mogą różnić się od siebie budową, dlatego też reakcje zachodzące na poszczególnych elektrodach także mogą mieć zróżnicowany przebieg. W artykule omówiono najpopularniejsze typy elektrolizerów niskotemperaturowych: elektrolizery typu PEM (ang. *Proton Exchange Membrane*), typowe elektrolizery alkaliczne oraz nową technologię elektrolizerów pracujących w środowisku alkalicznym typu AEM (ang. *Anion Exchange Membrane*).

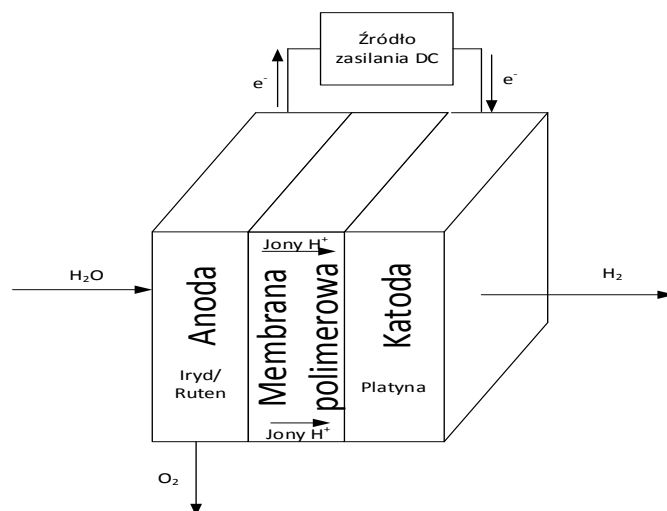
3. Elektrolizery niskotemperaturowe

3.1. Elektrolizery membranowe typu PEM

W tym typie elektrolizerów wykorzystywana jest woda o bardzo wysokiej czystości. Woda (o konduktywności nie większej niż $1\mu\text{S}/\text{cm}$) doprowadzana jest do anody, gdzie następuje jej rozdział na wodór i tlen. Przez polimerową membranę PEM oddzielającą od siebie dwie elektrody przenikają tylko protony wodorowe H^+ , które następnie podlegają procesowi redukcji na katodzie. W wyniku zredukowania jonów H^+ otrzymywany jest wodór cząsteczkowy H_2 . Produktem reakcji OER jest tlen, natomiast HER wodór. Reakcje chemiczne opisujące powyższy schemat działania elektrolizerów membranowych typu PEM przedstawiono równaniami (4) dla anody i (5) dla katody [11-13].



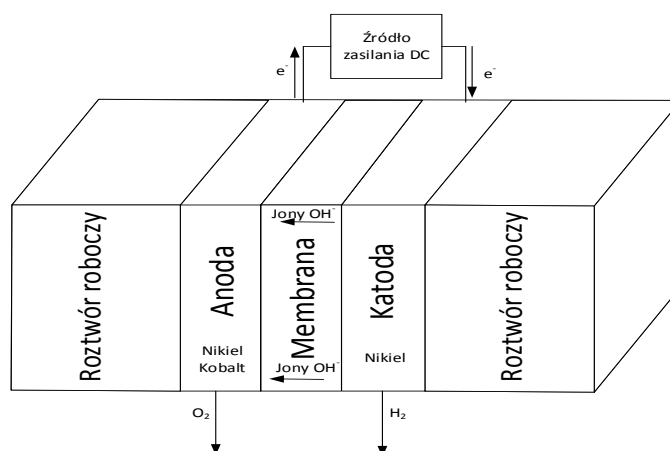
Elektrolizery typu PEM są dojrzałymi technologicznie urządzeniami wykorzystywanymi zazwyczaj w instalacjach o małych mocach. Ponadto cechuje je wysoka czystość wytwarzanego wodoru, sięgająca 99,999%. Jako materiał wykorzystywany do budowy anody wykorzystywany jest tlenek irydu IrO_2 lub tlenek rutenu, a w przypadku budowy katody używana jest platyna. Ze względu na swoje właściwości i budowę elektrolizery membranowe typu PEM wyróżniają się stosunkową długą żywotnością pracy (do 50000 h), jak i również wysoką ceną. Wysoka cena takiego typu urządzeń wiąże się między innymi z potrzebą użycia metali szlachetnych jako katalizatorów poszczególnych elektrod. Jako zalety tej technologii można wyróżnić szybką reakcję na zmianę obciążenia, kompaktową budowę cel elektrolizera oraz wysokie ciśnienie na wylocie z instalacji elektrolizerów sięgające nawet 80 bar [13,14]. Schemat budowy elektrolizera membranowego typu PEM przedstawiono na rysunku 1.



Rys 1. Schemat budowy elektrolizera membranowego typu PEM.

3.2. Elektrolizery alkaliczne

Do procesu elektrolizy zachodzącej w obrębie elektrolizerów alkalicznych dostarczana jest woda o konduktywności nie większej niż $5\mu\text{S}/\text{cm}$. Rolę roztworu roboczego (dla zmaksymalizowania procesu przewodnictwa jonowego) pełni najczęściej wody roztwór wodorotlenku potasu - KOH (30-40%). Jako elektrolit mogą być także stosowane wodne roztwory NaCl albo NaOH, jednak jest to rzadziej stosowane rozwiązanie [11,13]. W przypadku elektrolizerów alkalicznych nośnikiem ładunku są jony ujemne (kationy) OH^- . Podobnie jak w przypadku elektrolizerów membranowych typu PEM produktem reakcji na anodzie jest tlen, natomiast na katodzie wodór. Przebieg reakcji zachodzących na poszczególnych elektrodach typowego elektrolizera alkalicznego przedstawiono zależnościami: (6) dla anody oraz (7) dla katody [11-13]. Schemat budowy takiego typu urządzenia przedstawiono na rysunku 2.

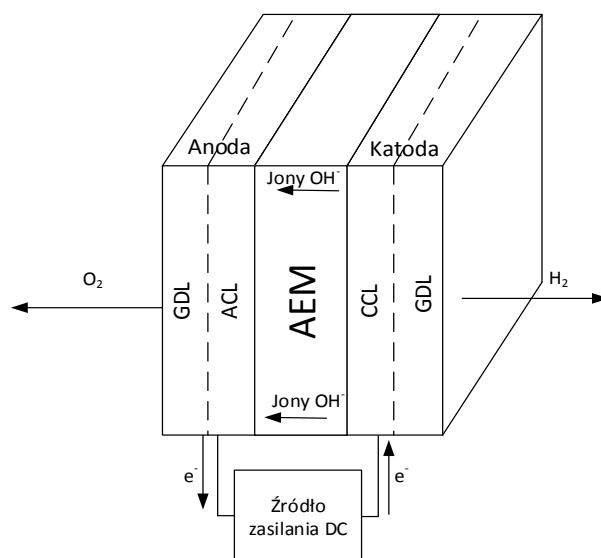


Rys 2. Schemat budowy elektrolizera alkalicznego.

Czystość uzyskiwanego z elektrolizerów alkalicznych wodoru sięga 99,9% [11]. Jest to technologia na zaawansowanym stopniu rozwoju, w której jako materiał katalityczny anody i katody wykorzystuje się kobalt i nikiel. Urządzenia te cechują się niższą ceną i dłuższą żywotnością (<100000 h) w stosunku do elektrolizerów typu PEM, jednak nie umożliwiają wytworzenia wodoru pod tak wysokim ciśnieniem (maksymalnie około 30 bar) a ich odpowiedź na zmianę obciążenia jest dłuższa [13]. Związku z niższymi kosztami jednostkowymi elektrolizery te znalazły szersze zastosowanie w większych instalacjach do produkcji wodoru w procesie elektrolizy wody.

3.3. Elektrolizery AEM

W typowych rozwiązaniach dotyczących budowy elektrolizerów jako katalizatory stosowane są zazwyczaj metale szlachetne i półszlachetne. Wykorzystywanie takich materiałów związane jest z generacją dodatkowych kosztów przez co instalacje do elektrolizy wody charakteryzują się wysokimi kosztami inwestycyjnymi. Aby uniknąć potrzeby stosowania tak drogich pierwiastków należało zminimalizować korozyjne działanie elektrolitu (roztworu roboczego), przy zachowaniu zbliżonych parametrów pracy elektrolizera jak i produkowanego gazu. Takie podejście oferuje nowy typ stosowanych elektrolizerów AEM. Jest to stosunkowo nowe rozwiązanie, pozwalające na wytwarzanie wodoru w procesie elektrolizy wody niższym kosztem [13,15]. Schemat komórki elektrolitycznej elektrolizera AEM przedstawiono na rysunku 3.



Rys 3. Schemat budowy komórki elektrolitycznej elektrolizera typu AEM.

Reakcje zachodzące w komórce elektrolizera typu AEM mają przebieg analogiczny jak w przypadku elektrolizerów alkalicznych. Samą cele elektrolizera można podzielić na warstwy dyfuzji gazów GDL (ang. *Gas Diffusion Layer*) oraz warstwy katalityczne poszczególnych elektrod - ACL (ang. *Anode Catalyst Layer*) w obrębie anody oraz CCL (ang. *Cathode Catalyst Layer*) w obrębie katody [13]. Ze względu na zastosowanie nowych rozwiązań materiałowych elektrolizery AEM mogą wytwarzać wodór o podobnych parametrach czystości (99,99%) i ciśnieniu (około 30 bar) jak dotychczas stosowane urządzenia, jednocześnie przy znacznym ograniczeniu korozyjnego oddziaływania elektrolitu. Zmniejszenie korozyjności środowiska reakcji wpływa również korzystnie na kinetykę zachodzenia procesu elektrolizy [16]. Porównanie wybranych parametrów pracy elektrolizerów membranowych typu PEM, alkalicznych oraz AEM przedstawiono w tabeli 1*[8,11,12,13,14,17,18,19].

Tabela 1. Porównanie wybranych parametrów pracy elektrolizerów PEM, AEM i alkalicznych

Parametr	PEM	Alkaliczny	AEM
Stan technologii	Dojrzała (w skali małych instalacji)	Dojrzała	W fazie badań
Nośnik ładunku	H ⁺	OH ⁻	OH ⁻
Typowe ciśnienie, bar	25-80	20-30	30
Maksymalna temperatura pracy, °C	90	100 (120)	70
Gęstość prądu, A/cm ²	0,6 – 3	0,2 – 0,6	0,2 -0,5
Trwałość elektrolizera, h	10000 – 50000	Poniżej 100000	Brak danych
Energochłonność elektrolizera, kWh/ Nm ³ H ₂	4,1 – 5,6	4,2 – 5,9	4 – 4,5
Sprawność elektrolizera, %	62 – 90	47 – 82	~80
Czystość uzyskanego wodoru,%	99,999 (99,9999)	99,3-99,9	99,99

*Za dane zaprezentowane w tabeli zostały przyjęte skrajne wartości przedstawione w źródłach literaturowych

4. Podsumowanie

Wodór jest powszechnie wykorzystywanym pierwiastkiem w wielu gałęziach przemysłu. Sposoby jego wykorzystania stanowią temat licznych prac badawczych i prowadzonych testów m.in. w energetyce.

Pomimo faktu, iż jedynie niewielka część globalnej produkcji wodoru powstaje w skutek wykorzystania elektrolizy wody, to proces ten zyskuje coraz większą popularność. Dzieje się tak za sprawą rosnącej popularności odnawialnych źródeł energii, charakteryzujących się zmienną ilością produkowanej energii w czasie. Istotną zaletą procesu elektrolizy wody jest fakt, że nie są w nim wykorzystywane paliwa kopalne, a jedyna potrzebna energia do wytworzenia wodoru może pochodzić z OZE.

Obecnie jedną z możliwości technologicznych wytworzenia wodoru w procesie elektrolizy wody stanowią elektrolizery niskotemperaturowe. Rozwiązania te są dojrzałą i wciąż rozwijaną technologią (elektrolizery PEM i elektrolizery alkaliczne). Dzięki zastosowaniu nowych rozwiązań materiałowych i konstrukcyjnych (elektrolizery AEM) możliwe jest polepszanie efektywności elektrolizerów, przy jednoczesnej redukcji kosztów zakupu urządzenia.

Praca naukowa zrealizowana w ramach badań statutowych

Literatura

- [1] M. Jurczyk. Możliwości wykorzystania wodoru w przemyśle. *Materiały konferencyjne: Nowe Horyzonty Energetyki 2017*. Politechnika Śląska. Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki. Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Studenckie Koło Naukowe Czyste Technologie Energetyczne. Gliwice, 2017, str. 27-32.
- [2] Ł. Bartela, J. Kotowicz, K. Dubiel. Technical - economic comparative analysis on energy storage systems equipped with a hydrogen generation installation, *Journal of Power Technologies* 96 (2), 2016, str. 59-76.
- [3] S. Lepszy, T. Chmielniak, P. Mońka. Storage of energy obtained from renewable sources using hydrogen-fired gas turbine, *Journal of Power Technologies* 96 (6), 2016, str. 404-408.
- [4] J. Kotowicz, Ł. Bartela, D. Węcel, K. Dubiel. Hydrogen generator characteristic for storage of renewably-generated energy, *Energy* Vol. 118, 2017, str. 156-171.
- [5] J. Kotowicz, D. Węcel, Ł. Bartela, M. Jurczyk, K. Dubiel. Badania generatora wodoru i ogniwa paliwowego współpracujących z instalacją Power to Gas to Power. *Współczesne problemy*

- termodynamiki*. Monografia. Praca zbiorowa pod red. Tomasza Burego i Andrzeja Szłęka. Gliwice: Wydaw. Instytutu Techniki Ciepłej, 2017, str. 1219-1229.
- [6] S. Lepszy, T. Chmielniak, P. Mońka. Energetyka wodorowa – szanse i bariery, *Współczesne problemy termodynamiki*. Monografia. Praca zbiorowa pod red. Tomasza Burego i Andrzeja Szłęka. Gliwice: Wydaw. Instytutu Techniki Ciepłej, 2017, str. 71-80.
- [7] M. Jurczyk. Przegląd wybranych metod wytwarzania wodoru, *Współczesne problemy energetyki IV*. Praca zbiorowa pod red. Krzysztofa Piekonia i Magdaleny Bogackiej. Gliwice: Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów. Politechnika Śląska, 2017, str. 145-152.
- [8] L. Gandía M., G. Arzamendi, P. Diéguez M. Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety, chapter 1: *Renewable Hydrogen Energy: An overview*, 2013, str. 1-17.
- [9] R. Kothari, D. Buddhi, R. Sawhney. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, Science Direct, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008), str. 553-563.
- [10] J. Kotowicz, W. Ogulewicz, D. Węcel, M. Jurczyk. Analysis of hydrogen electrolyzer work. The 19th Annual International Conference Energy and Environment 2015. Materiały konferencyjne Ostrava, 2015, str. 44-47.
- [11] A. Ursua, L. Gandia M., P. Sanchis. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends, *IEEE* Vol. 100, Luty 2012, str. 410-426.
- [12] T. Smolinka, M. Gunther, J. Garche. Stand und Entwicklungspotenzial der Wasser elektrolyse zur Herstellung von Wasserstoffaus Regenerativen Energien, 2011.
- [13] I. Vincent, D. Bessarabov. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258>.
- [14] J. Kotowicz, M. Jurczyk, W. Ogulewicz, D. Węcel. Charakterystyki dynamiczne przebiegu procesu elektrolizy. *Rynek Energii*, 2017, 128 (1), 50-55.
- [15] I. Vincent, A. Kruger, D. Bessarabov. Development of efficient membrane electrode assembly for low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017), str. 10752-10761.
- [16] M. Manolova, C. Schoeberl, R. Bretzler, R. Freudenberger. New cathode material for the Anion Exchange Membrane Electrolyzer (AEM), *Fuel Cells*, 2014.
- [17] P. Millet, S. Grigoriev. Water Electrolysis Technologies. *Renewable Hydrogen Technologies*. Production, Purification, Storage, Applications and Safety, 2013, str. 19-41.
- [18] A. Godula-Jopek, *Hydrogen production by electrolysis*. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [19] J. Kotowicz, M. Jurczyk, D. Węcel, W. Ogulewicz. Analysis of hydrogen production in alkaline electrolyzers, *Journal of Power Technologies* 96 (3), 2016, str. 149-156.

Wpływ różnych metod modyfikacji fotokatalizatorów na skuteczność fotokatalitycznego rozkładu bisfenolu A

Piotr Zawadzki¹, Edyta Kudlek¹, Mariusz Dudziak¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, e-mail: zawadzki.piotr@onet.eu, edyta.kudlek@polsl.pl, mariusz.dudziak@polsl.pl

Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu różnych metod modyfikacji fotokatalizatorów na skuteczność fotokatalitycznego procesu rozkładu bisfenolu A. Badano również adsorpcję związku na cząsteczkach fotokatalizatorów jak i jego rozkład w pojedynczym procesie fotolizy. Porównano fotokatalizatory otrzymane na bazie komercyjnego tlenku tytanu (IV) oraz węgla aktywnego i alkoholu metylowego. Zastosowano następujące metody modyfikacji: mieszanie mechaniczne, impregnację oraz kalcynację w temperaturze 300°C oraz 800°C. Udokumentowano istotny wpływ węgla aktywnego na adsorpcję BPA na fotokatalizatorach. Największy stopień adsorpcji mikrozanieczyszczenia wynoszący od 60 do 70% odnotowano w przypadku kompozytów kalcynowanych w temperaturze 300°C. Stężenie bisfenolu A po 30 minutach naświetlania zostało obniżone o około 70% w procesie fotolizy oraz o 80% podczas fotokatalizy prowadzonej w obecności TiO₂. Zauważono, że zastosowanie dodatkowego źródła węgla polepszyło właściwości fotokatalityczne ditlenku tytanu. Modyfikacja pozwoliła na obniżenie stężenia badanego zanieczyszczenia w zakresie od 80 do 90%. Również temperatura kalcynacji miała znaczący wpływ na wzrost efektywności adsorpcji i rozkładu zanieczyszczenia organicznego. Materiały kalcynowane w temperaturze 300°C były skuteczniejsze w porównaniu do tych otrzymywanych w wyższych temperaturach. Powyższą analizę uzupełniono o testy toksyczności roztworów wodnych po procesie fotokatalizy. Udokumentowano mniejsze oddziaływanie biologiczne roztworów poprocesowych w przypadku modyfikowanych fotokatalizatorów.

Słowa kluczowe: Bisfenol A, fotokataliza, modyfikowane fotokatalizatory, węgiel aktywny, biotest MICROTOX

1. Wprowadzenie

W roku 2016 odprowadzono łącznie 2,17 km³ ścieków przemysłowych i komunalnych, z czego 95,2% stanowiły ścieki oczyszczone [1]. Oznacza to zatem, że w wyniku odprowadzania nieoczyszczonych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków do ekosystemów wodnych mogą przedostawać się substancje trudno podatne na rozkład biologiczny oraz stanowiące ryzyko chorobotwórcze lub podejrzewane o negatywne działanie na zdrowie człowieka. Wśród zanieczyszczeń wprowadzanych do wód podziemnych oraz powierzchniowych wyróżnia się tak zwane mikrozanieczyszczenia. Substancje te występują w środowisku wodnym w stężeniach rzędu ng/dm³ lub µg/dm³. Do tej grupy zaliczany między innymi 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan, szerzej znany jako bisfenol A [2, 3].

Bisfenol A (BPA) wykorzystywany między innymi przy produkcji tworzyw sztucznych, żywic epoksydowych, poliwęglanów, a także przy wytwarzaniu materiałów odpornych na wysokie temperatury np. talerzy w mikrofalówkach. Roczną produkcję bisfenolu A szacuje się na około 5 milionów ton [3].

Głównym źródłem bisfenolu A w środowisku są procesy związane z przetwarzaniem oraz produkcją BPA. Efektem takiego stanu rzeczy jest przenikanie tego związku do żywności oraz wód powierzchniowych, a przeciętne stężenia omawianej substancji organicznej wahają się od tysięcznych do dziesiętnych części miligramu w 1 m³ wody. Bisfenol A został zidentyfikowany w wodach powierzchniowych w Danii, Niemczech, Chinach, Holandii, Portugalii oraz Stanach Zjednoczonych [4].

Bisfenol A nie wykazuje mutagennego i rakotwórczego działania. Jednak zawarte w strukturze bisfenolu A ugrupowania fenolowe powodują, że związek ten może wchodzić w interakcje z receptorami estrogenowymi komórek, w wyniku czego obserwuje się zmiany w funkcjonowaniu układów hormonalnych ludzi i zwierząt. Udowodniono, że BPA zachowuje się podobnie do naturalnego estrogenu: 17- β -estradiolu. Związki wywołujące zaburzenia funkcjonowania układu hormonalnego nie wywołują efektów zdrowotnych bezpośrednio po podaniu, lecz są widoczne na długo po zakończeniu ekspozycji na nie. Konsekwencje mogą wystąpić dopiero w następnym pokoleniu [5, 6].

Niepokój budzi fakt, że omawiany związek nie jest podatny na usuwanie w klasycznych układach uzdatniania wód i oczyszczania ścieków. Konieczne jest zatem poszukiwanie nowych metod eliminujących bisfenol A ze strumieni wodnych. Przykładem takich technologii są zaawansowane procesy utleniania (AOPs), których cechą wspólną są reakcje z rodnikami wodorotlenowymi (OH^\bullet). Procesy te obejmują takie metody jak ozonowanie, fotolizę oraz fotokatalizę. Zaletą tych metod jest fakt, że nie przenoszą one zanieczyszczenia do innej fazy, np. osadu czynnego, który wymaga dalszej przeróbki, lecz umożliwiają kompletne usunięcie zanieczyszczeń z wód i ścieków [7, 8].

Obecnie duże zainteresowanie skierowane jest na procesy fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń. Proces fotokatalizy oparty jest na zastosowaniu promieniowania ultrafioletowego, widzialnego lub podczerwonego do foto-wzbudzenia katalizatorów takich jak Fe_2O_3 , ZnO , SnO_2 i TiO_2 . Ostatni z wymienionych materiałów, tj. tlenek tytanu (IV), wyróżnia się licznymi zaletami takimi jak fotostabilność oraz praktycznie zerową rozpuszczalnością. TiO_2 jest również tani i łatwy pod względem dostępu oraz nietoksyczny [9].

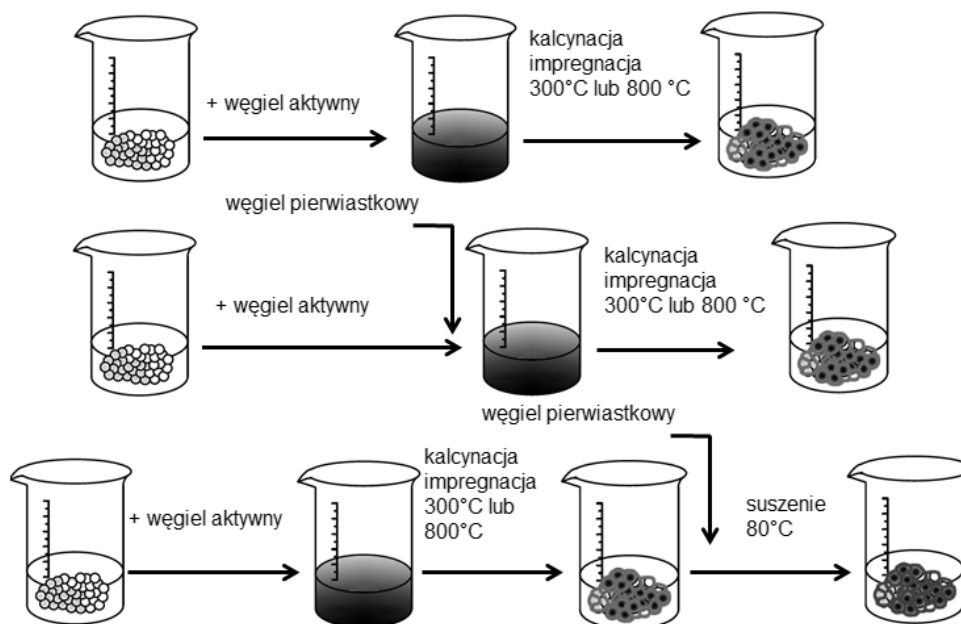
Fotokataliza prowadzona z udziałem energii promieniowania ultrafioletowego wymaga stosowania energochłonnych lamp ultrafioletowych, co znacząco generuje koszty inwestycyjne tej technologii. Ostatnie dane literaturowe [10-12] wykazują, że poszukiwane są fotokatalizatory drugiej generacji aktywne w świetle widzialnym ($\lambda > 400 \text{ nm}$). Dzięki temu eliminacja szkodliwych związków, w tym mikrozanieczyszczeń, może odbywać w zakresie promieniowania światła słonecznego, a więc odnawialnego źródła energii. Modyfikacje stosowane są również do innych celów. Zapewniają większą aktywność fotokatalityczną oraz zdolność do adsorpcji zanieczyszczeń, a także pozwalają wyeliminować negatywny wpływ zanieczyszczeń lub produktów pośrednich ich rozkładu.

2. Materiały i metodyka badań

Badania przeprowadzono wykorzystując roztwór modelowy otrzymany na bazie wody zdejonizowanej i wzorca BPA w stężeniu 1 mg/dm^3 . Dawka poszczególnych fotokatalizatorów była stała i wynosiła 100 mg/dm^3 .

2.1 Modyfikacja fotokatalizatorów

Fotokatalizatory domieszkowane materiałami węglowymi przygotowano metodą hybrydową opartą o następujące techniki preparowania: mieszanie mechaniczne, kalcynację oraz impregnację. Do modyfikacji komercyjnego ditlenku tytanu (TiO_2) wykorzystano węgiel aktywny (AC) oraz alkohol metylowy (met.). Modyfikowane fotokatalizatory otrzymywano poprzez przygotowanie zawiesiny ditlenku tytanu oraz węgla aktywnego w odpowiednich proporcjach w wodzie zdejonizowanej. Zawiesinę TiO_2 -AC intensywnie wytrząsano przez 30 minut w ciemni i poddano kalcynacji w temperaturze 300°C lub 800°C przez 8 godzin. Otrzymany fotokatalizator oznaczono symbolem TiO_2/AC . Przygotowanie fotokatalizatorów domieszkowanych materiałami węglowymi przebiegało zgodnie z wcześniej opisaną procedurą, przy czym do mieszaniny TiO_2 -AC lub wcześniej przygotowanego kompozytu TiO_2/AC wprowadzono węgiel pierwiastkowy. Jako dodatkowe źródło węgla zastosowano alkohol metylowy o czystości 99,5%. Stosowano następujące oznaczenia fotokatalizatorów: TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{AC}_{300}$, $\text{TiO}_2/\text{AC}_{800}$, met.- $\text{TiO}_2/\text{AC}_{300}$, met.- $\text{TiO}_2/\text{AC}_{800}$. Schemat wytwarzania kompozytów przedstawiono na rysunku 1. Charakterystykę fizyko-chemiczną materiałów bazowych wykorzystanych podczas wytwarzania fotokatalizatorów zestawiono w tabeli 1.



Rys. 1 Metodyka modyfikacji fotokatalizatorów.

Tabela 1. Charakterystyka fizyczno-chemiczna TiO_2 oraz węgla aktywnego

	Węgiel aktywny	Fotokatalizator
Symbol, pochodzenie	CWZ-30, Gryfskand	P-25, Evonik Degussa GmbH
Powierzchnia, (m^2/g)	1134,0	35,0-65,0
Rozmiar cząstek, (nm)	-	21,0
Uziarnienie, (%)	90,0	-
Gęstość, (g/cm^3)	0,28-0,36	4,26

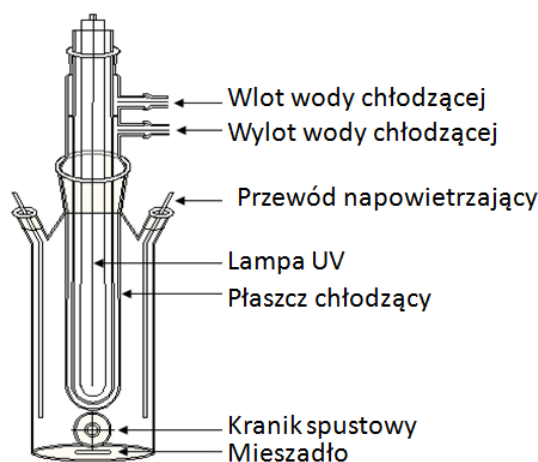
2.2 Aparatura

Fotokatalizę prowadzono w reaktorze fotolitycznym firmy Heraeus (rysunek 2) o pojemności 700 cm^3 . Reaktor laboratoryjny wyposażono w średniociśnieniową lampę zanurzeniową o mocy 150 W emitującą promieniowanie z zakresu 200 – 580 nm umieszczoną w płaszczu chłodzącym. Układ napowietrzono za pomocą pompki o wydajności 4 dm^3 powietrza na minutę. Wprowadzanie tlenu do układu reakcyjnego ma na celu wymieszanie zawartości fotoreaktora oraz zwiększa efektywność rozkładu zanieczyszczeń.

Stopień usunięcia bisfenolu A oceniono wykonując analizę chromatograficzną HPLC z detekcją UV poprzedzoną ekstrakcją do fazy stałej SPE (z ang. Solid Phase Extraction). Kolumnienki ekstrakcyjne wypełnione były złożem w postaci żelu krzemionkowego modyfikowanego grupami oktadecylowymi (C-18). Acetonitryl (5 cm^3) i metanol (5 cm^3) zostały użyte do kondycjonowania złoża, a woda zdejonizowana (5 cm^3) w celu jego przepłukania. Wydzielony związek wymyło 3 cm^3 mieszaniny acetonitrylu i alkoholu metylowego (60:40, v/v). Ekstrakty poddano analizie wykonanej na wysokosprawnym chromatografie cieczowym HPLC firmy Varian wyposażonym w detektor UV ($\lambda = 218 \text{ nm}$). Fazę ruchomą stanowił metanol, a stacjonarną – kolumna Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu $5 \mu\text{m}$.

Fotokatalizatory dozowano do mieszaniny reakcyjnej na 15 minut przed rozpoczęciem procesu irradacji oceniając w ten sposób skuteczność adsorpcji komercyjnego TiO_2 oraz wytworzonych materiałów. Po tym

czasie włączono źródło promieniowania, a proces fotokatalitycznego rozkładu bisfenolu A prowadzono nieprzerwanie przez 30 minut. Próbki pobierano po 5, 10, 15 i 30 minutach prowadzenia procesu.



Rys. 2 Schemat porcjowego reaktora fotokatalitycznego [13].

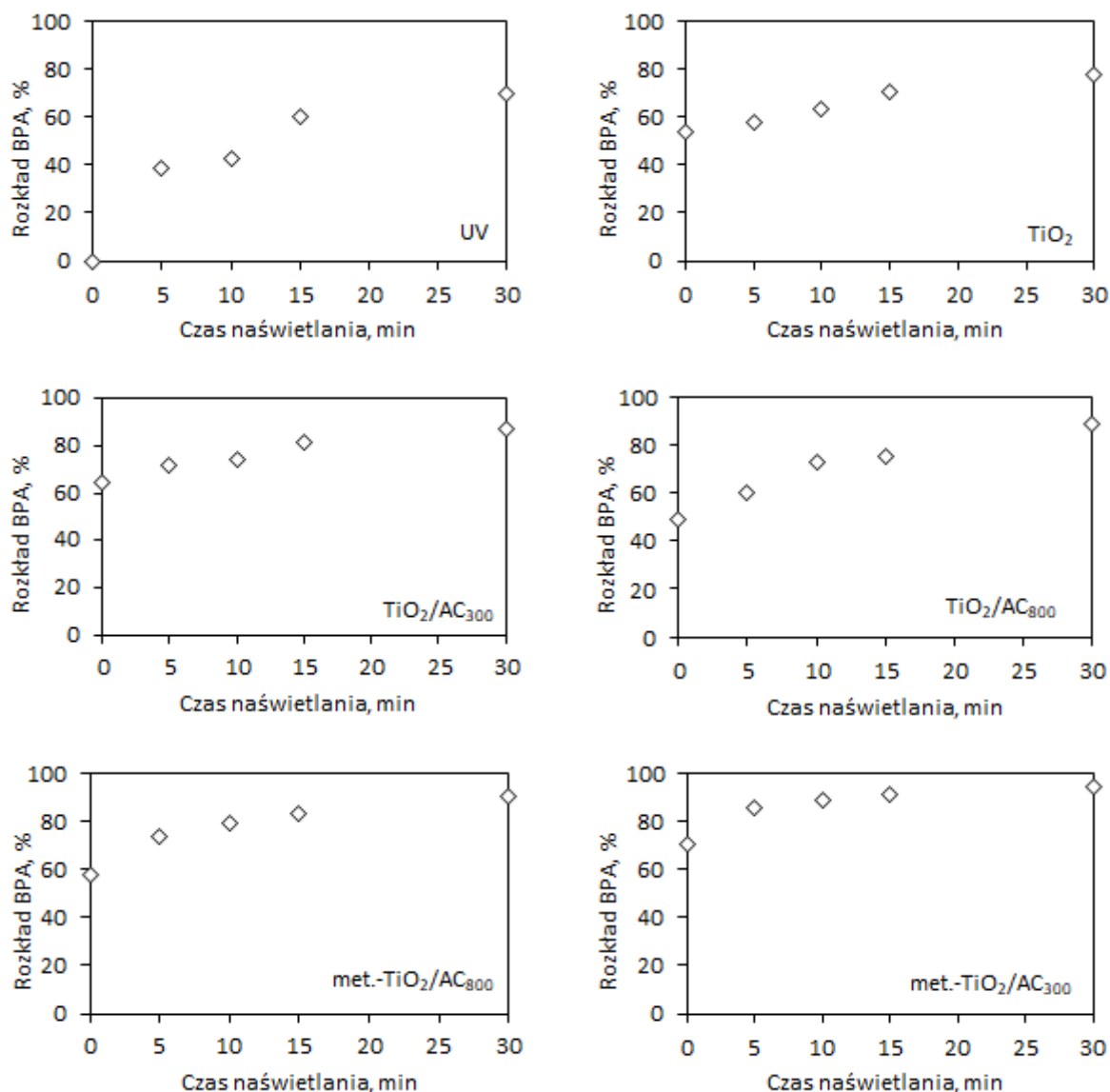
3. Wyniki badań i dyskusja

Proces rozkładu przedmiotowego zanieczyszczenia prowadzono porównawczo, naświetlając roztwór promieniowaniem UV bez dodatku fotokatalizatora (fotoliza) oraz w obecności komercyjnego tlenku tytan (IV) i fotokatalizatorów domieszkowanych materiałami węglowymi (fotokataliza). Wyniki zestawiono na rysunku 3 przedstawiającym zależności rozkładu BPA od czasu naświetlania. W pierwszej kolejności oceniono stopień adsorpcji bisfenolu A w poszczególnych procesach. Stopień adsorpcji BPA na badanych fotokatalizatorach wyznaczono na podstawie wyników uzyskanych w trakcie analizy chromatograficznej oraz znajomości początkowego i końcowego stężenia bisfenolu A.

Zaobserwowano, że niezależnie od badanego układu, rozkład mikrozanieczyszczenia wzrastał wraz z czasem napromieniowania roztworu modelowego. W układzie prowadzonym bez udziału fotokatalizatora stwierdzono, że początkowe stężenie bisfenolu A zostało obniżone w największym stopniu w pierwszych 15 minutach irradacji i wynosiło 70%. Wydłużenie czasu trwania procesu UV do 30 minut nie umożliwiło całkowitego rozkładu bisfenolu A. W związku z tym w ramach dalszych badań zastosowano komercyjny fotokatalizator.

Zastosowanie czystego tlenku tytanu (IV) pozwoliło na zwiększenie rozkładu BPA w porównaniu do skuteczności procesu fotolizy o około 10% po 30 minutach irradacji. Wynika to z rozwiniętej powierzchni właściwej ditlenku tytanu, która wynosi od 35 m²/g do 65 m²/g. Ao i in. [14] sformułowali wniosek, że liczba rodników wodorotlenowych generowanych w trakcie procesu foto-utleniania wrasta wraz z powierzchnią aktywną fotokatalizatora. Dzięki temu możliwe jest osiągnięcie wyższego stopnia rozkładu zanieczyszczeń.

W oparciu o analizę rysunku 3 stwierdzono również, że rozkład bisfenolu A był najwyższy podczas naświetlania roztworów wodnych w obecności modyfikowanych fotokatalizatorów. Największe różnice w skuteczności eliminacji BPA w porównaniu do czystego tlenku tytanu (IV) zaobserwowano już w trakcie procesu adsorpcji. Początkowe stężenie badanej substancji organicznej, w tym procesie zostało obniżone w zakresie od 50 do 70%. Największy stopień adsorpcji bisfenolu A wynoszący od 64 do 70% odnotowano w przypadku kompozytów kalcynowanych w temperaturze 300°C. Zjawisko to tłumaczy się wprost wpływem wysoko powierzchniowych sorbentów, na których zachodzi proces adsorpcji związków organicznych [15]. Wytworzone fotokatalizatory charakteryzowały się prawdopodobnie wyższą powierzchnią właściwą w porównaniu do komercyjnego tlenku tytanu (IV). Świadczą o tym między innymi wyniki dla punktu „0”, tj. przed włączeniem źródła promieniowania (rysunek 3).

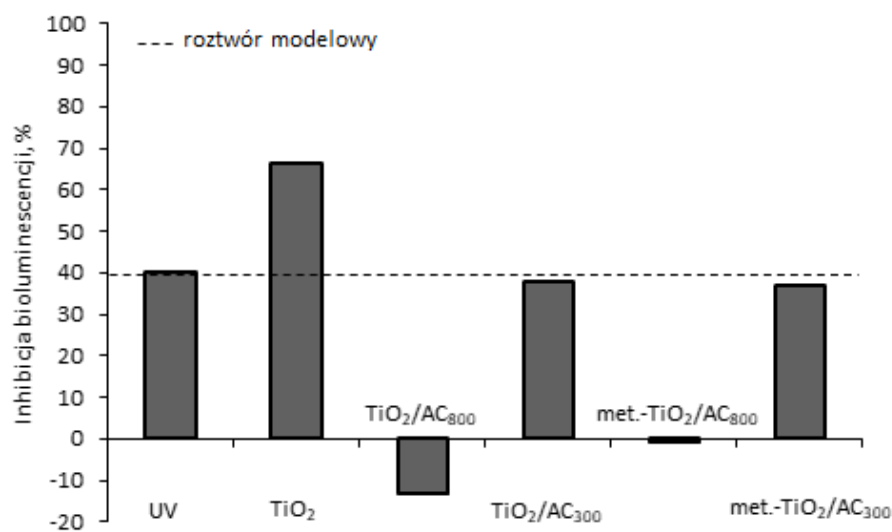


Rys. 3 Rozkład bisfenolu A dla roztworów w procesie fotolizy i fotokatalizy realizowanych przy użyciu różnych fotokatalizatorów.

Innym czynnikiem powodującym, że otrzymane fotokatalizatory odznaczały się wysoką skutecznością do rozkładu BPA jest temperatura kalcynacji. Badania wykazują, że im wyższa jest temperatura procesu, tym mniejsza jest powierzchnia aktywna TiO₂. Wpływa to na ilość miejsc aktywnych, do których mogą być przyłączane cząsteczki zanieczyszczeń. Badania przeprowadzone przez Górską i in. [16] dotyczące wpływu temperatury kalcynacji na powierzchnie właściwą tlenku tytanu (IV) dowodzą, że materiały kalcynowane w temperaturach 350 – 450°C cechowały się większą powierzchnią niż te kalcynowane w 750°C (średnio o 85%). W badaniach prezentowanych w ramach niniejszej pracy zaobserwowano, że niższa temperatura kalcynacji materiałów umożliwiła uzyskanie fotokatalizatorów odznaczających się wyższą skutecznością do adsorpcji BPA. Proces adsorpcji prowadzony w przypadku układu oznaczonego symbolem TiO₂/AC₃₀₀ pozwolił na usunięcie BPA z roztworu wodnego w 64%, a w konfiguracji met.-TiO₂/AC₃₀₀ w 58%. Najskuteczniejsze w rozkładzie bisfenolu A okazały się fotokatalizatory domieszkowane węglem aktywnym oraz alkoholem metylowym. Proces iradiacji roztworów modelowych zawierających kompozyty met.-TiO₂/AC₃₀₀ oraz met.-TiO₂/AC₈₀₀ umożliwił obniżenie początkowego stężenia przedmiotowego mikrozanieczyszczenia odpowiednio o 95% oraz 91% po 30 minutach naświetlania.

Ocenę aktywności fotokatalizatorów w aspekcie rozkładu bisfenolu A uzupełniono także wykonując analizę toksykologiczną roztworów wodnych przed i po procesie fotokatalizy. Analiza roztworów poprocesowych miała na celu określenie możliwości tworzenia pośrednich produktów utleniania. Fakt generowania ubocznych produktów utleniania jest bardzo często pomijany przez autorów wielu prac podczas badań skuteczności różnych fotokatalizatorów. W tym celu zastosowano biotest MICROTOX[®] wykorzystujący bioluminescencyjne bakterie *Aliivibrio fischeri*.

Na rysunku 4 przedstawiono zmianę inhibicji bioluminescencji roztworów poprocesowych po 30 minutach naświetlania. Toksyczność roztworu modelowego przed procesem zaznaczono linią przerywaną. Stwierdzono, że pomimo rozkładu bisfenolu A roztwory poreakcyjne charakteryzowały się większą toksycznością niż przed procesem. W przypadku fotolizy, wartość inhibicji bioluminescencji była porównywalna do roztworu modelowego. Analiza wyników dla procesu fotokatalizy prowadzonej w obecności komercyjnego tlenku tytanu (IV) wykazała, że wartość mierzonego parametru zwiększyła się do 68%. Toksyczne oddziaływanie wobec bakterii *Aliivibrio fischeri* można przypisać generowanym rodnikom wodorotlenowym lub powstającym w procesie ubocznym produktom utleniania [17]. W badaniu ponadto stwierdzono, że tylko w przypadku zastosowania modyfikowanych fotokatalizatorów możliwe było uzyskanie roztworów poreakcyjnych charakteryzujących się niższą wartością inhibicji bioluminescencji w porównaniu do roztworu modelowego. W przypadku zastosowania fotokatalizatorów kalcynowanych w temperaturze 300°C toksyczność roztworów poprocesowych została obniżona do wartości około 37%. Z kolei analiza toksykologiczna układów oznaczonych symbolami $\text{TiO}_2/\text{AC}_{800}$ oraz $\text{met.-TiO}_2/\text{AC}_{800}$ wykazała znaczące obniżenie biologicznego oddziaływania roztworów pobranych po 30 minutach naświetlania. Wartość inhibicji bioluminescencji przyjmowała wartości ujemne, co wskazuje na brak czynników hamujących aktywność bakterii *Aliivibrio fischeri*.



Rys. 4 Zmiana inhibicji bioluminescencji w procesie utleniania w obecności różnych fotokatalizatorów.

4. Podsumowanie

Rozkład badanej substancji zależał od czasu napromieniowania roztworów i wzrastał wraz z czasem naświetlania. Dodatek fotokatalizatorów do układu oczyszczania umożliwił intensyfikację rozkładu mikrozanieczyszczenia pod wpływem promieniowania UV, przy czym wprowadzenie dodatkowych źródeł węgla, tj. węgla aktywnego oraz alkoholu metylowego pozwoliło uzyskać większą zdolność do adsorpcji i rozkładu BPA w porównaniu do komercyjnego tlenku tytanu (IV). Również temperatura kalcynacji miała znaczący wpływ na aktywność fotokatalizatorów. Niższe temperatury kalcynacji umożliwiają otrzymanie materiałów o wyższym potencjale do adsorpcji i rozkładu badanego zanieczyszczenia. Modyfikowane fotokatalizatory, w porównaniu do komercyjnego TiO_2 były również korzystniejsze pod względem efektu toksykologicznego charakteryzującego roztwory poprocesowe.

Literatura

- [1] Główny Urząd Statystyczny, Regiony Polski, https://stat.gov.pl/download/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5499/6/11/1/regiony_polski_2017.pdf, (14/11/2017).
- [2] R. Zarzycki, M. Imbierowicz, M. Stelmachowski, *Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007.
- [3] Toxicological and health aspects of Bisphenol A, http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44624/1/97892141564274_eng.pdf?ua=1, (14/11/2017).
- [4] Y.Q. Huang, C.K.C. Wong, J.S. Zheng, H. Bouwman, R. Barra, B. Wahlström, L. Neretin, M.H. Wong. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts, *Environment International*, 2012, Vol. 42, pp. 91-99.
- [5] What is an endocrine disruptor, http://www.acadpharm.org/dos_public/TEXTEACADSCIv2.pdf, (14/11/2017).
- [6] S. Rocha, V. Domingues, C. Pinho, V. Fernandes, C. Delerue-Matos, P. Gameiro, C. Mansilha, Occurrence of bisphenol A, Estrone, 17 β - Estradiol and 17 α -Ethinylestradiol in Portuguese Rivers, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 2013, Vol. 90(1), 2013, pp. 73-78.
- [7] S. Parsons, *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, IWA Publishing, United Kingdom, 2004.
- [8] M. Piriälä, Adsorption and photocatalysis in water treatment: active, abundant and inexpensive materials and methods, *Acta Universitatis Ouluensis*, University Of Oulu, Oulu, 2015.
- [9] S. Bzdón, J. Perkowski, M. Szadkowska-Nicze, Zastosowanie modyfikowanego TiO₂ w procesach fotokatalitycznego utleniania związków organicznych w roztworach wodnych, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 2006, Vol. 228, pp. 204-222.
- [10] M. Janus, M. Inagaki, B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, Carbon-modified TiO₂ photocatalyst by ethanol carbonisation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, Vol. 63(3-4), pp. 272-276.
- [11] S.M. Yun, K. Palanivelu, Y.H. Kim, P.H. Kang, Y.S. Lee, Preparation and characterization of carbon covered TiO₂ using sucrose for solar photodegradation, *J. Indust. Engin. Chem.*, 2008, Vol. 14(5), pp. 667-671.
- [12] M. Inagaki, F. Kojin, B. Tryba, M. Toyoda, Carbon-coated anatase: the role of the carbon layer for photocatalytic performance, *Carbon*, 2005, 43(8), pp. 1652-1659.
- [13] E. Kudlek, Układ sekwencyjny fotokataliza – ciśnieniowa filtracja membranowa w pogłębionym oczyszczaniu odpływów z oczyszczalni komunalnych zawierających związki aktywne farmaceutycznie, Praca doktorska, Gliwice, 2016.
- [14] C.H. Ao, S.C. Lee, J.C. Yu, Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2003, Vol. 156(1-3), pp. 171-177.
- [15] L. Wei, S. Liu, Bifunctional activated carbon with dual photocatalysis and adsorption capabilities for efficient phenol removal, *Adsorption*, 2012, Vol. 18(2), pp. 67-74.
- [16] P. Górńska, A. Zaleska, E. Kowalska, T. Klimczuk, J. Sobczak, E. Skwarek, W. Janusz, J. Hupka, TiO₂ photoactivity in Vis and UV light: The influence of calcination temperature and surface properties, *Appl. Catal. B*, 2008, Vol. 84(3-4), pp. 440-447.
- [17] M. Neamțu, F.H. Frimmel, Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells, *Water Research*, 2006, Vol. 40(20), pp. 3745-3750.

Występowanie bakterii opornych na ampicylinę w Zakładzie Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie

Izabela Koniuszewska¹, Małgorzata Czatowska¹, Ewa Amenda¹

¹Naukowe Koło Mikrobiologów Molekularnych „COCCUS”, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, e-mail: izabela.koniuszewska@student.uwm.edu.pl

Streszczenie

Celem pracy było określenie obecności bakterii opornych na ampicylinę w powietrzu w Zakładzie Gospodarki Odpadami Komunalnymi (ZGOK) w Olsztynie. Materiał do badań stanowiły próbki powietrza pobrane przy użyciu metody zderzeniowej na 4 stanowiskach: hali przerobu, hali produkcyjnej, punkcie przyjęcia odpadów, sortowni selektywnej oraz stanowisku kontrolnym - parkingu. W próbkach określano ogólną liczbę bakterii, liczbę bakterii hemolizujących oraz liczbę bakterii z grupy coli i *Escherichia coli*. Największe ilości bakterii opornych na ampicylinę w ilości 22 280 jtk/m³ zaobserwowano na podłożu z dodatkiem krwi baraniej na stanowiskach takich jak hala przerobu, przyjęcie odpadów oraz sortownia selektywna. Otrzymane wyniki sugerują, iż osoby pracujące na wyżej wymienionych stanowiskach są wyjątkowo narażone na kontakt z drobnoustrojami, dlatego konieczne jest przestrzeganie przepisów BHP oraz szczególna dbałość o higienę osobistą.

Keywords: Antybiotykooporność, oporność, ampicylina, β-laktamy, badanie powietrza

1. Wstęp

Antybiotyki od ponad sześćdziesięciu lat są szeroko stosowane w medycynie oraz rolnictwie. Era antybiotyków rozpoczęła się kiedy Aleksander Fleming w 1928 roku odkrył penicylinę [20]. Później, w 1940 roku, odkryta została bakteryjna penicylinaza należąca do β-laktamaz czyli enzymów warunkujących oporność na naturalne penicyliny. Dokonali tego dwaj członkowie grupy badawczej Aleksandra Fleminga. W 2010 roku liczba zidentyfikowanych β-laktamaz sięgnęła 900. Wprowadzenie antybiotyków do terapii bakteryjnej uratowało wiele ludzi, jednakże, nadmierny konsumpcjonizm i związana z tym ogromna produkcja odpadów są dla człowieka wielkim zagrożeniem, gdyż w odpadach mogą występować bakterie potencjalnie patogenne, w tym bakterie odporne na antybiotyki. Oporność bakterii na antybiotyki to narastający problem ostatnich lat. Niebezpiecznym zjawiskiem jest ciągły wzrost liczby antybiotkoopornych szczepów bakterii, które obejmują populację ludzi oraz zwierząt [21]. W literaturze publikowane są doniesienia o szczepach wielolekoopornych izolowanych od pacjentów.

Organizacje, które odpowiedzialne są za nadzór zdrowotny, takie jak Światowa Organizacja Zdrowia (WHO), Parlament Europejski (EP), oraz Centrum Zwalczenia i Zapobiegania Chorób Stanów Zjednoczonych Ameryki (CDC), podjęły walkę z opornością drobnoustrojów na antybiotyki oraz uznały ją za działanie priorytetowe [Hryniewicz]. Według statystyk Światowej Organizacji Zdrowia oraz Europejskiego Centrum ds. Zapobiegania i Kontroli Chorób oporność na środki przeciwdrobnoustrojowe powoduje co roku 25 tys. zgonów. Koszty jakie się z tym wiążą, z tytułu opieki zdrowotnej oraz strat wynikających ze spadku wydajności – wynoszą ponad 1,5 mld euro. Antybiotkooporność dotyczy zarówno medycyny, weterynarii, rolnictwa, żywności oraz szeroko pojętego środowiska. Wielokrotnie te same gatunki bakterii, a co istotne, te same geny, które warunkują oporność na antybiotyki występują w wymienionych środowiskach.

Jedną z przyczyn narastania lekooporności wśród bakterii jest wielokrotne nadużywanie antybiotyków w terapii oraz profilaktyce. Przez długi czas w rolnictwie antybiotyki dodawane były do pasz aby przyspieszyć i zwiększyć przyrost masy u zwierząt hodowlanych. Nieprawidłowe stosowanie antybiotyków, bez wcześniejszej identyfikacji czynnika etiologicznego oraz sprawdzenia lekowrażliwości, jest najczęstszym powodem narastania

oporności wśród mikroorganizmów. Zaniedbanie wyżej wymienionych działań jest często przyczyną braku efektów leczenia, a także pociąga za sobą konieczność stosowania leków o szerokim spektrum działania i często przyczynia się do szerzenia się bakterii antybiotykoopornych [3]. Pacjenci wielokrotnie wracają po kolejne antybiotyki z powodu braku skuteczności w zwalczaniu zakażenia. Jednocześnie zjawiskiem do rozprzestrzeniania się opornych szczepów bakterii, jest pojawianie się nowych mechanizmów oporności, które trudno jest kontrolować. Oporność mikroorganizmów na dany antybiotyk występuje w sytuacji, gdy średnie stężenie, które hamuje populację drobnoustrojów *in vitro* jest większe od stężeń, które uzyskuje się poprzez racjonalne stosowanie leku *in vivo* [1].

Wielu autorów badań donosi, iż punktem „zapalnym” dla rozprzestrzeniania się antybiotykooporności poza środowiskiem klinicznym są oczyszczalnie ścieków. Jest to miejsce, gdzie miesza się ścieki komunalne, szpitalne, przemysłowe, pochodzące z zakładów farmaceutycznych czy z rzeźni. Wspólnie ze ściekami do oczyszczalni ścieków dostają się bakterie odporne na antybiotyki, w tym patogeny, oraz antybiotyki, które stanowią presję selekcyjną [17].

Bakterie posiadają naturalną (wrodzoną) lub nabytą oporność na antybiotyki. Oporność wrodzona jest naturalną niewrażliwością niektórych gatunków lub rodzajów bakterii na pewne antybiotyki, co jest uwarunkowane takimi cechami jak np. struktura komórki, która uniemożliwia antybiotykowi wniknąć do jej wnętrza. Zjawisko to można zaobserwować w przypadku większości bakterii Gram-ujemnych, które są odporne na działanie naturalnych penicylin. Skutek jaki niesie za sobą ewolucja bakterii to mutacje spontaniczne, dzięki którym mają one możliwość w sposób optymalny przystosować się do przeżycia w otaczającym je, zmieniającym się środowisku. Istnieją sytuacje gdy na skutek selekcji naturalnej zwiększa się tempo mutacji jako efekt zmienności systemu kontrolującego prawidłowość replikacji i reperacji DNA komórki bakteryjnej. Czynniki, które także mają wpływ na zmianę tempa mutacji, w przypadku antybiotykooporności, to liczba mutacji niezbędna do adaptacji w zmienionym środowisku, wielkość populacji bakteryjnej, współzawodnictwo z innymi bakteriami, migracja oraz zmienność środowiska [7].

Organizmy posiadają oporność nabytą, jeśli na początku były wrażliwe na dany antybiotyk, lecz na skutek zachodzących zmian w genomie, spowodowanych głównie mutacjami spontanicznymi, nabyły cech oporności. Wśród bardzo ważnych mechanizmów dzięki którym drobnoustroje mogą nabyć niewrażliwości na leki wymienia się horyzontalny transfer genów. Geny, które warunkują oporność, w procesach takich jak: koniugacja, transdukcja i transformacja, mogą zostać przekazane szczepom antybiotykowrażliwym. Mobilnymi elementami zawierającymi geny oporności są plazmidy, integrony i transpozony. Horyzontalny transfer genów oznacza, iż potomne klony bakterii dziedziczą niewrażliwość [18].

Bakterie posiadają jeszcze inny typ reakcji na podany antybiotyk- tolerancja wobec tego leku. Podczas tego typu odpowiedzi bakterie nie rosną ani nie dzielą się, a wartość CFU (jednostka tworzenia kolonii; CFU – ang. colony forming unit) w posiewach nie spada. Podczas długotrwałego kontaktu drobnoustroju z antybiotykiem część populacji, zazwyczaj mniejsza niż 0,1%, jest zdolna do przeżycia a odpowiada za to tzw. zjawisko przetrwania. Istotnym zjawiskiem jest także efekt poantybiotykowy (PAE – ang. post-antibiotic effect), który oparty jest na zahamowaniu wzrostu bakterii z powodu krótkotrwałego stosowania antybiotyku. Efekt PAE zazwyczaj utrzymuje się do kilku godzin i jest bardzo częstym źródłem niewłaściwego dawkowania antybiotyków [4].

1.1. Mechanizmy antybiotykooporności

Antybiotykooporność drobnoustrojów warunkuje kilka głównych mechanizmów. Wśród najczęściej występujących można wymienić modyfikację miejsca docelowego (ang. target) antybiotyku, m.in. białek rybosomalnych, czego skutkiem jest zahamowanie procesów translacji. Wraz z rozwojem oporności następuje także modyfikacja prekursorów mureiny oraz podjednostek gyrazy. Kolejnym takim mechanizmem, który warunkuje antybiotykooporność jest enzymatyczna inaktywacja leków, np. hydroliza wiązania C-N w pierścieniu β -laktamowym cefalosporyn lub inaktywacja erytromycyny przez esterazy. Szerzenie się lekooporności znacznie obniżyło użyteczność terapeutyczną β -laktamów, które do tej pory były najbezpieczniejszą grupą antybiotyków [13]. Mechanizmem, który także uniemożliwia działanie terapeutyczne leków jest zmiana transmitacji błon komórkowych bakterii. Na skutek zmiany następuje pogrubienie warstwy

mureinowej a także modyfikacja struktury i liczby poryn. Ten mechanizm determinuje oporność na wankomycynę, gdzie w warstwie mureiny alanina ulega zmianie na mleczan [19]. Niezwykle ważnym mechanizmem, jaki warunkuje antybiotykooporność jest zjawisko „efflux”, które polega na aktywnym usuwaniu antybiotyków z komórki dzięki aktywnym pompom błonowym. Pompy charakteryzują się zmiennym zakresem substratowym oraz specyficznością. Przykładem antybiotyków, które usuwane są dzięki pompom błonowym są tetracykliny. Na rozwój lekooporności wpływ ma także zmniejszenie poziomu aktywności enzymów (np. reduktazy nitrofuranej), które katalizują przejście nieczynnej formy antybiotyku do formy aktywnej wewnątrz komórki. Pozostałe mechanizmy, które zmniejszają wrażliwość na chemioterapeutyki to m.in.: zwiększanie stężenia antagonistów inhibitora czy zmniejszenie potrzeb mikroorganizmu na produkt szlaku hamowanego przez antybiotyk, reakcja „by-pass” polegająca na wykształceniu innej drogi umożliwiającej ominięcie etapu wrażliwego na lek, np. alternatywne szlaki metaboliczne syntezy kwasu diaminopimelinowego [14].

1.2. Molekularne podstawy bakteryjnej oporności na ampicylinę

Ampicylina to antybiotyk β -laktamowy, który należy do grupy aminopenicylin. O aktywności aminopenicylin decyduje pierścień β -laktamowy, którego struktura przestrzenna podobna jest do sekwencji D-Ala-D-Ala w peptydzie łączącym łańcuchy mureiny. Przez to podobieństwo, antybiotyki β -laktamowe są błędnie rozpoznawane przez białka wiążące penicylinę – PBP (Penicillin Binding Proteins), które uczestniczą w ostatnich etapach syntezy mureiny. Błędnie rozpoznana przez białka PBP grupa karbonylowa w pierścieniu β -laktamowym antybiotyku atakowana jest przez serynę. Pierścień otwiera tak wolno, że dochodzi do zablokowania aktywności enzymu. Jednoczesne zahamowanie syntezy peptydoglikanu oraz procesy związane z jego degradacją doprowadzają do uszkodzenia ściany komórkowej, zwiększenia jej przepuszczalności, a ostatecznie do lizy komórki [9].

Główny mechanizm oporności na antybiotyki β -laktamowe to inaktywacja tych związków poprzez β -laktamazy, czyli bakteryjne enzymy, które katalizują rozcięcie pierścienia β -laktamowego. Mechanizm działania β -laktamaz serynowych opiera się na acylacji antybiotyków β -laktamowych, co w konsekwencji prowadzi do otwarcia pierścienia β -laktamowego, a następnie deacylacji w obecności cząsteczki wody. Produkt końcowy katalizowanej reakcji to cząsteczka nieaktywnego antybiotyku (z otwartym pierścieniem β -laktamowym), a wolny enzym tworzy kompleksy z następnymi cząsteczkami antybiotyku [9].

Kolejny mechanizm, jaki warunkuje antybiotykooporność bakterii na antybiotyki β -laktamowe to obniżenie powinowactwa białek, które wiążą penicylinę do β -laktamów. Proces ten opisano u szczepów MRSA (ang. Methicilin resistance *Staphylococcus aureus*), opornych w większości na wszystkie antybiotyki, które należą do omawianej grupy. Zaobserwowana u tych bakterii niewrażliwość na antybiotyki β -laktamowe, związana jest z występowaniem dodatkowego białka PBP2a (PBP2^a), które katalizuje reakcję acylacji z niższą wydajnością o 1–3 rzędy wielkości jeśli porównać ją z pozostałymi niezmiennymi PBP [22].

β -laktamy są także efektywnie usuwane z komórki dzięki białkom, które należą do systemu efflux. Ampicylina rozpoznawana jest jako substrat przenośnika *AcrB*, który występuje u *E.coli*. *AcrB* to aktualnie jedno z najczęściej badanych białek, które należą do rodziny RND (Resistance-Nodulation-Cell Division) i warunkują oporność wielolekową [15].

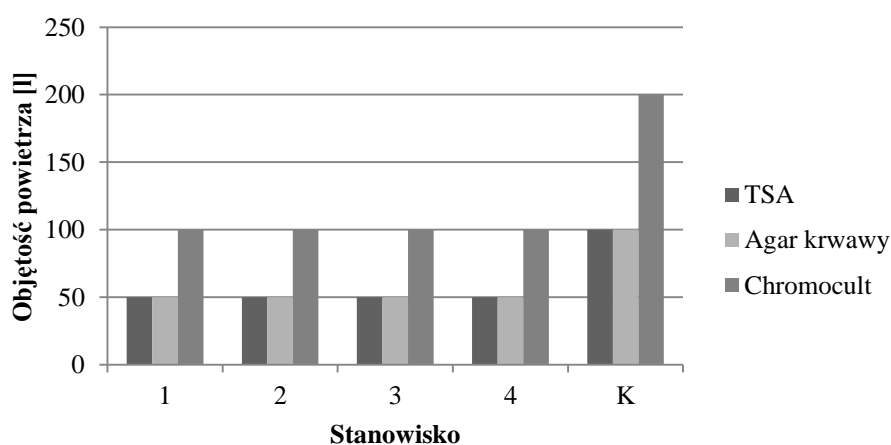
Z opornością na β -laktamy wiążą się też zmiany w przepuszczalności osłon komórkowych. Zmiany te związane są z modyfikacjami poryn lub z obniżeniem poziomu ekspresji tych białek. Dzięki ulokowanym w błonie zewnętrznej porynom hydrofilowe antybiotyki β -laktamowe przenikają nią. U *Mycobacterium smegmatis* poryną, która stanowi ponad 70% wszystkich, jest MspA. Wykryto aż 16-krotny wzrost poziomu oporności na ampicylinę u mutantów z delecją genu *mspA* oraz *mspC*, który koduje podobną do MspA porynę [6]. Omawiany wyżej mechanizm oporności badano także u patogena wywołującego problematyczne, ciężkie zakażenia szpitalne, *Klebsiella pneumoniae*. Ta oporna na β -laktamy bakteria, poza wytwarzaniem β -laktamaz, nie wykazywała aktywności poryn OmpK35 i OmpK36, co powodowało hamowanie transportu leków do wnętrza komórki bakteryjnej [12]. Zmiany w przepuszczalności osłon komórkowych odgrywają jednak mniejszą rolę w antybiotykooporności bakterii i raczej stanowią uzupełnienie dla innych mechanizmów [8].

2. Materiały i metody

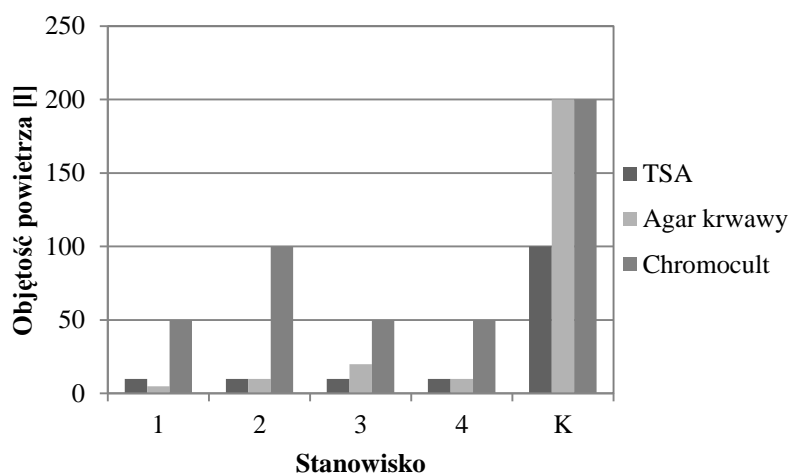
Badanym materiałem było powietrze pobrane na różnych stanowiskach Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi (ZGOK) w Olsztynie. Próbki powietrza pobrano przy wykorzystaniu metody zderzeniowej ze stanowisk w zakładzie takich jak: hala przerobu (1), hala produkcyjna (2), punkt przyjęcia odpadów (3), sortownia selektywna (4). Jako próbkę kontrolną (K) pobrano powietrze na parkingu przed zakładem. Pobór prób odbył się w dwóch terminach: 12 oraz 17.10.2017 r. W próbkach oznaczono obecność następujących grup bakterii opornych na ampicylinę (podłoża bez i z dodatkiem ampicyliny 2mg/1 litr):

- ogólnej liczby bakterii na podłożu odżywczym TSA
- liczby bakterii hemolizujących na podłożu agar krwawy
- bakterii z grupy coli na podłożu chromogennym (Chromocult).

Próbki poddano inkubacji przez 48 godzin w odpowiednich temperaturach: podłoże TSA w 22°C, agar krwawy oraz Chromocult w 37°C, po czym zliczono wyrosłe kolonie bakteryjne. Wyniki przeliczono na jtk (jednostki tworzące kolonie) w 1m³ powietrza.



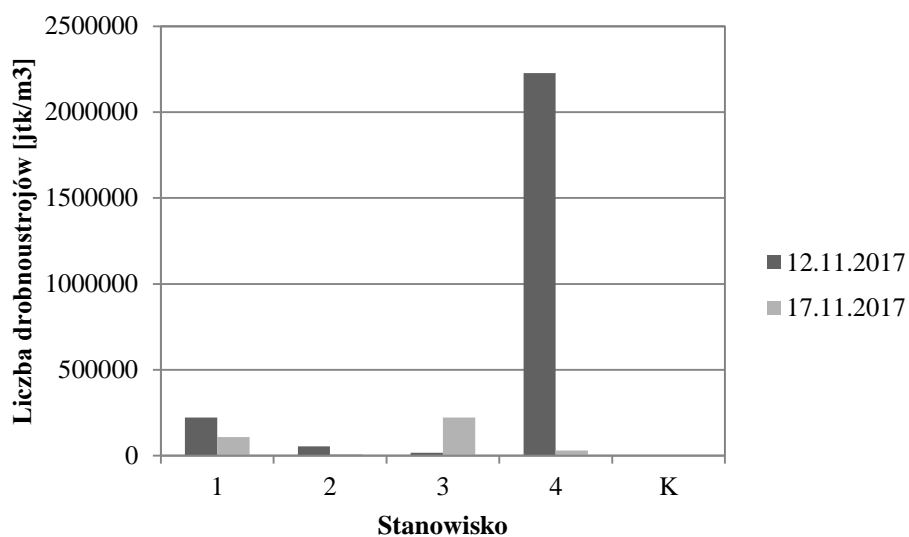
Rys 1. Różne objętości (w litrach) pobranych prób powietrza w ZGOK-u w Olsztynie 12.10.2017 roku



Rys 2. Różne objętości (w litrach) pobranych prób powietrza w ZGOK-u w Olsztynie 17.10.2017 roku

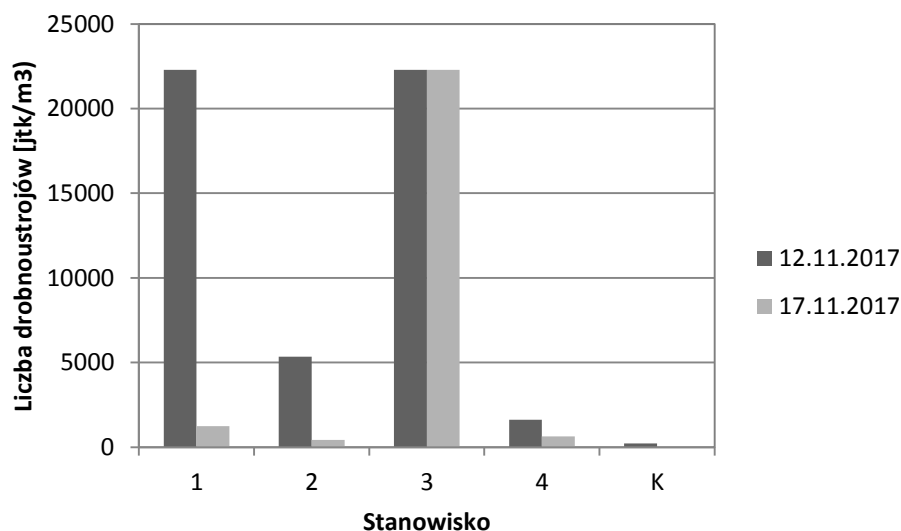
2.1 Wyniki

Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresach oraz w tabeli (Rys. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, Tabela 1)



Rys 3. Ogólna liczba bakterii na podłożu bez dodatku antybiotyku w jtk/m³ na wybranych stanowiskach w ZGOK-u

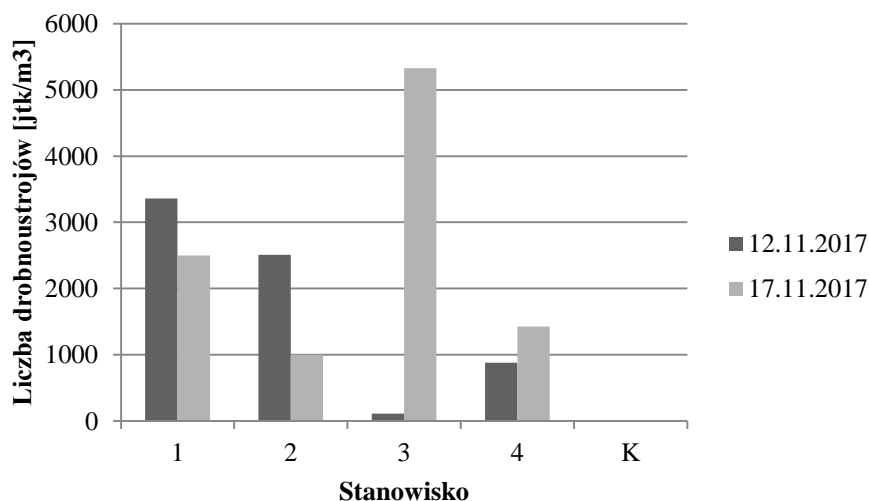
Ogólna liczba drobnoustrojów na podłożu bez antybiotyku wahała się od 8900 do 222 800 jtk/m³. Najmniejsze liczebności tej bakterii zaobserwowano na stanowisku kontrolnym, zaś największe na stanowisku 4, w sortowni selektywnej.



Rys 4. Ogólna liczba bakterii opornych na ampicylinę w jtk/m³ na wybranych stanowiskach w ZGOK-u

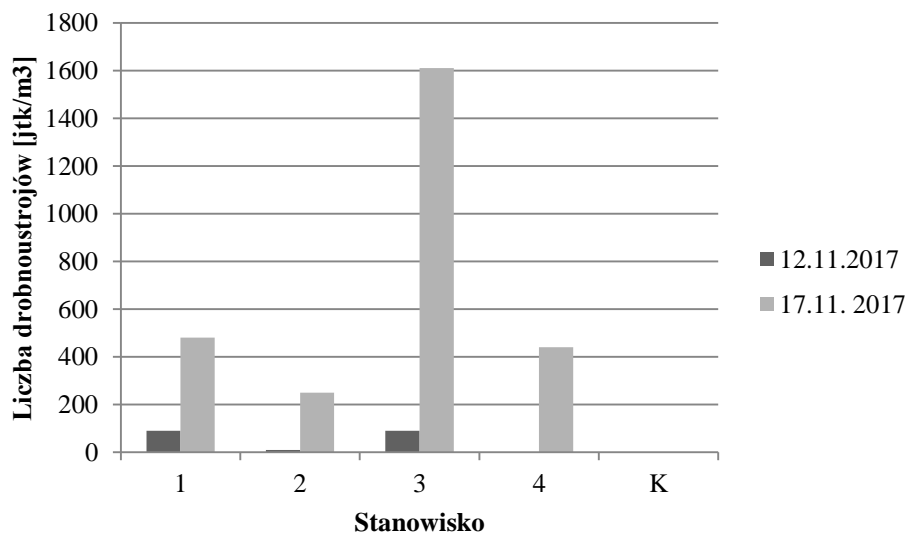
Ogólna liczba bakterii niewrażliwych na β -laktamy wahała się od 430 do 22 280 jtk/m³. Najmniejsze liczebności tych bakterii odnotowano na stanowisku kontrolnym a największe w punkcie przyjęcia odpadów. W większości badanych próbek liczebność tej grupy nie przekraczała 5000 jtk/m³, jedynie w punkcie hali przerobu w pierwszym terminie oraz w punkcie przyjęcia odpadów w obu terminach odnotowano ich bardzo wysoką

liczebność. Powodem tak wysokiej liczebności mogła być dostawa odpadów komunalnych tuż przed poborem próbek, a także złe warunki meteorologiczne, jakie panowały, wilgoć oraz wiatr. Warunki takie sprzyjają wysokiemu pyleniu w zakładzie i zagęszczeniu bioaerozolu, który jest źródłem drobnoustrojów i zanieczyszczeń.



Rys 5. Liczba bakterii *Escherichia coli* na podłożu bez dodatku antybiotyku w jtk/m³ na wybranych stanowiskach w ZGOK-u

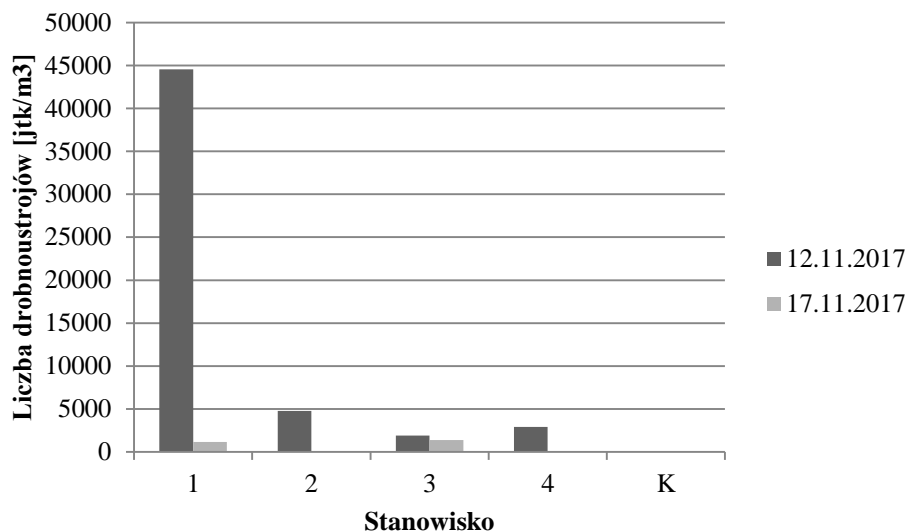
Liczba bakterii *Escherichia coli* na podłożu bez dodatku antybiotyku wahała się od 10 do 5325 jtk/m³. W punkcie kontrolnym w ogóle nie zaobserwowano wzrostu bakterii. Powodem było miejsce poboru próbek kontrolnych, którym był parking przed budynkiem. W środowisku, na wolnym powietrzu, w normalnych warunkach bakterie *Escherichia coli* nie należą do mikrobioty powietrza.



Rys 6. Liczba bakterii *Escherichia coli* opornych na ampicylinę w jtk/m³ na wybranych stanowiskach w ZGOK-u

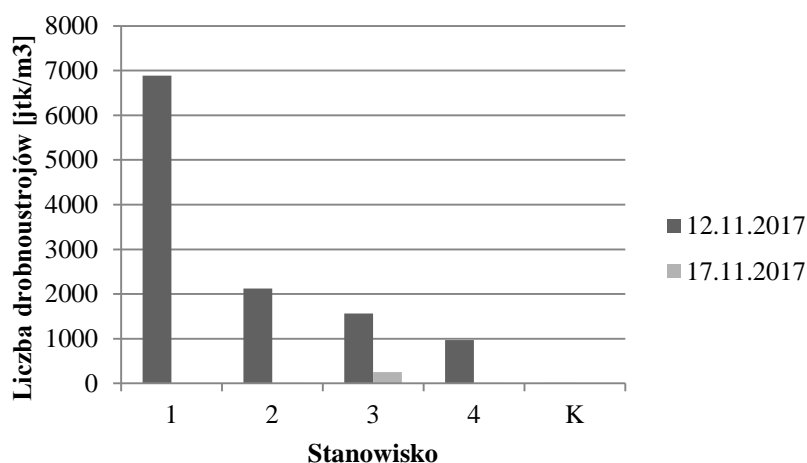
Liczba bakterii z rodzaju *Escherichia coli* niewrażliwych na β -laktamy wahała się od 10 do 1610 jtk/m³. Najmniejsze liczebności tej grupy bakterii odnotowano na stanowisku 2, w hali produkcyjnej, a największe w punkcie przyjęcia odpadów, na stanowisku 3. W drugim poborze prób, na wszystkich stanowiskach badawczych

odnotowano wysokie liczebności tych drobnoustrojów. Bez względu na termin poboru, nie odnotowano występowania opornych *E.coli* na stanowisku kontrolnym. Powodem tak wysokiej liczebności na wszystkich stanowiskach mogły być złe warunki meteorologiczne. Podczas drugiego poboru próbek pogoda była deszczowa i wietrzna. Sprzyja to szybszemu i łatwiejszemu rozprzestrzenianiu się bakterii.



Rys 7. Liczba bakterii z grupy coli na podłożu bez antybiotyku w jtk/m³ na wybranych stanowiskach w ZGOK-u

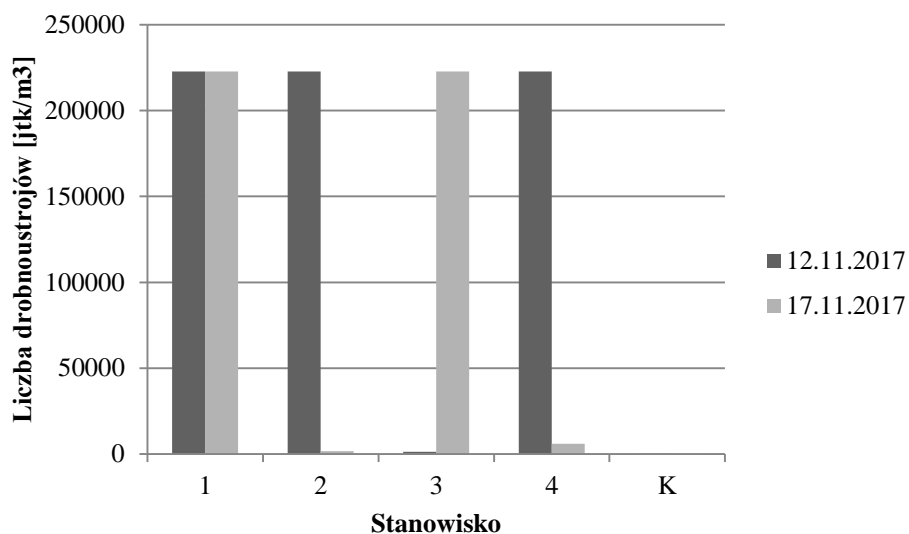
Liczba drobnoustrojów z grupy coli wahała się od 10 do 44560 jtk/m³. Na stanowisku 1, w hali przerobu zaobserwowano jednorazową szczególnie wysoką liczebność. W punkcie kontrolnym w ogóle nie zaobserwowano wzrostu drobnoustrojów.



Rys 8. Liczba bakterii z grupy coli opornych na ampicylinę w jtk/m³ na wybranych stanowiskach w ZGOK-u

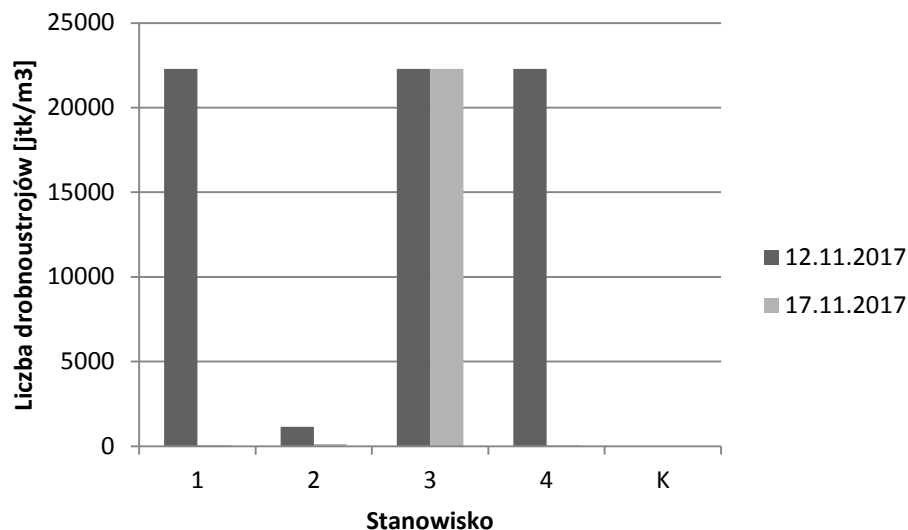
Liczba coliforms niewrażliwych na ampicylinę wahała się od 10 do 6890 jtk/m³. Najmniejsze liczebności tej grupy bakterii odnotowano na stanowisku 2, w hali produkcyjnej oraz 4, w sortowni selektywnej w drugim terminie poboru próbek. Na stanowisku 1, w hali przerobu, w tym samym terminie, nie odnotowano obecności tej grupy bakterii. W większości badanych próbek liczebność tej grupy nie przekraczała 2500 jtk/m³, jedynie na

stanowisku 1, w hali przerobu odnotowano jednorazowo ich bardzo wysoką liczebność (6890 jtk/m³). Nie stwierdzono występowania opornych na ampicylinę bakterii z grupy coli na stanowisku kontrolnym



Rys 9. Liczba bakterii hemolizujących na podłożu bez antybiotyku w jtk/m³ na wybranych stanowiskach w ZGOK-u

Liczba bakterii hemolizujących wahała się od 40 do 222 800 jtk/m³. Zaobserwowano jednakową, wysoką liczebność drobnoustrojów na wszystkich stanowiskach. W punkcie kontrolnym nie zaobserwowano wzrostu bakterii na płycie.



Rys 10. Liczba bakterii hemolizujących opornych na ampicylinę w jtk/m³ na wybranych stanowiskach w ZGOK-u

Tabela 1. Zestawienie procentowego udziału poszczególnych grup bakterii w dwóch terminach poboru prób (12 oraz 17.11.2017 r.)

Oznaczenia		Ogólna liczba bakterii opornych na ampicylinę	Bakterie hemolizujące oporne na ampicylinę	Bakterie z grupy coli oporne na ampicylinę	Bakterie <i>Escherichia coli</i> oporne na ampicylinę
Stanowisko	Data				
1	12.11	10%	10%	15,46%	2,68%
	17.11	0,5%	0,03%	0%	1,92%
2	12.11	0,98%	0,52%	44,25%	0,93%
	17.11	4,83%	7,65%	13,33%	25%
3	12.11	133,81%	1650%	82,10%	81,82%
	17.11	100%	10%	17,86%	1,88%
4	12.11	0,07%	10%	33,21%	0%
	17.11	2,13%	0,83%	10%	30,88%
K	12.11	1,95%	5%	40%	0%
	17.11	0,9%	1,9%	0%	0%

Udział bakterii opornych na β -laktamy w ogólnej liczbie bakterii wahał się od 0 do ponad 100%, co może świadczyć o tym, że dodatek ampicyliny do podłoża mógł w niektórych przypadkach działać jako stymulator wzrostu mikroorganizmów. Najmniejszy udział bakterii niewrażliwych na ampicylinę odnotowano na stanowisku kontrolnym (od 0 do 1,95% w zależności od użytego podłoża) zaś największy na stanowisku 3, w sortowni selektywnej (od 1,88 do 1650 % w zależności od użytego podłoża).

3. Dyskusja i wnioski

Gospodarka odpadami jest jedną z dziedzin o znaczącym wpływie na jakość środowiska oraz zdrowie człowieka. Składowiska odpadów komunalnych oraz zakłady przetwórstwa odpadów i związane z nimi niedogodności stają się w ostatnich latach coraz bardziej zauważalnym problemem w ochronie środowiska. Wielu autorów między innymi Buczyńska i wsp., [5] oraz Barabasz i wsp., [3] badających tematykę odpadów komunalnych oraz mikroorganizmów chorobotwórczych występujących w powietrzu wykazało w swoich badaniach, iż obiekty te mogą być źródłem niebezpiecznego, zakaźnego bioaerozolu, który w pewnych warunkach pogodowych takich jak silny wiatr, wysoka wilgotność może negatywnie oddziaływać na zdrowie ludzkie. Zakład Gospodarki Odpadami Komunalnymi jest miejscem, gdzie pracownicy narażeni są na działanie czynników biologicznych, które są szkodliwe dla ich zdrowia. Według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z 2005 roku, czynniki te klasyfikowane są do grupy 2. Grupa 2 definiuje te biologiczne czynniki jako te, które mogą wywołać choroby u człowieka [20]. Pracownicy Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi są narażeni na stały kontakt z różnorodnymi, zwykle patogennymi drobnoustrojami, które znajdują się w ogromnej ilości przetwarzanych tam odpadów. Drobnoustroje pochodzące z odpadów komunalnych mogą przedostawać się do wód podziemnych i powierzchniowych, gleby, a także do powietrza atmosferycznego, co oznacza, że poza pracownikami, narażeni na kontakt z patogennymi drobnoustrojami są także inni ludzie. Mikroorganizmy znajdujące się w powietrzu tworzą aerazol biologiczny, który ze względu na skład gatunkowy i znaczenie dla ludzi i zwierząt można podzielić na: zakaźny, saprofityczny, a także mieszany, przy czym żadna z tych faz nie pozostaje obojętna dla człowieka oraz środowiska [16].

Badane mikroorganizmy odporne na antybiotyki β -laktamowe występowały w największej liczbie wewnątrz zakładu, w hali przerobu czy punkcie przyjęcia odpadów. W miarę oddalania się od tego miejsca ich liczebność wyraźnie się zmniejszała. Potwierdzają to wyniki uzyskane na stanowisku kontrolnym, na parkingu przed zakładem. W badaniach własnych w metodzie zderzeniowej średnia liczebność bakterii w hali przerobu oraz punkcie przyjęcia odpadów wyniosła 22 280 jtk/m³, zaś na parkingu tysiącrotnie mniej (22 jtk/m³).

Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować o występowaniu potencjalnego niebezpieczeństwa oraz zagrożeniu dla zdrowia zarówno osób pracujących na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie jak i osób z zewnątrz. Najbardziej narażone na niebezpieczeństwo chorób są osoby pracujące w miejscach takich jak hala przerobu, hala produkcyjna czy sortownia selektywna, gdyż to właśnie na tych stanowiskach odnotowano największą liczebność bakterii potencjalnie chorobotwórczych. Przeprowadzone badania potwierdziły występowanie bakterii opornych na antybiotyki, osoby, które pracują na tych stanowiskach powinny zachować szczególną ostrożność podczas pracy, dbałość o higienę osobistą oraz stosować środki ochrony osobistej, takie jak odzież ochronną, maski oraz inne.

4. Podsumowanie

Ampicylina jest antybiotykiem β -laktamowym o szerokim spektrum działania. Jej skuteczność gwałtownie spadła w zwalczaniu bakteryjnych infekcji na skutek szerzenia się antybiotykooporności, jednak wciąż jest ważnym narzędziem w walce z wieloma chorobami. Zakład Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie należy do miejsc pracy o szczególnym ryzyku dla zdrowia ze względu na obecność w dużym stężeniu mikroorganizmów lekoopornych, w tym opornych na ampicylinę. 22 280 jtk/m³ bakterii hemolizujących odnotowano na stanowiskach takich jak hala przerobu, przyjęcie odpadów oraz sortownia selektywna. 6890 jtk/m³ coliforms odnotowano w hali przerobu zakładu. Na stanowisku 3, w punkcie przyjęcia odpadów odnotowano aż 1610 jednostek tworzących kolonię *Escherichia coli*. Osoby pracujące na tym stanowisku powinny zachować bezwzględną ostrożność w higienie pracy. Znajdujące się w powietrzu drobnoustroje tworzą niebezpieczny dla człowieka bioaerazol, który może być źródłem wielu zakażeń.

Literatura:

- [1] M. N. Alekshun, S. B. Levy. Molecular mechanisms of antibacterial multidrug resistance, *Cell*, 2011, 128, pp. 1037-1050.
- [2] M. Barza, K. Trawers. Excess infections due to antimicrobial resistance to attributable infections. *Clin. Infect. Dis*, 2002, 34, pp. 5126-5130.
- [3] W. Barabasz, M. J. Chmiel, D. Albińska, M. A. Mazur, Składowiska odpadów jako źródła bioaerozolu i mikroorganizmów szkodliwych dla zdrowia. *Prace Instytutu Nafty i Gazu*, 2007. 145, pp.143-152.
- [4] K. Buczek, M. Marć. Antybiotykooporność bakterii – przyczyny i skutki, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska*, 2009, 56(3), pp. 1-8.
- [5] A. Buczyńska, M. Cyprowski, I. Szadkowska-Stańczyk: Czynniki biologiczne, szkodliwe dla zdrowia, występujące w powietrzu na terenie składowisk odpadów komunalnych. 2000. 57(6), pp.531 — 535.
- [6] O. Danilchanka, M. Pavlenok, M. Niederweis. Role of porins for uptake of antibiotics by *Mycobacterium smegmatis*. *Antimicrob. Agents Chemother*, 2008, 52, pp. 3127-3134.
- [7] E. Denamur, I. Matic. Evolution of mutation rates in bacteria. *Mol. Microbiol*, 2006, 60, pp. 820-827.
- [8] S.P. Denyer, J.Y. Maillard. Cellular impermeability and uptake of biocides and antibiotics in Gram-negative bacteria. *J. Appl. Microbiol*, 2002, 92, pp. 35-45.
- [9] S. Drawz, R.A. Bonomo. Three decades of β -lactamase inhibitors. *Clin. Microbiol. Rev*, 2010, 23, pp. 160-201.
- [10] W. Hryniewicz, Współczesna antybiotykoterapia: spojrzenie mikrobiologa. *Mikrobiol. Med*, 1998, 2, pp. 23-29.
- [11] P. A. James, D. S. Reeves. Bacterial resistance to cephalosprins as function of outer membrane permeability and access to their target. *J. Chemother*, 1996, 8, pp. 37-47.
- [12] G.A. Jacoby, D.M. Mills, N. Chow: Role of β -lactamases and porins in resistance to ertapenem and other β -lactams in *Klebsiella pneumoniae*. *Atimicrob. Agents Chemother*, 2004, 48, pp. 3203-3206.

- [13] K. Kömmerer, Resistance in the environment, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2004, 54, pp. 311–320.
- [14] Kwiatkowski Z., Markiewicz Z., Bakterie Antybiotyki Lekooporność, PWN, Warszawa 2015. 16- 21.
- [15] S.P. Lim, H. Nikaído. Kinetic parameters of efflux of penicillins by the multidrug efflux transporter AcrAB-TolC of *Escherichia coli*. *Antimicrob. Agents Chemother*, 2010, 54, pp. 1800–1806.
- [16] A. Nowak. Badanie rozkładu dobowego zanieczyszczenia mikrobiologicznego powietrza na terenie Szczecina, *Chemia i Inż. Ekol.* 1998, 5(1), pp. 51-65, 1998.
- [17] A. Siedlecka. Antybiotykooporność mikroorganizmów w systemach oczyszczania ścieków. *Technical Issues*, 2016, 1, pp.74—81.
- [18] M. Truszczyński, Z. Pejsak. Dynamika rozwoju antybiotykooporności bakterii odzwierzęcych, *Życie Weterynaryjne*, 2013, 88(7), pp. 535–538.
- [19] D. Wasyl, J.Osek, Monitorowanie występowania oporności na antybiotyki u szczepów *Salmonella* i *Campylobacter* izolowanych od zwierząt, *Życie Weterynaryjne*, 2008, Vol. 83, No. 2, 107–109.
- [20] E. Ograczyk, S. Wawrocki, A. Gajewski, M. Kawka, W. Gonciarz, K. Rudnicka, B. Sadowska, M. Chmiela, 2017. Antybiotykooporność drobnoustrojów w kontekście aktualnego raportu Światowej Organizacji Zdrowia (WHO). *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania* 22/4, 6-13.
- [21] WHO, *Global action plan on antimicrobial resistance*, World Health Organization, Geneva, 2015. Zabłotni A, Jaworski A.: Źródła antybiotyków w środowiskach naturalnych i ich rola biologiczna, *Post. Hig. Med. Dosw.* 2014, 64, 1040–1049.
- [22] A. Zapun, C. Contreras-Martel, T. Vernet. Penicillin-binding proteins and β -lactam resistance, *FEMS Microbiol. Rev.* 2008, 32, pp. 361–385.
- [23] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 kwietnia 2005 r. w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. *DzU* z 2005 r. nr 81, poz 716.

Występowanie oporności na erytromycynę wśród bakterii wyizolowanych z powietrza w Zakładzie Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie

Ewa Amenda¹, Małgorzata Czatzkowaska¹, Izabela Koniuszewska¹

¹Naukowe Koło Mikrobiologów Molekularnych „COCCUS”, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ewaamenda1993@wp.pl

Streszczenie

Mikrobiota powietrza może być bardzo zróżnicowana, a w jej składzie mogą znajdować się mikroorganizmy potencjalnie chorobotwórcze. Celem badań była ocena występowania bakterii opornych na antybiotyki makrolidowe w powietrzu na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie (ZGOK). Materiał do badań stanowiły próbki powietrza pobrane na terenie ZGOK. Próby pobrano metodą zderzeniową, na czterech stanowiskach wewnątrz Zakładu oraz na parkingu przed Zakładem, jako próbę kontrolną. Oznaczono następujące grupy bakterii opornych na makrolidy: bakterie z grupy coli, bakterie hemolizujące oraz ogólną liczbę bakterii. Największą liczebność bakterii opornych na erytromycynę odnotowano wśród bakterii hemolizujących, co świadczy o obecności bakterii potencjalnie chorobotwórczych na stanowiskach pracy takich jak hala przerobu, hala produkcyjna oraz sortownia selektywna. Uzyskane wyniki wskazują na występowanie potencjalnego zagrożenia dla zdrowia osób pracujących na terenie Zakładu, w szczególności w miejscach przetwarzania odpadów.

Słowa kluczowe: Antybiotykooporność, mikrobiota powietrza, erytromycyna, oporność na antybiotyki makrolidowe, odpady komunalne

1. Wstęp

Źródła zanieczyszczeń powietrza są bardzo liczne i różnorodne, jednakże można je podzielić na dwie grupy: naturalne oraz sztuczne. Wśród źródeł naturalnych wyróżnia się opady meteorytów pyłu kosmicznego, burze piaskowe, wybuchy wulkanów oraz bio - zanieczyszczenia. Do bio - zanieczyszczeń zaliczane są pyłki drzew, kwiatów, zarodniki grzybów, bakterie, wirusy, a także toksyczne gazy takie jak CO₂, H₂S, NH₃. Zanieczyszczenia powietrza określane jako sztuczne to takie pochodzące z eksplozji nuklearnych, rozpylenia pestycydów, pyły pochodzące z zakładów przemysłowych oraz o pochodzeniu bytowym. Zalicza się do ich m.in. domy mieszkalne, gospodarstwa rolne, oczyszczalnie ścieków a także zakłady zajmujące się zagospodarowaniem odpadów. Takie obiekty jak składowiska i sortownie odpadów są generatorami areozoli zawierającymi również drobnoustroje potencjalnie chorobotwórcze. Istotny problem stanowi właściwa ocena ilości drobnoustrojów w powietrzu w bezpośredniej bliskości obiektu, a także uzyskanie wiarygodnych informacji na temat rozprzestrzeniania się drobnoustrojów. Tego typu wiadomości są przydatne podczas podejmowania decyzji dotyczących zdrowia publicznego jak również podczas projektowania tego typu obiektów. Powietrze jest zdolne do samooczyszczania. Mechanizm ten zachodzi pod wpływem sił grawitacyjnych, które powodują osiadanie zawiesiny bakteryjnej. Szybkość opadania zależy od wielkości komórek lub ich aglomeratów, mieszania się powietrza oraz jego wilgotności. Na samooczyszczanie się powietrza wpływają również promienie ultrafioletowe. Skuteczność działania promieni ultrafioletowych jest odwrotnie proporcjonalna do zapylenia, z tego powodu w miejscach o dużym zapyleniu liczba drobnoustrojów w powietrzu jest większa [1].

Powietrze nie jest środowiskiem sprzyjającym rozwojowi mikroorganizmów, nie są zdolne do namnażania się w nim, jednakże są stale obecne. Mikrobiotę bytującą w powietrzu cechuje bardzo duża różnorodność i zmienność, a na jej skład gatunkowy oraz jakościowy wpływają takie czynniki jak: pora roku, warunki klimatyczne, a także sposób zagospodarowania terenu. Ilość drobnoustrojów w pomieszczeniach, zwłaszcza w

takich o dużym zagęszczeniu ludzi, jest wielokrotnie większa niż w powietrzu nad górami, oceanami, morzami i lasami, gdzie drobnoustrojów występuje najmniej. Ponieważ na to jakie drobnoustroje tworzą mikrobiotę powietrza znacznie wpływa otoczenie, można wyróżnić miejsca bardziej narażone na obecność mikroorganizmów potencjalnie chorobotwórczych do których, zaliczyć można: szkoły, szpitale, czy też składowiska i sortownie odpadów [1].

Odpadami komunalnymi nazywa się takie, które powstają w gospodarstwach domowych oraz powstające od innych producentów odpadów, które ze względu na swój charakter lub skład są podobne do tych powstających w gospodarstwach domowych [9]. Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 roku, mówi o prowadzeniu gospodarki odpadami w taki sposób, aby zapewnić ochronę życia i zdrowia ludzi oraz środowiska. Gospodarka odpadami nie powinna stanowić zagrożenia dla wody, powietrza, gleby, roślin oraz zwierząt. Nie może również generować ona nadmiernego hałasu i uciążliwych zapachów [9]. Niestety, pomimo różnych rozwiązań technologicznych nie udaje się prowadzić przetwarzania odpadów w taki sposób aby nie wiązały się z tym żadne zagrożenia dla ludzi czy dla środowiska. Z tego powodu pierwszy punkt hierarchii postępowania z odpadami opisany w ustawie, zakłada przede wszystkim zapobieganie powstawaniu odpadów. Założenie to nie jest jednak łatwe do realizacji, dlatego obecnie inwestuje się w nowe technologie przetwarzania odpadów [6].

Sortownie odpadów stanowią miejsce pracy dla bardzo wielu osób. W związku z intensywnym rozwojem gospodarczym oraz idącą za nim większą produkcją odpadów, istnieje konieczność powstawania nowych zakładów mających na celu odzysk odpadów. Nowoczesne systemy gospodarowania odpadami zawierają takie elementy jak m.in.: linie sortownicze, kompostowanie odpadów ulegających biodegradacji, a także miejsca składowania. Ponieważ nie jest możliwa pełna automatyzacja wszystkich procesów technologicznych istnieje potrzeba zatrudnienia osób wykonujących prace związane z gospodarowaniem odpadami [6]. Praca w takim miejscu wiąże się jednak z ryzykiem dla zdrowia w związku z obecnością szkodliwych czynników biologicznych znajdujących się w szczególności bioaerozolu powietrza. Zgodnie z kodeksem pracy, pracodawca ma obowiązek przekazywania pracownikom informacji o zagrożeniach dla zdrowia i życia występujących w przedsiębiorstwie, na poszczególnych stanowiskach pracy i przy wykonywanych pracach [4].

Czynniki biologiczne, takie jak bakterie, wirusy czy grzyby stanowią najczęściej zagrożenie dla człowieka występując w postaci bioaerozoli. Zarodniki grzybów, bakterie wraz z powietrzem mogą być przenoszone na duże odległości od głównego źródła i przenikać do organizmu przez nabłonek nosa, jamy ustnej, spojówek, oskrzeli, pęcherzyków płucnych oraz przez naskórek. Czynniki biologiczne obecne w bioaerozoloach mogą dodatkowo przyczyniać się do powstawania alergii [4]. W sortowniach czy składowiskach odpadów w związku z obecnością różnego rodzaju materii organicznej i procesami rozkładu jakim ona podlega, stężenie takich czynników jest zazwyczaj bardzo duże, co może stanowić zagrożenie dla zdrowia pracujących tam osób. Do najczęściej występujących schorzeń u osób pracujących w tych miejscach zaliczane są choroby mające charakter immunotoksyczny oraz alergiczny płuc i górnych dróg oddechowych, choroby skóry i błon śluzowych o podłożu alergicznym i toksycznym, jak również choroby zakaźne [3]. Duża koncentracja łatwo wdychalnego pyłu organicznego, którego źródłem są odpady może wywołać zaburzenia żołądkowo-jelitowe, gorączkę a także infekcje i podrażnienia oczu, uszu i skóry [10]. Obecnie w skali światowej nie istnieją powszechnie uznane wartości dopuszczalnych stężeń szkodliwych czynników biologicznych w miejscach pracy. Powodem jest prawdopodobnie brak potwierdzonych pomiarowo i epidemiologicznie zależności pomiędzy narażeniem na działanie szkodliwych czynników a występowaniem określonych skutków zdrowotnych. Również indywidualna reakcja immunologiczna i odporność organizmu sprawia, że ustalenie takich wartości dopuszczalnych w odniesieniu do większości czynników szkodliwych jest bardzo trudne [4]. Szczególne znaczenie ma obecność wśród nich bakterii opornych na antybiotyki. Mikroorganizmy lekooporne bardzo istotnie wpływają na zdrowie ludzi, a ich występowanie w środowisku jest coraz bardziej powszechne [3]. Antybiotykooporność jest cechą pozwalającą na ograniczenie działania antybiotyku na bakterie. Coraz częstsze występowanie oporności wśród drobnoustrojów na antybiotyki jest związane przede wszystkim z ich nadmiernym zużyciem, zarówno w medycynie ludzkiej jak i w weterynaryjnej. Jest to zjawisko niewątpliwie bardzo niekorzystne, gdyż wiąże się z dużymi trudnościami w leczeniu chorób ludzi oraz zwierząt. Wśród mikroorganizmów można wyróżnić dwa rodzaje antybiotykooporności: wrodzoną oraz nabytą. Zarówno jeden jak i drugi rodzaj oporności są regulowane za pomocą bardzo wielu mechanizmów, które pozwalają bakteriom na obronę przed różnymi metodami działania antybiotyków. Większy problem stanowi oporność nabywana przez drobnoustroje, gdyż

przyczynia się ona do rozprzestrzeniania się genów lekooporności pomiędzy różnymi gatunkami bakterii w środowisku naturalnym [2].

Antybiotyki makrolidowe należą do antybiotyków pochodzenia naturalnego, gdyż wytwarzane są przez promieniowce. Działają one bakteriostatycznie na bakterie Gram dodatnie i na Gram ujemne ziarniaki. Ze względu na podobne działanie do penicyliny benzylowej, są często stosowane zamiast penicyliny u osób na nią uczulonych. Typowym przedstawicielem tej klasy antybiotyków jest erytromycyna, po raz pierwszy wyizolowana w 1952 roku z hodowli *Streptomyces erythreus*. Oporność na erytromycynę pojawiła się w zaledwie rok od jej wprowadzenia, najprawdopodobniej przez zbyt powszechne jej stosowanie. Oporność bakterii na erytromycynę zależy przede wszystkim od zdolności cząsteczek antybiotyku do pokonania bariery osłon bakteryjnych. Proces ten odbywa się na zasadzie dyfuzji biernej. Wrażliwość na makrolidy Gram ujemnych pałeczek, takich jak *Escherichia coli*, wzrasta w zasadowym pH. Zjawisko wystąpienia lekooporności na erytromycynę pociągnęło za sobą konieczność powstania nowych antybiotyków. Antybiotykiem makrolidowym nowej generacji jest klarytromycyna. Wykazuje ona skuteczne działanie na takie organizmy jak: *Mycobacterium avium*, *Toxoplasma gondii*, *Ureaplasma urealyticum* i *Cryptobacterium* spp. Z powodzeniem zwalcza bakterie *Helicobacter pylori* oraz *Haemophilus influenzae*. Wraz z klarytromycyną pojawiła się również azytromycyna. Oba antybiotyki wykazują działanie na szersze spektrum bakterii niż erytromycyna, a także lepiej penetrują do tkanek. Cechuje je również większa stabilność oraz wywołują mniej niepożądanych efektów ubocznych. W związku z tymi cechami znalazły one coraz częstsze zastosowanie, co przyczyniło się do wystąpienia oporności wśród mikroorganizmów również i na te antybiotyki [2].

Celem badań była ocena występowania bakterii opornych na antybiotyki makrolidowe w powietrzu pobranym na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie.

2. Materiały i metody

Materiał do badań stanowiło powietrze pobrane na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi (ZGOK) w Olsztynie. Próbkę powietrza zostały pobrane metodą zderzeniową z czterech stanowisk wewnątrz zakładu takich jak: hala przerobu (miejsce obróbki biologicznej odpadów), hala produkcyjna (miejsce przetwarzania mechanicznego odpadów zmieszanych), punkt przyjęcia odpadów, sortownia selektywna. Jako próbę kontrolną pobrano powietrze na parkingu przed Zakładem. Poboru prób dokonano w dwóch terminach: 12 oraz 17.10. 2017 r. W celu sprawdzenia obecności bakterii opornych na antybiotyki makrolidowe, pobrano różne objętości próbek (Tab.1.) na następujące podłoża bez i z dodatkiem erytromycyny: podłoże odżywcze (TSA), agar krwawy oraz podłoże chromogenne (Chromocult). Podłoże odżywcze pozwala na określenie ogólnej liczby bakterii, agar krwawy liczby bakterii hemolizujących, a podłoże Chromocult liczby bakterii z grupy coli i *E. coli*. Próbkę poddano inkubacji. W temperaturze 37°C inkubowano próby na podłożu z krwią i Chromocult, natomiast próbki powietrza na podłożu TSA w temperaturze 22°C. Po 48 godzinach inkubacji zliczono wyrosłe kolonie bakteryjne. Wyniki przeliczono na jtk (jednostki tworzące kolonie) w 1m³ powietrza.

Tabela 1. Objętości (w litrach) prób powietrza pobranych w dwóch okresach badawczych

Stanowiska					
Data	Hala przerobu	Hala produkcyjna	Przyjęcie odpadów	Sortownia selektywna	Kontrola (parking przed ZGOK)
12. 10. 2017 r					
TSA	50	50	50	50	100
Agar krwawy	50	50	50	50	100
Chromocult	100	100	100	100	200
17. 10. 2017 r					
TSA	10	10	10	10	100
Agar krwawy	5	10	20	10	200
Chromocult	50	100	50	50	200

2.1 Wyniki

Uzyskane wyniki zostały przedstawione w tabelach (Tab.2; Tab.3; Tab.4).

Ogólna liczba bakterii opornych na erytromycynę wahała się od 240 do 44.560 jtk/m³ w czasie pierwszego poboru prób i od 370 do 222.800 jtk/m³ w trakcie drugiego poboru..

Liczba oznaczonych opornych *Escherichia coli* w dniu 12 października wahała się od 5 do 2.125 jtk/m³, natomiast w dniu 17 października od 630 do 3.320 jtk/m³. Liczebność bakterii z grupy coli oscylowała w przedziale od 215 do 6.540 jtk/m³ w czasie pierwszego poboru i od 35 do 1.290 jtk/m³ podczas drugiego poboru. Odnotowano również znaczną liczbę innych bakterii, która wahała się od 65 do 900 jtk/m³ w pierwszym poborze i od 130 do 2.240 jtk/m³ w drugim poborze.

Liczebność opornych bakterii hemolizujących wystąpiła w przedziale liczbowym od 80 do 44.560 jtk/m³ w pierwszym okresie badawczym oraz od 43 do >11.400 jtk/m³ w drugim okresie badawczym. Liczba bakterii nie powodujących hemolizy wahała się od 365 do 22.660 jtk/m³ w trakcie pierwszego poboru prób, natomiast w czasie drugiego poboru od 36 do >14.800 jtk/m³.

Biorąc pod uwagę stanowiska poboru, największą ogólną liczbę bakterii opornych odnotowano w punkcie przyjęcia odpadów, podczas drugiego poboru prób i wynosiła ona 222.800 jtk/m³, natomiast najmniejszą na stanowisku kontrolnym w trakcie pierwszego poboru próbek. Na podłożu chromogennym, najwięcej bakterii opornych na erytromycynę stwierdzono na stanowiskach takich jak hala przerobu oraz sortownia selektywna (odpowiednio 6.540 i 1.295 jtk/m³), podczas pierwszego poboru prób. W drugim okresie badawczym, największa liczba bakterii opornych (3.320 jtk/m³) wystąpiła wśród *Escherichia coli* w punkcie przyjęcia odpadów. Największą liczebność bakterii lekoopornych powodujących hemolizę, odnotowano podczas drugiego poboru prób, w szczególności na stanowiskach takich jak hala przerobu (26.100 jtk/m³), miejsce przyjmowania odpadów (11.400 jtk/m³) oraz sortownia selektywna (>11.400 jtk/m³).

Tabela 2. Ogólna liczba bakterii opornych na erytromycynę w jtk/m³

Stanowisko					
Data	Hala przerobu	Hala produkcyjna	Przyjęcie odpadów	Sortownia selektywna	Kontrola (parking przed ZGOK)
12. 10. 2017 r	44 560	44 560	44 560	44 560	240
17. 10. 2017 r	75 450	103 300	222 800	8 550	370

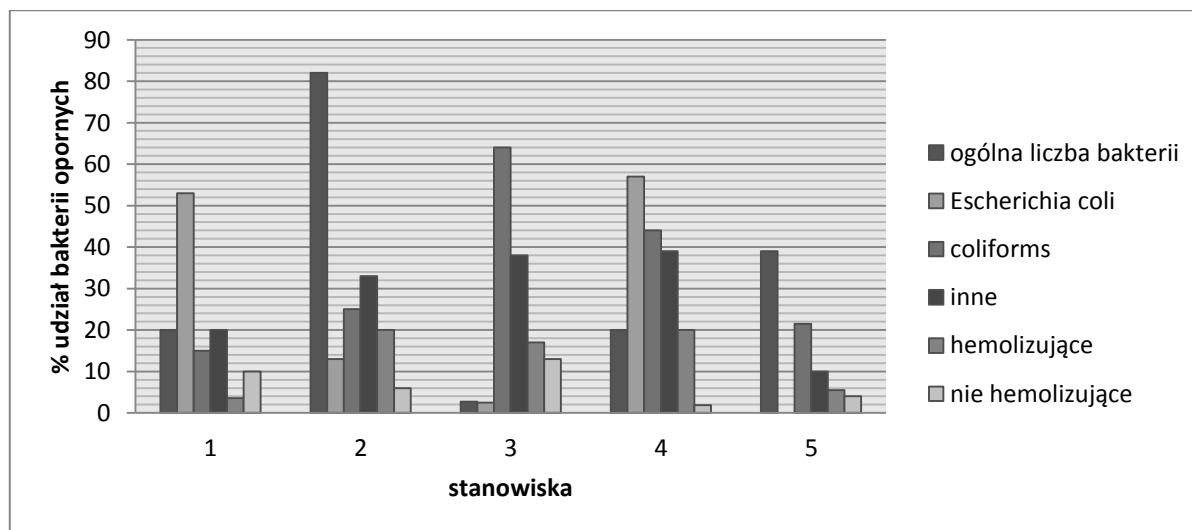
Tabela 3. Liczba bakterii z grupy coli opornych na erytromycynę w jtk/m³

Stanowisko					
Data	Hala przerobu	Hala produkcyjna	Przyjęcie odpadów	Sortownia selektywna	Kontrola (parking przed ZGOK)
12. 10. 2017 r					
<i>E. coli</i>	2 125	335	280	505	5
coliforms	6 540	1 240	955	1 295	215
inne	390	65	900	105	150
17.10. 2017 r					
<i>E. coli</i>	1 780	515	3 320	630	0
coliforms	1 290	35	670	360	0
inne	130	155	2 240	190	0

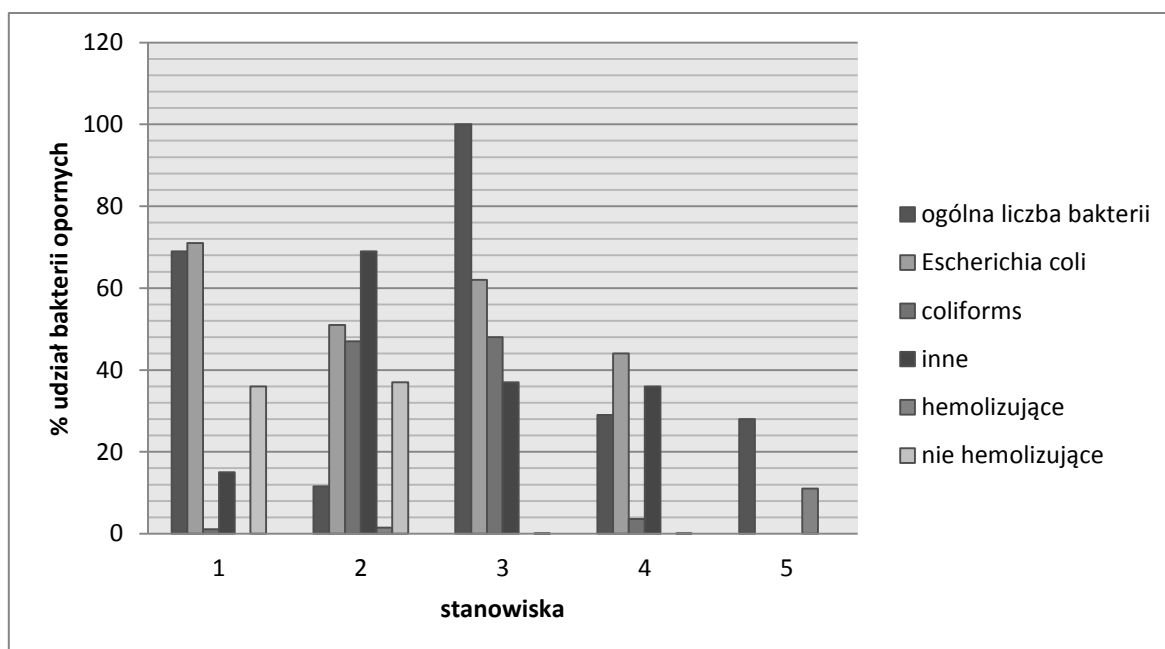
Tabela 4. Liczba bakterii hemolizujących opornych na erytromycynę w jtk/m³

Stanowisko					
Data	Hala przerobu	Hala produkcyjna	Przyjęcie odpadów	Sortownia selektywna	Kontrola (parking przed ZGOK)
12. 10. 2017 r					
Hemoliza	80	44 560	22 960	44 560	220
Brak hemolizy	22 660	1 330	480	420	365
17. 10. 2017 r					
Hemoliza	26 100	2 600	11 400	np	43
Brak hemolizy	14 800	1 700	11 400	np	36

Powyższy rysunek (Rys. 1) prezentuje jaki procent stanowiły bakterie oporne na erytromycynę spośród bakterii wyrosłych na podłożach bez dodatku tego antybiotyku. Spośród wszystkich badanych stanowisk, największy udział procentowy bakterii wyhodowanych na podłożu TSA (82%) odnotowano na stanowisku drugim (hala produkcyjna). Znaczny udział procentowy miały również oporne *Escherichia coli*, na stanowisku pierwszym (53%), które stanowiła hala przerobu oraz na stanowisku czwartym - sortownia selektywna, gdzie procent opornych *E. coli* wyniósł 57%. Opornych *Escherichia coli* nie stwierdzono jedynie na stanowisku kontrolnym (stanowisko 5). Na trzecim stanowisku, jakim był punkt przyjęcia odpadów, oporne bakterie z grupy coli stanowiły 64% wszystkich obecnych bakterii z tej grupy. Największy udział procentowy bakterii hemolizujących odnotowano na stanowiskach drugim i czwartym (odpowiednio: hala produkcyjna i sortownia selektywna) gdzie stanowiły one 20% spośród bakterii hemolizujących na podłożu bez dodanego antybiotyku.



Rys. 1 Procentowy udział bakterii opornych na erytromycynę wśród bakterii wyrosłych na podłożach bez dodatku antybiotyku. (12.10. 2017 r.)



Rys.2 Procentowy udział bakterii opornych na erytromycynę wśród bakterii wyrosłych na podłożach bez dodatku antybiotyku, podczas drugiego okresu badawczego (17. 10. 2017 r.)

Rysunek 2 przedstawia procentowy udział bakterii opornych na antybiotyki, wśród bakterii wyrosłych na podłożach bez dodanej erytromycyny, w drugim okresie badawczym. Zgodnie z powyższym wykresem, w punkcie przyjęcia odpadów (stanowisko 3) odnotowano 100% udział bakterii opornych w ogólnej liczbie bakterii. Jednakże największą liczebność odnotowano wśród bakterii hemolizujących na stanowisku czwartym (sortownia selektywna). Niestety, z powodu bardzo intensywnego wzrostu ich liczba była niepoliczalna, nie było możliwe przedstawienie ich udziału procentowego wśród bakterii hemolizujących wyrosłych na podłożu bez dodatku erytromycyny. Podobnie jak podczas pierwszego okresu badawczego, wysoki procent wśród lekowrażliwych bakterii stanowiły *Escherichia coli*, szczególnie na stanowisku pierwszym – 71% (hala przerobu) i trzecim- 62% (punkt przyjęcia odpadów). Znaczący udział procentowy miały również bakterie z grupy coli na stanowiskach takich jak hala produkcyjna- 47% (stanowisko 2) i punkt przyjęcia odpadów – 48% (stanowisko 3).

3. Dyskusja

W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 2005 roku, w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników narażonych zawodowo na te czynniki, zakłady gospodarki odpadami komunalnymi są zaliczane do miejsc, w których pracownicy są narażeni na działanie czynników biologicznych szkodliwych dla zdrowia. Zagrożenia te są zaliczane do czynników grupy drugiej co jest definiowane jako te, które mogą wywoływać choroby u ludzi i mogą stanowić niebezpieczeństwo dla pracowników [8]. Uwzględnione ryzyko pracy wiąże się z ogromną różnorodnością odpadów z jakimi stykają się pracownicy. Odpady komunalne, ze względu na duży udział frakcji organicznej w swoim składzie, stanowią doskonałą pożywkę dla drobnoustrojów [7], co wyjaśnia duża liczebność bakterii odnotowaną w takich miejscach jak hala przerobu będąca miejscem obróbki biologicznej odpadów oraz sortownia selektywna.

W badaniach przeprowadzonych przez Cyprowskiego i in. [6], największe zanieczyszczenie czynnikami biologicznymi zaobserwowano w miejscu selektywnego sortowania odpadów. Wśród zidentyfikowanych tam bakterii odnotowano również takie uznawane za potencjalnie chorobotwórcze. Wyniki badań wykonane przez Krajewskiego i in. związane z narażeniem zawodowym osób zajmujących się utylizacją odpadów ukazują natomiast występowanie bakterii kałowych (*E. coli* i enterokoków kałowych) na wszystkich badanych stanowiskach (przeladownia odpadów, sortownia, kompostownia) [5]. Informacje te znajdują odzwierciedlenie

w uzyskanych wynikach własnych, gdzie brak obecności bakterii z grupy coli stwierdzono jedynie na stanowisku kontrolnym, podczas drugiego poboru prób. Bakterie grupy coli występują naturalnie w końcowych odcinkach przewodu pokarmowego ludzi i zwierząt. Obecność tych bakterii w bioareozolu świadczy o skażeniu treścią jelitową organizmów wyższych, co może wiązać się z obecnością groźnych patogenów przenoszonych drogą pokarmową [5].

Kozajda i Szadkowska- Stańczyk [10], badały poziom świadomości pracowników o zagrożeniach dla zdrowia w sortowni odpadów oraz choroby i dolegliwości na jakie skarżyli się pracownicy. Badana grupa zawodowa przestrzegała stosowania środków ochrony osobistej. Wyniki przeprowadzonych przez nie badań wykazały, że większość osób skarżyła się na ostre dolegliwości ze strony układu oddechowego (katar, suchy uporczywy kaszel), rzadziej były to dolegliwości związane z podrażnieniem skóry czy spojówek. Wiele osób potwierdzało nasilanie się objawów podczas pracy. Świadomość na temat zagrożeń dla zdrowia związanych z wykonywaną pracą wykazało 64% pracowników (44 osoby spośród 69). Odnosząc się do tych wyników, warto dodać, że nie wszyscy pracownicy ZGOK w Olsztynie stosowali środki ochrony osobistej w postaci maseczek. Wskazuje to na potrzebę dokładniejszego uświadamiania pracowników o zagrożeniach dla ich zdrowia, poruszając przy tym również możliwość występowania drobnoustrojów lekoopornych w miejscu ich pracy.

4. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić występowanie potencjalnego zagrożenia dla zdrowia osób pracujących na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie. Zdecydowanie najbardziej narażone są osoby pracujące w miejscach takich jak hala przerobu, hala produkcyjna oraz sortownia selektywna, gdyż właśnie na tych stanowiskach odnotowano największą liczebność bakterii potencjalnie chorobotwórczych opornych na antybiotyki. Potwierdzają to również badania wykonane przez innych autorów [5], [6]. Ponieważ przeprowadzone badania potwierdziły występowanie wśród bakterii potencjalnie chorobotwórczych również takich, które wykazywały oporność na antybiotyki makrolidowe, osoby pracujące na tych stanowiskach powinny zachować szczególną ostrożność oraz przestrzegać stosowania środków ochrony osobistej w postaci maseczek i rękawic ochronnych, zmiany ubrań oraz obuwia. Wyniki badań dają pogląd na to, jak bardzo powszechnym i poważnym problemem jest lekooporność wśród mikroorganizmów. Mogą również sugerować stwierdzenie, że sortownie odpadów są możliwym potencjalnym źródłem szczepów opornych w środowisku naturalnym, ponieważ wraz z powietrzem mogą zostać przeniesione do innych środowisk, gdzie mogą przekazywać oporność innym drobnoustrojom.

Literatura

- [1] Z. Filipkowska, I. Gołaś, K. Korzekwa i in. *Mikrobiologia Ogólna i Środowiskowa*, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie str. 101-103, 2009.
- [2] Z. Markiewicz, Z.A. Kwiatkowski *Bakterie, antybiotyki, lekooporność*, Wydawnictwo Naukowe PWN, str. 30-31, 136-137, Warszawa 2008.
- [3] K. Lar, R. Złotkowska *Skutki zdrowotne zamieszkiwania w sąsiedztwie składowisk odpadów*. *Medycyna Środowiskowa- Environmental Medicine*, nr 4, str. 71-78.
- [4] R. Górny, A. Stobnicka. *Szkodliwe czynniki biologiczne- ochrona zdrowia pracowników*, *Bezpieczeństwo Pracy*, N 6 str. 6-10.
- [5] J.A. Krajewski, J. Szarpińska-Kwaszewska, B. Dudkiewicz, M. Cyprowski *Drobnoustroje żywe występujące w powietrzu na stanowiskach pracy w zakładach zajmujących się utylizacją odpadów komunalnych* *Medycyna Pracy*, str. 343-349, 2001.
- [6] M. Cyprowski, A. Stobnicka, R. Górny i in. *Areozole pochodzenia bakteryjnego w pomieszczeniach roboczych zakładu gospodarki odpadami*, *Rocznik Ochrona Środowiska*, str. 294-308, 2016.
- [7] A. Kozajda, M. Sowiak i in. *Sortownia Odpadów Komunalnych- rozpoznanie narażenia na czynniki biologiczne (grzyby strzępkowe)*, *Medycyna Pracy*, str 483-490, 2009.
- [8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 kwietnia 2005 r w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. DzU z 2005 r. nr 81, poz 716.
- [9] Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. DzU. Z 2013 r. poz.21.

- [10] A Kozajda, I Szadkowska-Stańczyk Wybrane dolegliwości i choroby oraz wiedza o narażeniu biologicznym i przestrzeganie zasad higieny u pracowników sortowni odpadów komunalnych, *Medycyna Pracy*, str. 491-499, 2009.

Problematyka utylizacji katalizatorów zawierających metale szlachetne

Marek Chyc¹, Żaneta Wielgus²

¹Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie, e-mail: mrsch@tlen.pl

²Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Streszczenie

W Polsce powstają znaczne ilości odpadów zawierających metale szlachetne. Głównym źródłem strumieni odpadów tego typu są katalizatory pochodzące z samochodów poddanych demontażowi. Kolejnym ważnym z punktu technologicznego odpadem są katalizatory przemysłowe stosowane w syntezie chemicznej i ochronie środowiska. Większość odpadów tego typu przetwarzanych jest za granicą ze względu na brak odpowiednich zakładów i infrastruktury w zakresie odzysku metali szlachetnych (kod odpadu 16 08 01) w Polsce.

Słowa kluczowe: Katalizatory, metale szlachetne, odzysk, platyna, pallad, odpady

1. Wstęp

Przez wiele lat Polska była krajem do którego trafiały samochody eksploatowane w takich krajach jak: Niemcy, Francja, kraje Beneluksu, Włochy. Po kilku, czasem kilkunastu latach użytkowaniu w kraju samochody te zwykle trafiały do stacji demontażu stając się źródłem części zamiennych dla rynku wtórnego i źródłem szerokiej gamy odpadów. Dużym popytem zarówno w przeszłości jak i obecnie cieszą się katalizatory samochodowe stosowane do oczyszczania spalin posiadające kod w katalogu odpadów 16 08 01. Katalizatory te zawierają zróżnicowane ilości pierwiastków zaliczanych do grupy platynowców przez co są bardzo pożądane na rynku odpadów. Odpady te zwykle skupowane są u źródła powstawania i odsprzedawane wyspecjalizowanym firmom, głównie niemieckim. Kolejną grupą odpadów zawierających platynowce są katalizatory przemysłowe. Stosowane są one jako siatki katalityczne, są to czyste metale bądź ich stopy oraz katalizatory na nośnikach zwykle monolitycznych zawierających sole, tlenki bądź związki metaloorganiczne na bazie platynowców. Spośród wymienionych jedynie siatki katalityczne poddawane są recyklingowi w Polsce, a pozostałe odpady z omawianej grupy przetwarzane są za granicą. Jest to szansa dla polskich przedsiębiorców działających w zakresie gospodarki odpadowej na zajęcie zaistniałej niszy.

2. Metale szlachetne i ich właściwości katalityczne

Niekwestionowana jest funkcja katalizy w przemyśle opartej na metalach szlachetnych. Obecnie zdecydowana większość, bo aż 90% procesów chemicznych zachodzi w obecności katalizatorów. Ogromną rolę odgrywają te katalizatory, które są wykorzystywane w procesach konwersji szkodliwych substancji przenikających do atmosfery np. tlenków siarki (SO_x), tlenków azotu (NO_x), węglowodorów (C_nH_m). Dominującą rolę stanowi kataliza heterogeniczna, bez udziału której byłoby niemożliwe przeprowadzenie procesów reformingu, krakingu oraz syntezy organicznej [1]. Katalizatory metaliczne należą do najczęściej wykorzystywanych i analizowanych katalizatorów, mają szerokie spektrum zastosowań i cechują się dużą selektywnością. Stosowane są przede wszystkim katalizatory z fazą aktywną, którą stanowią metale szlachetne a wśród nich platyna i pallad ze względu na wysoką aktywność katalityczną. Katalizatory metali szlachetnych są dużo bardziej efektywne w porównaniu z katalizatorami na bazie tlenków metali. Stopień konwersji w procesach katalizowanych przy udziale metali szlachetnych wynosi nawet 100% w dużo niższych zakresach temperaturowych niż przy zastosowaniu innych układów katalitycznych. Wadą tlenkowych katalizatorów jest podatność na zatrucia związkami siarki, dlatego ważna jest jakość surowców. Spośród wielu kryteriów określających przydatność katalizatorów heterogenicznych priorytetowymi parametrami analizy są: aktywność, odporność na spiekanie oraz obecność ewentualnych oddziaływań metal-nośnik. Uważa się, że katalizatory

platynowe wyróżniają się wysoką aktywnością podczas reakcji niszczenia krótkołańcuchowych węglowodorów, co zostało wykorzystane między innymi w motoryzacji.

3. Katalizatory przemysłowe i samochodowe

Ciągły rozwój motoryzacji, zwiększająca się liczba samochodów przyczyniają się do nieustającej emisji szkodliwych substancji przedostających się do atmosfery, powodujących smog oraz inne zanieczyszczenia powietrza. W związku z tym stawiane są coraz bardziej rygorystyczne wymagania ekologiczne dotyczące uzdatniania spalin samochodowych, które narzuciły na producentów samochodów obowiązek stosowania odpowiednich rozwiązań technologicznych redukujących poziom emitowanych spalin tlenku azotu, węgla oraz węglowodorów. Jednym z nich jest zastosowanie trójdrożnych katalizatorów samochodowych (TWC -ang. *Three Way Catalyst*), których zadaniem jest konwersja toksycznych związków spalin na związki nieszkodliwe. W wyniku konwersji powstaje wolny azot, oraz następuje dalsze utlenianie węglowodorów i CO, CO₂, H₂O.

Trójdrożny katalizator samochodowy zbudowany jest z trzech podstawowych elementów tj.: podłoża, będącego elementem konstrukcyjnym, warstwy pośredniej oraz nośnika katalitycznego zawierającego aktywne metale szlachetne. Nośnik stanowi ceramiczny (kordieryt) lub metalowy wkład monolityczny (stal kwasoodporna lub stopowa, zwijana folia, elementy perforowane). Monolity metalowe charakteryzują się lepszymi parametrami, szybciej się nagrzewają, są mniejsze, lżejsze, odporne mechanicznie, oraz na zmiany temperatury, jednak ze względu na wysoką cenę nie są zbyt często stosowane. Na Rys. 1 pokazano przykłady układów katalitycznych oraz ich wypełnień w oparciu o nośniki ceramiczne i metalowe.



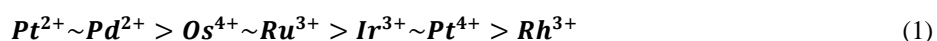
Rys. 1 Układy katalityczne stosowane w samochodowych systemach oczyszczania spalin (fot. M.Chyc)

Jako warstwę pośrednią stosuje się Al₂O₃ aktywowany tlenkiem ceru(IV). W zależności od warunków pracy katalizatora tlenek ten wykazuje właściwości utleniająco-redukujące, dzięki czemu może magazynować lub uwalniać tlen, optymalizując efektywność pracy katalizatora [2,3]. Fazę aktywną katalizatora stanowią metale szlachetne pallad, platyna, rod (PGMs – Platinum Group Metals). Platyna jest podstawowym metalem stosowanym w katalizatorach. Obecnie prawie połowa wyprodukowanej platyny oraz większość palladu i 80% rodu jest wykorzystywana do produkcji samochodowych reaktorów katalitycznych. Niezwykle ważnym metalem szlachetnym jest rod ze względu na jego wysoką aktywność katalityczną podczas reakcji redukcji tlenków azotu oraz odporność na zatrucia. [2,3,4,5].

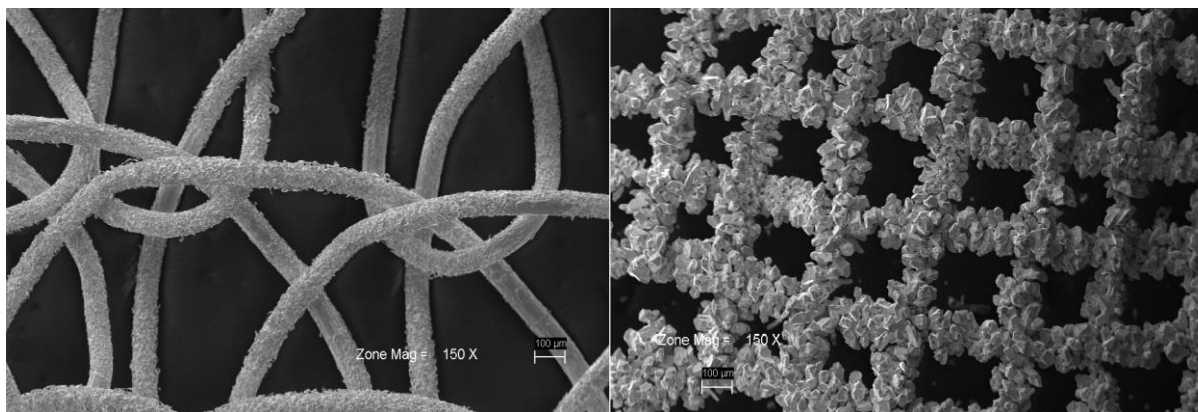
Aktywność katalityczna palladu utrzymuje się na zbliżonym poziomie do aktywności rodu, jednak pallad jest wrażliwy na zatrucia siarką, związkami ołowiu oraz spiekanie. Zawartość metali szlachetnych w katalizatorze TWC zawierającym pallad oraz rod określana jest na poziomie 1,5-2 g przy stosunku od 10:1 do 5:1 Pd:Rh. W przypadku katalizatorów zawierających pallad, platynę oraz rod zawartości metali szlachetnych mieszczą się w przedziale: Pd 0,1-3,1g, Pt 0,15-0,5g oraz Rh 0,9-3,1g na katalizator [2,3,4,5]. Czynnikiem determinującym wysoką efektywność heterogenicznych katalizatorów palladowych są przede wszystkim: stężenie fazy metalicznej zazwyczaj w zakresie 0,5-5% wagowych metalu, zastosowany nośnik w postaci węgla aktywnych, Al_2O_3 , SiO_2 , $CaCO_3$, $BaSO_4$ lub czerni drobnoziarnistej lub folii palladowej, rozmiar krystalitów fazy metalicznej 2-20 nm, dyspersja metalu 10-60 %, dyspersja cząstek metalu oraz metoda preparatyki [1]. Katalizatory palladowe mogą być otrzymywane z zastosowaniem dwóch metod: metodą zol-żel oraz metodą impregnacyjną. Katalizatory uzyskane pierwszą metodą pozwalają uzyskać produkt o dużo lepszych właściwościach. Katalizatory te charakteryzują się wysoką aktywnością katalityczną, czystością, odpornością mechaniczną, odpornością na spiekanie oraz dezaktywację.

4. Problematyka utylizacji i recyklingu katalizatorów

Samochodowe reaktory katalityczne są ciągle narażone na wysoką temperaturę, ścieranie mechaniczne, zmiany warunków utleniająco-redukujących oraz na korozję wysokotemperaturową. W konsekwencji następuje popęknięcie oraz skruszenie monolitu, a metale szlachetne stanowiące fazę aktywną przedostają się ze spalinami do środowiska zanieczyszczając głównie glebę w bliskiej odległości od szlaków komunikacyjnych. Zanieczyszczenie platynowcami zidentyfikowano w osadach ściekowych, glebie, wodzie, roślinach oraz produktach zwierzęcych [6]. Na podstawie monitoringu ilości platyny w glebie stwierdzono, że jej zawartość wynosi 35-75 μg Pt/kg. Pierwiastek ten łatwo jest pobierany z gleby oraz akumulowany w podziemnych częściach roślin. Platynowce wykazują toksyczne działanie na rośliny. Jak podają dane literaturowe ich stopień szkodliwości można przedstawić w sposób następujący:



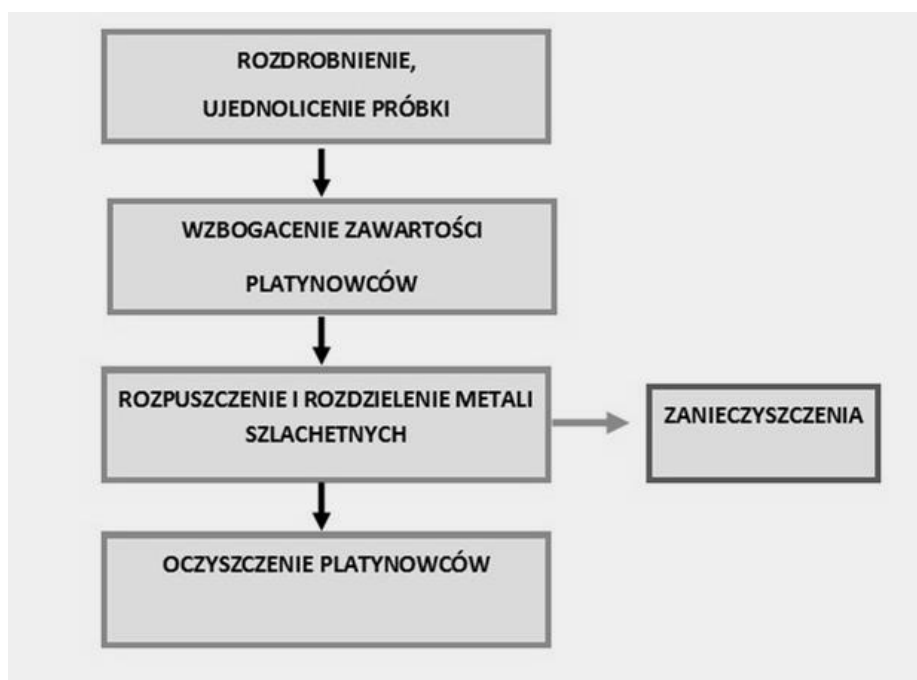
Wprowadzenie na rynek europejski katalizatorów samochodowych w 1993 r. spowodowało wzrost zawartości platyny w środowisku glebowym. W Niemczech przeprowadzono badania dotyczące zawartości platyny w glebie. W roku 1994 zawartość tego pierwiastka utrzymywała się na poziomie 46 μg Pt/kg. Po dwóch latach badania przeprowadzono analogicznie, zawartość platyny w glebie wzrosła do 330 μg Pt/kg [7]. Katalizatory mają ograniczony czas użytkowania około 80 tys km, po czym katalizator musi być wymieniony lub zregenerowany o czym rzadko pamiętają użytkownicy. Dezaktywowany katalizator nie nadaje się do użytku, należy w jego miejsce zastosować nowy aktywny katalizator. Nieaktywny katalizator trafia na składowisko odpadów lub zostaje poddany recyklingowi w procesie wypalania w wysokotemperaturowym piecu elektrycznym co pozwala na praktycznie całkowity odzysk metali szlachetnych. Ograniczone zasoby platynowców, wzrastające ich zużycie w motoryzacji, duże koszty oraz zużycie energii towarzyszące wydobyciu metali szlachetnych przemawiają za recyklingiem katalizatorów. Recykling ten przynosi wiele korzyści zarówno w aspekcie ekologicznym jak i ekonomicznym. Ponowne wykorzystanie samochodowych reaktorów katalitycznych pod kątem odzysku metali szlachetnych pozwala na uzyskanie z 2 Mg dezaktywowanych katalizatorów takiej samej ilości platynowców jak przy wydobyciu 150 Mg rudy. W przypadku metalicznych katalizatorów przemysłowych zawierających metale szlachetne konieczna jest okresowa wymiana elementów katalitycznych ze względu na korozję oraz mechaniczne ścieranie. Na Rys. 2 pokazano siatki katalityczne w powiększeniu 150-krotnym (obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)). Siatka z lewej strony to przykład katalizatora znajdującego się w dobrym stanie technicznym, podczas gdy siatka z prawej strony ma nadmiernie rozwiniętą powierzchnię co skutkuje dużymi ubytkami masy katalizatora w trakcie pracy i możliwością powstania uszkodzeń mechanicznych siatki i spadku jej aktywności katalitycznej (Rys. 2).



Rys. 2 Mikrofotografia SEM, powiększenie 150. Z lewej strony siatka katalityczna w dobrym stanie technicznym, z prawej siatka której stan techniczny wymusza jej wymianę (fot. M.Chyc)

5. Technologia recyklingu katalizatorów

Proces technologiczny wykorzystywany do odzysku metali szlachetnych z samochodowych reaktorów katalitycznych jest kilkuetapowy (Rys. 3). Początkowym etapem jest przygotowanie surówki przez jej rozdrobnienie oraz ujednorodnienie. Monolit należy wyciągnąć z metalowego korpusu. W przypadku zawartości platynowców nie przekraczającej 30% konieczne jest ich zagęszczenie za pomocą metody pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej [8].



Rys. 3 Schemat procesu technologicznego odzysku platynowców

Metoda hydrometalurgiczna polega na odzyskiwaniu platynowców w procesie ługowania. Ekstrakcja ta prowadzona jest zwykle w procesie dwuetapowym. Pierwszym krokiem jest wymycie zużytego konwertora. W wyniku tego procesu następuje przejście PGM do roztworu wodnego. Metoda hydrometalurgiczna opiera się na reakcji powstawania kompleksów chlorkowych z platynowcami (MCl_6^{2-}) przebiegającej w obecności chlorków, chloranów(VII), chloru, ditlenku diwodoru, bromianów, azotanów(V) i wody królewskiej. W tak powstałym roztworze stężenie platynowców jest bardzo niskie. Dlatego następnie przeprowadzane jest zateżnienie roztworu,

ekstrakcja metalu oraz odzyskiwanie PGM z roztworu w postaci metalicznej [9,10]. Wśród innych metod oddzielania PGM od matrycy można wymienić ekstrakcję rozpuszczalnikową, wymianę jonową lub metody chromatograficzne [11,12]. Platynowce rozpuszczają się w wodzie królewskiej oraz kwasach mineralnych, wchodzą w skład kompleksów chlorkowych oraz cyjankowych. Podczas procesów ługowania powstaje wiele płynnych odpadów stanowiących zagrożenie dla środowiska oraz emitowane są toksyczne tlenki azotu i chlor [9]. Obróbka hydrometalurgiczna jest bardziej opłacalną alternatywą odzyskiwania PGM przy użyciu mniejszej ilości energii w porównaniu z metodą pirometalurgiczną. Wśród metod hydrometalurgicznych odzysku platynowców można wymienić: ekstrakcję cyjankami, ekstrakcję wodą królewską, chlorowanie oraz rozdzielanie [8].

W metodzie pirometalurgicznej rozdrobniony katalizator stapia się z dodatkiem metalu pełniącego funkcję wiążącą (kolektora). Główną zaletą stosowania kolektora metalowego jest obniżenie temperatury procesu, a jednocześnie obniżenie kosztów odzyskiwania PGM. Kolektorem mogą być różne metale np. wapń, magnez, ołów, kadm. Kryterium wyboru jest rozpuszczalność platyny [13]. Topienie ceramicznego nośnika (zazwyczaj tlenek krzemu, glinu i magnezu) następuje w temperaturze 1500-1900°C [9,14]. Powstaje stop z metalami szlachetnymi, nośniki natomiast są oddzielane i złomowane. Otrzymuje się metal bogaty w platynowce, które należy poddać procesowi rafinacji. Możliwe jest łączenie obu metod; piro- i hydrometalurgicznej, co pozwala na optymalizację procesu [15,16]. Obie metody pozwalają na wysoce efektywne odzyskanie platynowców: głównie platyny i palladu na poziomie 95% lub większym, natomiast rodu na poziomie 70%. Zaletą procesu odzyskiwania platynowców jest otrzymanie metali o zadowalającej czystości. Wadą technologii jest to, że jest to proces czasochłonny, wieloetapowy, pochłania spore ilości energii, a dodatkowo w metodzie hydrometalurgicznej powstaje niebezpieczny roztwór poreakcyjny.

6. Recykling katalizatorów w Polsce i Europie

W Polsce aktualnie brak jest wyspecjalizowanych zakładów zajmujących się recyklingiem katalizatorów samochodowych. Powstały firmy zajmujące się skupem oraz wysyłką katalizatorów do państw Europy Zachodniej, w których przeprowadzany jest recykling za pomocą metody pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej lub też w wyniku połączenia tych metod. Wiodącymi przedstawicielami zajmującymi się przeróbką zużytych katalizatorów samochodowych pod kątem odzysku platynowców są: Degussa AG, Engelhard Corp., W.C.Heraeus, Matthey Products LTD, Gemini Industries, Societe Generale des Minerais oraz Tanaka Kikinzoku Kogyo [8]. Na Rys. 4 zaprezentowano elementy pojazdów zawierające metale szlachetne przygotowane do procesu odzysku.



Rys. 4 Odpady z demontażu pojazdów zawierające metale szlachetne (fot. M.Chyc)

Obecnie w Oddziale Hutnictwa Ekstrakcyjnego i Odlewnictwa Politechniki Śląskiej trwają badania nad możliwością zastosowania kolektorów metalowych do odzysku platyny. Prace badawcze skupiają się na zastosowaniu nowatorskich rozwiązań w celu wymycia platyny z powierzchni katalizatora przy użyciu metody magneto hydrodynamicznej z zastosowaniem ołowiu jako kolektora metalu [17]. Pojedyncze płukanie katalitycznego nośnika za pomocą ciekłego metalu umożliwia odzyskanie jedynie części metalu. Jeśli poziom PGM w nośniku katalitycznym jest niewielki wówczas proces staje się nieopłacalny. Zabiegiem optymalizującym wydajność procesu odzysku PGM jest zastosowanie ciągłego płukania ciekłym metalem nośnika katalitycznego [17]. Obecnie poszukiwane są również metody bardziej przyjazne środowisku (wylimitowanie z technologii ołowiu) uwzględniające zastosowanie metod biohydrometalurgicznych [18,19]. Obecnie zakłady gospodarki odpadami zawierającymi metale szlachetne to nowoczesne linie technologiczne częściowo zautomatyzowane (Rys. 5), zwykle posiadające profesjonalne laboratorium analityczne.



Rys. 5 Linia technologiczna do odzysku metali szlachetnych z katalizatorów samochodowych (fot. M.Chyc)

7. Szanse i zagrożenia w sektorze recyklingu katalizatorów - podsumowanie

Gospodarka odpadami zawierającymi metale szlachetne to zwykle bardzo opłacalny interes. Podstawą są jednak dostawcy odpadu. Duża konkurencja i brak stałego strumienia odpadów to podstawowe problemy z jakimi borykają się firmy tego sektora. Sam proces pozyskiwania metali szlachetnych z katalizatorów samochodowych wygląda następująco: wyselekcjonowane elementy pochodzące z demontażu pojazdów trafiają do zakładu odzysku, gdzie za pomocą gilotyn rozcina się stalową obudowę i wyjmuje nośnik. Materiał zawierający metale szlachetne jest uśredniany i poddawany analizie rentgenowskiej (XRF - X-ray fluorescence lub XRD - X-ray Diffraction) bądź absorpcyjnej spektroskopii płomieniowej w celu oszacowania zawartości oznaczanego składnika. Po wykonaniu badań laboratoryjnych odpad przekazywany jest do hut metali szlachetnych w których w wyniku procesu odzyskuje się metale szlachetne (średni odzysk zwykle wynosi 98%). W przypadku katalizatorów metalicznych stosowanych w przemyśle i ochronie środowiska recyklingiem zwykle zajmuje się dostawca katalizatora, natomiast w przypadku katalizatorów samochodowych sytuacja jest bardziej złożona. Na chwilę obecną w Polsce dobrze rozwinięty jest skup odpadowych katalizatorów jednak ich przerób prowadzony jest zwykle wyspecjalizowanych w tym zakresie firm działających na terenie Niemiec. W sytuacji, gdy średni koszt pracy w Polsce w 2016 wynosił 8,6 euro, w UE jest to 26,6 euro a w grupie Państw, w których walutą jest euro 32,6 euro (dotyczy przemysłu) [19] działalność polskich firm w tym sektorze powinna być bardzo opłacalna i perspektywiczna, gdyż dla wielu pojazdów zakupionych w krajach Europy Zachodniej Polska jest krajem końcowego użytkownika.

Literatura

- [1] M. Bonarowska. Nośnikowe katalizatory bimetaliczne Pd-Au. Charakteryzacja i aktywność katalityczna w reakcji hydroodchlorowania freonu, CFC-12. Praca doktorska wykonana pod kierunkiem prof. dr Hab. Zbigniewa Karpińskiego, IChF PAN, Warszawa.
- [2] J. Rynkowski, T. Paryczak. Kataliza w ochronie środowiska, *Przemysł Chemiczny*, 1998, 77(8), pp. 283-287.
- [3] R.M. Heck, R.J. Farrauto. Automobile exhaust catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 221, pp. 443-457.
- [4] V.G. Papadakis, C.A. Pliangos, I.V. Yentekakis, X.E. Verykios, C.G. Vayenas. Development of high performance, Pd-based, three way catalysts, *Catalysis Today*, 1996, 29(1-4), pp. 71-75.
- [5] Z. Hu, C.Z. Wan, Y.K. Lui, J. Dettling, J.J. Steger, Design of a novel Pd three-way catalyst: Integration of catalytic functions in three dimensions, *Catalysis Today*, 1996, 30(83), pp. 83-89.
- [6] H. Trębacz, P. Michno. Ocena zawartości platynowców i metod ich odzysku z samochodowych reaktorów katalitycznych, *Environment*, 1996, 2(9), pp.133-147.
- [7] A. Kabata-Pendias, H. Pendias. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa, pp. 398.
- [8] A. Fornalczyk, M. Saturnus. Recykling zużytych katalizatorów samochodowych, *Rudy Metale*, 2007 52(6), pp. 326-332.
- [9] A. Fornalczyk, M. Saturnus. Vapour Treatment Method Against Other Pyro- and Hydrometallurgical Processes Applied to Recover Platinum Form Used Auto Catalytic Converters, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2013, 26(3), pp. 247-256.
- [10] E. Kizilaslan, S. Aktas, M. K. Sesen, Turkish J. Towards environmentally safe recovery of platinum from scrap automotive catalytic converters, *Environmental Engineering Science*, 2010, 33, pp. 83-90.
- [11] B. Pośpiech. Studies on platinum recovery from solutions after leaching of spent catalysts by solvent extraction, *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 2012, 48(1), pp. 239-246.
- [12] S. Shen, T. Pan, X. Liu, L. Yuan, J. Wang, Y. Zhang, Z. Guo. Adsorption of Rh(III) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion-exchange resin Diaion WA21J, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3), pp. 104-112.
- [13] A. Fornalczyk, M. Saturnus, Platinum recovery from used auto catalytic converters in electrorefining process, *Metalurgija*, 2013, 52(2), pp. 219-222.
- [14] Byung - Su Kim, Jae - chun Lee, Seung - Pil Seo, Young - Koo Park, Hong Yong Sohn, A Process for Extracting Precious Metals from Spent Printed Circuit Boards and Automobile Catalysts, *Journal of Metal*, 2003, 56(12), pp. 55-58.
- [15] B. Oleksiak, G. Siwiec, A. Blacha-Grzechnik et al. The obtained of concentrates containing precious metals for pyrometallurgical processing, *Metalurgija*, 2013, 53(4), pp. 605-608.
- [16] B. Oleksiak, G. Siwiec, A. Blacha-Grzechnik. Recovery of precious metals from waste materials by the method of flotation proces, *Metalurgija*, 2013, 52(1), pp. 107-110.
- [17] A. Fornalczyk, S. Golak, M. Saturnus, Model of Infiltration of Spent Automotive Catalysts by Molten Metal in Process of Platinum Metals Recovery, *Mathematical Prob. in Engineering*, 2013, Article ID 461085, doi:10.1155/2013/461085.
- [18] J. Willner, A. Fornalczyk, Electronic scraps as a source of precious metals, *Przemysł Chemiczny*, 2012, 9(4), pp. 517-522.
- [19] W. Gadomski, Gazeta wyborcza, dział gospodarka z dn. 6 kwietnia 2017 r., <http://wyborcza.pl/7,155287,21602032,koszty-pracy-w-ue-placa-za-godzine-pracy-w-polsce-trzykrotnie.html?disableRedirects=true>, (24/11/2017).

Niekonwencjonalne metody kondycjonowania osadów ściekowych

Marta Wójcik¹

¹ Katedra Przeróbki Plastycznej, Politechnika Rzeszowska, e-mail: m.wojcik@prz.edu.pl

Streszczenie

Osady ściekowe wytwarzane w oczyszczalniach stanowią układ dyspersyjny o słabej podatności na procesy zagęszczania i odwadniania. Rozwój badań dotyczących właściwości osadów doprowadził do wdrożenia procesu kondycjonowania jako etapu poprzedzającego usuwanie wody z osadów. Powszechnie na skalę techniczną stosuje się chemiczne kondycjonowanie osadów z użyciem organicznych flokulantów. W ostatnich latach, standardowe procesy kondycjonowania poddawane są modyfikacjom celem ograniczenia zużycia chemicznych reagentów o wysokich kosztach stosowania. W artykule przedstawiono niekonwencjonalne metody kondycjonowania osadów ściekowych z użyciem różnych substancji, w tym również produktów odpadowych. Głównymi zaletami zastosowania różnych frakcji odpadów w gospodarce osadowej są przede wszystkim powszechność występowania oraz niskie koszty pozyskania materiału.

Słowa kluczowe: Osady ściekowe, gospodarka osadami, kondycjonowanie, odwadnianie, gospodarka odpadami, recykling

1. Wstęp

Osady ściekowe są mineralno-organiczną frakcją, stanowiącą od 1 do 5% objętości oczyszczanych ścieków [1]. Znaczne zróżnicowanie właściwości fizyko-chemicznych i filtracyjnych powoduje, że nie ma „typowych” osadów i w związku z tym ich przeróbka i utylizacja wymagają każdorazowo indywidualnego podejścia. Osady ściekowe wytwarzane w oczyszczalniach charakteryzują się wysokim uwodnieniem, rzędu 95÷99% i płynną konsystencją [2]. Celem obniżenia kosztów związanych z transportem i unieszkodliwianiem, jednym z najważniejszych etapów przeróbki osadów ściekowych jest zmniejszenie ich objętości oraz wilgotności. Spośród wszystkich procesów ciągu osadowego, to właśnie odwadnianie należy do najdroższych i zarazem najmniej poznanych zabiegów [3]. Jednakże, nawet odpowiednio zaprojektowane i eksploatowane urządzenia przeznaczone do odwadniania nie zapewniają wysokiej skuteczności działania bez wcześniejszej modyfikacji struktury osadów ściekowych.

Rozwój wiedzy dotyczącej problematyki osadów ściekowych oraz wzrost dostępności na rynku substancji chemicznych przyczynił się do wdrożenia procesu kondycjonowania jako etapu poprzedzającego odwadnianie. Potrzeba wprowadzenia wymienionego zabiegu spowodowana jest specyficzną charakterystyką osadów oraz związaną z tym niską podatnością na eliminację zawartej w nich wody. Według Bienia i Kamizeli [4] osady ściekowe generowane w oczyszczalniach występują w postaci stabilnego układu koloidalnego, o dużej elastyczności żelowych skupień cząstek. Odwadnianie surowego osadu ściekowego skutkuje ściśnięciem cząstek, wskutek czego eliminacja cieczy osadowej jest bardzo utrudniona. Słaba podatność niemodyfikowanych osadów na eliminację zawartej w nich wody powoduje, że kondycjonowanie jest zabiegiem stosowanym niemal powszechnie w funkcjonujących oczyszczalniach.

Spośród wszystkich sposobów kondycjonowania osadów, największą popularność zyskały metody chemiczne z użyciem organicznych lub nieorganicznych reagentów. Oprócz niewątpliwych zalet związanych z poprawą odwadnialności osadów, chemiczne kondycjonowanie wykazuje szereg wad natury ekonomicznej, ekologicznej oraz technologicznej. Mankamenty dotychczas stosowanych technologii kondycjonowania doprowadziły do rozwoju badań nad poszukiwaniem nowych środków kondycjonujących, które przy niskich nakładach finansowych zapewnią wysoką skuteczność odwadniania osadów [5].

Prezentowany artykuł zawiera przegląd literatury dotyczącej procesów kondycjonowania osadów ściekowych, ze szczególnym uwzględnieniem niekonwencjonalnych metod. Przedstawiono również wyniki własnych badań nad wspomaganie procesu odwadniania osadów z użyciem ubocznych produktów spalania biomasy.

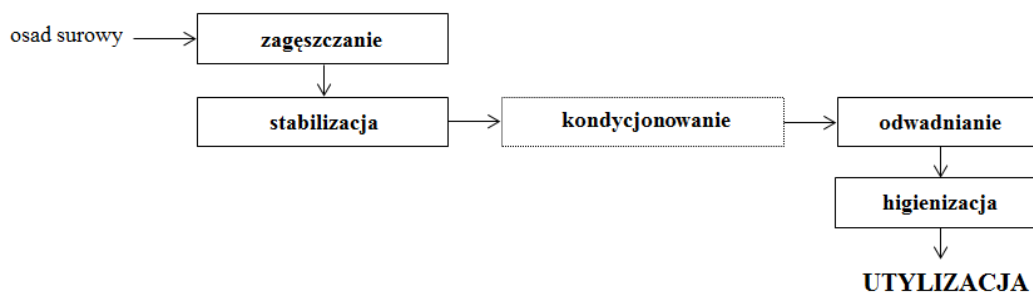
2. Kondycjonowanie w procesach przeróbki osadów ściekowych

Surowe osady ściekowe tworzą stabilny układ dyspersyjny o słabej zdolności do wydzielania zawartej w nich wody. Wśród głównych przyczyn uniemożliwiających osiągnięcie zadowalających efektów zagęszczania i odwadniania wymienia się wysoką zawartość substancji organicznych, dochodzącą do nawet 80% suchej masy osadów oraz mały rozmiar cząstek, co skutkuje zapychaniem porów placka osadowego w procesie filtracji. Według Novaka i wsp. [6], blokowanie porów jest wynikiem przemieszczania drobnych cząstek osadu w kierunku porów placka osadowego. Efektem wymienionego zjawiska jest spadek porowatości i wzrost oporu właściwego, co wpływa negatywnie na właściwości filtracyjne osadów ściekowych. Isotnym czynnikiem determinującym skuteczność odwadniania jest również rozkład wody w osadzie. Parametry osadów oraz ich wpływ na odwadnianie i końcowe zagospodarowanie przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Parametry fizyczne osadów ściekowych oraz ich wpływ na odwadnianie i utylizację odpadów

Parametr	Wpływ na odwadnianie i zagospodarowanie osadów
sucha masa	wyższa zawartość suchej masy wpływa pozytywnie na transport i zagospodarowanie osadów ściekowych
wielkość i rodzaj cząstek	im większy rozmiar cząstek oraz im mniejsza zawartość substancji koloidalnych, tym proces odwadniania przebiega efektywniej
rozkład cieczy osadowej	im mniejsza zawartość wody związanej, tym proces odwadniania zachodzi efektywniej
lepkość	niższa lepkość osadu zazwyczaj świadczy o lepszej skuteczności procesu stabilizacji
odporność na ścinanie	wyższa odporność flokuł osadu ściekowego na ścinanie wpływa na poprawę efektywności odwadniania
ciepło spalania i wartość opałowa	im wyższe parametry energetyczne osadów, tym większa opłacalność metod termicznej utylizacji
potencjał elektrokinetyczny dzeta	neutralizacja potencjału elektrokinetycznego dzeta wpływa na poprawę odwadnialności osadów
czas ssania kapilarnego	im mniejsza wartość czasu ssania kapilarnego, tym większa efektywność procesu odwadniania
opór właściwy filtracji	im mniejsza wartość oporu właściwego filtracji, tym większa efektywność procesu odwadniania
jakość odcieków	preferowany jak najczystszy ociek z odwadniania osadów

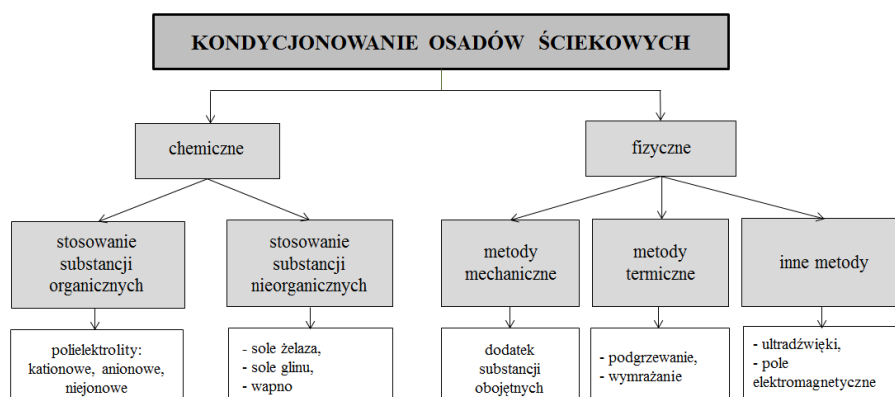
Celem zwiększenia podatności osadu na eliminację zawartej w nim wody stosowany jest proces kondycjonowania, zapewniający aglomerację drobnych cząstek osadu w większe flokuły. Bień i Wystalska [2] definiują kondycjonowanie jako fizyczne lub chemiczne działanie polegające na zmianie struktury osadu celem poprawy jego zdolności do zagęszczania lub odwadniania. W oczyszczalniach ścieków proces kondycjonowania stosowany jest jako etap poprzedzający odwadnianie (Rys. 1), wspomagając tym samym rozdział osadów ściekowych na fazę stałą i ciekłą. Modyfikacja struktury osadów gwarantuje również osłabienie sił wiążących wodę z powierzchnią cząstek stałych, co przekłada się na wyższą skuteczność odwadniania [7].



Rys. 1 Umiejscowienie procesu kondycjonowania w ciągu osadowym oczyszczalni ścieków.

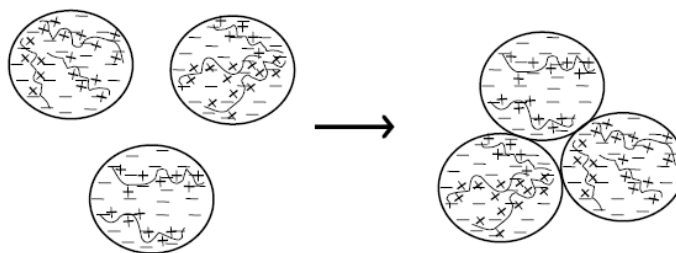
Proces kondycjonowania może być stosowany w przypadku wszystkich typów osadów. Metcalf i Eddy [8] zaproponowali następujące uszeregowanie różnych rodzajów osadów według spadku podatności na procesy odwadniania i tym samym wzrastającej potrzeby kondycjonowania: osad surowy przefermentowany > osad surowy zmieszany (osad wstępny + błona biologiczna) > surowy osad zmieszany (osad wstępny + nadmierny osad czynny) > osad wstępny przefermentowany > osad zmieszany przefermentowany (osad wstępny + nadmierny osad czynny) > surowy nadmierny osad czynny > osad ustabilizowany tlenowo.

W zależności od rodzaju czynnika modyfikującego strukturę osadów, rozróżnia się fizyczne oraz chemiczne metody kondycjonowania (Rys. 2). Stosowane są również inne zabiegi, wykorzystujące przede wszystkim działanie pola elektromagnetycznego i ultradźwiękowego. Każda z wymienionych technik modyfikacji w zróżnicowany sposób wpływa na strukturę oraz właściwości fizyko-chemiczne osadów, co pozwala na dobór optymalnego rozwiązania.



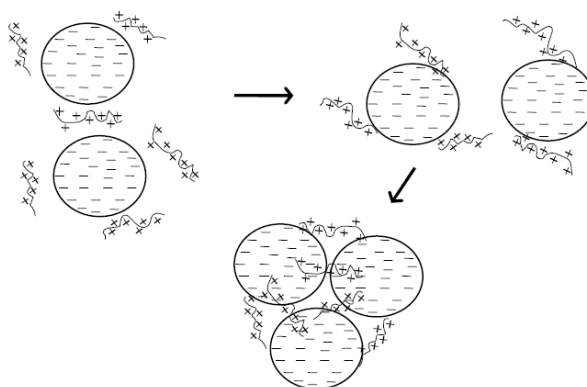
Rys. 2 Metody kondycjonowania osadów ściekowych.

Powszechnie w oczyszczalniach ścieków jako etap poprzedzający odwadnianie stosowane jest kondycjonowanie polimeryczne z użyciem polielektrolitów. Główny mechanizm działania organicznych flokulantów obejmuje neutralizację ujemnego ładunku osadów oraz tzw. mostkowanie. Oddziaływanie elektrostatyczne między cząstkami surowego osadu ściekowego o ujemnym ładunku zapobiega ich aglomeracji. Z kolei dodatek odpowiedniej ilości polimeru skutkuje wzrostem wartości potencjału elektrokinetycznego dzeta (ζ) oraz eliminuje odpychanie poprzez tworzenie krótkoterminowych sił wspomagających łączenie cząstek (Rys. 3). Polielektrolity dozowane w procesie kondycjonowania determinują również łączenie kilku pojedynczych cząstek osadu ściekowego w większy aglomerat, tworząc tzw. miejsca kationowe (Rys. 3). W efekcie następuje eliminacja wody wolnej i częściowo związanej. Dodatkowo, powstałe na etapie mostkowania flocy charakteryzują się bardziej zwartą strukturą w porównaniu do niemodyfikowanego osadu. Mechanizm chemicznego kondycjonowania osadów ściekowych z zastosowaniem polielektrolitów został szczegółowo opisany przez innych badaczy [2, 7, 9, 10, 11, 12].



Rys. 3 Schemat neutralizacji ładunku elektrycznego osadów ściekowych [7].

Efektywność kondycjonowania osadów ściekowych uwarunkowana jest wieloma czynnikami, które całościowo oddziałują na uzyskiwany produkt końcowy. Poprawa odwadnialności zdeterminowana jest przede wszystkim rodzajem osadu ściekowego oraz czasem jego magazynowania. Według Tuán [7], włóknista struktura osadu wstępnego jest bardziej podatna na proces odwadniania w porównaniu do osadów wtórnych lub przefermentowanych. Lepszymi efektami odwadniania po procesie kondycjonowania charakteryzuje się również świeży osad, który wymaga użycia mniejszych dawek flokulantów w porównaniu do osadu składowanego przez kilka dni [13].



Rys. 4 Schemat mostkowania cząstek osadów ściekowych [7].

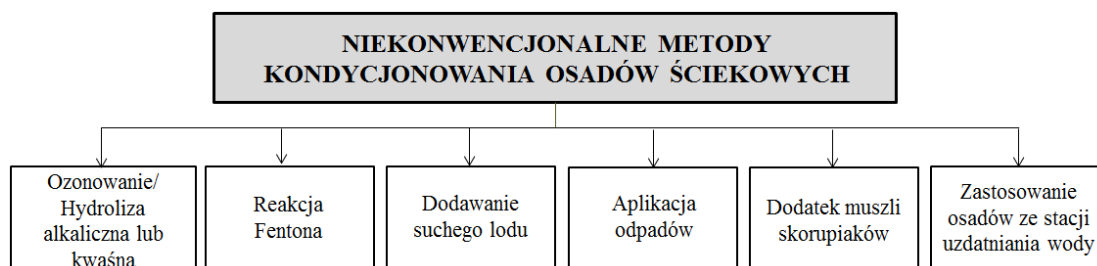
Oprócz polimerycznego kondycjonowania osadów, w mniejszym stopniu zastosowanie znalazły również inne metody, m.in. kondycjonowanie termiczne, dawkowanie nieorganicznych flokulantów oraz proces przemywania. Poza niewątpliwą poprawą efektywności usuwania wody z osadów ściekowych, wymienione sposoby wykazują wiele wad związanych z kosztami zakupu chemicznych reagentów oraz wysoką energochłonnością. Z kolei w przypadku procesu przemywania, mogą powstawać odcieki charakteryzujące się podwyższonym stężeniem zawiesiny. Szczegółowe informacje dotyczące konwencjonalnych metod kondycjonowania osadów ściekowych zostały zawarte w następujących opracowaniach: James i wsp. [14], Ruiz-Hernando i wsp. [15], Podedworna i Umiejewska [16], Bień i Wystalska [2], Wang i Wang [17], Tuán [7], Qui i wsp. [10].

W aspekcie intensyfikacji odwadniania osadów i jednoczesnego obniżenia kosztów zakupu substancji kondycjonujących lub energii, w ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad stosowaniem nowych lub modyfikacją już istniejących metod kondycjonowania. Niekonwencjonalne sposoby modyfikacji osadów ściekowych w aspekcie poprawy ich odwadnialności zostały zaprezentowane w kolejnym rozdziale.

3. Niekonwencjonalne metody kondycjonowania osadów ściekowych

Celem poprawy efektywności odwadniania osadów przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia chemicznych reagentów, prowadzone są badania nad opracowaniem nowych technologii kondycjonowania osadów. Na korzyść stosowania nowych metod kondycjonowania osadów w procesach ich przeróbki i zagospodarowania

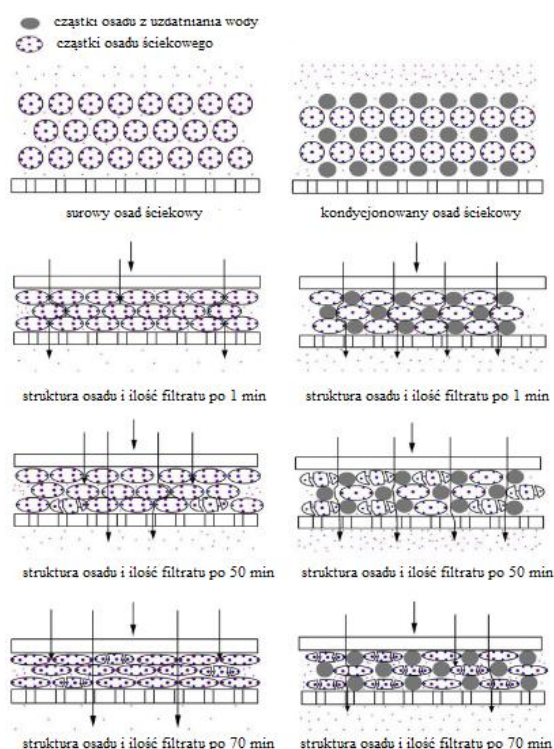
przemawiają również aspekty ekonomiczne, determinujące całkowitą opłacalność. Przykłady niekonwencjonalnych sposobów wspomaganie odwadnialności osadów ściekowych zostały przedstawione na Rysunku 5 i szczegółowo opisane poniżej.



Rys. 5 Niekonwencjonalne metody kondycjonowania osadów.

Innowacyjną metodą kondycjonowania jest dawkowanie do osadów ściekowych ubocznych produktów uzdatniania wody. Na korzyść stosowania osadów ze stacji uzdatniania wody w gospodarce osadowej przemawia obecność wodorotlenków żelaza i materii organicznej. Studium literatury potwierdza, że wodorotlenek żelaza wykazuje działanie zbliżone do dawkowania chemicznych reagentów, z kolei substancja organiczna zapewnia fizyczne kondycjonowanie osadów. Dodatkowo, osady powstające w wyniku uzdatniania wody zawierają chlorek poliglinu (koagulant PAX) o działaniu wspomagającym proces odwadniania [5, 18].

Mechanizm procesu kondycjonowania osadów ściekowych z użyciem ubocznych produktów uzdatniania wody przedstawiono na Rysunku 6. Zawarty w osadach ze stacji uzdatniania chlorek poliglinu przyczynia się do neutralizacji ładunku elektrycznego osadów ściekowych oraz ich mostkowania. Końcowym efektem procesu jest wydzielenie znacznej części wody wolnej i niewielkiej ilości wody związanej. Aplikacja osadów ze stacji uzdatniania wody skutkuje również obniżeniem oporu właściwego filtracji oraz wzrostem porowatości placka osadowego. Szczegółowy mechanizm procesu kondycjonowania osadów ściekowych z użyciem ubocznych produktów uzdatniania wody został opisany przez Li i wsp. [18] oraz Lai i Liu [19].



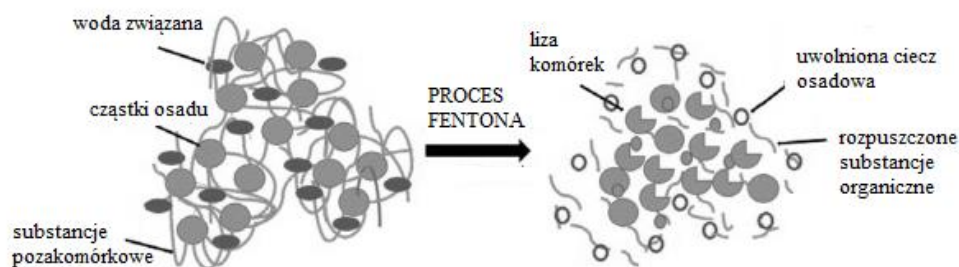
Rys. 6 Przebieg procesu odwadniania osadów ściekowych kondycjonowanych z użyciem osadu ze stacji uzdatniania wody [18].

Wśród niekonwencjonalnych metod kondycjonowania osadów, zastosowanie znalazł proces alkalicznej hydrolizy z użyciem NaOH lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$. W wyniku podniesienia odczynu osadów do wartości powyżej 12 i utrzymywaniu go na wysokim poziomie przez odpowiedni czas zaburzona zostaje praca komórek mikroorganizmów [15]. Dodatkowo w procesie alkalicznej hydrolizy z użyciem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, powstałe jony Ca^{2+} zapobiegają destrukcji wytworzonych flokuł. Efektem wymienionej metody kondycjonowania jest również uwolnienie wody wolnej zawartej w osadach, spadek lepkości i wskaźnika tiksotropii oraz zmiana wartości czasu ssania kapilarnego (CSK) [20]. Pomimo pozytywnego wpływu aplikacji wodorotlenków w procesie odwadniania osadów, metoda wykazuje wady związane z możliwą korozją urządzeń, emisją odorów oraz potrzebą końcowej neutralizacji. Alkaliczna hydroliza jako etap poprzedzający odwadnianie osadów wymaga również odpowiedniego doboru dawek reagenta, warunkujących skuteczność całego procesu. Badania Li i wsp. [21] wykazały, że zbyt niska ilość dozowanego NaOH powoduje pogorszenie odwadnialności osadów. Mankamenty wymienionej metody w znacznej mierze uniemożliwiają stosowanie alkalicznej hydrolizy w skali technicznej.

Innym sposobem niekonwencjonalnego kondycjonowania osadów ściekowych jest metoda oparta na reakcji Fentona. Klasyczny proces Fentona należy do procesów pogłębionego utleniania, bazującym na reakcji rozkładu nadtlenu wodoru w obecności jonów żelaza Fe^{2+} jako katalizatora [22]:



Produktem powyższej reakcji są reaktywne rodniki hydroksylowe OH^* o potencjale utleniającym rzędu 2,8 V [23]. Zastosowanie procesu Fentona jako etapu poprzedzającego odwadnianie skutkuje obniżeniem końcowego uwodnienia osadów oraz degradacją związków organicznych. Rozkład związków organicznych wspomaga również eliminację wody związanej oraz przyczynia się do tworzenia większych i trwalszych flokuł (Rys. 7) [23]. Wadą metody jest konieczność utrzymywania wysokiej temperatury, co zwiększa energochłonność całego procesu. W przypadku zastosowania niskich temperatur $<40^\circ\text{C}$, powyższy sposób wymaga użycia wysokich dawek nadtlenu wodoru oraz długiego czasu prowadzenia procesu [24].



Rys. 7 Przebieg procesu kondycjonowania za pomocą reakcji Fentona [24].

Na etapie testów laboratoryjnych, oprócz klasycznej reakcji Fentona stosowane są również różnorodne modyfikacje metody celem ograniczenia zużycia katalizatora Fe^{2+} . Ledakowicz i wsp. [25] wykazali, że zastąpienie jonów Fe^{2+} jonami Fe^{3+} powoduje wytworzenie większej ilości rodników OH^* , co jeszcze w większym stopniu intensyfikuje odwadnianie osadów. Inna kombinacja, polegająca na dualnym kondycjonowaniu osadów z użyciem reakcji Fentona i ultradźwięków oprócz poprawy odwadnialności gwarantuje również wysoki stopień redukcji barwników i pestycydów. Prowadzone są również badania nad możliwością kondycjonowania osadów metodą Fentona wspomaganą aplikacją czerwonej glinki [26].

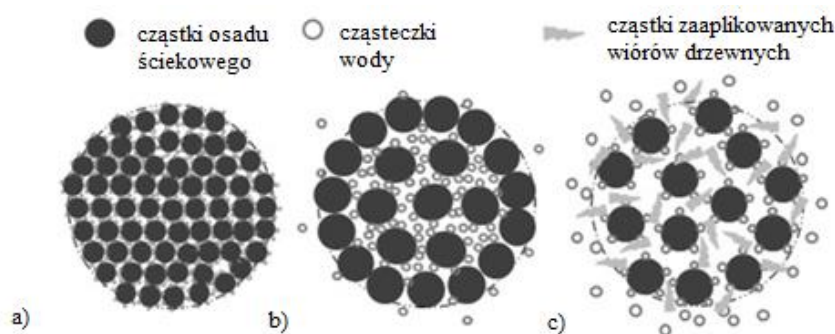
Alternatywną metodą wspomaganą odwadnialności osadów ściekowych jest również dozowanie suchego lodu. Suchy lód jest zestalonym dwutlenkiem węgla, stosowanym powszechnie w chłodnictwie. Odwadnianie osadów ściekowych kondycjonowanych suchym lodem następuje w wyniku wydzielenia frakcji stałych i ciekłych podczas fazy rozmrażania i zamrażania [27]. Rezultaty badań Nowickiej i wsp. [28] potwierdziły przydatność aplikacji suchego lodu w aspekcie poprawy higienizacji, zagęszczania i odwadniania osadów ściekowych. Dodatek wspomnianej substancji skutkuje również modyfikacją struktury osadu na podatną do

eliminacji zawartej w nim wody. Pomimo intensywnych prac badawczych dotyczących zastosowania suchego lodu w gospodarce osadowej, mechanizm procesu nie został do końca poznany.

W ostatnich latach prowadzone są badania nad zastosowaniem bioługowania w procesach przeróbki osadów ściekowych, zwłaszcza w aspekcie poprawy ich odwadnialności. Istota metody polega na wykorzystaniu bakterii utleniających siarkę lub żelazo, m.in.: *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, co skutkuje poprawą właściwości filtracyjnych osadów i zmniejszeniem zawartości metali ciężkich. Według Wonga i Gu [29], spadek wartości pH na etapie prowadzenia procesu skutkuje modyfikacją struktury osadów na dogodną do wydzielania wody. Efektem kondycjonowania osadów metodą bioługowania jest nawet 10-krotna poprawa ich odwadnialności względem osadów niemodyfikowanych oraz spadek wartości oporu właściwego filtracji i czasu ssania kapilarnego. Wśród innych zalet procesu Liu i wsp. [9] wymieniają wzrost wartości opałowej osadów ściekowych, eliminację odorów oraz poprawę jakości uzyskanego filtratu. Oprócz klasycznej metody bioługowania, istnieje szereg jej modyfikacji, m.in. poprzez dualne kondycjonowanie osadów z zastosowaniem bioługowania i reakcji Fentona. Stosując powyższe rozwiązanie jako etap poprzedzający odwadnianie osadów, Fontmorin i Sillanpää [30] uzyskali placek osadowy o zawartości suchej masy powyżej 30%. Jednakże pomimo pozytywnego wpływu działania mikroorganizmów utleniających siarkę lub żelazo w procesach przeróbki osadów ściekowych, zaproponowana metoda znajduje się w sferze badań laboratoryjnych. Głównymi barierami komercyjnego wdrożenia metody, poza nie do końca poznany mechanizm procesu są wysokie koszty oraz brak możliwości przyspieszenia utleniania siarki [9].

Spośród niekonwencjonalnych metod kondycjonowania, na etapie badań laboratoryjnych zastosowanie znalazło również łączne dozowanie do osadów ściekowych chlorku żelaza oraz rozdrobnionych muszli ostryg, pancerzy krewetek oraz kości kałamarnicy. Zdaniem Lee i wsp. [31], dodatek muszli morskich skorupiaków pełni rolę szkieletu dla osadu ściekowego. Dodatkową korzyścią stosowania powyższej metody jest również możliwość alkalizacji osadów. Badania Lee i wsp. [31] potwierdziły blisko 50%-owy wzrost odczynu osadów po wcześniejszym zaaplikowaniu rozdrobnionych muszli. Jednakże, zaproponowana metoda wykazuje skuteczność jedynie jako druga faza kondycjonowania po wcześniejszym zastosowaniu chemicznych reagentów. Z uwagi na niską dostępność i wysokie koszty pozyskiwania substancji kondycjonującej oraz niewielką opłacalność metody w skali technicznej, wymieniony sposób nie znalazł komercyjnego zastosowania.

W ostatnich latach prowadzone są badania nad możliwością poprawy skuteczności odwadniania osadów poprzez dozowanie różnych frakcji odpadów. Zastosowanie w testach laboratoryjnych znalazła metoda kondycjonowania z użyciem, m.in.: ubocznych produktów spalania, gipsu, próchnicy glebowej, łusek i otrąb ryżowych, pyłu cementowego oraz miąższu z trzciny cukrowej. Spośród wymienionych materiałów, coraz większą popularność zyskuje zastosowanie odpadów energetycznych. Głównymi zaletami dozowania odpadów w gospodarce osadowej jest obniżenie kosztów związanych z zakupem chemicznych reagentów oraz możliwość utylizacji produktów odpadowych. Efektem dozowania popiołów lub innych produktów odpadowych jest zwiększenie przepuszczalności osadów przy zachowaniu wysokiej porowatości. Mechanizm kondycjonowania osadów ściekowych z użyciem wiórów drzewnych przedstawiono na Rysunku 8.

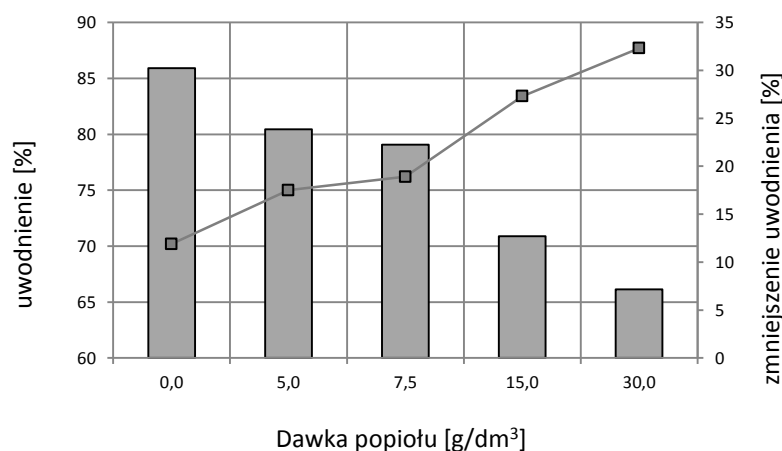


Rys. 8 Mechanizm procesu kondycjonowania osadów ściekowych z użyciem wiórów drzewnych; osad ściekowy niekondycjonowany (a), osad ściekowy kondycjonowany chemicznie (b), osad ściekowy kondycjonowany z użyciem wiórów drzewnych (c) [5, 32].

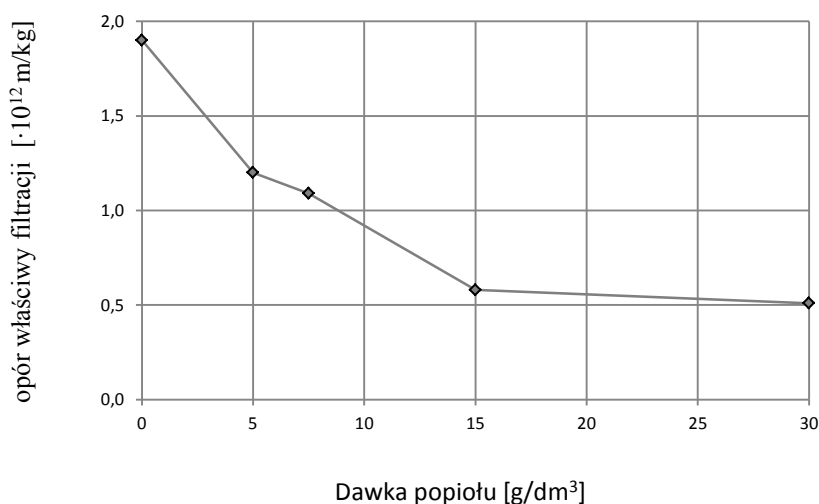
Skutecznością działania w aspekcie poprawy odwadnialności osadów ściekowych charakteryzują się uboczne produkty spalania paliw, m.in. popioły ze termicznej konwersji węgla lub biomasy. Główny mechanizm procesu kondycjonowania z zastosowaniem popiołów opiera się na neutralizacji ładunku elektrycznego, adsorpcji, mostkowaniu oraz aglomeracji cząstek osadów. Badania Panyue i wsp. [33] wykazały pozytywny wpływ aplikacji ubocznych produktów spalania węgla na wzrost wartości potencjału elektrokinetycznego dzeta z $-15,4$ mV dla surowego osadu ściekowego do 0 mV dla osadów modyfikowanych popiołem lotnym z węgla kamiennego w dawce równej 600% s.m. osadów. Specyficzne właściwości fizyko-chemiczne kondycjonowanych osadów determinują również flokulację zneutralizowanych cząstek. W wyniku mechanicznego kondycjonowania cząstki osadu gromadzą się wokół mikrosfer zaaplikowanych popiołów, co skutkuje aglomeracją flokuł oraz ich mostkowaniem. Dodatkowymi aspektami dozowania ubocznych produktów spalania jest zapobieganie blokowaniu mikrokanalów przez drobne cząsteczki oraz wzrost odporności wytworzonych flokuł na działanie naprężeń stycznych [5]. Na korzyść stosowania popiołów w procesach przeróbki osadów ściekowych przemawiają również względy ekonomiczne, warunkujące całkowitą opłacalność wdrożenia metody.

Studium literatury potwierdza technologiczno-ekonomiczne korzyści aplikacji ubocznych produktów spalania w procesach przeróbki osadów ściekowych. Panyue i wsp. [33] wykazali poprawę właściwości filtracyjnych osadów wraz ze wzrostem dawki dozowanych popiołów. Dodatek popiołu ze spalania węgla w ilości około 1 g/g s.m. skutkowało spadkiem oporu właściwego filtracji średnio o 58% oraz zmniejszeniem uwodnienia plaacka osadowego o około 20% względem surowego osadu. Z kolei analiza ekonomiczna przeprowadzona przez Wanga i Virraraghavana [34] wykazała znaczne korzyści związane z obniżeniem kosztów eksploatacyjnych oczyszczalni ścieków poprzez zastąpienie technologii chemicznego kondycjonowania dozowaniem popiołów lotnych ze spalania węgla. Rezultaty Wanga i Virraraghavana [34] potwierdziły, że wdrożenie mechanicznego kondycjonowania osadów popiołami ze spalania węgla kamiennego pozwala obniżyć koszty odwadniania nawet o blisko 80% w porównaniu do dozowania chemicznych reagentów.

W ramach badań własnych, przeprowadzono również testy laboratoryjne nad możliwością odwadniania osadów ściekowych kondycjonowanych popiołem ze spalania biomasy w elektrociepłowni. Jako materiał badawczy zastosowano popiół lotny pobrany z elektrofiltrów elektrociepłowni w Arłamowie (województwo podkarpackie). Analiza uzyskanych wyników wykazała, że wraz ze wzrostem dawki aplikowanego popiołu, uwodnienie osadów ściekowych wykazywało tendencję spadkową. W zależności od dozowanej ilości popiołu, wilgotność plaacka osadowego zmniejszyła się średnio o $11,9\div 32,3\%$ (Rys. 9). Mechaniczne kondycjonowanie osadów popiołem ze spalania biomasy skutkowało również spadkiem wartości oporu właściwego filtracji średnio o 73% względem próby kontrolnej (surowego osadu ściekowego) (Rys. 10). Uzyskane rezultaty potwierdzają celowość prowadzenia dalszych badań nad zastosowaniem innych frakcji odpadów w gospodarce osadowej.



Rys. 9 Wpływ kondycjonowania popiołem ze spalania biomasy na końcowe uwodnienie plaacka osadowego po procesie odwadniania metodą filtracji próżniowej.



Rys. 10 Wpływ kondycjonowania osadów ściekowych popiołem ze spalania biomasy na wartość oporu właściwego filtracji.

4. Podsumowanie

Intensyfikacja zabudowy oraz przyłączenie do systemu zbiorowego odprowadzania ścieków nowych odbiorców determinują wytwarzanie coraz większej ilości ubocznych produktów oczyszczania ścieków, w tym osadów. Wysokie koszty przetwarzania osadów ściekowych, stanowiące około 30÷40% kosztów inwestycyjnych oraz do 50% kosztów eksploatacyjnych oczyszczalni ścieków warunkują konieczność poszukiwania nowych, skutecznych i zarazem bardziej ekonomicznych rozwiązań w zakresie ich przetwarzania i końcowej utylizacji. Istotnym faktem jest również nadanie osadom ściekowym struktury umożliwiającej bezproblemowy transport i zagospodarowanie.

Jednym z najważniejszych, ale i zarazem najdroższych procesów przeróbki osadów ściekowych jest odwadnianie, skutkujące znaczącym zmniejszeniem objętości i uwodnienia osadów. Niemniej jednak, stosowane urządzenia do odwadniania nie zapewniają uzyskania zadowalających efektów bez wcześniejszej ingerencji w strukturę osadów ściekowych. Celem poprawy odwadnialności osadów, jako etap poprzedzający odwadnianie stosuje się proces kondycjonowania z użyciem różnych technik i substancji.

Zagadnienia dotyczące intensyfikacji usuwania wody z osadów ściekowych są w ostatnich latach przedmiotem intensywnych prac badawczych. Spośród dotychczas stosowanych sposobów kondycjonowania osadów, największą popularność zyskała metoda chemiczna z użyciem organicznych flokulantów. Obecny stan wiedzy dotyczący właściwości osadów oraz ich podatności na eliminację zawartej w nich wody determinuje potrzebę poszukiwania nowych substancji kondycjonujących, które przy wysokiej skuteczności działania będą dodatkowo charakteryzować się niskimi kosztami pozyskiwania i bezpieczeństwem ekologicznym. Jako alternatywne metody kondycjonowania osadów ściekowych, na etapie badań laboratoryjnych zastosowanie znalazły, m.in.: suchy lód, uboczne produkty uzdatniania wody oraz rozdrobnione muszle morskich skorupiaków. Prowadzone są również badania nad możliwością wspomagania odwadnialności osadów ściekowych z użyciem odpadów energetycznych. Zaletą aplikacji popiołów do osadów jest możliwość recyklingu ubocznych produktów spalania, które ze względu na nadmierną produkcję stwarzają problemy z właściwą utylizacją.

Literatura

- [1] A. Jama, *Wpływ komunalnych osadów ściekowych na plonowanie i rozwój wybranych klonów wierzby krzaczastej (Salix viminalis sp.)*, Praca doktorska, Wrocław 2011.
- [2] J. Bień J., K. Wystalska, *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, str. 2-20, Częstochowa 2011.
- [3] C.H. Lee, C.J. Liu. Enhanced sludge dewatering by dual polyelectrolytes conditioning, *Water Research*, 2000, 34 (18), str. 4430-4436.
- [4] J. Bień, T. Kamizela. Wpływ czasu ekspozycji pola elektromagnetycznego na parametry osadu ściekowego, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2000, 12, str. 502-506.
- [5] M. Wójcik, *Analiza efektywności kondycjonowania osadów ściekowych popiołami ze spalania biomasy*, Praca doktorska, Rzeszów 2017.
- [6] J.T. Novak, G.L. Goodman, A. Pariroo, J.C. Huang. The blinding of sludges during filtration, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1988, 60, str. 206-214.
- [7] P.A. Tuán, *Sewage sludge electro-dewatering*, Acta Universitatis Lappeenrantaensis – Diss. Lappeenranta University of Technology, str. 10-30, Lappeenranta 2011.
- [8] Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse. Fourth Edition*, McGraw-Hill Inc., str. 45, Nowy Jork 2004.
- [9] H. Liu, S. Yang, J. Shi, X. Xu, B. Fu. Towards understanding the dewatering mechanism of sewage sludge improved by bioleaching processing, *Separation and Purification Technology*, 2016, 165, str. 53-59.
- [10] Y. Qui, K.B. Thapa, A.F.A. Hoadley. Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties – A review, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171, str. 373-384.
- [11] F. Zhou, J. Wang, L. Zhou. Enhancing sewage sludge dewaterability by bioleaching approach with comparison to other physical and chemical conditioning methods, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2012, 24, str. 3466-3473.
- [12] S.K. Dentel. Chemical conditioning for solid-liquid separation processes, *Drying Technology*, 2010, 28(7), str. 843-849.
- [13] R.E. Sleeth. An assessment of polyelectrolytes for sludge conditioning at Wothing, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1970, 69 (1), str. 31.
- [14] C.P. James, *Sewage sludge II: conditioning, dewatering and thermal drying*, The Institute of Water Pollution Control, str. 27-35, Londyn 1981.
- [15] M. Ruiz-Hernando, G. Martinez-Elorza, J. Labanda, J. Llorens. Dewaterability of sewage sludge by ultrasonic, thermal and chemical treatments, *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230, str. 102-110.
- [16] J. Podedworna, K. Umiejewska, *Technologia osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, str. 25-35, Warszawa 2008.
- [17] J. Wang, J. Wang. Application of radiation technology to sewage sludge processing: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143, str. 2-7.
- [18] J. Li, L. Liu, J. Liu, T. Ma, A. Yan, Y. Ni. Effect of adding alum sludge from water treatment plant on sewage sludge dewatering, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4, str. 746-752.
- [19] Y.J. Lai, J.C. Liu. Co-conditioning and dewatering of alum sludge and waste activated sludge, *Water Science & Technology*, 2004, 50, str. 41-48.
- [20] I. Dogan, F.D. Sanin. Alkaline solubilisation and MW irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method, *Water Resources*, 2009, 43, str. 2139-2148.
- [21] H. Li, Y. Jin, R.B. Mahar, W.Z. Wang, Y.F. Nie. Effects and model of alkaline waste activated sludge treatment, *Bioresource Technology*, 2008, 99, str. 5140-5144.
- [22] A. Zaleska, E. Grabowska, *Nowoczesne procesy utleniania – ozonowanie, utlenianie fotokatalityczne, reakcja Fentona*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, str. 50-60, Gdańsk 2008.
- [23] M. Krzemieniewski, J. Janczukowicz, J. Pesta, M. Dębowski. Wpływ reakcji Fentona oraz zjawisk zachodzących podczas przepływu prądu elektrycznego na kondycjonowanie osadów ściekowych, *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska*, 2003, 21, str. 195-214.
- [24] D.Q. He, L.F. Wang, H. Jiang, H.Q. Yu. A Fenton-like process for the enhanced activated sludge dewatering, *Chemical Engineering Journal*, 2015, 272, str. 128-134.

- [25] S. Ledakowicz, D. Olejnik, J. Perkowski, H. Segota. Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Tryton X-114, *Przemysł Chemiczny*, 2001, 80(10), str. 453-459.
- [26] H. Zhang, J. Yang, W. Yu, S. Luo, L. Peng, X. Shen, Y. Shi, S. Zhang, J. Song, N. Ye, Y. Li, Ch. Yang, S. Liang. Mechanism of red mud combined with Fenton's reagent in sewage sludge conditioning, *Water Research*, 2014, 59, str. 239-247.
- [27] E. Nowicka, A. Machnicka. Higienizacja osadu nadmiernego suchym lodem, *Proceedings of ECOpole*, 2013, 7(2), str. 673-678.
- [28] E. Nowicka, A. Machnicka. Wpływ dezintegracji osadu nadmiernego suchym lodem na uwalnianie materii organicznej i nieorganicznej, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2014, 8, str. 307-310.
- [29] J.W.C. Wong, X.Y. Gu. Optimization of Fe^{2+} solids content ratio for a novel sludge heavy metal bioleaching process, *Water Science & Technology*, 2008, 57, str. 445-450.
- [30] J.M. Fontmorin, M. Sillanpää. Bioleaching and combined bioleaching/Fenton like processes for the treatment of urban anaerobically digested sludge: removal of heavy metals and improvement of the sludge dewaterability, *Separation and Purification Technology*, 2015, 156, str. 655-664.
- [31] D.Y. Lee, S.R. Jing, Y.F. Lin. Using seafood waste as sludge conditioners, *Water Science & Technology*, 2001, 44, str. 301-307.
- [32] A. Ding, F. Qu, S. Guo, Y. Ren, G. Xu, G. Li. Effect of adding wood chips on sewage sludge dewatering in a pilot-scale plate-and-frame filter press process, *RSC Advances*, 2014, 47, str. 24762-24768.
- [33] Z. Panyue, Ch. Changya, Z. Guangming, D. Jihua, Z. Yu, L. Haifeng. Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulphuric acid, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(3), str. 616-622.
- [34] S. Wang, T. Virraraghavan. Wastewater sludge conditioning by fly ash, *Waste Management*, 1997, 17(7), str. 443-450.

Oporność na antybiotyki tetracyklinowe u bakterii wyizolowanych z powietrza na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie

Czatkowska Małgorzata¹, Amenda Ewa¹, Koniuszewska Izabela¹

¹Koło Naukowe Mikrobiologów Molekularnych COCCUS, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, email: malgorzata.czatkowska@gmail.com, ewa.amenda@student.uwm.edu.pl, izabela.koniuszewska@student.uwm.edu.pl

Streszczenie

Ciągle narastanie zjawiska antybiotykooporności bakterii stanowi obecnie jeden z globalnych problemów ochrony zdrowia ludzi i zwierząt. Materiał do przeprowadzonych badań stanowiło powietrze pobrane metodą zderzeniową na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie. Dokonano oznaczeń ogólnej liczby bakterii, bakterii grupy coli, w tym *E. coli* oraz bakterii hemolizujących, na podłożach hodowlanych bez i z dodatkiem tetracykliny. Stwierdzono, że ok. 10% wszystkich wyizolowanych bakterii hemolizujących wykazywało oporność na tetracykliny, natomiast wśród bakterii grupy coli, 2%. Spośród wszystkich tetracyklinoopornych bakterii grupy coli, 40% stanowiły potencjalne szczepy *E. coli*.

Słowa kluczowe: Antybiotyki, antybiotykooporność, mikrobiologia powietrza, odpady komunalne, tetracykliny

1. Wprowadzenie

Jakość mikrobiologiczna powietrza jest jednym z podstawowych czynników, istotnie wpływających na stan zdrowia ludzi. Występujące w nim drobnoustroje, tj. grzyby i bakterie, mogą stanowić zasadniczy problem ochrony zdrowia. Jak wynika z licznych badań, drobnoustroje te mogą przyczynić się do występowania infekcji, alergii i chorób immunotoksycznych, w związku z czym w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie badaniami dotyczącymi występowania w powietrzu mikrobiologicznych czynników zakaźnych. Dominującą mikrobiotą powietrza atmosferycznego stanowią grzyby strzępkowe. W przypadku mikrobioty bakteryjnej, szczególnie istotna jest obecność w powietrzu szczepów antybiotykoopornych. Wpływają one znacząco na zdrowie publiczne, a ich występowanie w środowisku jest obserwowane coraz częściej. Decyduje to o konieczności systematycznego kontrolowania mikrobiologicznej jakości powietrza [1].

Odkrycie w 1938 roku pierwszego antybiotyku w postaci penicyliny zapoczątkowało nowy okres w dziedzinach medycyny i weterynarii. Niedługo później pojawiły się następne, zarówno naturalne jak i półsyntetyczne antybiotyki, co pozwoliło na wyeliminowanie wielu chorób zakaźnych, będących do tej pory przyczyną śmierci setek ludzi i zwierząt. Jednak już w latach 50. XX w. zaobserwowano mikroorganizmy odporne na antybiotyki, w wyniku czego pojawiły się problemy terapii chorób przez nie wywołanych [2]. W 1997r. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) ujęła narastające wciąż zjawisko antybiotykooporności w grupie największych zagrożeń dla zdrowia publicznego [3].

Istnienie oporności na antybiotyki jest naturalnym, biologicznym zjawiskiem, na który wpływ mają różne czynniki, włącznie z działalnością człowieka. Wyróżnia się wrodzoną i nabytą formę antybiotykooporności. Pierwsza z nich to naturalna niewrażliwość niektórych rodzajów lub gatunków bakterii na określone antybiotyki, co warunkuje ich struktura komórkowa, uniemożliwiając m.in. wnikanie antybiotyku do wnętrza. Zjawisko takie obserwować można w przypadku większości Gram-ujemnych bakterii, które wykazują oporność na działanie naturalnych penicylin. Antybiotykooporność nabyta polega na uzyskaniu niewrażliwości na dany antybiotyk lub ich grupę, przez bakterie wcześniej wrażliwe. Źródłem tej formy oporności są spontaniczne mutacje genomu, które pojawiają się z częstotliwością 1 na 10⁹ podziałów chromosomalnych [4].

Powszechne, a często również niedokładnie kontrolowane stosowanie antybiotyków, umożliwia przeżycie i adaptację bakterii posiadających geny oporności [2]. Drobnoustroje, w tym szczepy antybiotykooporne, które pochodzą ze składowisk odpadów komunalnych, mogą przedostawać się do gleby, wód powierzchniowych i podziemnych oraz do powietrza atmosferycznego. Mikroorganizmy te, obecne w powietrzu tworzą bioaerazol. Ze względu na skład gatunkowy oraz oddziaływanie na organizmy ludzi i zwierząt, możliwy jest podział aerozoli biologicznych na zakaźne, saprofityczne oraz mieszane. Każdy z wymienionych rodzajów wywiera wpływ na środowisko [5].

Wychodząc naprzeciw problemowi obecności antybiotyków w środowisku oraz szerzenia się antybiotykooporności wśród mikroorganizmów, środowiska naukowe oraz organizacje takie jak WHO, OIE oraz FAO apelują o rozsądne stosowanie tych substancji w leczeniu i profilaktyce. W wielu krajach, w tym również w krajach członkowskich UE, obowiązują ograniczenia w stosowaniu m. in. antybiotykowych stymulatorów wzrostu w produkcji zwierzęcej, mimo, iż skutkuje to zmniejszeniem efektu produkcyjnego. Innym rozwiązaniem jest również zwiększenie profilaktyki zakażeń bakteryjnych w postaci szczepionek, jako zastępstwo dla antybiotykoterapii. Związana jest z tym konieczność poprawy skuteczności istniejących już szczepionek [6].

Tetracykliny należą do przeciwbakteryjnych chemioterapeutyków, wykazujących szerokie spektrum działania wobec bakterii Gram-ujemnych oraz Gram-dodatnich, w tym również niektórych bakterii beztlenowych. Ze względu na niewysokie koszty produkcji oraz brak niepożądanych efektów ubocznych, są one powszechnie stosowane w przypadku zakażeń bakteryjnych oraz infekcji wywołanych przez ricketse, mykoplazmy i chlamydie [7]. Skuteczność działania tetracyklin została wykazana w leczeniu ludzi, jak i zwierząt. Tę grupę antybiotyków odkryto latach 40-tych XX wieku, a jej zużycie od tamtego czasu wciąż rośnie. Tetracykliny stosuje się z powodzeniem zarówno w terapii, jak i profilaktyce chorób skóry, płuc i układu moczowego. Zakażenia wywołane przez bakterie *E. coli* i *H. influenzae* stanowią główne wskazania przy podaniu tetracyklin u ludzi [8].

Według szacunkowych danych, rocznie na świecie wykorzystuje się 100 do 200 tysięcy ton tego antybiotyku, z czego więcej niż 30% zostaje wykorzystane w medycynie weterynaryjnej. Współczesne metody stosowane w produkcji zwierzęcej wymagają stosowania antybiotyków, zarówno w celach terapeutycznych, jak i profilaktycznych. Obecność dużej liczby zwierząt, skumulowanych na ograniczonej powierzchni, przy trudnych do zapewnienia właściwych warunkach zoohigienicznych, skutkuje m. in. szerzeniem się chorób zakaźnych. Chemioterapeutyki przeciwbakteryjne są stosowane powszechnie w produkcji zwierzęcej jako czynniki przeciwdziałające występowaniu chorób. Tetracykliny przez długi czas stosowane były w chowie i hodowli zwierzęcej jako antybiotykowe stymulatory wzrostu (ASW), pozwalające na przyspieszenie wzrostu zwierząt gospodarskich [6]. Dnia 1 stycznia 2006 r. na terenie Unii Europejskiej wprowadzono całkowity zakaz stosowania ASW [9].

Tetracykliny blokują syntezę białek bakteryjnych, w wyniku czego hamują rozwój drobnoustrojów. Ta grupa antybiotyków wiąże się do rybosomu 30S i uniemożliwia przyłączenie aminoacylo-tRNA na mRNA, co skutkuje zatrzymaniem translacji. Połączenie tetracykliny z rybosomem to proces odwracalny. W celu interakcji z docelową cząsteczką, antybiotyki te muszą przenikać przez bakteryjne błony komórkowe. Mechanizmy ochronne na działanie tetracyklin, wykształcone przez różne rodzaje drobnoustrojów, polegają na uniemożliwieniu związania antybiotyku do rybosomu lub wydaleniu go z komórki niedługo po wnikięciu. Pierwszy z opisanych mechanizmów ochronnych rozwinięty jest przede wszystkim u bakterii Gram-dodatnich, drugi z kolei u bakterii Gram-ujemnych [7].

2. Materiały i metody

Materiał do badań stanowiło powietrze, pobrane metodą zderzeniową na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie (12 X 2017r. oraz 17 X 2017r.). Poboru prób dokonano na 5 różnych stanowiskach:

- (1) Hala przerobu (obróbka biologiczna),
- (2) Hala produkcyjna (przetwarzanie mechaniczne odpadów zmieszanych),
- (3) Przyjęcie odpadów,

- (4) Sortownia selektywna,
- Stanowisko kontrolne (parking zlokalizowanym na terenie Zakładu).

Analizy mikrobiologiczne obejmowały następujące oznaczenia:

- Ogólnej liczby bakterii heterotroficznych, zdolnych do wzrostu w temperaturze 22°C
Pobór na podłoże odżywcze TSA z i bez dodatku tetracykliny (16mg/l) w dwóch powtórzeniach. Inkubacja w 22°C przez 48h w warunkach tlenowych.
- Liczby bakterii hemolizujących
Pobór na podłoże odżywcze z 5% krwią barania z i bez dodatku tetracykliny (16mg/l) w dwóch powtórzeniach. Inkubacja w 37°C przez 48h w warunkach tlenowych.
- Liczby bakterii grupy coli, w tym *Escherichia coli*
Pobór na podłoże chromogenne (Chromocult Coliform Agar) z i bez dodatku tetracykliny (16mg/l) w dwóch powtórzeniach. Inkubacja w 37°C przez 48h w warunkach tlenowych.

3. Wyniki

3.1 Ogólna liczba bakterii heterotroficznych

Dane dotyczące ogólnej liczby bakterii heterotroficznych przedstawiają tabele 1 i 2. Ogólna liczba bakterii wyizolowanych na podłożu odżywczym, jakim jest podłoże TSA (agar tryptozowo sojowy), była zróżnicowana i kształtowała się w zakresie od $1,15 \times 10^3$ jtk/m³ do $2,23 \times 10^5$ jtk/m³, w zależności od daty i miejsca poboru próby. Liczba bakterii wyizolowanych na tym podłożu z dodatkiem tetracykliny wahała się w zakresie od 8×10^1 jtk/m³ do $9,6 \times 10^2$ jtk/m³. Średnio największe koncentracje bakterii heterotroficznych obserwowano na stanowisku 1 ($1,66 \times 10^5$ jtk/m³), zaś w przypadku bakterii opornych na tetracyklinę – na stanowisku 1 ($6,1 \times 10^2$ jtk/m³) i 3 ($5,9 \times 10^2$ jtk/m³). Średnie najmniejsze liczebności bakterii heterotroficznych opornych na tetracyklinę zanotowano na stanowisku 2 ($1,8 \times 10^2$ jtk/m³). Około 0,5% wszystkich wyizolowanych bakterii heterotroficznych wykazywało oporność na badany antybiotyk. Podczas pierwszego poboru powietrza (12 X 2017r.) zaobserwowano wyższe średnie liczebności wyizolowanych bakterii w stosunku do poboru następnego (17 X 2017r.), na co wpływ mogły mieć warunki atmosferyczne, rodzaj i ilość przyjętych i przetwarzanych odpadów.

Tabela 1. Ogólna liczba bakterii heterotroficznych [jtk/m³].

Data poboru próby	Stanowisko poboru powietrza				
	1	2	3	4	K
12 X 2017r.	$2,23 \times 10^5$	$5,37 \times 10^4$	$1,66 \times 10^4$	$2,23 \times 10^5$	$1,15 \times 10^3$
17 X 2017r.	$1,08 \times 10^5$	$8,8 \times 10^3$	$2,28 \times 10^4$	$2,96 \times 10^4$	$1,35 \times 10^3$

Tabela 2. Ogólna liczba bakterii heterotroficznych opornych na tetracyklinę [jtk/m³].

Data poboru próby	Stanowisko poboru powietrza				
	1	2	3	4	K
12 X 2017r.	$9,6 \times 10^2$	$2,8 \times 10^2$	$5,4 \times 10^2$	$1,4 \times 10^2$	$1,4 \times 10^2$
17 X 2017r.	$2,6 \times 10^2$	$8,0 \times 10^1$	$6,4 \times 10^2$	$2,4 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$

3.2 Ogólna liczba bakterii hemolizujących

Dane dotyczące ogólnej liczby bakterii hemolizujących przedstawiają tabele 3 i 4. Średnie liczebności bakterii hemolizujących w próbkach przebadanego powietrza wahały się od $1,4 \times 10^3$ jtk/m³ do $2,23 \times 10^5$ jtk/m³,

a w przypadku bakterii hemolizujących wykazujących oporność na tetracyklinę – od < 1 jtk/m³ do $4,5 \times 10^4$ jtk/m³. Średnią największą koncentrację bakterii hemolizujących obserwowano na stanowisku 1 ($1,42 \times 10^5$ jtk/m³), a w przypadku bakterii opornych na badany antybiotyk – na stanowisku 2 ($2,2 \times 10^4$ jtk/m³). Średnią najmniejszą liczbę bakterii hemolizujących, wykazujących oporność na tetracyklinę, zanotowano na stanowisku 2 (2×10^1 jtk/m³). Spośród wszystkich wyizolowanych bakterii hemolizujących, niecałe 10% stanowiły szczepy tetracyklinooporne.

Tabela 3. Ogólna liczba bakterii hemolizujących [jtk/m³].

Data poboru próby	Stanowisko poboru powietrza				
	1	2	3	4	K
12 X 2017r.	$2,23 \times 10^5$	$2,23 \times 10^2$	$1,4 \times 10^3$	$2,23 \times 10^5$	4×10^1
17 X 2017r.	$6,12 \times 10^4$	$1,8 \times 10^3$	$2,23 \times 10^5$	6×10^3	2×10^2

Tabela 4. Ogólna liczba bakterii hemolizujących opornych na tetracyklinę [jtk/m³].

Data poboru próby	Stanowisko poboru powietrza				
	1	2	3	4	K
12 X 2017r.	$4,5 \times 10^4$	4×10^1	2×10^1	$7,6 \times 10^2$	1×10^1
17 X 2017r.	< 1	< 1	$4,5 \times 10^4$	< 1	5

3.3 Ogólna liczba bakterii grupy coli, w tym *Escherichia coli*

Dane dotyczące ogólnej liczby bakterii grupy coli, w tym *Escherichia coli*, przedstawiają tabele 5 i 6. Ogólna liczba bakterii grupy coli kształtowała się w zakresie od $1,0 \times 10^3$ jtk/m³ do $4,45 \times 10^4$ jtk/m³, zaś w przypadku bakterii grupy coli opornych na tetracykliny od $1,5 \times 10^1$ jtk/m³ do $6,5 \times 10^2$ jtk/m³. W zależności od daty i miejsca poboru próby, liczba potencjalnych bakterii *Escherichia coli* wahała się od 1×10^2 jtk/m³ do $3,9 \times 10^3$ jtk/m³, a dla *E. coli* wykazujących oporność na tetracyklinę – od < 1 jtk/m³ do $2,1 \times 10^3$ jtk/m³. Największe średnie koncentracje bakterii grupy coli i *E. coli* stwierdzono na stanowisku 1 (odpowiednio $2,42 \times 10^4$ jtk/m³ oraz $2,57 \times 10^3$ jtk/m³). W przypadku drobnoustrojów opornych na tetracykliny, największą średnią ich liczbę zanotowano również na stanowisku 1 ($3,4 \times 10^2$ jtk/m³ dla grupy coli oraz $1,05 \times 10^2$ jtk/m³ dla *E. coli*). Około 2% wszystkich wyizolowanych bakterii grupy coli wykazywało oporność na badany antybiotyk. Spośród wszystkich tetracyklinoopornych bakterii grupy coli, 40% stanowiły potencjalne szczepy *E. coli*. Podczas pierwszego poboru powietrza (12 X 2017r.) zaobserwowano wyższe średnie liczebności wyizolowanych bakterii w stosunku do poboru powietrza z dnia 17 X 2017r. Mogło być to spowodowane odmiennymi warunkami atmosferycznymi oraz różnicami w rodzaju i ilości przyjętych i przetwarzanych odpadów.

Tabela 5. Ogólna liczba bakterii grupy coli, w tym *E. coli* [jtk/m³].

Data poboru próby		Stanowisko poboru powietrza				
		1	2	3	4	K
12 X 2017r.	Grupa coli	$4,45 \times 10^4$	$4,96 \times 10^3$	$2,26 \times 10^3$	$2,84 \times 10^3$	2×10^1
	<i>E. coli</i>	$3,9 \times 10^3$	$1,06 \times 10^3$	$1,2 \times 10^2$	$8,8 \times 10^2$	< 1
17 X 2017r.	Grupa coli	$2,5 \times 10^3$	1×10^3	$5,35 \times 10^3$	$1,45 \times 10^2$	1×10^1
	<i>E. coli</i>	$1,2 \times 10^3$	1×10^2	7×10^2	1×10^2	< 1

Tabela 6. Ogólna liczba bakterii grupy coli, w tym *E. coli*, opornych na tetracyklinę [jtk/m³].

Data poboru próby		Stanowisko poboru powietrza				
		1	2	3	4	K
12 X 2017r.	Grupa coli	6,5 x 10 ²	1,5 x 10 ¹	1,5x 10 ¹	3,5 x 10 ¹	< 1
	<i>E. coli</i>	2,1 x 10 ²	< 1	4 x 10 ¹	< 1	< 1
17 X 2017r.	Grupa coli	2 x 10 ¹	3 x 10 ¹	5 x 10 ¹	2 x 10 ¹	< 1
	<i>E. coli</i>	< 1	< 1	8 x 10 ¹	5	< 1

4. Dyskusja

Jednym z głównych, globalnych problemów współczesnego społeczeństwa jest zjawisko narastającej oporności mikroorganizmów na obecnie stosowane leki przeciwdrobnoustrojowe. Jest to efekt niewłaściwego postępowania z antybiotykami (m.in. przepisywania pacjentom przez lekarzy antybiotyku bez wcześniejszego wykonania antybiogramu), uniemożliwiający zwalczanie mikroorganizmów chorobotwórczych i potencjalnie chorobotwórczych przez większość dostępnych leków.

Większość prowadzonych badań z zakresu mikrobiologii powietrza skupia się na analizie czystości powietrza, przy uwzględnieniu ogólnej liczby bakterii. Pozwala to zakwalifikować dany bioaerazol do konkretnej klasy czystości. Ważnym aspektem w badaniu zagrożeń, jakie może nieść za sobą zanieczyszczenie powietrza, jest określenie przyczyn zakażeń ludzi. Pomocne w tym celu może być określenie antybiotykooporności drobnoustrojów izolowanych z bioaerazoli. Badania Gandara i in. [10] przeprowadzone w Teksasie wykazały znaczny udział antybiotykoopornych bakterii z rodzaju *Staphylococcus* w powietrzu wewnątrz domów mieszkalnych. Ampicylinooporność wykazywało prawie 55% wyizolowanych szczepów gronkowca złocistego, z kolei oporność na penicylinę ponad 60%. W badaniach Botelho i in. [11] wykazano częste występowanie lekooporności wśród gronkowców koagulazoujemnych wyizolowanych z powietrza. Ponad 60% badanych izolatów wykazywała oporność na metycylinę, prawie 40% na gentamycynę, a 22% na klindamycynę.

Łańcuch żywniowy może być jednym z czynników odgrywających zasadniczą rolę w transmisji oporności. Analiza wyników uzyskanych przez Chajęcką-Wierzchowską i in. [12] zwraca uwagę na częste występowanie w żywności gotowej do spożycia antybiotykoopornych enterokoków. W przeprowadzonych badaniach u ponad połowy wyizolowanych szczepów stwierdzano oporność na przynajmniej jeden antybiotyk. Najczęściej występowały geny oporności na tetracyklinę, (tet(L), tet(K), tet(M)), które powszechnie występują również u izolatów klinicznych. Występowanie antybiotykooporności wśród mikroorganizmów izolowanych z żywności może prowadzić do transmisji genów oporności, m. in. w wyniku wyrzucania opakowań pozostałych po spożyciu, które trafiają następnie do zakładów gospodarujących odpadami.

Doświadczenia ostatnich lat wskazują na wzrost prawdopodobieństwa wystąpienia chorób wywołanych przez drobnoustroje, które uważane były dotychczas jedynie za potencjalnie chorobotwórcze. Ze względu na ogromną, genetyczną plastyczność bakterii *Escherichia coli*, kwestia ich antybiotykooporności w środowisku nabiera szczególnego znaczenia. Na podstawie prac różnych badaczy, przedstawionych poniżej, stwierdzić można, że antybiotykooporność bakterii heterotroficznych, wyizolowanych ze ścieków komunalnych i wód powierzchniowych, zmienia się w znacząco, w bardzo szerokich granicach. Da Costa i in. [13] wykazali, że 80,7% bakterii *Escherichia coli* pochodzących ze ścieków komunalnych wykazywało oporność na tetracykliny. Z kolei w badaniach Pignato i in. [14] stwierdzono, że jedynie 17% szczepów tego gatunku, wyizolowanych ze ścieków, to szczepy tetracyklinooporne. W badaniach antybiotykooporności *E. coli* wyizolowanych z cieków potokowych, Bartosiewicz i in. [15] wykazali 41-procentowy udział szczepów opornych na tetracykliny. W niniejszych badaniach wykazano 4% udział tetracyklinoopornych, potencjalnych *E. coli* spośród wszystkich wyizolowanych z powietrza szczepów tego gatunku.

Pracownicy zakładów gospodarki odpadami komunalnymi to grupa zawodowa szczególnie narażona na wysokie ryzyko zdrowotne, wynikające z obecności dużych stężeń grzybów pleśniowych i bakterii

mezofilnych. Zawodowa ekspozycja na wymienione czynniki mikrobiologiczne może skutkować wystąpieniem niekorzystnych skutków zdrowotnych. Największe zagrożenie dotyczące środowiska pracy, na terenie sortowni odpadów, związane jest ze szkodliwością składników bioaerozolu, który przenoszony drogą powietrzną wnika do organizmu między innymi przez błony śluzowe i układ oddechowy. Aby zminimalizować ryzyko związane z ekspozycją pracowników sortowni odpadów na czynniki biologiczne, zaleca się wdrożenie automatyzacji procesu pracy, a przede wszystkim wyposażenie osób zatrudnionych w środki indywidualnej ochrony zdrowia (właściwą odzież roboczą, osłonę oczu, rękawice i obuwie ochronne). Niezwykle ważne jest również rygorystyczne stosowanie się do zasad higieny osobistej [16].

5. Podsumowanie

Liczebności oznaczanych grup drobnoustrojów, w tym wykazujących oporność na tetracyklinę, wahały się w zależności od stanowiska i daty poboru prób powietrza. Najmniejszym średnim zanieczyszczeniem bakteriologicznym, biorąc pod uwagę wszystkie oznaczane grupy drobnoustrojów, charakteryzowała się hala produkcyjna, z kolei największym - hala przerobu. Najwyższy procentowy udział szczepów tetracyklinoopornych stwierdzono wśród bakterii hemolizujących, zdolnych do lizy erytrocytów, a więc potencjalnie chorobotwórczych. Przeprowadzone badania wskazały na wysoki odsetek potencjalnych szczepów *Escherichia coli* spośród wszystkich tetracyklinoopornych pałeczek grupy coli. Dowiedziono, że bakterie odporne na tetracykliny są obecne w powietrzu na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie, co może wynikać z ich obecności w odpadach komunalnych, związanych z działalnością człowieka. Transmisja drobnoustrojów antybiotykoopornych w środowisku jest zjawiskiem isotnym.

Literatura

- [1] Ł. Kubera, J. Studzińska, W. Dokładna, M. Małecka-Adamowicz, W. Donerski. Mikrobiologiczna jakość powietrza w wybranych przedszkolach oraz antybiotykooporność bakterii z rodzaju *Staphylococcus* spp., *Medycyna pracy*, 2015, 66 (1), pp. 49-56.
- [2] K. Buczek, M. Marc. Antybiotykooporność bakterii – przyczyny i skutki, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska. Sectio DD:Medicina Veterinaria*, 2009, 64 (3), pp. 1-8.
- [3] M. Jałowiecki, J. Chojniak, G. Płaza. Analiza antybiotykooporności w bakteryjnych szczepach środowiskowych, *Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska*, vol. 8, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2016, pp.. 69-77.
- [4] M. Popowska. Antybiotykooporność w środowisku naturalnym - przyczyny i konsekwencje, *Kosmos*, 2017, vol. 66 (1), pp. 81-91.
- [5] K. Berleć, K. Budzińska, B. Szejniuk, A. Kułakowska, Ocena oddziaływania składowiska odpadów komunalnych na wybrane parametry mikrobiologiczne powietrza, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 2009, Vol. 11, pp. 1317-1328.
- [6] M. Truszczyński, Z. Pejsak. *Antybiotyki zalecane w leczeniu chorób bakteryjnych zwierząt oraz zjawisko antybiotykooporności*, *Życie Weterynaryjne* 2013, No. 88 (2), pp. 101-104.
- [7] V. F. Samanidou, K. I. Nikolaidou, I. N. Papadoyanis. Advances in Chromatographic Analysis of Tetracyclines in Foodstuffs of Animal Origin - A Review, *Separation & Purification Reviews*, 2007, No. 36, pp. 1-69.
- [8] I. Chopra, M. Roberts. Tetracycline Antibiotics: Mode of Action, Applications, Molecular Biology, and Epidemiology of Bacteria Resistance, *American Society for Microbiology*, 2001, No. 65, pp. 232 – 260.
- [9] Rozporządzenie (WE) 1831/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 sierpnia 2003 r. w sprawie dodatków stosowanych w żywieniu zwierząt (Dz.U.UE. L 268 z 18.10.2003).
- [10] A. Gandara, L. C. Mota, C. Flores, H. R. Perez, C. F. Green, S. G. Gibbs. Isolation of *Staphylococcus aureus* and Antibiotic-Resistant *Staphylococcus aureus* from Residential Indoor Bioaerosols. *Environmental Health Perspectives* 2006, No. 114, pp. 1859-1864.
- [11] A. M. N. Botelho, Z. G. Nunes, M. D. Asensi, M. Z. R. Gomes, S. E. L. Fracalanza, A. M. S. Figueiredo. Characterization of coagulase-negative staphylococci isolated from hospital indoor air and a comparative

- analysis between airborne and inpatient isolates of *Staphylococcus epidermidis*. *Journal of Medical Microbiology*, 2012, No. 61, pp. 1136-1145.
- [12] W. Chajęcka-Wierzchowska, A. Zadernowska, Ł. Łaniewska-Trokenheim. Fenotypowa i genotypowa oporność na antybiotyki szczepów z rodzaju *Enterococcus* izolowanych z żywności gotowej do spożycia, Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków, 2015, pp. 25–34.
- [13] P. M. da Costa, P. Vaz-Pires, F. Bernardo. Antimicrobial resistance in *Escherichia coli* isolated in wastewater and sludge from poultry slaughterhouse wastewater, *Journal of Environmental Health*, 2008, 70(7), pp. 40-45.
- [14] S. Pignato, M. A. Coniglio, G. Faro, F. X. Weill., G. Giammanco. Plasmid-mediated multiple antibiotic resistances of *Escherichia coli* in crude and treated wastewaters used in agriculture, *Journal of Water and Health*, 2009, No. 251-8, pp. 251-258.
- [15] M. Bartosiewicz, M. Michalska, M. Cieszyńska. Antybiotykooporność bakterii heterotroficznych jako skutek zanieczyszczenia środowiska, *Medycyna Środowiskowa - Environmental Medicine*, 2014, 17(4), pp. 38-46.
- [16] A. Kozajda, I. Szadkowska-Stańczyk. Wybrane dolegliwości i choroby oraz wiedza o narażeniu biologicznym i przestrzeganie zasad higieny u pracowników sortowni odpadów komunalnych, *Medycyna pracy*, 2009, 60 (6), pp. 491-499.

Występowanie bakterii antybiotykoopornych w jeziorze Niegocin

Adriana Osińska¹, Piotr Jachimowicz¹

¹Wydział Nauk o Środowisku, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, email: adriana.osinska@uwm.edu.pl, p.jachimowicz92@gmail.com

Streszczenie

Jednym z głównych źródeł przedostawania się bakterii lekoopornych do środowiska naturalnego są oczyszczalnie ścieków, odprowadzające ścieki do zbiorników wodnych. Celem przeprowadzonych badań była ocena ilości bakterii antybiotykoopornych przedostających się z oczyszczalni ścieków do jeziora Niegocin. Badania mikrobiologiczne obejmowały określenie ogólnej liczby bakterii heterotroficznych oraz bakterii opornych na β -laktamy, fluorochinolony oraz tetracykliny. Do badań pobrane zostały próbki: ścieków odpływających z oczyszczalni oraz próbki wody z jeziora Niegocin bezpośrednio na odpływie, 100m za odpływem ścieków oraz w okolicach plaży miejskiej w Giżycku. Odpowiednie rozcieńczenia próbek ścieków wysiewano na płytki Petriego bez i z dodatkiem odpowiednich antybiotyków, a następnie próbki inkubowano w temperaturze 30°C przez 48h. W ściekach dopływających do oczyszczalni dominowały bakterie fluorochinolonooporne (6×10^5 jtk/ml), natomiast w pozostałych stanowiskach bakterie betalaktamooporne. Badania wykazały, iż mimo dużego procentu redukcji bakterii antybiotykoopornych poprzez procesy stosowane w oczyszczaniu ścieków bakterie te nadal są obserwowane w środowisku naturalnym. Ilości bakterii lekoopornych obserwowanych w zbiorniku wodnym uległy znacznemu zmniejszeniu w porównaniu do bakterii lekoopornych występujących w ściekach. Mimo to należy pamiętać, że sama ich obecność w środowisku może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt.

Słowa kluczowe: Bakterie antybiotykooporne, woda jeziorna, oczyszczalnia ścieków, antybiotyki, ścieki

1. Wstęp

Problem oporności bakterii na środki przeciwdrobnoustrojowe stanowi obecnie jedno z czołowych wyzwań dla zdrowia publicznego. Powszechne stosowanie antybiotyków w leczeniu ludzi i zwierząt, przyczyniło się do występowania ciągłej presji selekcyjnej na drobnoustroje, a tym samym do rozwoju zjawiska oporności bakterii na antybiotyki [1, 2]. Wzrost zużycia antybiotyków obserwowany jest zarówno w krajach uprzemysłowionych, jak również rozwijających się [3]. Pozostałości antybiotyków są powszechnie wykrywalne w wodach powierzchniowych, osadach dennych [4, 5], ale także nawet w wodach podziemnych o głębokości większej niż 10 m [6] czy w wodzie pitnej [7]. Oprócz faktu, iż antybiotyki mogą stanowić zanieczyszczenie chemiczne danego zbiornika, ich obecność w wodzie może również przyspieszyć rozwój determinantów lekooporności wśród bakterii [1]. Obecność antybiotyków w środowisku jest niebezpieczna również z uwagi na hamowanie wzrostu lub niszczenie rodzimych społeczności bakterii, które odgrywają kluczową rolę w procesach biochemicznych takich jak np. przemiany związków azotowych czy fosforowych [8, 9]. Rzeki czy jeziora będące odbieralnikiem ścieków są także ważną częścią ekosystemu, stanowiąc często podstawowe źródło wody pitnej dla zwierząt dzikich czy będąc wykorzystywane do nawadniania upraw oraz do celów rekreacyjnych [10]. Dlatego zanieczyszczenie wód pozostałościami antybiotyków, bakteriami lekoopornymi czy genami odpowiedzialnymi za antybiotykooporność sprzyja dalszemu rozpowszechnianiu lekooporności w środowisku.

Wzrost obserwowanych ilości bakterii, które wykazują oporność na antybiotyki odgrywa istotne znaczenie w ochronie zdrowia. Bakterie antybiotykooporne wywołujące choroby nie reagują na środki przeciwdrobnoustrojowe, a co za tym idzie procesy chorobowe dłużej trwają i stwarzają większe ryzyko śmierci [11]. Dodatkowo bakterie antybiotykooporne przekazane przez zwierzęta bezpośredniego ludziom w łańcuchu pokarmowym lub podczas kontaktu mogą przyczynić się do rozwoju zakażeń opornych na leczenie antybiotykami [3]. Występowanie oporności na antybiotyki nie jest ograniczone wyłącznie do bakterii

patogennych. Liczne badania wykazały także obecność lekooporności u szczepów środowiskowych pochodzą z środowiska glebowego lub z ekosystemów wodnych [12]. Szczególnie niebezpieczne zdaje się przekazywanie genów między szczepami klinicznymi a środowiskowym, dzięki czemu szczepy te mogą zyskać oporność na kilka różnych klas antybiotyków (wielolekooporność) lub nabyć geny odpowiedzialne za wirulencje [13, 14]. Rosnąca antybiotykooporność wśród bakterii stwarza zatem realne problemy, z uwagi na ograniczanie możliwości terapeutycznych w zwalczaniu tych mikroorganizmów [10].

Drogi rozpowszechniania lekoopornych bakterii prowadzą od zbiorowisk ludzkich, ferm hodowlanych, skąd pozostałości leków trafiają bezpośrednio do środowiska wodnego lub pośrednio poprzez zrzuty ścieków oczyszczonych [15]. Niska skuteczność oczyszczania ścieków szpitalnych lub brak ich oczyszczania przed dopływem do miejskich oczyszczalni ścieków, może przyczynić się do transmisji bakterii opornych wielolekoopornych ze ścieków szpitalnych do ścieków komunalnych, a następnie wraz z oczyszczonymi ściekami bezpośrednio do wód powierzchniowych (jeziora/rzeki) będących odbiornikami tych ścieków [16,17]. Głównym czynnikiem mającym wpływ na szerzenie antybiotykooporności jest zdolność bakterii do transferu i rozpowszechniania genów za pośrednictwem ruchomych elementów takich jak plazmidy i transpozony [11]. Dużą rolę przypisuje się również integronom, elementom genetycznym występującym u bakterii Gram-ujemnych zdolnym do rozpowszechniania genów oporności na antybiotyki [18]. Oczyszczalnie ścieków stanowią zatem ważny rezerwuuar drobnoustrojów niosących ogromną pulę genów oporności [19]. Wraz z oczyszczonymi ściekami mogą one przenikać do gleb, wód powierzchniowych oraz do ujęć wody pitnej [20]. Środowisko wodne, do którego odprowadzane są ścieki oczyszczone, stanowi idealne medium do rozpowszechniania się bakterii opornych na antybiotyki oraz genów odpowiedzialnych za oporności na antybiotyki. Dodatkowo środowisko stanowi także drogą przez którą geny oporności wprowadzane do bytujących tam zbiorowisk bakteryjnych [21].

Celem przeprowadzonych badań była ocena ilości bakterii antybiotykoopornych przedostających się z ściekami odprowadzanymi z oczyszczalni ścieków do jeziora Niegocin. Do badań zostały wybrane 3 najczęściej stosowane w lecznictwie klasy antybiotyków tj. β -laktamy, fluorochinolony oraz tetracykliny.

2. Teren i metodyka badań

Jezioro Niegocin jest jednym z największych jezior zaliczanych do Krainy Wielkich Jezior Mazurskich, które jest położone na południe od Giżycka. Powierzchnia jeziora stanowi obszar 260 ha, średnia głębokość jeziora wynosi 9,9 m., natomiast największą głębokość około 40 m osiąga w okolicach Giżycka. Jezioro charakteryzuje się mało rozwiniętą linią brzegową oraz urozmaiconą rzeźbą dna, gdyż na obszarze jeziora występuje wiele zagłębień i rozległych płycizn śródjeziornych [22]. Brzegi jeziora są przeważnie niskie i płaskie z mało urozmaiconym otoczeniem, przeważa występowanie pól i łąk, a także niewielka ilość lasów leżących przy północno – zachodnich brzegach. Wokół jeziora położonych jest wiele ośrodków wypoczynkowych oraz atrakcyjne miejscowości turystyczne takie jak: Giżycko, Wilkasy, Strzelce i Kleszczewo, a dodatkowo przez Niegocin biegnie szlak żeglowny z Giżycka do Mikołajek, Rucianego-Nidy i do Piza [23,24].

Do jeziora odprowadzone są bezpośrednio ścieki z oczyszczalni mechaniczno-biologicznej z podwyższonym usuwaniem fosforu z miejscowości Bystry koło Giżycka. Do oczyszczalni doprowadzane są ścieki o charakterze komunalnym i przemysłowym systemem kanalizacji grawitacyjnej i tłocznej oraz dowożone taborem asenizacyjnym z terenu miasta Giżycko, części gminy Giżycko- (Antonowo, Bystry, Perkunowo, Wilkasy, Piekna Góra, Sulimy) oraz Krukłanki. W skład systemu odbioru i unieszkodliwiania ścieków wchodzi 10 przepompowni oraz oczyszczalnia z węzłem obróbki osadów pościekowych, która łącznie doprowadzają ok. 2,4 mln m³ ścieków rocznie [24,25].



Rys. 1 Teren badań: x1- miejska oczyszczalnia w Giżycku, x2-: miejsce zrzutu ścieków do jeziora, x3-100mza miejscem zrzutu ścieków do jeziora, x4-plaża miejska nad jeziorem Niegocin (Opracowanie własne)

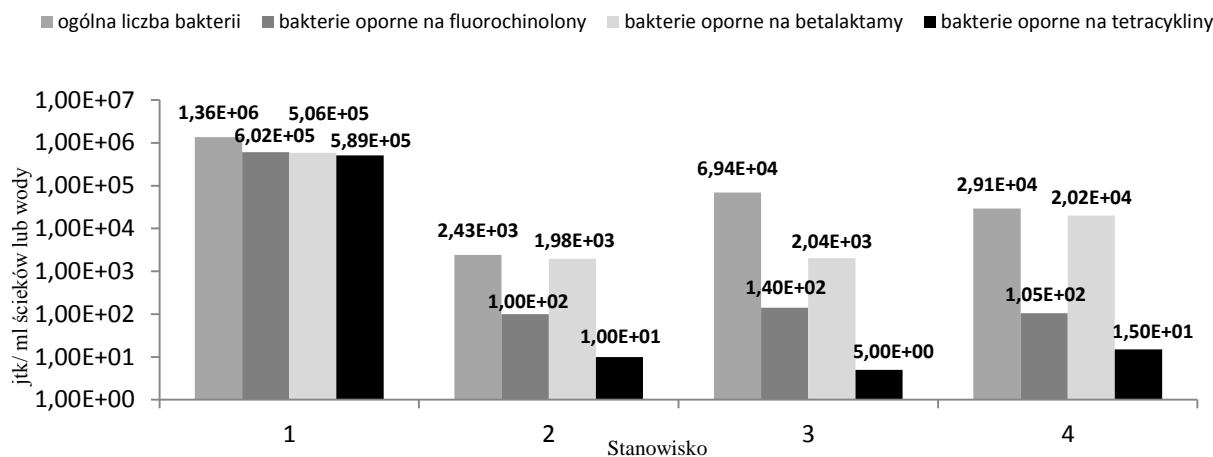
Do badań zostały pobrane próbki ścieków odpływających z miejskiej oczyszczalni ścieków z miejscowości Bystry koło Giżycka oraz próbki wody z następujących stanowisk: miejsce zrzutu ścieków do jeziora, 100m za miejscem zrzutu ścieków do jeziora oraz w okolicach plaży miejskiej nad jeziorem Niegocin. Próbki do badań mikrobiologicznych pobrano do jałowych butelek, a następnie dostarczono do laboratorium w ciągu 12h. Odpowiednie rozcieńczenia próbek ścieków oraz wody wysiewano na płytki Petriego z podłożem odżywczym TSA (Tryptic Soy Agar) oraz podłożem TSA z dodatkiem odpowiednich antybiotyków z klasy: tetracyklin (oksytetracykliną), fluorochinolonów (norfloksacyną) oraz beta-laktamów (ampicyliną). Następnie próbki inkubowano w temperaturze 30°C przez 48h. Hodowane kolonie policzono, a wyniki zostały wyrażone w jtk (jednostki tworzące kolonie) na ml wody lub ścieków odpływających z oczyszczalni.

3. Wyniki i dyskusja

Antybiotyki są jednymi z najczęściej używanych grupy leków stosowanych w medycynie [3]. Oporność na antybiotyki stanowi bardzo duży problem w całym świecie. Rozprzestrzenianie się bakterii opornych na antybiotyki (ARB) oraz genów oporności na antybiotyki (ARGs) w środowisku jest poważnym problemem zdrowia publicznego, a ekosystem wodny jest znaczącym źródłem ARB i ARGs. Wzrost zjawiska oporności na antybiotyki wśród drobnoustrojów jest zgłaszany prawie codziennie zarówno literaturze popularnej i naukowej [10, 26].

Przeprowadzone analizy wskazują, iż w ściekach po procesach oczyszczania dominowały bakterie odporne na antybiotyki z klasy fluorochinolonów ($6,02 \times 10^5$ jtk/ml ścieków), natomiast na pozostałych stanowiskach dominujące były bakterie betalaktamoo odporne (w zakresie od $1,9 \times 10^3$ do $2,02 \times 10^4$ jtk/ml wody). Bakterie tetracyklino odporne występowały w najmniejszych liczebnościach we wszystkich analizowanych próbkach (Rys. 2). Mimo, iż w procesach oczyszczania ścieków liczba bakterii antybiotykoopornych ulega redukcji to ilości bakterii izolowanych z wody rzecznej są nadal wysokie (np. w przypadku bakterii opornych na beta-laktamy $1,98 \times 10^3$ jtk/ml wody). W przypadku bakterii opornych na antybiotyki betalaktamowe i fluorochinolony można zauważyć wzrost liczebności tych bakterii na stanowiskach zlokalizowanych 100 m od odpływu ścieków do jeziora i w okolicach plaży miejskiej w stosunku do ich liczebności odnotowanych w miejscu zrzutu ścieków odpływających z oczyszczalni. W przypadku bakterii tetracyklinoopornych zauważono większe ilości tych bakterii w okolicach plaży miejskiej w stosunku do miejsca w którym ścieki dopływają do jeziora. Powyższe wyniki mogą sugerować na istnienie dodatkowego dopływu zanieczyszczeń wpływających na wyższe ilości bakterii opornych na antybiotyki. Wokół jeziora Niegocin zlokalizowanych jest dużo ośrodków

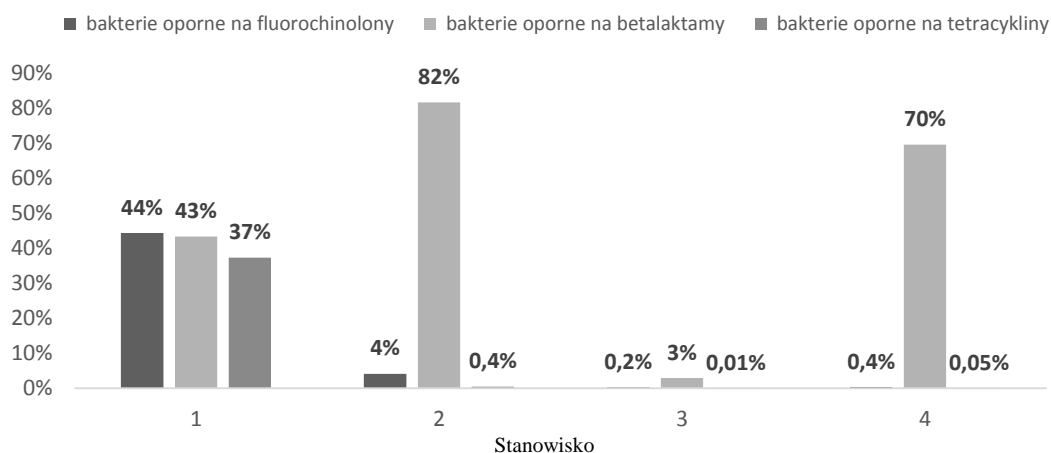
wypoczynkowych oraz portów żeglarskich, które mogą być źródłem dodatkowych zanieczyszczeń mikrobiologicznych poprzez odprowadzanie ścieków bezpośrednio do jeziora.



Rys. 2 Udział bakterii opornych na badane klasy antybiotyków przedstawiony w skali logarytmicznej, Stanowiska: 1- ścieki odpływające z oczyszczalni, 2- woda pobrana z miejsca zrzutu ścieków do jeziora, 3- woda pobrana z 100m za miejscem zrzutu ścieków do jeziora, 4- woda pobrana z plaży miejskiej nad jeziorem Niegocin

Miejskie oczyszczalnie ścieków są ważnym źródłem drobnoustrojów chorobotwórczych dla ludzi i zwierząt, które zostają wprowadzone do środowiska wodnego wraz ze ściekami oczyszczonymi wśród nich występują bakterie lekooporne. Ścieki odpływające z oczyszczalni charakteryzują się nie tylko znacznymi ilościami bakterii wprowadzanych do środowiska, ale również obecnością śladowych stężeń antybiotyków, co ułatwia rozpowszechnianie się zjawiska antybiotykooporności [2, 19]. Ostatnie badania pokazują, że niekompletny metabolizm antybiotyków u ludzi i niewłaściwe unieszkodliwianie antybiotyków przez oczyszczalnie ścieków są głównym źródłem uwalniania antybiotyków do środowiska [16]. Proces oczyszczania ścieków komunalnych eliminuje około 99% bakterii, ale ścieki oczyszczone zawierają wciąż około 10^4 jtk/ ml mikroorganizmów opornych na antybiotyki [13]. Badania Harnisz [20] dotyczące bakterii antybiotykoopornych w rzece będącej odbieralnikiem ścieków po procesach oczyszczania, również wykazały dominujące występowanie bakterii opornych na betalaktamy. Także badania Xu i wsp. [21] potwierdzają ważną rolę oczyszczalni ścieków w rozpowszechnianiu antybiotyków i bakterii antybiotykoopornych do środowiska. Mimo, iż w rzece przyjmującej ścieki z oczyszczalni poziomy ARB były zdecydowanie niższe niż w ściekach, to badania Xu i wsp. [21] potwierdziły, iż większość genów antybiotykooporności pochodziło właśnie z oczyszczalni ścieków, a ich obecność może powodować zagrożenie dla środowiska.

Przeprowadzone badania wykazały także, że bakterie antybiotykooporne stanowiły od 37 do 44% w ogólnej liczbie bakterii w ściekach odpływających z oczyszczalni ścieków. Dodatkowo bakterie odporne na beta-laktamy w wodzie jeziornej 100m za odpływem oraz w okolicach plaży miejskiej stanowiły znaczny procent ogólnej liczby bakterii (odpowiednio 82% i 70%, Rys. 3). Wzrost udziału bakterii antybiotykoopornych w ogólnej liczbie po procesach oczyszczania były obserwowane także przez Osińską i in. [13]. Badanie te wykazały również wzrost bakterii wielolekoopornych, co wskazuje na przekazywanie genów lekooporności pomiędzy bakteriami znajdującymi się w ściekach. Mimo, iż po procesach oczyszczania liczba bakterii antybiotykoopornych maleje to nadal stanowi poważne zagrożenie, gdyż ich udział procentowy w ogólnej liczbie bakterii jest wysoki.



Rys. 3 Udział procentowy bakterii opornych na badane klasy antybiotyków w ogólnej liczbie bakterii, Stanowiska: 1- ścieki odpływające z oczyszczalni, 2- woda pobrana z miejsca zrzutu ścieków do jeziora, 3- woda pobrana z 100m za miejscem zrzutu ścieków do jeziora, 4- woda pobrana z plaży miejskiej nad jeziorem Niegocin

4. Podsumowanie

Powyższe badania potwierdziły, iż oczyszczalnie ścieków stanowią ważne źródło bakterii antybiotykoopornych przedostających się do środowiska wodnego. W próbkach wody jeziorowej dominowały bakterie odporne na antybiotyki betalaktamowe, które dodatkowo stanowiły znaczny procent w stosunku do ogólnej liczby bakterii (nawet do 82%). Natomiast w najmniejszych ilościach występowały bakterie tetracyklinooporne, a ich udział procentowy udział w ogólnej liczbie bakterii był nieznaczny. Dodatkowo badania wskazały na istnienie dodatkowego źródła zanieczyszczenia bakteriami antybiotykoopornymi w punkcie poboru znajdującym się niedaleko plaży miejskiej. Wskazuje to na potrzebę doskonalenia ciągłego monitorowania przedostających się do środowiska ścieków po procesach oczyszczania.

Literatura

- [1] Y. Titilawo, L. Obi, A. Okoh, Antimicrobial resistance determinants of *Escherichia coli* isolates recovered from some rivers in Osun State, South-Western Nigeria: Implications for public health. *Sci. Total Environ.* 2015, 523, 82–94.
- [2] X.X. Zhang, T. Zhang, H.H. Fang. Antibiotic resistance genes in water environment. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 2009, 82(3), 397-414.
- [3] L.J. Zhou, G.G. Ying, J.L. Zhao, J.F. Yang, L. Wang, B. Yang, S. Liu. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in Northern China. *Environ Pollut.*, 2011, 159, 1877-1885.
- [4] G.D. Wright, A.D. Sutherland. New strategies for combating multidrug-resistant bacteria. *Trends in Molecular Medicine*, 2007, Volume 13(6), 260-267.
- [5] N. Kemper. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecol Indic.*, 2008, 8,1–13.
- [6] A.L. Batt, D.D. Snow, D.S. Aga. Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA. *Chemosphere*, 2006, 64(11), 1963-71.
- [7] F. Koksall, N. Oguzkurt, M. Samasti, K. Altas. Prevalence and antimicrobial resistance patterns of *Aeromonas* strains isolated from drinking water samples in Istanbul, Turkey. *Chemotherapy*, 2007, 53(1), 30-5.
- [8] T. Garcia-Armisen, K. Vercammen, J. Passerat, D. Triest, P. Servais, P. Cornelis. Antimicrobial resistance of heterotrophic bacteria in sewage-contaminated rivers. *Water Res.*, 2011, 4(5), 788 -796.
- [9] J.L. Martinez. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environ. Pollut.*, 2009, 157, 2893–2902.

- [10] G.C.A. Amos, L. Zhang, P.M. Hawkey, W.H. Gaze, E.M. Wellington. Functional metagenomic analysis reveals rivers are a reservoir for diverse antibiotic resistance genes. *Vet. Microbiol.*, 2014, 171, 441–447.
- [11] R. Koczura, J. Mokracka, L. Jabłońska, E. Gozdecka, M. Kubek, A. Kaznowski. Antimicrobial resistance of integron-harboring *Escherichia coli* isolates from clinical samples, waste water treatment plant and river water. *Sci. Total Environ.*, 2012, 414, 680–685.
- [12] K.S. Le Corre, C. Ort Kateley, B. Allen, B.I. Escher, J. Keller. Consumption-based approach for assessing the contribution of hospitals towards the load of pharmaceutical residues in municipal wastewater. *Environ. Int.*, 2012, 45, 99–111.
- [13] A. Osińska, M. Harnisz, E. Korzeniewska. Prevalence of plasmid-mediated multidrug resistance determinants in fluoroquinolone-resistant bacteria isolated from sewage and surface water, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, 23(11), 10818-31.
- [14] F. Baquero, J.L. Martinez, R. Canton. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2008, 19, 260-265.
- [15] S. Sengupta, M.K. Chattopadhyay, H.P. Grossart. The multifaceted roles of antibiotics and antibiotic resistance in nature. *Front. Microbiol.*, 2013, 4, 1-13.
- [16] P. Gao, M. Munir, I. Xagorarakis. Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant. *Sci Total Environ.* 2012, (1) 421-422, 173-83.
- [17] E. Korzeniewska, A. Korzeniewska, M. Harnisz., Antibiotic resistant *Escherichia coli* in hospital and municipal sewage and their emission to the environment. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2013, 91, 96–102.
- [18] J.,Mokracka, R.. Koczura, A. Kaznowski. Multiresistant Enterobacteriaceae with class 1 and class 2 integrons in a municipal waste water treatment plant. *Water Res.*, 2012, 46, 3353- 3363.
- [19] L. Rizzo, C. Manaia, C.Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, M.C. Ploy, I. Michael, D. Fatta-Kassions. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review. *Sci. Total. Environ.*, 2013, 447, 345-360.
- [20] M. Harnisz, E. Korzeniewska, S. Ciesielski, I. Gołaś. Tet genes as indicators of changes in the water environment: Relationships between culture -dependent and culture-independent approaches. *Sci. Total Environ.*, 2015, 505,704–711.
- [21] J. Xu, Y. Xu, H. Wang, C. Guo, H. Qiu, Y. He, Y. Zhang, X. Li, W. Meng. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere*, 2015, 119, 1379–1385.
- [22] Batymetria, <http://www.batymetria.pl/charakterystyka-jezior-i-analiza-opracowan-mapowych/charakterystyka-niegocin.html> (27/11/2017).
- [23] S. Niestępski, A. Osińska, P. Jachimowicz. Wpływ zrzutu ścieków oczyszczonych na stan sanitarny wody jeziora Niegocin. Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, Wrocław 2017, ISBN 978-83-937278-5-8, 200-205.
- [24] PWIK Giżycko, <http://www.pwikgizycko.pl/oczyszczalnia.html> (27/11/2017).
- [25] A. Napiórkowska-Krzebietke, M. Wierzchowska, B. Błocka, J. Hutorowicz, A. Hutorowicz, B. Zdanowski Changes in the Trophic State of Lake Niegocin after the Modernization of a Local Wastewater Treatment Plant, *Limnological Review*, 2007, 7 (3): 153-159.
- [26] H.K Allen., J. Donato, H.H. Wang, K.A. Cloud-Hansen, J. Davies, J. Handelsman. Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments. *Nat Rev Microbiol.*, 2010, 8(4):251-9.

Ocena stanu sanitarno-bakteriologicznego wód kąpieliska miejskiego jeziora Niegocin w Giżycku

Piotr Jachimowicz¹, Adriana Osińska¹

¹Wydział Nauk o Środowisku, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie,
email:p.jachimowicz92@gmail.com, adriana.osinska@uwm.edu.pl

Streszczenie

Według WHO około 80% chorób wywoływanych przez drobnoustroje jest uzależniona od jakości wody. Mikroorganizmy obecne w wodach powierzchniowych mogą być przyczyną dolegliwości dermatologicznych, żołądkowo-jelitowych oraz infekcji dróg oddechowych. Czynniki warunkujące ryzyko infekcji są czas ekspozycji, ilość patogenów czy indywidualna odporność organizmu. Celem badań była ocena sanitarno-bakteriologiczna wód kąpieliska miejskiego jeziora Niegocin w Giżycku oraz określenie potencjalnego zagrożenia dla zdrowia ludzkiego. Próbkami mikrobiologiczne zostały pobrane w sezonie od czerwca do września (2013-2015 r.) w dwóch punktach poboru na kąpielisku miejskim w Giżycku. W analizowanych próbkach sprawdzano obecność bakterii *E. coli* oraz enterokoków. Największe wartości liczebności *E. coli* (102 jtk/100 ml) oraz enterokoków (22 jtk/100 ml) zakwalifikowały wody kąpieliska, jako bezpieczne pod względem użytkowania rekreacyjnego. Może to być związane z małą aktywnością ptactwa wodnego, dużymi wymianami masy wody czy formą zagospodarowania terenu.

Słowa kluczowe: Ocena sanitarno-bakteriologiczna, kąpielisko, patogeny, Enterokoki, *E. coli*

1. Wstęp

Woda dzięki specyficznym właściwościom fizyko-chemicznym jest podstawowym elementem biosfery. Stanowi ona jeden z najważniejszych składników wszystkich żywych organizmów, każda żywa komórka zawiera około 80% wody. Dodatkowo umożliwia ona przemianę materii, bierze udział w wielu procesach zachodzących w organizmach żywych, a także stanowi ważne środowisko życia dla wielu organizmów [1]. Wykorzystywana jest również jako źródło oraz czynnik wzrostu gospodarczego i dobrobytu. Z wody korzystamy również w celach rekreacyjnych, takich jak kąpiele, wędkarstwo czy też podziwianie naturalnego piękna wybrzeży, rzek i jezior [2].

Mikroorganizmy pełnią decydującą funkcję w samooczyszczaniu i detoksykacji wód oraz w rozkładzie substancji organicznych w rzekach i jeziorach. Niektóre z nich są wskaźnikami jakości oraz potencjalnego zagrożenia dla zdrowia ludzkiego. Występujące w wodzie bakterie chorobotwórcze i pasożyty, które dostały się wraz z zanieczyszczeniami mogą powodować m.in. dur brzuszny, czerwonekę czy cholereę. Dlatego bardzo ważny jest stały monitoring środowiska wodnego [1,3].

1.1 Użytkowanie kąpielisk a zmiany jakości wody

Jeziora są naturalnymi zbiornikami wodnymi wkomponowanymi w krajobraz, podlegającymi szczególnemu zainteresowaniu człowieka oraz pełniąc tym samym szereg funkcji (retencja wody, turystyka, energetyka, transport wodny, tworzenie mikroklimatu oraz znaczenie gospodarcze) [4]. Najbardziej widoczną funkcją jest turystyczne zagospodarowanie zbiorników wodnych i ich linii brzegowej. Jednakże w wyniku tej działalności często dochodzi do degradacji środowiska naturalnego poprzez nielegalne zrzuty ścieków do odbiornika, zbyt wysoki poziom eksploatacji jeziora, niekorzystne zmiany hydrologiczne, przekształcenia krajobrazu czy też zaśmiecenie linii brzegowej [5]. Jedną z popularnych form rekreacji nad zbiornikami wodnymi jest korzystaniem z kąpielisk. Według obecnie obowiązującego prawa kąpielisko stanowi wyznaczony uchwałą samorządu lokalnego wydzielony i oznakowany fragment wód powierzchniowych, wykorzystywany przez dużą liczbę

kąpiących się. Użytkowanie terenu na cele turystyczne powinno uwzględniać utrzymanie wysokiej jakości środowiska naturalnego, zasad zrównoważonego rozwoju oraz realizację proekologicznej gospodarki turystycznej [6].

1.2 Wskaźniki mikrobiologiczne zanieczyszczenia wód

Wskaźnikami zanieczyszczeń mikrobiologicznych wód powierzchniowych są bakterie *Escherichia coli* oraz enterokoki, które należą do mikroflory allochtonicznej (naniesionej) z innych środowisk (gleba, ścieki, wody powodziowe). Świadczą one o występowaniu zanieczyszczenia fekalnego oraz pogorszenia się jakości wód badanego zbiornika wodnego [7].

Escherichia coli należy do jednego z pięciu gatunków wchodzących do rodzaju *Escherichia*, które stanowią istotny składnik mikroflory fizjologicznej przewodu pokarmowego człowieka i zwierząt. Ze względu na naturalne miejsce jej występowania zaliczana jest ona do wskaźników zanieczyszczenia wody oraz żywności. Bakteria ta odpowiada za szereg powikłań chorobowych, jakimi są zespoły biegunkowe, krwotoczne zapalenie jelita grubego, zespół hemolityczno-mocznicowy, zakażenie układu moczowego, zapalenie płuc, posocznica czy zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych u noworodków [8]. Wśród szczepów *E.coli* wyróżnić możemy sześć patotypów: enteropatogenne (EPEC), enterotoksynogenne (ETEC), enteroinwazyjne (EIEC), enteroagregacyjne (EAaggEC), enteroadherentne (ADEC) oraz enterokrwotoczne (EHEC) *E.coli*. Duże zagrożenie dla zdrowia człowieka stanowi także występowanie zjawiska lekooporności bakterii, stanowiąc tym samym poważny problem w leczeniu pacjentów [9].

Enterokoki są kulistymi lub owalnymi bakteriami, stanowiącymi naturalną mikroflorę przewodu pokarmowego człowieka, jednakże mogą być one także przyczyną wielorakich infekcji u ludzi. Paciorkowce kałowe występują również naturalnie w dużej ilości w jelitach ssaków, ptaków czy gadów. Są one doskonałym wskaźnikiem zanieczyszczeń w wodzie, ze względu na dłuższą przeżywalność od bakterii z grupy pałeczek okrężnicy. Jeżeli liczba paciorkowców kałowych jest większa niż bakterii grupy *coli* może to świadczyć o skażeniu wody ściekami z ferm hodowlanych (fekaliami zwierząt) [10].

1.3 Uwarunkowania prawne

Aktami prawnym kontrolującymi jakość wody w kąpieliskach są Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 roku w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpielii (z późniejszymi zmianami) oraz Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 lutego 2006 roku dotycząca zarządzania jakością wody w kąpieliskach. W ramach powyżej wymienionych aktów prawnych określone zostało m. in.:

- wymagania, jakim powinna odpowiadać woda w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpielii;
- zakres badania wody;
- metody referencyjne wykorzystywane w badaniach wody;
- sposób pobierania, przechowywania i transportu przed analizą próbek wody z kąpieliska i miejsc wykorzystywanych do kąpielii;
- sposób kwalifikacji i oceny jakości wody;
- szczegółowy sposób dokumentacji.

Wymagania dotyczące oceny jakości wody w kąpieliskach możemy podzielić według dwóch kryteriów: mikrobiologicznego oraz wizualnego. Pierwsze z nich zawiera informacje na temat liczebności danego rodzaju lub gatunku bakterii poddanych analizie, wartości dopuszczalnej oraz metodach referencyjnych badań (Tabela 1). Kryteria wizualne dotyczą występowania zakwitu sinic (smugi, kożuch, piana), rozmnożenie się makroalg, fitoplanktonu morskiego oraz występowanie w wodzie zanieczyszczeń (materiały smoliste, szkło, tworzywa sztuczne, guma oraz inne odpady).

Tabela 1. Ocena mikrobiologiczna jakości wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpeli

Parametr	Wartość dopuszczalna	Metody referencyjne badań
Enterokoki (jtk/100 ml lub NPL/100 ml)	≤400	PN-EN ISO 7899-1 lub PN-EN ISO 7899-2
<i>Escherichia coli</i> (jtk/100 ml lub NPL/100 ml)	≤1000	PN-EN ISO 9308-3 lub PN-EN ISO 9308-1

Organem odpowiedzialnym za kontrolę jakości wody na terenie kąpielisk oraz miejsc wykorzystywanych do kąpeli w Polsce jest właściwy Państwowy Inspektor Sanitarny, którego celem jest ochrona stanu sanitarnego środowiska naturalnego, ochrona zdrowia oraz dbanie o jakość wód powierzchniowych (zasób odnawialny o ograniczonych możliwościach przywrócenia). Do jego zadań należy wyznaczenie punktu poboru próbek, ustalenie harmonogramu poboru oraz dokonanie oceny i klasyfikacji jakości wody [11,12].

1.4 Czynniki wpływające na ilość mikroorganizmów w wodach powierzchniowych

Ilość drobnoustrojów wpływających na jakość wód zależy przede wszystkim od typu zbiornika, jego trofii i stopnia zanieczyszczenia. Stan czystości bakteriologicznej wód jeziorowych może podlegać znacznym wahaniom w cyklu rocznym w zależności od warunków przyrodniczych, w tym głębokości zbiorników, rodzaju dna, pory roku, typu zlewni i odległości od linii brzegowej. Bakterie najliczniej występują w zbiornikach płytkich, a więc łatwo i szybko nagrzewających się, o bujnej roślinności i ograniczonym ruchu wody. Wahania liczebności bakterii w wodach zależą od bakteriobójczego oddziaływania promieni ultrafioletowych, zmian temperatury, zawartości tlenu, rozwoju fito- i zooplanktonu, aktywności pierwotniaków i wirusów, naturalnego wymierania, odczynu, zasolenia, dostępności składników pokarmowych oraz konkurencji pomiędzy różnymi grupami organizmów [13,14].

Na poziom bakterii w wodzie wpływa światło słoneczne, gdyż redukuje ono ich liczbę w wyniku uszkodzenia kwasów nukleinowych oraz zmienia skład gatunkowy bakterii w wodach. Jednocześnie letalne efekty działania światła mogą być znoszone przez wyższą temperaturę wody, odporność gatunkową bakterii czy stopień przejrzystości wody [15].

Produkcja bakteryjna kontrolowana przez ilość rozkładalnej materii organicznej oraz jest ona wprost proporcjonalna do stopnia eutrofizacji zbiorników wodnych. Tym samym tempo rozmnażania się bakterii zwiększa się wraz ze wzrostem materii organicznej w zbiorniku wodnym. Planktonowe bakterie heterotroficzne w jeziorach zużywają głównie frakcje rozpuszczonego węgla organicznego (DOC), który jest dla nich najważniejszym źródłem węgla i energii. Stężenie DOC w jeziorach jest ściśle skorelowane z produkcją bakteryjną i koncentracją biomasy, osiągając w ten sposób największe wartości w wodach hipertroficznym [15].

Temperatura może wpływać bezpośrednio na liczebność bakterii, ale również pośrednio poprzez zmianę rozpuszczalności tlenu w wodzie, przyspieszenie procesów metabolicznych czy tworzenie warunków sprzyjających określonym rodzajom mikroorganizmów [15].

Płactwo wodne może wносить pewne ilości biogenów do zbiorników wodnych, biorąc udział w krążeniu składników pokarmowych. Ponadto ptaki wodne wydalają niezwykle duże ilości bakterii wskaźnikowych oraz sporadycznie bakterie patogenne (*Salmonella*, *Helicobacter*, *Listeria*, *Yersinia*, *Clostridium botulium*, *Shigella*, *Aeromonas*, *Campylobacter*) [16].

W zbiornikach wodnych maksima liczebności drobnoustrojów występują najczęściej latem i jesienią. Głównym czynnikiem stymulującym wzrost bakterii w tych porach roku jest intensywny rozwój glonów wydalających do wody duże ilości prostych związków organicznych, które są natychmiast asymilowane przez bakterie, co generuje intensywny wzrost ich liczebności [15].

2. Cel badań

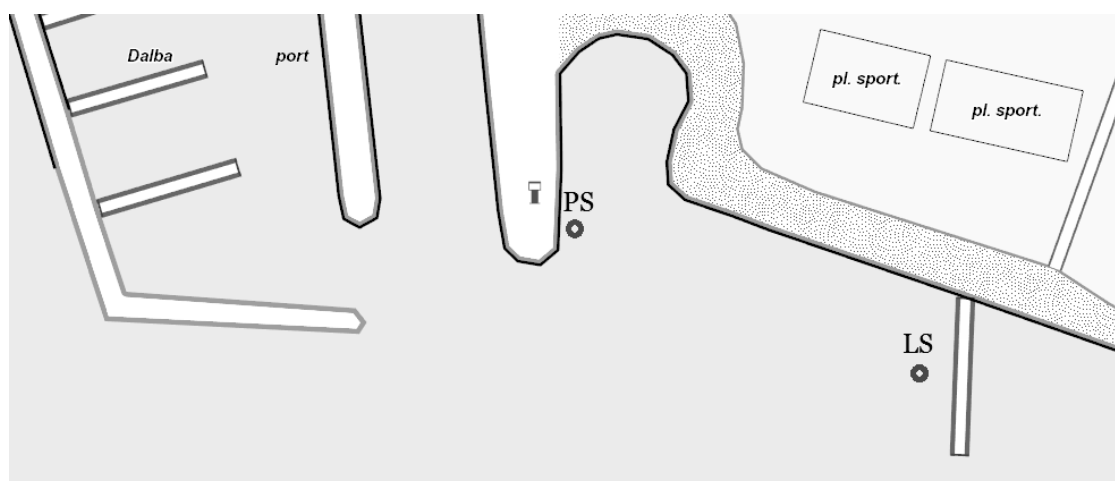
Celem pracy była ocena sanitarno-bakteriologiczna wód kąpieliska miejskiego jeziora Niegocin w Giżycku oraz określenie potencjalnego zagrożenia płynącego z rekreacyjnego wykorzystania zbiornika na zdrowie ludzkie.

3. Metody i materiały

3.1 Teren badań

Badania przeprowadzone zostały na terenie kąpieliska miejskiego w Giżycku na jeziorze Niegocin. Jezioro to jest trzecim największym zbiornikiem wodnym Krainy Wielkich Jezior Mazurskich, położonym w centralnej części tego regionu. Połączone z innymi zbiornikami wodnymi, w części wschodniej z jeziorem Grajewko, południowej z jeziorami Wojnowo oraz Bocznym, poprzez kanał Łuczański stanowiący szlak żeglugi śródlądowej z jeziorem Kisajno [17]. Niegocin jest jeziorem morenowym, o powierzchni 2600 ha, średniej głębokości 9,9 m oraz zakwalifikowane do III klasy jakości wód. Kąpielisko miejskie zlokalizowane w północnej części jeziora Niegocin, znajduje się na terenie miasta Giżycko, które należy do miejscowości turystycznych o stale rosnącej liczbie odwiedzających [18].

Do badań pobierano próbki zlokalizowane po prawej (PS) i lewej (LS) stronie kąpieliska miejskiego (Rys.1), które zostały wyznaczone przez właściwego Państwowego Inspektora Sanitarnego w ramach ustaleń zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 roku w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpieli [11].



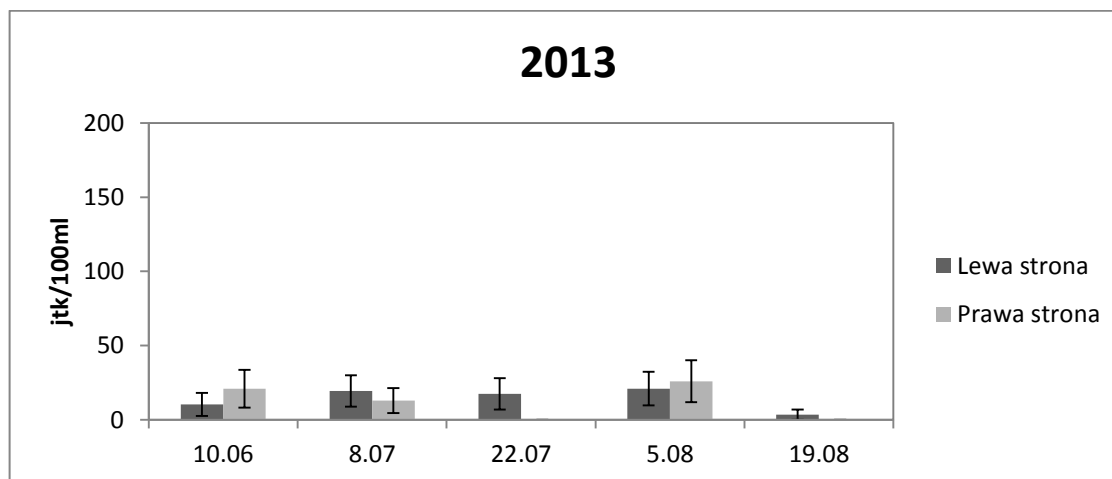
Rys. 1 Punkty poboru próbek w kąpielisku: PS - prawa strona ($21^{\circ}45'57''N$; $54^{\circ}01'54''E$), LS - lewa strona ($21^{\circ}45'56''N$; $54^{\circ}01'55''E$)

Wyznaczone miejsca poboru prób zakładały najwyższe występowanie zanieczyszczeń mikrobiologicznych na terenie kąpieliska miejskiego. Próby pobierane były co dwa tygodnie w okresie od połowy czerwca do końca sierpnia (2013-2015) z głębokości 30 cm a następnie transportowane w odpowiednio zabezpieczony sposób do laboratorium w celu analizy mikrobiologicznej. W próbkach wody kąpieliskowej analizowano występowanie bakterii świadczących o zanieczyszczeniu fekalnym (*E. coli*, enterokoki), według metod referencyjnych (PN-EN ISO 7899-1 i PN-EN ISO 9308-3) zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 roku w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpieli. [11].

4. Wyniki

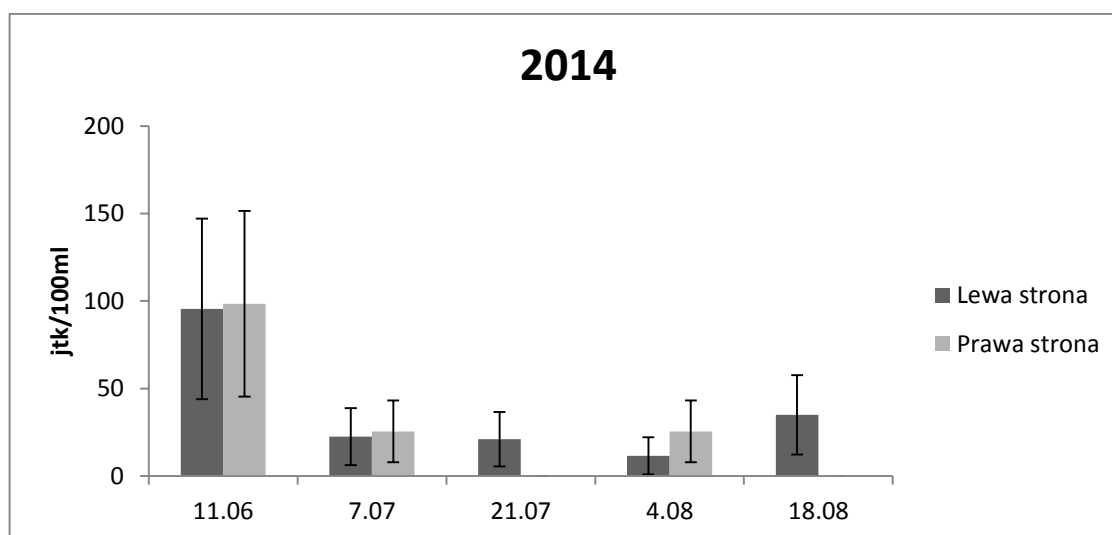
4.1 *Escherichia coli*

Liczebność występowania *E. coli* w wodach kąpieliskach (Rys.2) w roku 2013 wahała się na poziomie od 4 do 26 jtk/100 ml. Najwyższa wartość wystąpiła dnia (5.08.2013) w punkcie poboru prób zlokalizowanym po prawej stronie kąpieliska. Nie zauważono różnic w liczebnościach tej grupy bakterii między stanowiskami badawczymi w kąpielisku miejskim.



Rys.2 Występowanie bakterii *E. coli* w wodach kąpieliskowych w 2013r.

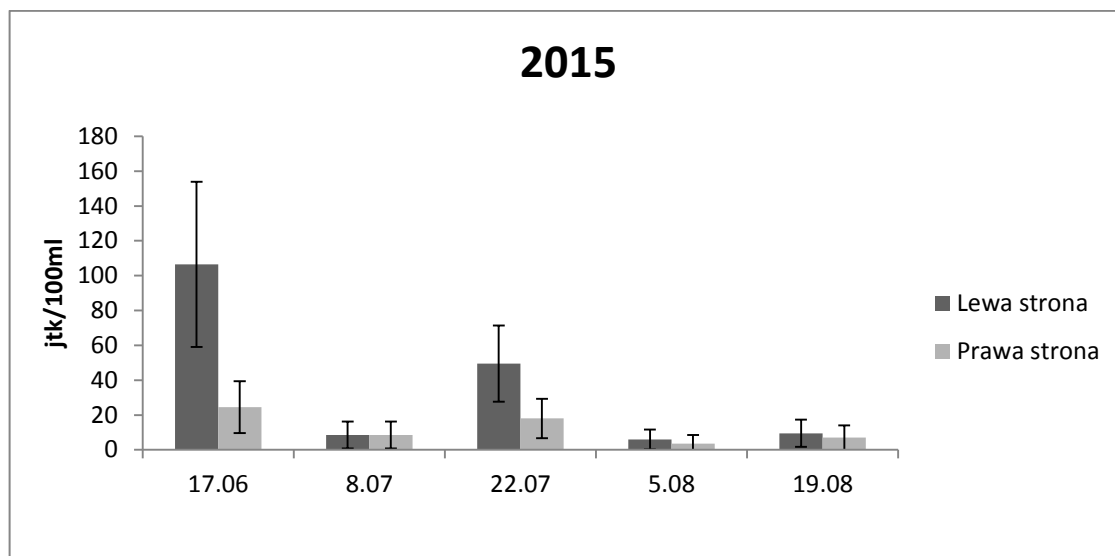
W roku 2014 (Rys.3) największą liczebność bakterii *E. coli* stwierdzono przed rozpoczęciem sezonu kąpieliskowego (11.06.2014) - 96 oraz 99 jtk/100 ml (odpowiednio strona lewa i strona prawa). W toku trwania sezonu poziom występowania tych mikroorganizmów oscylował na poziomie 12-35 jtk/100 ml. Nie stwierdzono różnic, między badanymi stronami kąpieliska z wyjątkiem poboru z dnia 4.08.2014, gdzie ilość bakterii *E. coli* była dwukrotnie większa w punkcie zlokalizowanym po prawej stronie kąpieliska.



Rys.3 Występowanie bakterii *E. coli* w wodach kąpieliskowych w 2014r.

W przypadku analizowanych próbek z roku 2015 (Rys.4), tak jak w poprzednim roku (2014) odnotowano najwyższe wartości w próbkach wody pochodzącej przed sezonem kąpieliskowym (17.06 - lewa strona kąpieliska). Liczebność *E. coli* w tej próbce wynosiła 107 jtk/100 ml. Zauważono, że liczebność mikroorganizmów w

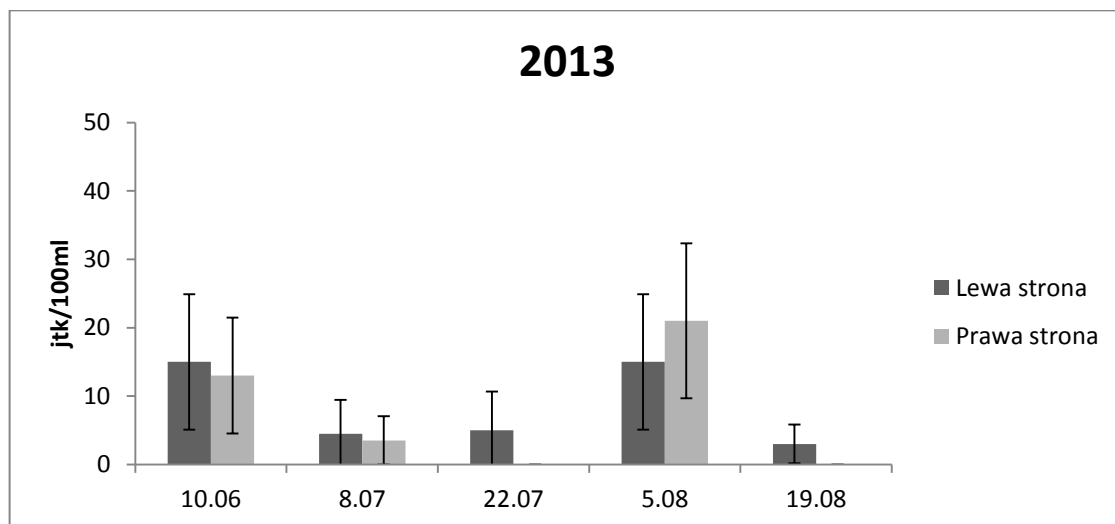
próbkach wody z tego dnia (17.06) przewyższała ponad 4-krotnie ilość bakterii znajdujące się po prawej stronie tego samego kąpieliska.



Rys.4 Występowanie bakterii *E. coli* w wodach kąpieliskowych w 2015r.

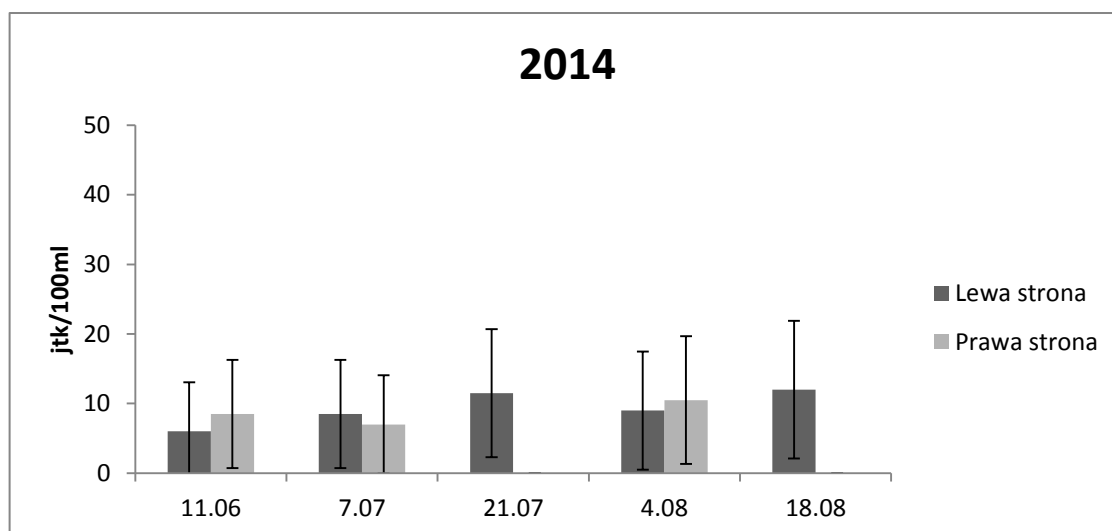
4.2 Enterokoki

W 2013 (Rys.5) roku ilość enterokoków wahała się na poziomie 3-21 jtk/100 ml badanej próbki. Największe ilości enterokoków 15-21 jtk/100 ml obserwowano dnia (5.08.2013). W próbkach nie stwierdzono różnic między stronami poboru prób z kąpieliska miejskiego.



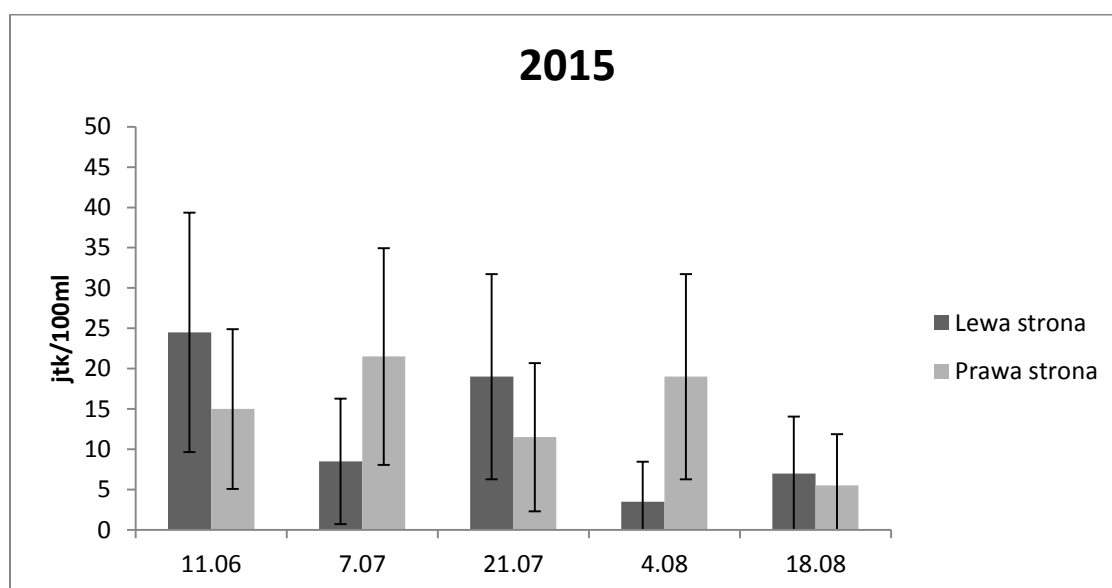
Rys.5 Występowanie enterokoków w wodach kąpieliskowych w 2013r.

W przypadku analizy z 2014 roku (Rys.6) wszystkie wartości prób przed oraz w trakcie sezonu oscylowały na podobnym poziomie (6-12 jtk/100ml). W roku 2014 nie stwierdzono również różnic w liczebności mikroorganizmów względem stron kąpieliska miejskiego.



Rys.6 Występowanie enterokoków w wodach kąpieliskowych w 2014r.

W 2015 roku (Rys. 7) liczebność enterokoków w analizowanych próbkach wody oscylowała się na poziomie 6-25 jtk/100 ml. Odnotowano duże dysproporcje względem stron kąpieliska we wszystkich próbkach z wyjątkiem z dnia 18.08.2015 roku.



Rys.7 Występowanie enterokoków w wodach kąpieliskowych w 2015r.

5. Dyskusja

W odniesieniu do krajowych (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 roku w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpieli) i zagranicznych (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 lutego 2006 roku dotycząca zarządzania jakością wody w kąpieliskach) kryteriów oceny stopnia czystości wód powierzchniowych kąpieliska miejskiego w Giżycku spełnia warunki dla akwenów nie zanieczyszczonych bądź nieznacznie tylko zanieczyszczonych [11].

Na stan jakości wody zbiorników wpływ może mieć szereg czynników, m.in.: wielkość jeziora, jego objętość, charakter zlewni i jej zagospodarowanie, liczba ssaków i ptaków bytujących w okolicach zbiornika, ilość odchodów wydalanych przez nie bezpośrednio do wody i/lub splukiwania z powierzchni gleby. Niewolak i

inni [19] wykazali, że liczba bakterii w wodach cieków dopływających do zbiornika wodnego wahała się w zależności od stopnia i charakteru zanieczyszczenia oraz rozmiaru drenowanych zlewni. Tereny wokół akwenu Niegocin pokryte są głównie łąkami, pastwiskami, terenami podmokłymi i lasami iglastymi, co może wpływać na ilość występujących mikroorganizmów w zbiorniku wodnym [19].

Stosunek liczbowy paciorkowców kałowych do bakterii z grupy pałeczki okrężnicy w kąpielisku miejskim w okresie badawczym (2013-2015) wyniósł odpowiednio w analizowanych próbkach 1:1.6, 1:4.8 oraz 1:1.8. Według Thevenon i wsp. taki stosunek ilościowy świadczy o zanieczyszczeniu kałowym pochodzącym od ludzi. Oznacza to również małe lub znikome oddziaływanie ptactwa wodnego na terenie kąpieliska [20].

Dodatkowo liczebność bakterii wskaźnikowych występująca w kąpielisku miejskim może być równoważona przez promieniowanie słoneczne, które niekorzystnie wpływa na przeżywalność m.in. bakterii z grupy coli. Niska głębokość poboru próbki (30 cm) świadczy o potencjalnym oddziaływaniu promieni UV na komórki bakteryjne [15].

6. Wnioski

Odwołując się do omówionych powyżej wyników analiz mikrobiologicznych, kąpielisko miejskie w Giżycku według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 roku w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpieliskach i miejscach wykorzystywanych do kąpieli, spełnia wszelkie normy dotyczące bezpiecznego korzystania z tego miejsca [11]. W latach 2013-2015, liczebność mikroorganizmów była na bardzo niskim poziomie, co może oznaczać wysoką czystość kąpieliska, spowodowaną czynnikami środowiskowymi takimi jak nieduża ilość substancji pokarmowych, temperatura wody, dostęp światła, brak występowania ptactwa wodnego w bezpośrednim sąsiedztwie, ruchy mas wody (w ramach żeglugi śródlądowej) czy duża aktywność pierwotniaków [15]. Duży wpływ na zmniejszenie występowania bakterii pochodzenia kałowego mogła mieć modernizacja gminnej oczyszczalni ścieków w Bystrym, dzięki której w zbiorniku zmniejszyła się ogólna zawartość fosforu ogólnego i chlorofilu, a zwiększyła się przezroczystość tworząc trudniejsze warunki do wzrostu mikroorganizmów [21].

Giżycko jako miasto turystyczne, każdego roku przyciągające co raz więcej turystów. W wyniku takiej działalności spodziewać się może w kolejnych latach wzrostu liczebności występowania bakterii typu kałowego w kąpielisku miejskim [2]. Należy również zastanowić się czy ze względu na bezpieczeństwo zdrowia ludzkiego nie wykorzystać dokładniejszych metod biologii molekularnej w celu oszacowania występowania szczepów *E. coli* oraz eneterokoków kałowych [8].

Podziękowania

Podziękowanie dla Powiatowej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej oraz Miejskiemu Ośrodkowi Sportu i Rekreacji w Giżycku za udostępnienie wyników analiz mikrobiologicznych kąpieliska miejskiego z lat 2013-2015.

Literatura

- [1] S. Zhang, W. Fan, Y. Yi, Y. Zhao, J. Liu., Evaluation method for regional water cycle health based on nature-society water cycle theory, *Journal of Hydrology*, 2017.
- [2] R. Krukowska, E. Skowronek, M. Krukowski, Wpływ użytkowania rekreacyjnego na przemiany krajobrazu gminy Włodawa w latach 1980–2005, *Problemy Ekologii Krajobrazu PAEK*, 2010,27, pp. 217-225.
- [3] J. Malltezi, S. Sulçe, Pathogenic Water Quality at Saranda Bay in Albania, *Journal of Coastal Research*, 2011, pp.398-402.
- [4] K. Parszuto, R. Tandyrak, M. Łopata, S. Mikulewicz, J. Grochowska, J. Dunalska, Development of Drwęckie Lake in Ostróda for tourist and recreational purposes, and its impact on the burden to the natural environment in the shoreline zone, *Polish Journal of Natural Sciences*, 2017, 32(1), 105-120.
- [5] R. Krukowska, M. Krukowski, Spatial differentiation of tourist infrastructure in the riparian zone of the Białe Lake (Middle-East Poland), *PUBLISHER UWM*, 2013, 81.

- [6] S. Atabey, I. Yokaş, Evaluation of the effects of organic agriculture applications on eco-tourism and environment at the scope of çandır ecological village project by tourism operators, *Mugla Journal of Science and Technology*, 2015, 1(2), pp. 48-52.
- [7] B. Kołwzan, Zastosowanie czujników biologicznych (biosensorów) do oceny jakości wody, *Ochrona środowiska*, 2009, 31(4), pp. 3-14.
- [8] O. Clermont, S. Bonacorsi, E. Bingen, Rapid and simple determination of the *Escherichia coli* phylogenetic group. *Applied and environmental microbiology*, 2000, 66(10), pp. 4555-4558.
- [9] B. Picard, J. Garcia, S. Gouriou, P. Duriez, N. Brahimi, E. Bingen, E. Denamur, The link between phylogeny and virulence in *Escherichia coli* extraintestinal infection, *Infection and immunity*, 1999, 67(2), pp. 546-553.
- [10] C. Stuart, S. Schwartz, T. Beeson, C. Owatz, *Enterococcus faecalis*: its role in root canal treatment failure and current concepts in retreatment, *Journal of endodontics*, 2006, 32(2), pp. 93-98.
- [11] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 roku w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpieli.
- [12] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 lutego 2006 roku dotycząca zarządzania jakością wody w kąpieliskach.
- [13] M. Wong, L. Kumar, T. Jenkins, I. Xagorarakis, M. Phanikumar, J. Rose, Evaluation of public health risks at recreational beaches in Lake Michigan via detection of enteric viruses and a human-specific bacteriological marker. *Water research*, 2009, 43(4), pp. 1137-1149.
- [14] Z. Mudryk, J. Trojanowski, J. Antonowicz, P. Skórczewski, Chemical and bacteriological studies of surface and subsurface water layers in estuarine Lake Gardno, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2003, 12(2), 199-206.
- [15] B. Sherr, E. Sherr, T. Andrew, R. Fallon, S. Newell, Trophic interactions between heterotrophic protozoa and bacterioplankton in estuarine water analyzed with selective metabolic inhibitors. *Marine Ecology Progress Series*, 1986, 169-179.
- [16] H. Wiśniewska, S. Niewolak, E. Korzeniewska, Z. Filipkowska, Bacteriological indicators of pollution and sanitary states of Długie Wigierskie Lake water in the presence of cormorants (*Phalacrocorax carbo*). *Archiwum Ochrony Środowiska*, 2007, 33(1), 29-44.
- [17] N. Jakubowska, P. Zagajewski, R. Gołdyn, Water Blooms and Cyanobacterial Toxins in Lakes. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2013, 22(4).
- [18] A. Napiórkowska-Krzebietke, M. Wierzchowska, B. Błocka, J. Hutorowicz, A. Hutorowicz, B. Zdanowski, Changes in the trophic state of Lake Niegocin after the modernization of a local wastewater treatment plant, *Limnol. Rev.*, 2007, 7(3), 153-159.
- [19] S. Niewolak, The sanitary and bacteriological quality of water flowing into Wadag Lake, *Polish Journal of Environmental Studies*, 1993, 3(02).
- [20] F. Thevenon, N. Regier, C. Benagli, M. Tonolla, T. Adatte, W. Wildi, J. Poté, Characterization of fecal indicator bacteria in sediments cores from the largest freshwater lake of Western Europe (Lake Geneva, Switzerland). *Ecotoxicology and environmental safety*, 2012, 78, 50-56.
- [21] Y. Zhou, L. Li, R. Zhang, C. Hu, Fractional conversion of microalgae from water blooms. *Faraday Discussions*, 2017.

Rodzaje zanieczyszczeń w wodzie basenowej

Anna Lempart^{1*}, Edytka Kudlek¹, Mariusz Dudziak¹

¹Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, *e-mail:anna.lempart@polsl.pl

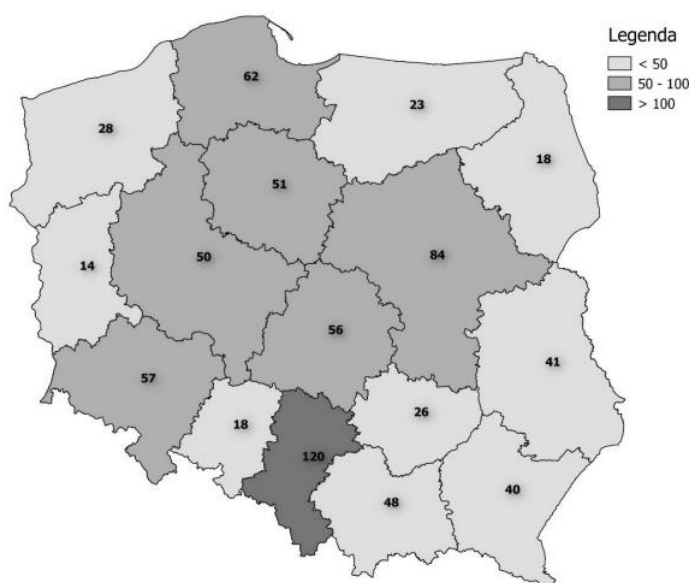
Streszczenie

W pracy opisano i scharakteryzowano różne rodzaje zanieczyszczeń występujących w instalacjach basenowych oraz źródła ich wprowadzania. Uwzględniono zarówno zanieczyszczenia, do kontroli których obligują obowiązujące przepisy i wytyczne, jak i takie, które nie są w prawodawstwie uwzględnione. Woda basenowa jest środowiskiem, do którego zanieczyszczenia są wprowadzane wieloma różnymi drogami. Występują one w postaci zanieczyszczeń chemicznych lub mikrobiologicznych. W grupie związków chemicznych wyróżnić można m.in. uboczne produkty dezynfekcji, mikrozanieczyszczenia organiczne należące do różnych grup (np. farmaceutyki, składniki kosmetyków, domieszki przemysłowe, pestycydy) oraz związki nieorganiczne (np. metale ciężkie wprowadzane do wody basenowej wraz z kurzem i pyłem obecnym w powietrzu hali basenowej). Grupę zanieczyszczeń biologicznych stanowią bakterie, drobnoustroje i mikroorganizmy chorobotwórcze.

Keywords: basenowy, pływalnie, mikrozanieczyszczenia, uboczne produkty dezynfekcji, farmaceutyki

1. Wstęp

Baseny kąpielowe w ciągu ostatnich lat cieszą się coraz większą popularnością wśród zwolenników zdrowego trybu życia i aktywnego spędzania czasu wolnego. Pływanie jest uznawane za najlepszą formę ruchu. Poprawia bowiem krążenie, zmniejsza obrzęki, wzmacnia mięśnie oraz modeluje sylwetkę. Nie dziwi więc, że obiekty basenowe rozwijają się dynamicznie. Według raportu opracowanego w 2015 r. przez Ministerstwo Sportu i Turystyki, aż 316 spośród 380 powiatów w Polsce posiada pływalnię krytą na swoim terenie, a łączna liczba publicznych krytych pływalni w Polsce wynosi 736 obiektów. Najwięcej w Polsce pływalni znajduje się na terenie województwa śląskiego (rys. 1). Na łączną liczbę 120 ogólnodostępnych pływalni krytych w tym województwie składają się: dwie pływalnie olimpijskie, 6 pływalni typu sportowego, 64 pływalnie 25-metrowe oraz 48 pływalni szkoleniowo-rekreacyjnych [1].



Rys. 1. Liczba pływalni krytych w Polsce w podziale na województwa [1]

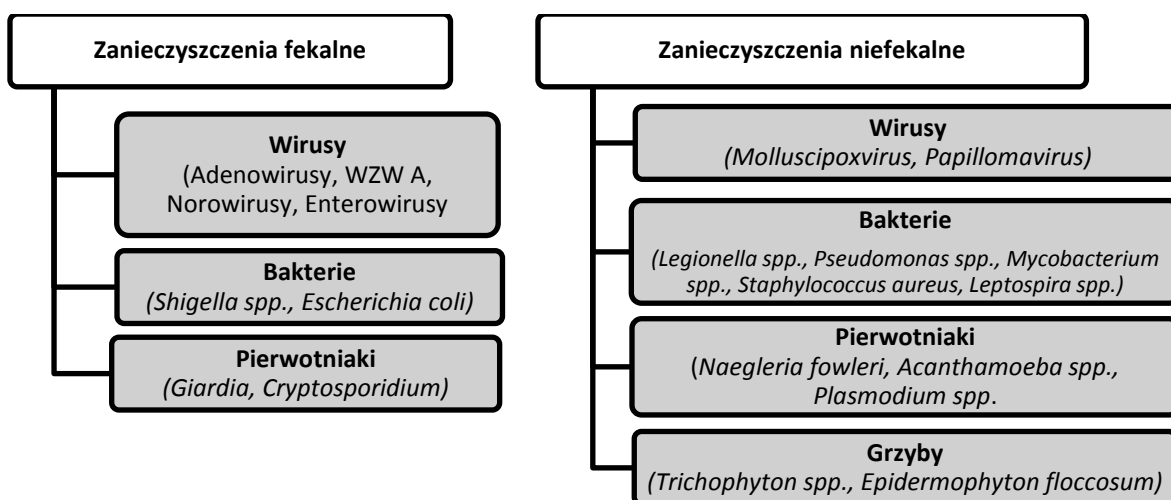
Wraz ze wzrastającą z roku na rok liczbą osób korzystających z basenów, wzrasta ilość wprowadzanych do wody zanieczyszczeń. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) identyfikuje 3 zagrożenia dla zdrowia użytkowników basenów [2]. Oprócz urazów lub utonięć, są to zagrożenia mikrobiologiczne i zagrożenie wynikające z narażenia na oddziaływanie substancji chemicznych (tabela 1).

Tabela 1. Negatywne skutki zdrowotne związane z zagrożeniami występującymi w basenach [2]

Skutek zdrowotny	Przykłady zagrożeń występujące w basenach
Infekcje	Połknięcie, wdychanie lub kontakt z patogennymi bakteriami, wirusami, grzybami lub pierwotniakami, które mogą być obecne w wodzie i otoczeniu basenu w wyniku zanieczyszczenia bakteriami typu kałowego przenoszonymi przez użytkowników.
Zatrucia w wyniku długotrwałego narażenia na chemikalia	Kontakt, wdychanie lub spożycie skażonej chemicznie wody, spożycie toksyn, glonów i wdychanie chemicznie skażonego powietrza.

2. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne w basenach

W środowisku wody basenowej występować mogą różnorodne mikroorganizmy i drobnoustroje (rys. 2) wprowadzane do basenów wieloma różnymi drogami. Największe zagrożenie dla zdrowia stanowi skażenie wody fekaliami. Może być ono spowodowane zanieczyszczeniem wprowadzonym do wody przez kąpiących się lub zanieczyszczoną wodą źródłową. Natomiast w basenach odkrytych może być również wynikiem bezpośredniego skażenia odchodami zwierząt (np. ptaków). Wprowadzanie materii fekalnej przez użytkowników basenów może odbywać się w sposób przypadkowy) lub poprzez resztkowe wypłukiwanie z ciała pływaka. Potencjalnym źródłem występowania organizmów patogennych w wodzie basenowej są także niefekalne wydzieliny ludzkiego ciała, np. wymiociny, śluz lub ślina. Zainfekowani użytkownicy mogą bezpośrednio zanieczyszczać patogenami zarówno wody w nieckach basenów, jak i powierzchnie przedmiotów lub materiałów w całym obiekcie basenowym (w szczególności wirusami lub grzybami). Może to prowadzić do wielu różnych infekcji u innych użytkowników mających kontakt ze skażoną wodą lub powierzchniami. W basenach mogą być również rozsiewane przez użytkowników i przenoszone przez skażoną wodę i powierzchnie tzw. patogeny oportunistyczne, czyli powszechnie uznawane za niechorobotwórcze, jednak stanowiące poważne zagrożenie zdrowotne dla osób o obniżonej odporności (np. po zniszczeniu flory fizjologicznej wskutek stosowania antybiotyków, po transplantacjach lub chorych na AIDS).



Rys. 2. Rodzaje zanieczyszczeń mikrobiologicznych wody basenowej [2]

Bakterie wprowadzane do wody basenowej mogą gromadzić się na powierzchniach, tworząc biofilm. Niektóre z nich mogą swobodnie rozwijać się i wzrastać z uwagi na sprzyjające warunki ich rozwoju np. w gorących zbiornikach, w elementach wyposażenia basenów, w wannach z hydromasażem, w systemach ogrzewania, wentylacji i klimatyzacji lub na innych wilgotnych powierzchniach w obiekcie.

Ponadto, baseny zewnętrzne mogą być również zanieczyszczane mikroorganizmami pochodzącymi bezpośrednio od zwierząt domowych lub dzikich.

Monitorowanie wszystkich potencjalnych zagrożeń mikrobiologicznych w basenach z uwagi na ich dużą różnorodność jest niemożliwe. Z tego powodu, analiza mikrobiologiczna wody basenowej odbywa się z wykorzystaniem mikroorganizmów wskaźnikowych. W badaniach mikroflory jelitowej człowieka i zwierząt ustalono stałe występowanie bakterii z rodzaju *Escherichia coli*. Zatem obecność j.t.k. (jednostek tworzących kolonie) tego typu bakterii w próbkach wody basenowej świadczy o świeżym zanieczyszczeniu i dodatkowo wskazuje na możliwość wystąpienia bakterii chorobotwórczych pochodzenia jelitowego. Innym ważnym wskaźnikiem jakości wody jest ogólna liczba bakterii mezofilnych (OLM) w 1 cm³ wody hodowanych w 36°C przez 48h. W niższej temperaturze namnażają się przede wszystkim bakterie, które nie są chorobotwórcze [3, 4].

Jakość bakteriologiczna wody w polskich pływalniach oceniana jest na podstawie liczebności jtk bakterii *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella sp.*, bakterii mezofilnych oraz gronkowców koagulazododatnich. Według wymagań stawianych przez Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2015r, w 100 cm³ wody pobranej z niecki basenowej nie może być ani jednej komórki bakterii *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella sp.* oraz gronkowców koagulazododatnich, natomiast liczebność bakterii mezofilnych w 1 cm³ nie może przekraczać 100 komórek [5]. Wyniki badań mikrobiologicznych wody basenowej stanowią podstawę oceny przydatności wody do celów kąpielowych oraz weryfikację skuteczności prowadzonych procesów uzdatniania i dezynfekcji wody.

Potwierdzenie negatywnego wyniku badania *E. coli*, które świadczy o zanieczyszczeniu kałowym, powinno skutkować natychmiastowym zakazem korzystania ze skażonej niecki. Oznaczanie bakterii *P. aeruginosa* jest natomiast wykorzystywane do oceny stanu sanitarno-higienicznego instalacji wody basenowej oraz kontroli usuwania biofilmu [6]. Bakterie te występują bowiem powszechnie w środowisku wody i mogą się w nim namnażać. Ich siedliskiem w basenach są zazwyczaj złoża filtracyjne i przewody rurowe [6]. *Legionella sp.* to bakteria występująca przede wszystkim w wodzie o temperaturze 25 ÷ 45°C. Może się zatem kolonizować w wewnętrznych częściach rur z ciepłą wodą, zbiornikach na ciepłą wodę, w wannach z hydromasażem, basenach z ciepłą wodą, instalacjach prysznicowych oraz wentylacji. Zachorowania wywołane przez pałeczki *Legionella sp.* to najczęściej ciężkie zapalenie płuc lub tzw. gorączka typu Pontiac. Natomiast obecność w wodzie patogenego gatunku gronkowca koagulazododatniego *Staphylococcus aureus* może powodować infekcje skórne, zakażenia ran, infekcje oczu i uszu oraz gronkowcowe zatrucia pokarmowe. Bakterie te wykazują wyższą odporność na działanie chloru stosowanego w basenach w celu niszczenia bakterii i drobnoustrojów chorobotwórczych. Ich oznaczanie jest obowiązkowe w basenach udostępnianych do nauki pływania dla niemowląt i dzieci do lat 3 [7]. Brak wyżej wymienionych organizmów nie gwarantuje jednak całkowitego bezpieczeństwa. Niektóre patogeny wykazują większą odporność na stosowane metody oczyszczania i dezynfekcji niż organizmy wskaźnikowe. Nie istnieje bowiem doskonały organizm wskaźnikowy [2].

Aby woda w basenach publicznych nie stanowiła zagrożenia dla zdrowia użytkowników, powinna być pozbawiona obecności jakichkolwiek organizmów chorobotwórczych. Zapewnia to odpowiednia dezynfekcja, czyli proces niszczenia patogenów za pomocą środków chemicznych oraz metod fizycznych. W tym zakresie najczęściej stosowane są związki chloru (podchloryn sodu lub podchloryn wapnia), chlor gazowy, ozon oraz promieniowanie ultrafioletowe [8]. Coraz większą popularnością cieszy się także stosowanie generatorów pola elektromagnetycznego i fal dźwiękowych w celu poprawy biologicznej jakości wody [8]. Kryterium, które określa skuteczność działania środka dezynfekującego, jest jego szybkość antyseptycznego działania. Wprowadzane do wody basenowej drobnoustroje powinny bowiem zostać zniszczone możliwie najszybciej [8].

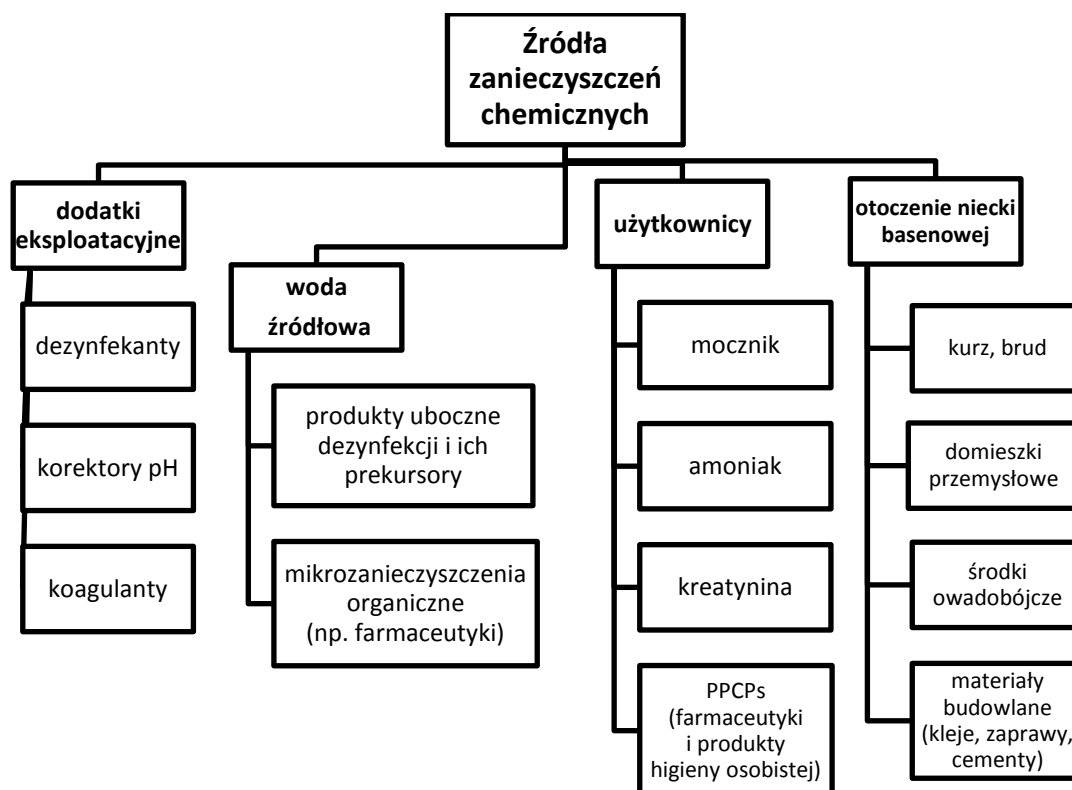
Chlor, jako najpopularniejszy stosowany dezynfektant, w połączeniu z obecnymi w wodzie basenowej związkami organicznymi tworzy wiele ubocznych produktów dezynfekcji (z ang. DBP – *Disinfection By*

Products), w tym m.in. trójhalemetanów i chloramin [9]. Już w 1953 r. wykazano [10], że istnieje związek pomiędzy podrażnieniami oczu i skóry u osób korzystających z kąpielni, a obecnymi w wodzie związkami chloru.

3. Zanieczyszczenia chemiczne w basenach

Związki chemiczne obecne w wodzie basenowej mogą być do niej wprowadzane na wiele sposobów (rys. 3) m.in. przez osoby korzystające z obiektu (np. jako produkty ich aktywności metabolicznej), wraz z wodą źródłową, z otoczenia niecki basenowej lub jako celowe dodatki eksploatacyjne (np. dezynfektanty, koagulanty, środki biobójcze, środki glonobójcze). Wyróżnia się trzy drogi narażenia użytkowników basenów na obecne w wodzie basenowej chemikalia [2]:

- Drogę pokarmową - poprzez bezpośrednie połykanie wody. Badania przedstawione w pracy [11] wykazały, że w trakcie 45 minut pływania, przeciętna osoba dorosła połyka średnio 16 cm^3 wody basenowej, a przeciętne dziecko średnio 37 cm^3 . Jednak dla określenia narażenia na spożycie substancji chemicznych obecnych w wodzie basenowej przez dzieci przyjmować należy 100 cm^3 .
- Drogę oddechową - poprzez wdychanie lotnych lub aerozolowanych substancji rozpuszczonych. Wśród nich wymaniane są przede wszystkim lotne DBP np. trichloramina (NCl_3), chloroform (CHCl_3), dichlorometylamina (CH_2NCl_2), chlorek cyjanu (CNCl) oraz dichloroacetonitryl (CNCHCl_2) [12, 13]. Badania kliniczne udokumentowały występowanie dolegliwości oddechowych (np. astmy) wśród osób pływających, zwłaszcza w krytych basenach. Większość badań zidentyfikowało właśnie trichloraminę jako czynnik wywołujący te schorzenia.
- Poprzez kontakt skórny i wchłanianie przez skórę, która jest narażona na działanie chemikaliów obecnych w wodzie basenowej. Niektóre związki chemiczne mogą mieć bezpośredni wpływ na skórę, oczy oraz błony śluzowe, a niektóre mogą również przenikać przez nią i być wchłaniane przez organizm. Zakres takiego wchłaniania zależy od szeregu czynników, w tym m. in. od czasu kontaktu z wodą, temperatury wody oraz stężenia substancji chemicznej.



Rys. 3. Rodzaje zanieczyszczeń chemicznych wody basenowej w zależności od ich źródła

3.1 Uboczne produkty dezynfekcji (DBP)

Wprawdzie dezynfekcja wody basenowej jest bardzo ważna dla dezaktywacji szkodliwych patogenów, jednak w badaniach epidemiologicznych u ludzi odnotowano niekorzystne skutki zdrowotne związane z ekspozycją na uboczne produkty dezynfekcji, takie jak astma lub rak pęcherza [14, 15]. Uboczne produkty dezynfekcji mogą występować w wodzie basenowej w formie związków organicznych lub nieorganicznych. Rodzaj powstających DBP zależy od zastosowanego dezynfektanta (tab. 2). Wśród wszystkich produktów ubocznych dezynfekcji, cztery grupy wyróżnia się jako szczególnie toksyczne. Są to chloraminy, trihalogenometany, kwasy haloacetowe i haloacetonitryle. W ostatnich latach szczególna uwaga zwracana jest także na trzy nowo odkryte uboczne produktów dezynfekcji: N-nitrozodifenyloamina, wodzian chloralu oraz bromiany [14].

Tab. 2. Chemiczne środki dezynfekcyjne i uboczne produkty ich stosowania [2, 14]

Dezynfektant	Produkty uboczne dezynfekcji	
	organiczne	nieorganiczne
Chlor	THM, kwasy halogenoocetowe, halogenoaldehydy, halogenoacetonitryle, halogenopikryny, halogenoketony, nitrozodimetyloamina (NDMA), aldehydy, 3-chloro-4(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanon (MX), kwasy karboksylowe,	Chloryny, chlorany, chlorocyjany
Ozon	Aldehydy, kwasy karboksylowe, aldokwasy, ketokwasy, bromoform, bromowane kwasy octowe, ketony	Bromiany
Dwutlenek chloru	Aldehydy, kwasy karboksylowe	Chloryny, chlorany,
Brom	Trihalometany, bromoform, bromaminy	Bromiany

3.2 Materia organiczna

Powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji wynika z reakcji dezynfektanta z materią organiczną występującą w wodzie naturalnie lub wprowadzoną z zewnątrz. W wodzie basenowej naturalną materią organiczną stanowią związki wprowadzane do basenu wraz z wodą źródłową, a zewnętrznymi źródłami materii organicznej są użytkownicy tych obiektów, glony oraz w przypadku basenów odkrytych liście, owoce i inne substancje pochodzące z otaczających basenów roślin. Najpoważniejszym źródłem materii organicznej są osoby kąpiące się, które wprowadzają do wody organiczne składniki kosmetyczne, filtry przeciwsłoneczne oraz wydzieliny ludzkiego ciała, tj. pot, mocz, kał, śluz, czy cząsteczki skóry. Składają się one głównie ze związków azotu tj. mocznik, amoniak, aminokwasy, i kreatynina. Szacuje się, że jedna osoba kąpiąca się wprowadza 400÷1000 mg azotu do wody basenowej [14].

3.3 Mikrozanieczyszczenia organiczne z grupy EOC

Grupa pozostałości substancji chemicznych określanych jako *emerging organic contaminants* (EOC) obejmuje szereg związków chemicznych m.in.: aktywne składniki farmaceutyków i środków kosmetycznych (PPCPs, z ang. *Pharmaceuticals and Personal Care Products*), surfaktanty, konserwanty, środki zmniejszające palność (FRs, z ang. *Flame Retardants*), związki zaburzające gospodarkę hormonalną określane jako EDC (z ang. *Endocrine Disrupting Compounds*), biocydy oraz hormony [16]. Związki te w ostatnich latach stanowią coraz częściej przedmiot badań naukowców z całego świata. Z uwagi na ich powszechne występowanie w środowisku oraz potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka, stają się jedną z najważniejszych kwestii podejmowanych w ramach ochrony i poprawy jakości środowiska wodnego. Wprawdzie występują one w stężeniach rzędu ng/dm³ lub µg/dm³ (stąd ich nazwa "mikrozanieczyszczenia"), jednak większość mikrozanieczyszczeń organicznych z grupy EOC jest aktywna metabolicznie nawet w tak niewielkich

stężeniach. Niektóre z nich zawierają bioaktywne związki chemiczne, które wykazują właściwości modyfikacji procesów fizjologicznych organizmów żywych. Ponieważ związki EOC ulegają licznym przemianom metabolicznym ich grupa stale się powiększa [16].

Literatura dotycząca występowania mikrozanieczyszczeń organicznych z grupy EOC w wodach basenowych jest dość ograniczona. Na całym świecie przeprowadzono badania dotyczące występowania w basenach związków z grupy PPCPs oraz FRs, które opisano w pracach [17-25]. Wykazały one obecność w wodzie basenowej wielu farmaceutyków (m. in. niesteroidowych substancji przeciwzapalnych, stymulantów, środków psychotropowych, antybiotyków, β -blokerów), składników kosmetyków o zdolności absorbowania promieniowania UV (m.in.. BP-3, 4MBC, OD-PABA, OMC, BMDBM, IM, PBS), fosforoorganicznych środków zmniejszających palność (TNBP, TCEP, TCIPP, TDCIPP, TPHP), środków odstraszających owady (DEET) oraz parabenów (PHB) stosowanych jako środki konserwujące w kosmetykach, lekach i żywności, a także jako substancje aktywne w produktach przeciwpotowych i przeciwłupieżowych. Spośród związków, których występowanie w basenach potwierdzono do tej pory, szczególnie niepokojące wydają się być dwa z nich: środek zmniejszający palność TCEP, który u zwierząt laboratoryjnych powodował nowotwory, zaburzenia płodności i rozwoju [26], oraz środek odstraszający owady DEET, który jest uważany za toksycznie działający na układ nerwowy człowieka. Jest on szczególnie groźny w połączeniu z innymi chemikaliami [27], a takie właśnie połączenie wielu różnych substancji chemicznych występuje w nieckach basenowych.

3.4 Mikrozanieczyszczenia nieorganiczne z grupy EC

Wśród związków nieorganicznych potencjalnie występujących w wodzie basenowej wymienić należy metale ciężkie, które mogą być wprowadzane do basenów wraz z kurzem i pyłem obecnym w powietrzu hali basenowej, a także nanocząsteczki takich metali jak miedź, srebro, złoto oraz nanomateriały (krzemionka, nanorurki węglowe). Związki te zaliczane są do grupy *emerging contaminants* (EC), a ich obecność w wodzie basenowej może wynikać z coraz szerszego zastosowania w kosmetykach, odzieży, farmaceutykach i środkach odkażających [16]. Badania mające na celu potwierdzenie występowania tej grupy związków w wodach basenowych nie zostały jednak do tej pory przeprowadzone.

4. Podsumowanie

Systemy uzdatniania wody basenowej to systemy obiegu zamkniętego które, w przypadku basenów sportowo-rekreacyjnych, umożliwiają całkowitą wymianę wody w niecce basenu raz w roku. Wykazano, że klasyczne metody oczyszczania wody, które są stosowane w systemach basenowych, nie są skuteczne w usuwaniu niektórych opisanych zanieczyszczeń chemicznych, zwłaszcza mikrozanieczyszczeń organicznych [16]. Ponadto, przemiany niektórych związków w obiegu oczyszczania wody basenowej zachodzące np. pod wpływem reakcji ze stosowanym jako dezynfekant chlorem lub w wyniku promieniowania UV wykorzystywanego do wspomaganie dezynfekcji mogą powodować powstawanie produktów ubocznych silniejsz toksycznych niż ich związki macierzyste [29, 30]. Cyrkulacja wody basenowej sprzyja więc gromadzeniu się zarówno zanieczyszczeń chemicznych występujących w basenach, jak i produktów ich rozkładu.

Toksyczny charakter ubocznych produktów dezynfekcji budzi wątpliwości o słuszność chlorowania wody basenowej. Dlatego też konieczne są badania mające na celu poszukiwanie nowych, skutecznych metod dezynfekcji wody lub sposobów ograniczania ilości szkodliwych produktów powstających w wodzie i powietrzu obiektów basenowych. Niemniej jednak, konieczność uwzględniania zagrożeń związanych z ubocznymi produktami dezynfekcji nie może oznaczać ignorowania zagrożeń mikrobiologicznych w basenach.

Podziękowania

Praca sfinansowana ze środków na badania kierunkowe młodych naukowców przyznane dla Instytutu Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej nr BKM/554/RIE-4/2017

Literatura

- [1] Departament Infrastruktury Sportowej Ministerstwo Sportu i Turystyki, *Pływalnie kryte w Polsce - inwentaryzacja bazy sportowej*, Warszawa, 2015.

- [2] World Health Organization. *Guidelines for safe recreational water environments. Volume 2. Swimming pools and similar environments.*, Geneva, 2006.
- [3] Roeske W. *Dezynfekcja wody pitnej.*, PROJPRZEMEKO, Bydgoszcz 2007.
- [4] Schlegel H. G. *Mikrobiologia ogólna.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
- [5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 9 listopada 2015 r. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda na pływalniach (DzU...).
- [6] A. Lempart, J. Wyczarska-Kokot. Bilans jakości wody dla wybranego obiektu basenowego, *Rynek Instalacyjny*, 2017, 3, pp. 95-100.
- [7] Zalecenia ZHK NIZP-PZH dotyczące wymagań sanitarno-higienicznych dla obiektów basenowych i jakości wody w basenach przeznaczonych dla niemowląt i dzieci w wieku od 6 miesięcy do 3 lat. 2012.
- [8] F. Piechurski. Ocena metod wspomaganie dezynfekcji wody basenowej cz. 1, *Pływalnie i baseny* 3/2009, pp. 76-85.
- [9] J. Wyczarska-Kokot. Nowoczesne i innowacyjne technologie oczyszczania wody basenowej (cz. 4), *Rynek Instalacyjny*, 2013, 5, pp.36-39.
- [10] E.W Mood. Development and application of high-free residual chlorination in the treatment of swimming pool water, *American Journal Public Health Nations Health*, 1953, 43, pp. 1258-1264.
- [11] A. P. Dufour, O. Evans, T.D. Behymer, R. Cantú. Water ingestion during swimming activities in a pool: a pilot study, *Journal of Water and Health*, 2006, 4, pp. 425-430.
- [12] Y. E., Hui Bai, L. Lian, J. Li, E. R. Blatchley. Effect of chloride on the formation of volatile disinfection byproducts in chlorinated swimming pools; *Water Research*, 2016, 105, pp. 413-420.
- [13] J. Li, E. R. Blatchley. Volatile Disinfection Byproduct Formation Resulting from Chlorination of Organic-Nitrogen Precursors in Swimming Pools, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41 (19), pp. 6732-6739.
- [14] J. H. Li, Z. H Wang, X. J. Zhu, Z. H. Deng, C. X. Cai, L. Q. Qiu, W. Chen, Y. J. Lin. Health Effects from Swimming Training in Chlorinated Pools and the Corresponding Metabolic Stress Pathways, *PLoS ONE*, 2015, 10(3), pp.1-14.
- [15] C. Zwiener, S. D. Richardson, D. M. De Marini, T. Grummt, T. Glauner, F. H. Frimmel. Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, pp. 363-372.
- [16] M. Włodarczyk-Makula, *Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2013.
- [17] S. C. Weng, P. Sun, W. Ben, C. H. Huang, L. T. Lee, E. R. Blatchely. The Presence of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Swimming Pools, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2014, 12, pp. 495-498.
- [18] T. L Teo, H.M Coleman., S.J Khan. Occurrence and daily variability of pharmaceuticals and personal care products in swimming pools, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, 23, pp. 6972-6981.
- [19] Y. Ekowati Y., G. Buttiglieri, G. Ferrero, J. Valle-Sistac, M.S. Diaz-Cruz, D. Barceló, M. Petrovic, M. Villagrasa, M.D. Kennedy, I. Rodríguez-Roda. Occurrence of pharmaceuticals and UV filters in swimming pools and spas., *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*, 2016, 23, pp. 14431-14441.
- [20] L. M. Suppes, C. H. Huang, W. N. Lee, K. J. Brockman. Sources of pharmaceuticals and personal care products in swimming pools, *Journal of Water and Health*, 2017, 15, pp. 829-833.
- [21] D. A. Lambropoulou, D. L. Giokas, V. A. Sakkas, T. A. Albanis, M. I. Karayannis. Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solidphase microextraction., *J. Chromatogr. A*, 2002, 967, pp. 243-253.
- [22] D. L., Giokas, V. A Sakkas. T. A. Albanis, Determination of residues of UV filters in natural waters by solid-phase extraction coupled to liquid chromatography-photodiode array detection and gas chromatography-mass spectrometry., *J. Chromatogr. A*, 2004, 1026, pp. 289-293.
- [23] P. Cuderman, E.Heath. Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples. *Anal Bioanal. Chem.*, 2007, 387, pp. 1343-1350.
- [24] L. Vidal L., A. Chisvert, A. Canals, A. Salvador, Ionic liquid-based single-drop microextraction followed by liquid chromatographyultraviolet spectrophotometry detection to determine typical UV filters in surface water samples. *Talanta*, 2010, 81, pp. 549-555.
- [25] W. Li, Y. Shi, L. Gao, J. Liu1 J. Y. Cai. Occurrence and human exposure of parabens and their chlorinated derivatives in swimming pools, *Environ. Sci. Pollut. Res*, 2015, 22 pp. 17987-17997.

- [26] T. L. L. Teo. Chemical contaminants in swimming pools: occurrence and health risk assessment, *A thesis in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy*, UNSW, Australia, 2015.
- [27] E. Bruchajzer, B. Frydrych, J. A. Szymańska. Organophosphorus flame retardants – Toxicity and influence on human health, *Medycyna Pracy*, 2007, 66, pp. 235-264.
- [28] V. Corbel, M. Stankiewicz, C. Penetier, D. Fournier, J. Stojan, E. Girard, M. Dimitrov J. Molgó, J. M. Hougard, B. Lapid. Evidence for inhibition of cholinesterases in insect and mammalian nervous systems by the insect repellent DEET, *BMC Biol.*, 2007, 7, pp. 47.
- [29] P. Bottoni, L. Bonadonna, M. Chiricoa, S. Caroli, G. Záray. Emerging issues on degradation by-products deriving from personal care products and pharmaceuticals during disinfection processes of water used in swimming pools, *Microchemical Journal.*, 2014, 112, pp. 13–16.
- [30] W. A. Cheema, T., Manasfi, K. M. S. Kaarsholma. H. R. Andersen, J. L. Boudenne. Effect of medium-pressure UV-lamp treatment on disinfection by-products in chlorinated seawater swimming pool waters, *Sci. Total Environ.*, 2017, 599–600, pp. 910–917.

Indeks autorów

- Łaskawiec E., 151
Łysik M., 81
- Amenda E., 193, 205, 233
- Brodawka E., 49
Broniszewski M., 25
Brzoski M., 55
- Chełkowski D., 55
Chyc M., 213
Czatkowaska M., 205
Czatkowska M., 193, 233
- Dawidowicz L., 135
Dubiel-Jurgaś K., 41
Dudziak M., 151, 185, 257
- Gałko G., 145
Gawliczek M., 91, 99, 161
Grabowska K., 35
Grzegorzczak M., 161
- Hryniszyn A., 161
- Jachimowicz P., 241, 247
Janik M., 145
Janusz-Szymańska K., 61
Jarosz K., 115
Jaworski T., 107
Jeżowska A., 55
Jurczyk M., 7, 179
Jureczko M., 173
- Kalawa W., 35
Kociołek B., 173
Koniuszewska I., 193, 205, 233
Kozłowski K., 55
Krzywański J., 35
Kubulus P., 75
Kudlek E., 185, 257
- Löschner P., 115
Lempart A., 257
Lewandowski D., 91, 99, 161
- Mikłasz W., 91, 99
Milewicz B., 71
Mońka P., 15
Moraczewska-Majkut K., 127
- Nocoń W., 127
- Osińska A., 241, 247
- Pasak J., 121
Pikoń K., 71, 121
Potempa M., 91, 99, 161
- Stefański S., 35
Sztekler K., 35
- Uchman W., 7
- Wójcik M., 221
Wajda A., 107
Werle S., 25
Wielgus Ż., 213
Wielgus P., 127
Wyczarska-Kokot J., 151
- Zawadzki P., 185
Zyśk J., 81

**Publikacja składa się z artykułów prezentowanych
podczas V Konferencji Ochrona Środowiska
i Energetyka, na Politechnice Śląskiej w Gliwicach, 2017**

Monografia została wydana dzięki aktywności
studentów specjalności gospodarka odpadami

ISBN 978-83-950087-0-2



Clean
Alternative



InnoEnergy
Knowledge Innovation Community