

REDAKTORZY:
KRZYSZTOF PIKOŃ
MAGDALENA BOGACKA
MONIKA CZOP

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY OCHRONY ŚRODOWISKA I ENERGETYKI

GOSPODARKA OBIEGU
ZAMKNIĘTEGO



InnoEnergy
Knowledge Innovation Community



Silesian University
of Technology

Praca zbiorowa pod redakcją
Krzysztofa Pikonia, Moniki Czop i Magdaleny Bogackiej

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY
OCHRONY ŚRODOWISKA I
ENERGETYKI
2018

Gliwice, 2019

Redakcja Naukowa: Krzysztof Pikoń, Monika Czop, Magdalena Bogacka

Redakcja Techniczna: Katarzyna Dziwoki, Alicja Szczurek, Shemin Sagaria, Patryk Jambor,
Krzysztof Blachut, Bartosz Orłowski

Projekt Okładki: Mayra Alvarez, Bartosz Orłowski

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Irena Wojnowska – Baryła

dr hab. inż. Mohamed Alwaeli

dr hab. Wojciech Balcerzak

dr hab. inż. Agnieszka Generowicz, prof. PK

dr hab. inż. Urszula Aleksander - Kwaterczak

dr inż. Łukasz Bartela

dr hab. inż. Monika Harnisz

dr inż. Mirosław Janowski

dr inż. Grzegorz Jodłowski

dr inż. Małgorzata Kajda- Szcześniak

dr inż. Gabriela Kamińska

dr inż. Justyna Koc-Jurczyk

dr inż. Katarzyna Kowalska

dr inż. Jerzy Kozłowski

dr inż. Edyta Kudlek

dr inż. Sebastian Lepszy

dr hab. inż. Piotr Ostrowski

dr inż. Agnieszka Petryk

dr hab. inż. Wioletta Przysiaś

dr inż. Mariola Rajca

dr hab. inż. Leszek Remiorz

dr inż. Sławomir Sitek

dr hab. Inż. Katarzyna Styszko

dr hab. inż. Adam Szurlej

dr inż. Waldemar Ścierański

dr inż. Sebastian Werle

dr inż. Tomasz Włodek

dr Małgorzata Worwąg

dr hab. inż. Elwira Zajusz-Zubek

dr inż. Joanna Zarębska

dr inż. Sebastian Żabczyński

mgr inż. Bartłomiej Milewicz

ISBN978-83-950087-2-6

Wydawca: Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów

Copyright © Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania odpadów 2019

Wersja monografii dostępna pod adresem:

Informacja o prawa 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 jakiegokolwiek postaci jest zabronione. Wykonanie kopii metodą kserograficzną, fotograficzną a także kopiowanie książki na nośniku filmowym, magnetycznym lub innym powoduje naruszenie praw autorskich niniejszej publikacji.

Współczesne problemy Energetyki i Ochrony Środowiska

W związku z gwałtownym wzrostem uprzemysłowienia i rozwojem gospodarczym wrasta również zapotrzebowanie na energię. Obecnie energia wytwarzana jest przez różne źródła – odnawialne, nieodnawialne, źródła energii jądrowej – jednakże samo wytwarzanie energii wywiera wpływ na środowisko w sposób bezpośredni i pośredni. W celu minimalizacji tego wpływu konieczna jest inwestycja w badania i rozwój. Rozwój tych dziedzin życia pomaga osiągać wysoce innowacyjne i ekologiczne projekty, które, w oparciu o zasadę zrównoważonego rozwoju, mają minimalny wpływ na środowisko naturalne oraz uwzględniają potrzeby energetyczne, gospodarcze oraz społeczne. Ważnym aspektem jest analiza całej gamy możliwości doskonalenia obecnych technologii w wielu sektorach, np. technologii czystego węgla, gospodarki obiegu zamkniętego, magazynowania energii elektrycznej, technologii paliw alternatywnych. Przywołane technologie stwarzają okazję stawienia czoła problemom związanym z klimatem i zanieczyszczeniem powietrza.

Monografia zatytułowana „Współczesne problemy Energetyki i Ochrony Środowiska” jest szóstą odsłoną publikacji naukowej. Niniejsza monografia złożona jest z manuskryptów przygotowanych przez studentów oraz naukowców z różnych dziedzin badawczych. Ich badania oraz wnioski zostały przedstawione podczas szóstej edycji „Konferencji Ochrony Środowiska i Energetyki. Tematyka konferencji w głównej mierze koncentrowała się na nowym trendzie – technologii gospodarki obiegu zamkniętego. Wydarzenie miało miejsce 7 grudnia 2018 roku w gmachu Centrum Nowych Technologii Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Udział w konferencji był wyjątkową okazją do podzielenia się widzą oraz wymiany pomysłów obiecujących naukowców, którzy chcą dokonać zmian i przyczynić się do lepszej przyszłości w zgodzie ze środowiskiem naturalnym, zaspokajając jednocześnie potrzeby energetyczne społeczeństwa.

Samo wydarzenie, od początku do końca zorganizowane zostało przez studentów Politechniki Śląskiej, kształcących się w ramach dwóch specjalności: CleanFossil and AlternativeFuels Energy oraz Gospodarka Odpadami. Organizacja konferencji OŚiE należała do zadań w ramach przedmiotu „Zarządzanie projektami”. Konferencja jest doskonałym przykładem kształtowania nie tylko technicznych aspektów zawodu, ale również kompetencji biznesowych oraz umiejętności miękkich. Uważamy, że organizacja niemałego wydarzenia, jakim jest właśnie konferencja OŚiE, jest cennym doświadczeniem dla studentów, które pomoże im w rozpoczęciu kariery zawodowej.

Jesteśmy dumni z zaangażowania studentów w organizację konferencji, które sprawiło, że odnieśliśmy wielki sukces. Cieszymy się, że każdy etap wydarzenia został przygotowany z należytą starannością, a całość przypieczętowana rekordowym spotkaniem grupy ludzi podzielających zainteresowania naukowe.

Katarzyna Dziwoki

Spis treści

Analiza systemu magazynowania energii w sprężonym powietrzu wykorzystującego gaz z odkamieniania kopalń.....	9
Charakterystyka jakościowa odcieków z wybranych składowisk odpadów komunalnych.....	19
Wpływ wybranych grup odpadów przemysłowych na właściwości wytrzymałościowe betonu – przegląd literatury.....	33
Synteza materiału termoizolacyjnego na bazie popiołu lotnego.....	43
Miejsce Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych w nowoczesnej gospodarce odpadami.....	47
Wykorzystanie odpadów z sektora energetyki.....	59
Zastosowanie odpadów styropianowych, jako surowca do preparowania membran ultrafiltracyjnych.....	65
Izolacja oraz wstępna ocena przydatności bakterii celulolitycznych zdolnych do pozyskiwania substratu do fermentacji metanowej z osadów ściekowych – koncepcja projektu.....	71
Badanie właściwości fizykochemicznych pyłów z procesu oczyszczania spalin w ITPOK.....	79
Zastosowanie popiołów lotnych do wytworzenia katalizatorów niklowych.....	91
Technologie odzysku fosforu z osadów ściekowych.....	97
Badania właściwości nawozowych i paliwowych stabilizatu powstającego w procesie mechaniczno-biologicznego przetwarzania (MBP) odpadów komunalnych.....	105
Wykorzystanie biomasy w procesie rewitalizacji obszarów zdegradowanych.....	117
Usuwanie barwników w procesie adsorpcji na magnetycie modyfikowanym polimerami.....	125
Otrzymywanie zeolitów z popiołów lotnych.....	135
Analiza środowiskowa – narzędzie optymalizujące procesy decyzyjne w gospodarce odpadami.....	143
Produkcja energii elektrycznej z wykorzystaniem istniejących kotłów wodnych.....	151
Charakterystyka wybranych biocydów występujących w wodach powierzchniowych.....	157
Występowanie mikrozanieczyszczeń organicznych w środowisku wody basenowej - przegląd literatury.....	163
Badanie produktów gazowych pirolizy wybranych odpadów wielomateriałowych metodą GC-MS.....	173

Porównanie podstawowych właściwości fizykochemicznych wybranych piasków oraz gruzu	179
Ogniwa litowo-jonowe typu NCM.....	189
Podstawowe właściwości fizykochemiczne wybranych wód w zależności od ich roli w środowisku.....	199
Wpływ dopływu rzeki Kortówki na występowanie zjawiska lekooporności bakterii w rzece Łynie.....	211
Recykling baterii wtórnych litowo-jonowych	219
Kryzys klimatyczny czy gospodarczy – jak wybrać mniejsze zło?.....	231
Wpływ jakości powietrza na organizm ludzki w okresie grzewczym podczas aktywności fizycznej	237
Problematyka badań mikroplastiku w wodach powierzchniowych	253
Wybrane właściwości fizykochemiczne stałego odpadu powstałego w procesie krakingu termicznego	259
Produkty pirolizy baterii wtórnych Li-Ion.....	269
Charakterystyka Głównego Zbiornika Wód Podziemnych nr 330 Gliwice i jego stan środowiskowy.....	277
Analiza współpracy bloku węglowego 200 MW z magazynem energii	285
Występowanie bioaerozolu bakteryjnego w powietrzu w Zakładzie Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie	291
Badania nad wpływem efektu Bernoulliego na możliwość uzysku energii z małych turbin wiatrowych – mapa wiatrowa kampusu AGH.....	301
Metody oczyszczania pofermentu.....	307
Wpływ na środowisko oraz sposoby rozkładu wybranych neonikotynoidów - przegląd literaturowy	315
Właściwości katalityczne materiałów na bazie wybranych odpadów z sektora energetyki.....	329
Technologie magazynowania energii w świetle wzrastającego potencjału odnawialnych źródeł energii	337
Środki myjące z odpadów organicznych i ich skuteczność w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi.....	351
Modyfikacje właściwości fizykochemicznych gleby jako strategia remediacji obszarów skażonych metalami ciężkimi	359

Biomasa źródłem lotnych związków organicznych.....	371
Przydatność kukurydzy do fitoremediacji gleby skażonej chromem.....	377
Badanie parametru liniowego ziarna o nieokreślonym kształcie	383
Zastosowanie zeolitów jako sorbentów ditlenku siarki	393
Analiza pomp ciepła w układzie grzewczo-chłodniczym samochodu	399
Porównanie analizy środowiskowej paliw kopalnych i paliw z odpadów w pełnym cyklu życia w kontekście gospodarki obiegu zamkniętego	411
Ocena właściwości fizykochemicznych wybranych odpadów organicznych pod kątem recyklingu	419
Zaawansowane metody oczyszczania ścieków	427

Analiza systemu magazynowania energii w sprężonym powietrzu wykorzystującego gaz z odkamieniania kopalń

Daria Katla¹, Katarzyna Musialska², Karolina Zaik³

^{1,2,3} Politechnika Śląska: Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki,

44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18

e-mail: ¹darikat088@student.polsl.pl, ²katamus462@student.polsl.pl, ³karozei628@student.polsl.pl

Streszczenie

Zagadnienie magazynowania energii z roku na rok nabiera coraz większego znaczenia w szeroko rozumianej energetyce, głównie dlatego, że może być rozwiązaniem dla usunięcia podstawowej bariery jaka stoi na drodze wdrażania instalacji wykorzystujących odnawialne źródła energii – tj. ich zmniejszającego się w czasie potencjału. Dzięki magazynowaniu energii dokonać można koordynacji potencjału wytwórczego z bieżącym zapotrzebowaniem, co jest bardzo istotne również z punktu widzenia ekonomiki dominującej w Polsce energetyki węglowej. Magazynowanie dużych ilości energii elektrycznej wymaga jej konwersji na postać łatwiejszą do skumulowania. Ze względu na możliwość sprężania do wysokich ciśnień powietrze posiada dużą zdolność magazynowania energii. Jako magazyny sprężonego powietrza najczęściej wykorzystuje się naturalne zbiorniki podziemne, np. kawerny solne. W Polsce, w aglomeracji śląsko-zagłębiowskiej istnieje wiele potencjalnych magazynów energii - ze względu na duże zagęszczenie terenów kopalnianych. W artykule przedstawiono analizę systemu CAES wykorzystującego jako magazyn energii podziemne wyrobisko kopalni węgla kamiennego, zwracając uwagę na potencjalne bariery. Na etapie rozładowywania magazynu wykorzystywany jest dodatkowo buforowany gaz ziemny, pochodzący z odmetanowania złoża. Jako miarę oceny dla analizowanego systemu wykorzystano sprawność magazynowania, obliczając tę wartość z zastosowaniem definicji zaczerpniętych z literatury przedmiotu.

Słowa kluczowe: magazynowanie energii elektrycznej; odmetanowanie kopalń; CAES; zagospodarowanie wyrobisk kopalnianych;

1. Wstęp

Zapotrzebowanie na energię elektryczną na świecie wciąż rośnie, a Unia Europejska stawia państwom członkowskim nowe wyzwania dotyczące polityki energetycznej. Z uwagi na oczekiwaną dynamikę zmian w kontrze do unijnych rozporządzeń stawiane jest bezpieczeństwo energetyczne kraju. W związku z tym szuka się modelu energetycznego, który spełniałby zarówno oczekiwania odbiorców, jak i obostrzenia prawne z zakresu ochrony środowiska. Zgodnie z Polityką energetyczną Polski do 2030 roku udział odnawialnych źródeł energii (OZE) w całkowitym zużyciu w Polsce powinien wzrosnąć do 15% w 2020 roku i do 20% w roku 2030. Produkcja energii elektrycznej z OZE jest nieciągła i ściśle zależna od warunków atmosferycznych, położenia geograficznego czy ukształtowania terenu. Ma to negatywny wpływ na pracę Krajowego Systemu Elektroenergetycznego (KSE) z uwagi na potrzebą wprowadzania zmian obciążeń oraz wyłączania jednostek węglowych, które zgodnie z założeniami projektowymi pracować miały w sposób ciągły, w podstawie zapotrzebowania. Wykorzystanie energii z odnawialnych źródeł można usprawnić wykorzystując w tym celu magazyny energii. Dzięki temu rozwiązaniu możemy akumulować nie tylko energię z OZE, ale także energię wyprodukowaną w czasie doliny nocnej, której cena (w cyklu dobowym) jest najniższa. Taki wariant pozwala na jej późniejsze wykorzystanie w czasie zwiększonego zapotrzebowania na elektryczność.

1.1 Sposoby magazynowania energii:

Wodne elektrownie szczytowo-pompowe są najbardziej rozpowszechnioną formą akumulacji energii. Moc w nich zainstalowana stanowi 99% mocy zainstalowanej łącznie we wszystkich technologiach magazynowania stosowanych na świecie. Takie elektrownie magazynują energię w postaci energii potencjalnej wody. Podczas niskiego zapotrzebowania na energię elektryczną woda jest pompowana do zbiornika górnego, a w czasie zwiększonego zapotrzebowania na energię spływa do zbiornika położonego niżej, napędzając turbiny.

Sprawność takiego procesu mieści się w zakresie 80-85%. Elektrownie szczytowo-pompowe charakteryzują się dużymi mocami, długim czasem eksploatacji i krótkim czasem rozruchu. Podstawową barierą dla wdrażania technologii są wymagania lokalizacyjne, sprowadzające się do potrzeby adaptacji pod inwestycję odpowiednio ukształtowanego terenu. Dwie największe elektrownie szczytowo-pompowe w Polsce to Elektrownie Żarnowiec i Porąbka-Żar, których moce wynoszą odpowiednio 716 MW i 500 MW [1].

Inną technologię magazynowania energii stanowią stałe zasobniki elektrochemiczne. Ze względu na rodzaj elektrolitu możemy wyróżnić różne typy akumulatorów: sodowo-siarkowe, litowo-jonowe, litowo-polimerowe, czy też kwasowo-ołowiowe. Ładowanie i rozładowywanie zasobników nie wymaga dodatkowej infrastruktury, co stanowi ich główną zaletę. Zależnie od typu akumulatora, podczas rozładowywania można odzyskać od 70% do 90% energii zasilania. W Polsce realizowana jest we Władysławowie instalacja kontenerowych baterii litowo-jonowych o pojemności 1,5 MWh i mocy 0,75 MW [1].

Kolejnym sposobem magazynowania nadwyżek energii elektrycznej jest technologia Power-to-Gas (PtG). Zamiana energii elektrycznej na chemiczną zachodzi podczas procesu elektrolizy wody. Obecnie do realizacji elektrolizy w technologii PtG stosuje się trzy rozwiązania: elektroliza alkaliczna (AEL), elektroliza membranowa (PEM) i elektroliza stałotlenkowa (SOEC). Najbardziej rozpowszechnioną wśród instalacji Power to Gas jest elektroliza alkaliczna. Szacuje się, że elektrolizery alkaliczne stanowią ok. 70% elektrolizerów wykorzystanych w instalacjach PtG. W pozostałych przypadkach zastosowano technologię elektrolizy membranowej. Elektrolizery PEM są stosowane dla niższych mocy niż elektrolizery AEL. Technologia realizacji elektrolizy stałotlenkowej jest nadal na etapie doświadczalnym [2]. Po procesie elektrolizy, następuje synteza wodoru dwutlenkiem węgla. Produktem tej reakcji jest metan (reakcja Sabatiera), dzięki któremu energia może być przechowywana w postaci gazu. Sprawność konwersji dla technologii PtG waha się między 54-77% dla wodoru i 49-65% dla metanu w zależności od ciśnienia w sieci gazowej oraz warunków magazynowania [3]. Trzeba jednak tutaj zauważyć, że wskazane wartości dotyczą wyłącznie konwersji elektrycznej do energii chemicznej gazu.

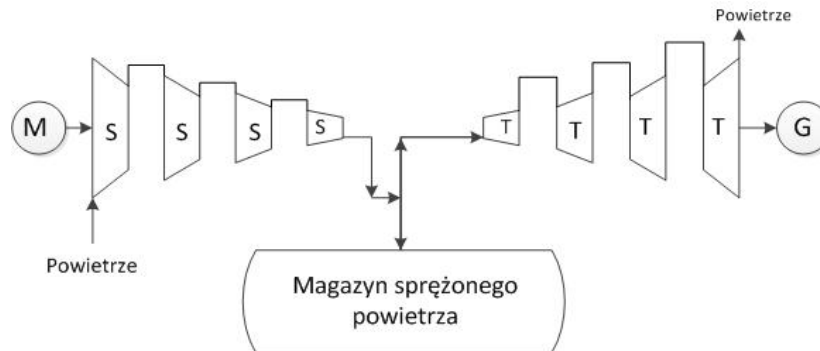
Koła zamachowe akumulują energię kinetyczną. Przy nadmiarze energii elektrycznej koło można rozpedzić, a przy zapotrzebowaniu na energię wyhamować, odzyskując energię. Ich główną zaletą jest możliwość bardzo szybkiego odzyskania włożonej energii (rzędu sekund) oraz jej wysoka gęstość. Natomiast wadą - szybka utrata energii (rzędu kilku procent na godzinę), a także niska energia właściwa magazynowania. W dzisiejszych czasach nie stanowią one realnej alternatywy dla innych metod magazynowania energii.

Zasobniki CAES (Compressed Air Energy Storage) umożliwiają magazynowanie ogromnych ilości energii, co ma niemałe znaczenie głównie dla systemów o dużym udziale produkcji elektryczności z odnawialnych źródeł energii. Podstawowym założeniem CAES jest wykorzystanie energii wytworzonej podczas "doliny nocnej" do procesu sprężania powietrza i akumulowaniu go w specjalnie do tego przeznaczonych zbiornikach. W trakcie szczytowego poboru energii elektrycznej zmagazynowana energia sprężonego gazu jest uwalniana dzięki rozprężaniu powietrza w ekspanderze. Dużą rolę w przypadku takich instalacji ma fakt, że znalezienie odpowiedniej lokalizacji spełniającej wymagane warunki do przechowywania sprężonego powietrza jest bez porównania łatwiejsze, niż w przypadku elektrowni szczytowo-pompowych. Obecnie dwa pracujące układy oraz planowane inwestycje korzystają z zbiorników podziemnych. (wzrostiska solne, szczelne formacje skalne), co pozwala zminimalizować koszty inwestycyjne.

1.2 Systemy magazynowania energii w sprężonym powietrzu

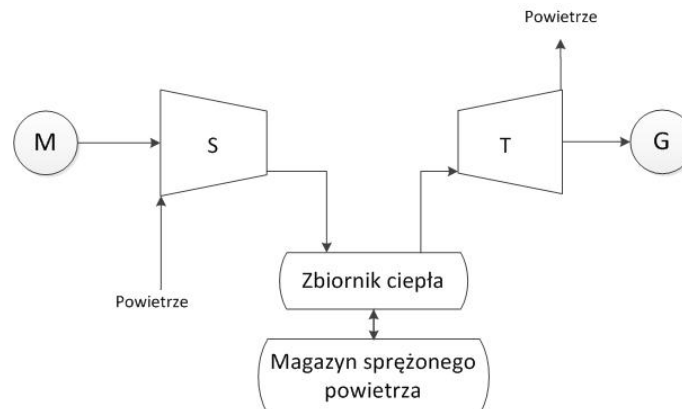
W procesie sprężania powietrze ulega ogrzaniu, a podczas ekspansji ochłodzeniu. Takie przemiany są odpowiedzialne za podstawowe straty energetyczne, co niekorzystnie wpływa na efektywność energetyczną systemu. Dla zminimalizowania strat tego typu konieczne jest zastosowanie w strukturze systemu dodatkowych elementów, tj. wymienników oraz ewentualnie zasobników ciepła. Poddane kompresji powietrze powinno zostać schłodzone, a następnie w przypadku procesu rozprężania - ponownie ogrzane. Systemy magazynowania energii w sprężonym powietrzu sklasyfikować można w trzech grupach:

Izotermiczne – ciepło z procesu sprężania jest oddawane do otoczenia, a rozprężane powietrze odbiera ciepło z otoczenia. Ideowy schemat izotermicznej instalacji CAES przedstawiony został na rysunku 1.



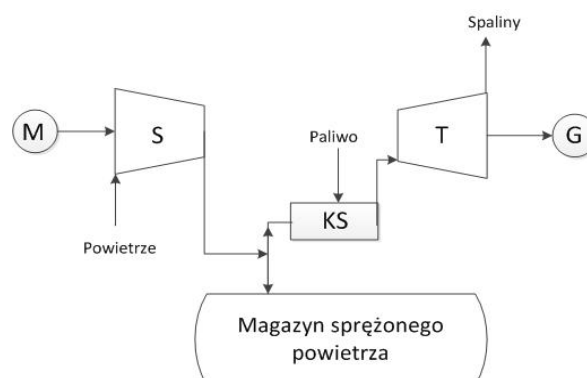
Rys. 1. Schemat izotermicznej instalacji CAES

Adiabatyczne – ciepło powstałe w procesie sprężania powietrza jest akumulowane w zbiorniku a następnie wykorzystywane do podgrzewu gazu przy rozprężaniu. Ideowy schemat adiabatycznej instalacji CAES przedstawiony został na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat adiabatycznej instalacji CAES

Diabatyczne – ciepło generowane podczas sprężania jest tracone, natomiast w procesie ekspansji powietrze jest ogrzewane za pomocą innego źródła energii. Ideowy schemat diabatycznej instalacji CAES przedstawiony został na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat diabatycznej instalacji CAES

1.3 Czynne instalacje CAES

Moc zainstalowana na świecie w pneumatycznych zasobnikach energii na rok 2018 wynosi 440 MW. Na tę wartość składają się dwie istniejące, czynne instalacje CAES. Pierwszą instalacją na świecie, która wykorzystuje

technologię magazynowania sprężonego powietrza była jednostka w Huntorf zlokalizowana w północnych Niemczech. Została ona oddana do użytku w 1978 roku i działa w pobliżu nie działającej obecnie elektrowni atomowej. Instalacja wykorzystuje jaskinie pozostałe po nieczynnej już kopalni. Powietrze magazynowane jest w dwóch komorach kawerny solnej (każda o pojemności 150 000 m³) w zakresie ciśnień roboczych 50-70 bar. Jaskinie o cylindrycznym kształcie napełniane są przez około 8 godzin i znajdują się około 650-800 m pod ziemią. Nominalna moc instalacji wynosi 321 MW i może być utrzymywana przez niemal 4 godziny. Osiągana sprawność wynosi 42%.

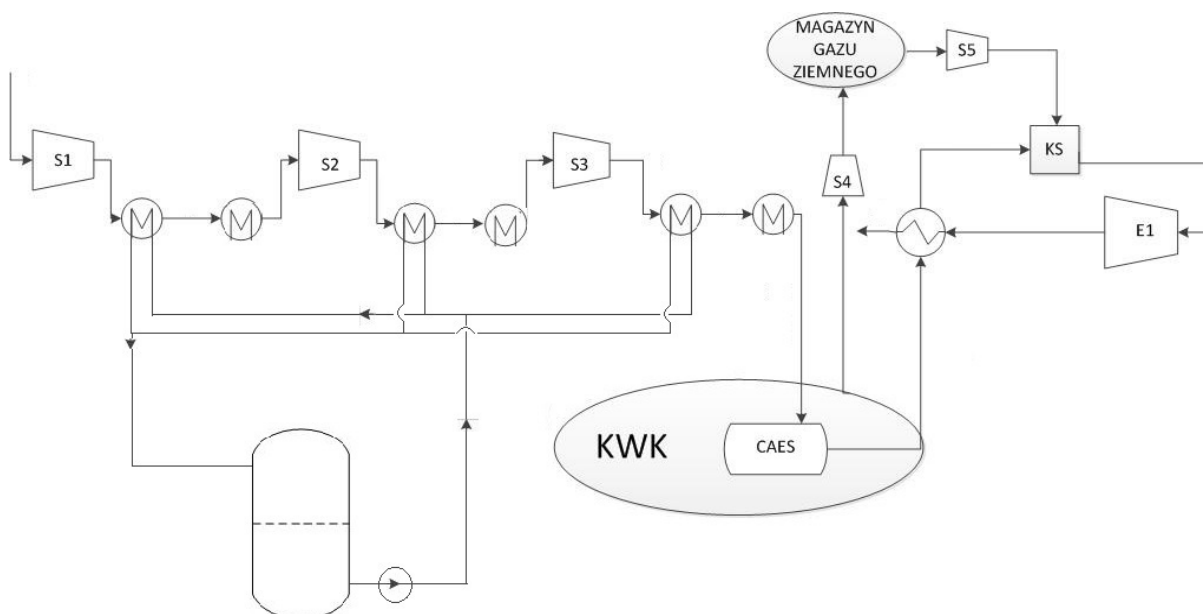
Drugą istniejącą jednostką jest instalacja znajdująca się w USA w miejscowości McIntosh (stan Alabama). Podobnie jak w przypadku Huntorf, instalacja ta także została zbudowana na terenach nieczynnej kopalni soli. Powietrze sprężane jest w pojedynczej kawernie solnej o pojemności 538 000 m³ do ciśnienia roboczego w zakresie 45-73 bar. Nominalna moc elektrowni (110 MW) może być utrzymywana przez ponad 26 godzin. Jest to pierwsza instalacja CAES wykorzystująca rekuperator, który umożliwia redukcję zużycia paliwa o ok. 22% oraz komorę spalania na 2 rodzaje paliwa – gaz ziemny oraz olej opałowy. Osiągana sprawność wynosi 54%.

Magazyny sprężonego powietrza odznaczają się wysoką dynamiką rozruchów – ich uruchomienie oraz osiągnięcie pełnej mocy w przypadku obu działających instalacji trwa około 8-12 minut. [4]

2. Opis rozpatrywanej instalacji CAES

W celu budowy modelu instalacji, oraz komponentów wchodzących w jej skład, użyto oprogramowania Gate Cycle. Do opisu parametrów czynnika roboczego wykorzystane zostało równanie stanu gazu rzeczywistego Penga-Robinsona.

Na Rysunku 4 przedstawiony został analizowany układ magazynu sprężonego powietrza. Założono, że sprężone powietrze jest akumulowane w odizolowanej, specjalnie przystosowanej do tego części wyrobiska po wyeksploatowanym złożu węgla kamiennego pod ciśnieniem maksymalnym rzędu 8 MPa. Podstawowym założeniem jest czas sprężania i rozprężania powietrza. Powietrze magazynowane jest w dolinie nocnej (w godzinach 22:00-6:00), a rozładowane w szczycie zapotrzebowania na energię elektryczną (od 12:00 do 14:00). Ponadto magazynowany jest gaz z odmetanowania złoża, o wartości opałowej 18,24 MJ/kg, który wykorzystywany jest jako paliwo spalane w komorze spalania. Generowana energia służy do pokrycia potrzeb własnych zakładu.



Rys. 4. Analizowana instalacja CAES

W tabeli 1 przedstawiono parametry układu w jego charakterystycznych punktach.

Tab.1. Parametry rozpatrywanego układu

	Lp.	strumień masowy [kg/s]	ciśnienie [kPa]	temperatura [°C]
ŁADOWANIE	1	16,50	101,13	20,00
	2	16,50	434,13	190,07
	3	16,50	434,13	73,07
	4	16,50	434,13	30,00
	5	16,50	1863,60	196,12
	6	16,50	1863,60	69,60
	7	16,50	1863,60	30,00
	8	16,50	8000,00	180,88
	9	16,50	8000,00	71,19
	10	16,50	8000,00	30,00
ROZŁADOWYWANIE	11	66,00	8000,00	30,00
	12	66,00	8000,00	213,04
	13	69,63	8000,00	1000,75
	14	69,63	102,50	237,93
	15	69,63	102,50	41,78
	16	3,63	12000,00	159,65

3. Ładowanie magazynu energii

W zaproponowanym układzie, w części odpowiedzialnej za sprężanie powietrza, zastosowano sprężarkę trójsekcijną (S1, S2, S3) o sprawności wewnętrznej 88% (dla każdej grupy stopni) zasilaną silnikiem pobierającym energię z sieci. Moc sprężarki została dobrana dla określonego potencjału w gazie z odmetanowania. Kompresor wyposażono w chłodnice międzysekcyjne, które mają na celu chłodzenie oraz dochładzanie strumienia gazu kierowanego na sprężarkę. Ciepło w pierwszej kolejności odbierane jest od powietrza przez wymienniki ciepła i przekazywane strudze czynnika chłodzącego, a następnie jest akumulowane i wykorzystywane na własne potrzeby ciepłownicze zakładu. Kolejne wymienniki dochładzają przepływające powietrze do temperatury 30°C, a odbierane ciepło jest rozpraszane w otoczeniu. Chłodzenie konieczne jest, ponieważ podczas kompresji powietrza do tak wysokiego ciśnienia (rzędu 80 bar) jego temperatura osiąga wartość nawet do 700° C, co grozi uszkodzeniem instalacji sprężarki. Wychładzanie powietrza przed wprowadzeniem do zbiornika podziemnego jest wymagane z uwagi na potrzebę zwiększenia gęstości magazynowanego powietrza oraz zagrożenie pożarowe.

4. Magazyn sprężonego powietrza

Analizie poddano magazyn sprężonego powietrza obejmujący naturalną, lecz specjalnie przystosowaną, odseparowaną komorę w nieczynnej kopalni węgla kamiennego o stałej objętości 20000 m³. Ciśnienie panujące w kawernie w trakcie normalnej pracy przyjmuje wartość od 50 do 80 bar. Powietrze włączane jest do zbiornika ze stałym strumieniem (16,5 kg/s) i temperaturą 30 °C.

5. Rozładowanie magazynu energii

W celu rozprężania powietrza zakumulowanego w magazynie zastosowany jest ekspander umożliwiający efektywne rozprężanie gazu do ciśnienia atmosferycznego. Sprężone powietrze opuszczające zbiornik w pierwszej kolejności ogrzewane jest za pomocą spalin ulegających ekspansji w turbinie gazowej przy

wykorzystaniu wymiennika regeneracyjnego. Zabieg ten jest wskazany z uwagi na ograniczenie strat energii do otoczenia. Podgrzane powietrze kierowane jest do komory spalania. Następuje spalanie mieszanki paliwa z powietrzem, a spaliny opuszczające komorę spalania zasilają ekspander, gdzie rozprężając się wykonują pracę. Turbina podłączona jest do generatora prądu. Ciśnienie wylotowe powietrza z ekspandera wynosi 1 bar.

6. Magazyn gazu z odmetanowania

Równoległe do pracy instalacji CAES symulowano także pracę układu służącego do magazynowania gazu ziemnego z odmetanowania kopalni. Ma on na celu sprężenie gazu do ciśnienia maksymalnego 3 MPa, który następnie zostaje zatłoczony do kulistego zbiornika, w którym jest buforowany. Czas pracy instalacji w ujęciu dobowym jest podzielony na 2 tryby pracy: ładowanie i rozładowanie zbiornika. Założono, że zasobnik ładowany jest przez 24 godziny w trakcie doby, a rozładowywany w tym samym czasie, w którym pracuje turbina gazowa w instalacji CAES - w godzinach (12:00-14:00). Strumień gazu kierowanego do zbiornika określono na poziomie $20 \text{ m}^3/\text{min}$, a w czasie rozładowywania jest on dwunastokrotnie mniejszy. Gaz opuszczający zbiornik jest sprężany i kierowany do komory spalania, gdzie wykorzystywany jest jako paliwo. Sprężanie gazu na wylocie z magazynu umożliwia uzyskanie żądanego ciśnienia, a jednocześnie umożliwia wykorzystanie cieńszych i mniej wytrzymałych na wysokie ciśnienia ścianek zbiornika gazu, co istotnie zmniejsza nakłady inwestycyjne. Przyjęty skład procentowy wykorzystanego paliwa gazowego z odmetanowania przedstawiono w tabeli 2.

Tab.2. Przyjęty skład gazu z odmetanowania

Składnik	Koncentracja, %
CH ₄	51,0
N ₂	40,0
O ₂	7,5
CO ₂	1,5

7. Magazyn wody do celów ciepłowniczych

W układzie sprężania powietrza zastosowano wymienniki ciepła typu powietrze/woda. Ciepło odbierane przez czynnik chłodzący, jakim jest woda, przepływający z wydajnością $180 \text{ m}^3/\text{h}$, a następnie akumulowane jest w zbiorniku. Woda chłodząca o temperaturze początkowej 60°C podgrzewana jest o 30°C . Zmagazynowane pod postacią gorącej wody ciepło zostaje wykorzystane na potrzeby ciepłownicze zakładu górniczego, takich jak np. ogrzewanie budynków administracyjnych czy zapewnienie ciepłej wody użytkowej. Zbiornik napełniany jest przez 8 h/dobę.

8. Wykorzystanie zamkniętych kopalni węgla kamiennego

W górnictwie, podobnie jak w innych gałęziach przemysłu, energia elektryczna stanowi podstawową energię służącą do zaspokajania potrzeb wszelkich urządzeń o podstawowym znaczeniu, takich jak: pompy głównego odwadniania, główny przewóz kołowy czy nawet system wentylacyjny. W obecnych czasach zakład górniczy nie może funkcjonować bez energii elektrycznej. Zgodnie z obowiązującymi przepisami kopalnie powinny mieć co najmniej dwa niezależne źródła zasilania – na zaspokojenie potrzeb zakładu oraz w celu gwarancji zachowania bezpieczeństwa. Jak w każdym zakładzie przemysłowym przerwy w dostawach energii są równoważne stratom. Ideą realizowaną w projekcie jest wykorzystanie nieczynnej infrastruktury górniczej jako magazyn energii, która przy uwolnieniu mogłaby zaspokoić potrzeby energetyczne zakładu oraz pozytywnie wpłynąć na poprawę wskaźników efektywności ekonomicznej. Prace sieciowe czy inne zdarzenia losowe nie wpływałyby wtedy na funkcjonowanie kopalni.

9. Dobór lokalizacji

Podstawowym zagadnieniem przy planowaniu potencjalnych inwestycji jest wybór odpowiedniej lokalizacji. Warunkiem koniecznym, wynikającym głównie z polityki zakładów kopalnianych, jest wykorzystanie tylko tych kopalni, w których zaprzestano wydobycia węgla kamiennego całkowicie lub częściowo (np. zamknięty jeden z

poziomów kopalni lub szyb kopalniany). Wymagana pojemność magazynu energii na sprężone powietrze to około 180 m³/MWh w odniesieniu do instalacji CAES wykorzystującej sprężarkę o mocy 1MW pracującej w systemie 8/24h. Jedną z głównych zalet potencjalnego zagospodarowania wyrobisk kopalnianych jest ich dobrze znana struktura geologiczna, co zasadniczo zmniejsza koszty oraz czas przeprowadzania badań geologicznych. Konieczne jest aby dobrane wyrobisko wykonane było w litej skale, która cechuje się spójnością, małą ściśliwością oraz dużą odpornością na działanie czynników zewnętrznych. Aktualnie największą popularnością w wykorzystaniu pod magazyny gazów cieszą się kawerny solne. W porównaniu z nimi, wykorzystanie zamkniętych kopalń węgla kamiennego celem magazynowania sprężonego powietrza w znacznie mniejszym stopniu oddziałuje na środowisko. W przypadku adaptacji kawern solnych wymagane jest ługowanie złoża soli, co nie jest konieczne przy zaadaptowaniu wyrobisk kopalnianych.

10. Potencjalne problemy związane z magazynowaniem sprężonego powietrza w kopalniach

Trudności techniczne stosowania sprężonego powietrza zaznaczają się wyraźnie w kontekście magazynowania go w wyrobiskach kopalni węgla kamiennego. W zagadnieniach stosowania sprężonego powietrza w podziemnych wyrobiskach należy zauważyć, że od razu nasuwa się kwestia bezpieczeństwa. Nawet przy eksploatacji niewielkich tłokowych kompresorów kopalnianych zarejestrowano wiele wybuchów i pożarów, spowodowanych najczęściej obecnością metanu. Metan towarzyszący pokładom węgla kamiennego powstaje w wyniku uwęglania substancji roślinnych [4]. Proces ten następuje głównie na skutek ruchów górotwórczych powodujących zmiany ciśnienia i temperatury w występującym materiale roślinnym. W kopalniach węgla kamiennego z roku na rok następuje rozwój odmetanowania oraz wykorzystania w sposób gospodarczy ujętego metanu w instalacjach ciepłowniczo-energetycznych. Metan jest z jednej strony cennym, wysokoenergetycznym paliwem, a z drugiej strony w połączeniu z powietrzem lub tlenem tworzy mieszaninę wybuchową. Kolejną barierą, w dużym stopniu powiązaną z zawartością metanu w kopalniach jest kwestia pożarów powstałych wskutek samozapalenia (pożary endogeniczne). Pożary tego typu powstają w wyniku samorzutnego spalania węgla, w kontakcie z powietrzem, wynikającego z braku możliwości odprowadzenia ciepła z utleniania [5]. Dawne wydobywanie górnicze na różnych głębokościach powoduje pęknięcia lub szczeliny i osiadanie powierzchni, które mogą zagrażać integralności magazynu powietrza i w rezultacie skutkować wyciekami powietrza lub przenikaniem wody. Uzależnione jest to głównie od czynników naturalnych wynikających ze struktury, gazoprzepuszczalności i porowatości górotworu. Napływ wody powodować może wzrost ciśnienia oraz zwiększyć zawartość wilgoci w przechowywanym powietrzu.

11. Wymagane zabezpieczenia

Największe źródło nieszczelności zawsze stanowią połączenia rurociągów – należałoby skupić na nich szczególną uwagę. Konieczne jest ograniczenie ‘ucieczki powietrza’ z rurociągów poprzez zabezpieczenie nieszczelności na drodze zastosowania spawania możliwie najdłuższych odcinków. Występujące w górotworze szczeliny i uskoki wskazują konieczność odpowiedniego zabezpieczenia także tej części wyrobiska, która miałaby posłużyć jako magazyn sprężonego powietrza. W tym celu należałoby zaizolować wykorzystaną przestrzeń przy wykorzystaniu materiałów o odpowiedniej wytrzymałości i szczelności. Ponadto należałoby zastosować system monitoringu ciśnienia w wyrobisku zaadaptowanym pod magazyn powietrza, aby wykluczyć ulatnianie się powietrza. Niezbędna jest także kontrola stężenia metanu czy zastosowanie podstawowych zabezpieczeń jak wykonanie tam izolacyjnych o konstrukcji przeciwwybuchowej, zdolnej do zatrzymania potencjalnego wybuchu w odseparowanej strefie. Należy mieć na uwadze przede wszystkim bezpieczeństwo inwestycji [6], [7].

12. Wyniki analizy

Istnieje kilka sposobów określania sprawności magazynowania energii w układach CAES. Poniżej przytoczono kilka z nich [8]: W przypadku definiowania sprawności systemów CAES niezbędne jest posługiwanie się wielkością energii (a nie mocy) w związku z przesunięciem w czasie pobierania i oddawania energii i mocy.

$$\eta_{CAESI} = \frac{E_{el,II}}{E_{el,I} + Q_f}$$

$$\eta_{CAESII} = \frac{E_{el,II} - E_{el,I}}{Q_f}$$

$$\eta_{CAESIII} = \frac{E_{el,II}}{\frac{E_{el,I}}{\eta_{el,R} \cdot \eta_{tr}} + Q_f}$$

$$\eta_{CAESIV} = \frac{1 - HR \cdot \eta_{gas}}{ER_{net}}$$

Gdzie:

$\eta_{CAES I,II,III,IV}$ - sprawność układu CAES, (%)

$E_{el,II}$ - Energia generowana w czasie rozładowywania magazynu sprężonego powietrza, (MWh)

$E_{el,I}$ - Energia pobierana przez sprężarkę, (MWh)

Q_f - Energia chemiczna paliwa, (MWh)

$\eta_{el,R}$ - Sprawność elektrowni referencyjnej, (%), - na potrzeby artykułu przyjęto 43%

η_{tr} - Sprawność przesyłu energii do elektrowni CAES, (%) – przyjęto 90%

HR - Jednostkowe zużycie ciepła przez turbinę gazową $\frac{Q_f}{E_{el,II}}$, (-)

η_{gas} - Sprawność konwersji energii chemicznej na elektryczną, (%)

ER_{net} - Stosunek netto energii dostarczonej do energii odebranej, (-)

Energia elektryczna uzyskiwana z siłowni CAES na etapie rozładowania pomniejszana jest o pracę sprężarki (S4). Natomiast elektryczność wykorzystywana do napędzania sprężarki (S1, S2, S3) powiększona jest o energię służącą do napędzenia sprężarki (S5). W tabeli 3 przedstawione zostały obliczone sprawności analizowanego układu. Zależnie od definicji wielkości sprawności różnią się od siebie. Pierwsza definicja, zgodnie z którą otrzymano sprawność 59,15% zakłada sumowanie dwóch różnych postaci energii elektrycznej i chemicznej, co nie zawsze jest dogodnie. Druga definicja eliminuje tę konieczność, określając proces w systemie instalacji CAES jako postać generacji energii na podstawie dostarczanego paliwa. W trzeciej definicji uwzględniono sprawność przesyłu energii elektrycznej oraz elektrowni referencyjnej, co spowodowało znaczne zmniejszenie jej wartości w stosunku do sprawności obliczonej w pierwszym wariantcie. Definicja ta określa sprawność jako ocenę zużycia energii z paliwa na potrzeby generacji energii z instalacji CAES. Sprawność magazynowania energii elektrycznej zgodna z definicją IV ma najwyższą wartość oraz jest najczęściej wykorzystywana w zestawieniach ze sprawnością elektrowni szczytowo-pompowych.

$$\eta_{CAESII}^* = \frac{E_{el,II} - E_{el,I}}{Q_f - \Delta Q_{fg}}$$

$$\eta_{CAESIII}^* = \frac{E_{el,II}}{\frac{E_{el,I}}{\eta_{el,R} \cdot \eta_{tr}} + Q_f - \Delta Q_{fg}}$$

$$\Delta Q_{fg} = \frac{Q_g \cdot \eta_{MG}}{\eta_{KW}}$$

Gdzie:

$\eta_{CAES II^*, III^*}$ - Sprawność układu CAES, (%)

ΔQ_{fg} - Oszczędność energii chemicznej paliwa uzyskana na drodze odzysku ciepła, (MWh)

Q_g - Energia magazynowanego ciepła, (MWh)

η_{MG} - Sprawność magazynowania ciepła, (%) – przyjęto 95%

η_{KW} - Sprawność referencyjnego kotła wodnego, (%) – przyjęto 90%

Dodatkowe warianty wzoru drugiego i trzeciego (η_{CAESI}^* , η_{CAESII}^*) ujmują oszczędność energii chemicznej paliwa. Uwzględniono procesy chłodzenia międzysekcyjnego oraz magazynowanie wody do celów grzewczych. Otrzymane wartości sprawności układu sprężonego powietrza przedstawiono w tabeli 3.

Tab.3. Obliczone sprawności układu CAES zgodnie z przytoczonymi zależnościami

Sprawność	Wartość, %
η_{CAESI}	59,15
η_{CAESII}	36,21
η_{CAESII}^*	60,54
$\eta_{CAESIII}$	37,16
$\eta_{CAESIII}^*$	44,32
η_{CAESIV}	86,13

13. Podsumowanie

Technologie magazynowania energii pełnią istotną rolę dla systemów elektroenergetycznych. Odpowiedzialne są głównie za poprawę stabilności sieci czy dostarczenie mocy w czasie szczytu zapotrzebowania. Magazyn energii jest w stanie zapewnić zasilanie awaryjne po utracie zasilania sieciowego. Obecnie coraz większym zainteresowaniem cieszą się systemy CAES, które stawiane są w gronie technologii o największym potencjale wdrożeniowym. Stanowią alternatywną technologię dla magazynowania energii w elektrowniach szczytowo-pompowych. Na świecie istnieją już 2 magazyny CAES sprawdzające się w roli magazynów energii. Na terenie województwa śląskiego istnieje wiele lokalizacji, głównie terenów kopalnianych, mających potencjał na pełnienie funkcji magazynów energii w sprężonym powietrzu. Nadanie im takiej roli istotnie poprawiłoby wskaźniki efektywności w przemyśle, a na większą skalę nawet bezpieczeństwo energetyczne kraju. Projektując instalację magazynowania sprężonego powietrza w wyrobiskach kopalni węgla kamiennego należy przeprowadzić analizę ryzyka i wykluczyć strefy potencjalnie niebezpieczne. Takiej koncepcji towarzyszy jednak wiele barier, takich jak: ryzyko wybuchu pożaru, szczelność górotworu czy napływ wody. Przy odpowiednich zabezpieczeniach można jednak zapobiec wymienionym problemom lub chociaż ograniczyć ryzyko ich wystąpienia do minimum. Należałoby skupić się na zamkniętych (całkowicie lub częściowo) kopalniach, o niskim stężeniu metanu oraz o wysokiej szczelności. Analizowany układ zakłada zagospodarowanie 20 000 m³ wyrobiska kopalni węgla kamiennego jako podziemnego zbiornika na sprężone powietrze. Powietrze spręża się przy wykorzystaniu trójsekcyjnej sprężarki wraz z chłodnicami międzysekcyjnymi, a odebrane ciepło magazynuje się w postaci gorącej wody wykorzystywanej do celów ciepłowniczych zakładu górniczego. W celu zwiększenia sprawności układu zastosowano wymiennik regeneracyjny podgrzewający strumień powietrza kierowany do komory spalania. Ponadto, aby wykorzystać potencjał energetyczny towarzyszący odmetanowaniu kopalni, jako paliwo wykorzystywane w układzie rozprężania zastosowano dostępny gaz z odmetanowania, który magazynowany jest w pobliżu instalacji.

Jako efekt analizy określono sprawność systemów CAES. Nie jest ona jednak jednoznacznie zdefiniowana i niesie za sobą wiele nieścisłości. Można zauważyć, że w analizowanym przypadku jest zmienna w zależności od definicji i przybiera wartości z zakresu 36-86 %, co stanowi dość duży zakres wartości. Zdecydowany wpływ na obniżenie sprawności układu ma konieczność zastosowania chłodzenia międzysekcyjnego, które konieczne jest ze względów bezpieczeństwa użytkowania instalacji. Biorąc pod uwagę magazynowanie ciepła uzyskujemy znacznie wyższe sprawności analizowanego systemu CAES. W przypadku drugiej definicji sprawności (przy

uwzględnieniu magazynowania ciepła) jej wielkość wzrasta prawie dwukrotnie. W celu zwiększenia sprawności procesu magazynowania istotny może być rozwój każdego elementu systemu.

Dobór optymalnych parametrów pracy dla przyjętej struktury poszczególnych części systemu Compressed Air Energy Storage, powinien za każdym razem być poddawany wnikliwej analizie mając na uwadze ich kluczowy wpływ na sprawność magazynu.

Badania realizowane zostały w ramach projektu POWR.03.05.00-IP.08-00-PZ1/17 „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” współfinansowanego z Europejskiego Funduszu Społecznego.

Bibliografia

- [1] Marek Bartosik , Waldemar Kamrat , Marian Kaźmierkowski , Włodzimierz Lewandowski , Maciej Pawlik , Tadeusz Peryt , Tadeusz Skoczkowski , Andrzej Strupczewski , Adam Szelaąg; Magazynowanie energii elektrycznej i gospodarka wodorowa; Przegląd Elektrotechniczny, ISSN 0033-2097, r. 92 nr 12/2016
- [2] Julita Piskowska-Wasiak; Doświadczenia i perspektywy procesu Power to Gas; Nafta-Gaz, nr 8/2017, 597 - 604
- [3] Mareike Jentscha, Tobias Trosta, Michael Sternerb; Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy Scenario; Energy Procedia 46 (2014) 254 – 261
- [4] Maria Gajdowska, Stanisław Kowalik; Utylizacja metanu z kopalń węgla kamiennego redukcją zagrożeń dla środowiska naturalnego; https://www.polsl.pl/Wydzialy/RG/Wydawnictwa/Documents/kwartal/5_2_10.pdf; 01.12.2018
- [5] Witold Budryk; Pożary i wybuchy w kopalniach cz. 1 pożary podziemne; Wydawnictwo Górniczo-Hutnicze, 12-37
- [6] Wiesław Tomaszczak; Ewolucja rozwiązań konstrukcyjnych tam przeciwybuchowych w górnictwie polskim w ostatnim 30-leciu; <https://zzrgmw.pl/lib/z9ri7v/tamy-ic4r7rzk.pdf>; 01.12.2018
- [7] Władysław Gluziński; Energia w kopalni węgla kamiennego; Wydawnictwo Śląsk
- [8] Krzysztof Badyda, Jarosław Milewski; Elektrownie CAES - możliwości akumulacji energii oraz współpracy ze źródłami odnawialnymi; Instal – 2/2010

Charakterystyka jakościowa odcieków z wybranych składowisk odpadów komunalnych.

Magdalena Magryś¹, Miranda Błaszczuk², Monika Czop³

¹Politechnika Śląska/Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/Katedra Technologii i Zagospodarowania Odpadów, adres email: magdalena.rys93@gmail.com

²Politechnika Śląska/Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/Katedra Technologii i Zagospodarowania Odpadów, adres email: mirandablaszczyk@gmail.com

³Politechnika Śląska/Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/Katedra Technologii i Zagospodarowania Odpadów, adres email:Monika.Czop@polsl.pl

Streszczenie

Powstawanie odpadów to jeden z głównych problemów z jakim zmagają się współczesny świat. Składowanie odpadów to najbardziej niekorzystna metoda ich gospodarowania. Ocieki powstające na składowiskach są najbardziej niebezpiecznym oraz problematycznym efektem ubocznym mogącym powodować zanieczyszczenia gleb i wód. W artykule przedstawiono zmiany w sposobie gospodarowania odpadami w Polsce na przestrzeni lat. Następnie omówiono problem odcieków powstających na składowiskach oraz metody zabezpieczania składowisk przed ich rozprzestrzenieniem. Kluczowy punkt artykułu to przedstawienie analizy odcieków pobranych z dwóch składowisk znajdujących się na terenie Śląska (wraz z krótką charakterystyką składowisk). Następnie dokonano porównania wyników badań prowadzonych na odciekach pobranych w 2017 roku z danymi z 2014 roku oraz wartościami określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska. Przeprowadzono również testy kiełkowania roślin na odciekach. Wyniki analiz wykazały, że ocieki są niebezpieczne dla roślin, a wartości oznaczeń w wielu przypadkach przekroczyły normy określone w Rozporządzeniu.

Słowa kluczowe: odpady, składowisko, ocieki, analiza jakościowa, środowisko

1. Wstęp

Jednym z głównych problemów współczesnego świata są powstające niemal codziennie, w każdym domu czy zakładzie odpady, stwarzające ogromne obciążenie dla środowiska naturalnego, niszcząc tym samym faunę i florę naszej planety. Ilość odpadów komunalnych, które zostały zebrane w Polsce w roku 2016 wynosi 11654,3 tysiąca Mg. Przeliczając to na jednego mieszkańca otrzymuje się wartość 303 kg. Najwięcej odpadów wytwarzają mieszkańcy województwa dolnośląskiego, zachodniopomorskiego i śląskiego, najmniej natomiast lubelskiego i podkarpackiego. W Polsce głównym źródłem powstawania odpadów komunalnych są gospodarstwa domowe, handel, a także biura natomiast niewielka ich część jest skutkiem czyszczenia ulic oraz utrzymywania parków i cmentarzy. W celu zmniejszenia ich negatywnego wpływu na środowisko oraz minimalizacji ich powstawania opracowano hierarchię postępowania z nimi, opisaną w Ustawie o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r [1, 2].

Tab.1.1 Rozkład procentowy sposobów gospodarowania odpadami w Polsce w oparciu o dane [1,3,4,5]

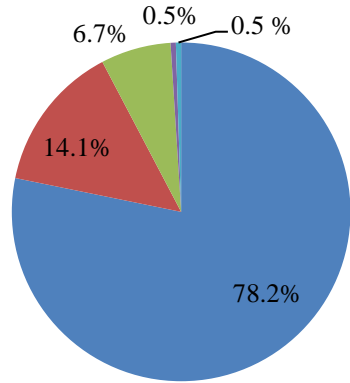
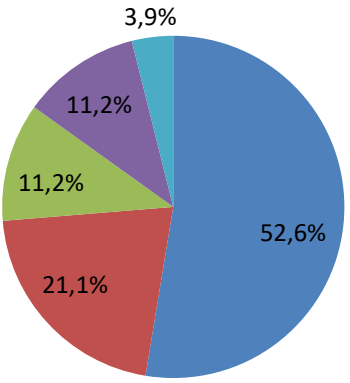
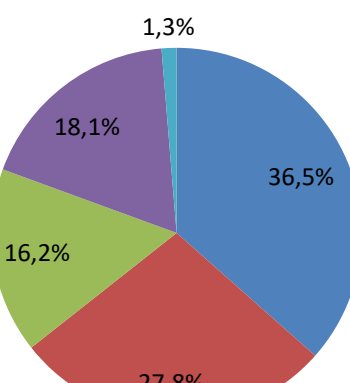
ROK	ROZKŁAD PROCENTOWY
2009	 <ul style="list-style-type: none"> ■ Składowanie ■ Recykling ■ Biologiczne przetwarzanie ■ Przetwarzanie termiczne z odzyskiem energii ■ Przetwarzanie termiczne bez odzysku energii
2014	 <ul style="list-style-type: none"> ■ Składowanie ■ Recykling ■ Biologiczne przetwarzanie ■ Przetwarzanie termiczne z odzyskiem energii ■ Przetwarzanie termiczne bez odzysku energii
2016	 <ul style="list-style-type: none"> ■ Składowanie ■ Recykling ■ Biologiczne przetwarzanie ■ Przetwarzanie termiczne z odzyskiem energii ■ Przetwarzanie termiczne bez odzysku energii

Tabela 1.1 przedstawia rozkład procentowy sposobów gospodarowania odpadami w Polsce na przestrzeni kilku lat. Wyraźnie można zauważyć, że z roku na rok Polska dąży do zmniejszania ilości odpadów kierowanych na składowiska. W 2009 roku składowaniu poddanych zostało 78,2% odpadów, w 2014 roku wartość ta wynosiła 52,6%, natomiast w 2016 już tylko 36,5%. W ciągu siedmiu lat największy wzrost procentowy zauważono przy termicznym przetwarzaniu odpadów z odzyskiem energii. Jeszcze w 2009 roku zanotowano tylko 0,5% udziałów tego sposobu gospodarowania, a w 2015 roku wartość osiągnęła pułap 18,1%.

Unieszkodliwianie odpadów poprzez deponowanie ich na składowiskach jest niekorzystnym rozwiązaniem zarówno z perspektywy finansowej, jak i ze względu na wpływ na środowisko naturalne. Skierowanie odpadów na składowiska uniemożliwia ponowne ich wykorzystanie w konsekwencji prowadzi do marnowania surowców znajdujących się w danym produkcie, powodując tym samym konieczność ponownego wyprodukowania, a więc zwiększenia nakładów finansowych. Nieodpowiednie gospodarowanie odpadami, poprzez kierowanie ich na składowiska, oddziałuje negatywnie zarówno na glebę, wodę jak i powietrze, ale także pogarsza walory estetyczne danego terenu.

Czynnikami, który może powodować zanieczyszczenia gleby czy wód, są powstające na składowiskach odpadów odcieki. Stanowią one najdłużej występujący rodzaj emisji, który powstaje na składowisku. Następuje wymywanie zanieczyszczeń przez wodę przesiąkającą przez złoża odpadów składowanych, która w wypadku nieszczelności mogłaby przedostać się do środowiska. Zanieczyszczenia znajdujące się w odciekach to składniki zawieszone i rozpuszczone, mikroorganizmy chorobotwórcze, a także produkty rozkładu odpadów. Proces całkowitego wymywania zanieczyszczeń trwa bardzo długo i może się wahać od kilkudziesięciu do nawet kilkuset lat [6, 7].

Słowo odciek oznacza każdy płyn sączący się przez składowane odpady i wydzielany z/lub zawarty w składowisku. Niebezpieczeństwem dla środowiska jest możliwość ich przedostania w głąb gruntu i zanieczyszczenie wód gruntowych. Ilość opadów, rodzaj odpadów i stopień ich rozkładu oraz sposób eksploatacji składowiska mają wpływ na ilość i skład odcieków. Znaczącym czynnikiem jest wodoprzepuszczalność składowiska. Większa ilość odcieków będzie generowana na takich obiektach gdzie odpady umieszczone są naturalnie, które nie posiadają systemu ugniatania w postaci kompaktorów lub spychaczy gąsienicowych [6, 8, 10].

Przyjmuje się 2 fazy rozkładu związków organicznych w odciekach i mają one zasadniczy wpływ na ich właściwości są one ściśle związane z wiekiem odpadów. Pierwsza to faza kwaśna przeważająca na młodych składowiskach, jej koniec określa się w momencie zmniejszenia ilości kwasów wśród składników organicznych. Produkty tej fazy to kwasy organiczne niższe (80% składników organicznych odcieków). Kolejna faza nosi nazwę metanogenna, trwa ona 20 lat i charakteryzuje się produkowanym w tym okresie metanem [10, 12].

W celu odpowiedniej izolacji składowiska stosuje się przesłony filtracyjne, tak zwane geomembrany, mineralne lub sztuczne, jedno lub wielowarstwowe. Ważne aspekty przy doborze izolacji to zwrócenie uwagi na jej wodoszczelność, czułość na pęknięcia naprężeniowe oraz odporność chemiczna i biologiczna. Powinna ona wytrzymywać temperatury co najmniej do 60°C i charakteryzować się odpornością na starzenie. Grubość izolacji dobiera się zwracając uwagę na rodzaj składowanych odpadów, warunki geotechniczne i wysokość składowania. Struktura geomembrany występuje w 2 rodzajach. Gładka zabezpiecza dno składowiska oraz w kształcie kół lub kratki, układana na skarpach. Podczas układania izolacji istotne jest jej szczelne połączenie i precyzja w miejscach przechodzenia rur drenarskich, a także uwzględnienie możliwości przesuwania się przy skarpach [9, 10].

System drenażowy odprowadza odcieki z dna składowiska. Podczas projektowania należy zwracać szczególną uwagę na dobór wytrzymałości do wysokości składowiska, gęstość odpadów i przypuszczalne parcie. Aby uniknąć zatykania się rur przez drobne frakcje, czyli odpady o średnicy mniejszej niż 10 mm przedostające się do sieci należy ustalić optymalny przepływ laminarny. Obecność drobnych frakcji nie jest pożądana dlatego prowadzi się do ograniczenia jej do minimum lub usuwa całkowicie. Do kontroli sieci drenarskiej wykonuje się budowę studzienek rewizyjnych [6, 10].

Gospodarka odciekami opiera się na czterech sposobach postępowania:

- podczyszczanie w przyskładowiskowej oczyszczalni i przekazanie odbiorcy,
- recykulacja odcieków przez rozprowadzenie na powierzchni składowiska,
- transport do oczyszczalni przez przyłącze,
- zbiórka w bezodpływowych zbiornikach i transport do oczyszczalni [10, 12].

2. Charakterystyka obiektów

Próbki badanych odcieków pobrano z dwóch składowisk odpadów innych niż niebezpieczne zlokalizowanych na terenie Śląska: Zabrze oraz Gliwic. Analizowane składowiska są obecnie w fazie eksploatacyjnej.

2.1. Składowisko odpadów w Zabrzu

Miejskie składowisko odpadów komunalnych w Zabrzu znajduje się przy ulicy Cmentarnej. Powstało ono w latach 1996-1998. Odpady na składowisku w Zabrzu składowane są w sposób nieselektywny. Jego łączna powierzchnia wynosi ponad 110 000 m² co daje mu status jednego z mniejszych składowisk w środkowej części Śląska. Składowisko podzielone jest na 3 kwatery. Jedna jest obecnie użytkowana (rysunek 2.1), trzecia natomiast została poddana rekultywacji. Łączna pojemność kwater wynosi 411 286 m³. Na składowisku prowadzi się unieszkodliwianie odpadów przez ich składowanie w procesie D5, na statusie instalacji zastępczej. Jest to składowanie w obiektach specjalnie do tego przystosowanych (komory oddzielone od zewnętrznego środowiska). W komorach tych odpady są napowietrzane przez około 2 tygodnie. Składowisko prowadzi także odzysk w procesie R10 czyli obróbkę na powierzchni ziemi dzięki czemu wytwarzane jest podłoże pod uprawę roślin ozdobnych, oraz procesie R12. Do 2020 r. zaplanowano polepszenie i rozbudowę procesu sortowania aby umożliwić efektywniejszy proces produkcji paliwa alternatywnego [13, 14].



Rys. 2.1 Eksploatowana kwatera składowiska w Zabrzu [14].

Dno składowiska pokrywa folia HDPE o grubości 2mm. Pod nią znajduje się utwardzona warstwa drobnoziarnistego i gruboziarnistego piasku. Ma on na celu ochronę rur drenarskich oraz wyrównanie terenu. Odcieki odprowadzane są systemem rur drenarskich do zbiornika znajdującego się na terenie składowiska. Pojemność zbiornika wynosi 180 m³ i nie jest zadaszony. Zebrane odcieki odprowadzane są do kanalizacji miejskiej bądź wywożone do miejskiej oczyszczalni Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Zabrzu. Okresowo odcieki znajdujące się w zbiorniku wykorzystywane są do zraszania składowiska. Wokół składowiska poprowadzony jest system rowów. Dziennie na teren składowiska przyjmowanych jest od 180 – 230 Mg odpadów [14, 15]. Tabela 2.1. przedstawia rodzaje oraz masę odpadów składowanych na składowisku w Zabrzu.

Tab. 2.1. Masa składowanych odpadów na składowisku w Zabrzu w roku 2016 [15].

Kod odpadów	Rodzaj odpadów	Masa odpadów [Mg]
19 05 01	Nieprzekompostowane frakcje odpadów komunalnych i podobnych	518,260

19 05 99	Inne niewymienione odpady	44 409,780
19 12 12	Inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione w 19 12 11	42 686,160
20 02 03	Inne odpady nieulegające biodegradacji	269,740
20 03 99	Odpady komunalne niewymienione w innych podgrupach	134,270

2.2. Składowisko odpadów w Gliwicach

Przedsiębiorstwo Składowania i Utylizacji Odpadów w Gliwicach (rysunek 2.2), które powstało w 1974 roku w południowej części miasta przy ulicy Zwycięstwa. Jest to regionalna instalacja przetwarzania odpadów komunalnych i trafiają tu odpady z Gliwic oraz części powiatu gliwickiego. Odpady składowane są w sposób nieselektywny [16].



Rys.2.2 Składowisko odpadów w Gliwicach [16].

Teren składowiska obejmują 180 000 m², podzielony jest na 4 kwatery w tym aktualnie użytkowana jest jedna, znajdująca się w zagłębieniach po wyrobiskach gliny. Jedna z kwater pozostała już zrekultywowana. Całkowita pojemność kwater wynosi 1 885 000 m³, co daje status jednego z największych składowisk w środkowej części Śląska. Występująca na tym terenie glina której warstwa wynosi 15-30m, a współczynnik filtracji k 1×10^{-6} do 1×10^{-9} m/s stanowi barierę geologiczną naturalną. Na dnie składowiska znajduje się folia HDPE o grubości 2 mm i współczynnika filtracji k mniejszym niż 1×10^{-9} m/s. Folia pokryta jest warstwą piasku o grubości 0,4 m, w której umieszczony jest drenaż. Powstające odcieki odbierane są przez system drenażowy i przy pomocy przepompowni kierowane do zbiornika retencyjnego o pojemności 300 m³. Zbiornik jest zadaszony, a więc znajdujące się w nim odcieki nie powinny zawierać innych zanieczyszczeń (liści, owadów czy gryzoni). Zebrane w zbiorniku odcieki odprowadzane są do kanalizacji miejskiej lub wykorzystywane do nawadniania składowiska. Wokół sektora zrekultywowanego wybudowano drenaż głęboki oraz rowy opaskowe w celu dokładniejszego zabezpieczenia. Wymagane jest także przeprowadzanie ciągłego nawadniania i odgazowania tego sektora [16, 17]. Tabela 2.2 przedstawia masę składowanych odpadów z podziałem na ich rodzaje w roku 2016.

Tab. 2.2. Masa składowanych odpadów na składowisku w Gliwicach w roku 2016 [17].

Kod odpadów	Rodzaj odpadów	Masa odpadów [Mg]
19 12 02	Inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów inne niż	7 702,690

	wymienione w 19 12 11	
20 02 01	Odpady ulegające biodegradacji	2 782,040
17 01 02	Gruz ceglany	46,080
17 01 07	Zmieszane odpady z betonu, gruzu ceglanego, odpadowych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia inne niż wymienione w 17 01 06	4 989,250
17 05 04	Gleba i ziemia, w tym kamienie, inne niż wymienione w 17 05 03	30,260
20 02 02	Gleba i ziemia, w tym kamienie	54,3900
19 05 03	Kompost nieodpowiadający wymaganiom (nienadający się do wykorzystania)	10 000,0000
20 03 07	Odpady wielkogabarytowe	2 382,7000
16 01 03	Zużyte opony	144,6400

3. Metodyka badań

Próby badanych odcieków pobrano w październiku 2017 roku przez pracowników składowiska, a następnie przekazano do analizy. W każdym pobranym odcieku wykonano następujące analizy:

- Analiza fizyczna: barwa, mętność, zapach, temperatura, przewodność elektrolityczna, sucha pozostałość.
- Analiza chemiczna: wartość pH, zasadowość i kwasowość ogólna oraz mineralną, twardość ogólna, zawartość chlorków, azotu amonowego, siarczanów i fosforu ogólnego.
- Zawartość makroskładników: zawartości potasu (K), sodu (Na), wapnia (Ca), litu (Li) i baru (Ba)
- Analiza fitotoksyczności z zastosowaniem nasion rzeżuchy ogrodowej, gorczycy oraz pszenicy.

Pomiary zostały wykonane zgodnie z obowiązującymi normami. Wyniki przedstawione w artykule są wartością średnią arytmetyczną wykonanych powtórzeń.

4. Wyniki oznaczeń

Przedstawione w tabelach wyniki badań odnoszą się do przeprowadzonej analizy odcieków ze składowiska odpadów w Zabrze i Gliwicach.

Wyniki badań z 2017 roku porównano zarówno z danymi z lat poprzednich (tj. 2014), a także z wartościami określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [13].

Tabela 4.1 uwzględnia podstawowe parametry analizy fizycznej odcieku ze składowiska w Zabrze i Gliwicach zmieniające się na przestrzeni ostatnich lat.

Biorąc pod uwagę zabarwienie i mętność można zauważyć, że jakość odcieku w Zabrze (rysunek 4.1) uległa pogorszeniu na przestrzeni ostatnich lat. W 2014 roku próbka charakteryzowała się lekko żółtym zabarwieniem i znikomą mętnością, natomiast w 2017 wykazywała barwę ciemnobrunatną i znaczną mętność.

Zapach odcieku z Zabrze w 2014 roku był lekko wyczuwalny, natomiast w 2017 roku woń określono jako nieprzyjemną, a wręcz uciążliwą. Biorąc pod uwagę przewodność elektrolityczną odcieku z Zabrze niskie wartości wykazywał odciek z 2014 roku, natomiast po przeprowadzonych badaniach w 2017 roku wartość przewodności elektrolitycznej wzrosła o 697%. Analizując suchą pozostałość należy wziąć pod uwagę, że składa

się ona z części nielotnych substancji organicznych i nieorganicznych. Wartość suchej pozostałości w odcieku z Zabrza znacznie zmieniła się na przestrzeni ostatnich lat. W 2014 roku osiągała wartość $266,00 \text{ mg/dm}^3$, natomiast w 2017 zanotowano pogorszenie tego parametru. Badania przeprowadzone w 2017 roku wykazały, że sucha pozostałość w odcieku wynosiła 29490 mg/dm^3 .



Rys. 4.1 Odciek z Zabrza rok 2017 [źródło: opracowanie własne]

Zarówno w roku 2014 jak i w 2017 barwa jak i mętność nie uległy zmianie co według tych parametrów mogłoby świadczyć o braku zmian w jakości odcieków na składowisku w Gliwicach (rysunek 4.2). Barwa odcieku w roku 2014 i 2017 określona została jako brunatna, a mętność występowała w postaci znikomej. W przypadku zapachu odcieku zaobserwowano poprawę. W roku 2014 był on nieprzyjemny i drażniący natomiast w 2017 roku lekko wyczuwalny, ziemisty. Przewodność elektrolityczna odcieku z Gliwic w 2014 roku osiągała wartość $10,89 \text{ mS/cm}$, a w kolejnych latach wartość ta nieznacznie wzrosła i w 2017 wyniosła $15,4 \text{ mS/cm}$. Sucha pozostałość zmieniła się znacznie na przestrzeni ostatnich lat w odcieku z Gliwic. W 2014 roku wynosiła 5940 mg/dm^3 , w 2017 roku zanotowano wzrost wartości suchej do 10875 mg/dm^3 .



Rys. 4.2 Odciek z Gliwic rok 2017 [źródło: opracowanie własne]

Badania przeprowadzone na odciekach z Zabrza i Gliwic w 2017 roku wykazały wzrost wartości przewodności elektrycznej odcieków z Zabrza i z Gliwic na przestrzeni ostatnich lat. Wynikać to może z intensyfikacji procesu

zraszania odpadów zdeponowanych wodą, ponieważ proces wymywania odpadów związany jest z wydzielaniem się soli, których obecność określa wielkość przewodności elektrycznej.

Ujemna wartość potencjału redoks (U) informuje, że badane odcieki składowiskowe charakteryzują się silnymi własnościami redukującymi. Niskie wartości potencjału redoks są charakterystyczne dla procesów metanogenezy. Przy potencjale redoks od -100 do -400 mV możliwa jest redukcja siarczanów (SO_4^{2-}) do siarkowodoru (H_2S). Proces ten jest ważny ze względu na pojawiającą się uciążliwość zapachową. Taka sytuacja była zauważalna w przypadku odcieków ze składowiska w Zabrze.

Tab. 4.1 Analiza fizyczna odcieku z Zabrze i Gliwic.

Oznaczenie	Jednostka	Gliwice		Zabrze	
		2014	2017	2014	2017
Barwa	-	Brunatna	Brunatna	Lekko żółta	Ciemnobrunatna
Mętność	-	Znikoma	Znikoma	Znikoma	Znaczna
Zapach	-	Nieprzyjemny	Lekko wyczuwalny	Lekko wyczuwalny	Nieprzyjemny
Przewodność elektryczna	mS/cm	10,89	15,4	2,06	14,36
Sucha pozostałość	mg/dm ³	5940	10875	266	29490
Pozostałość po prażeniu	mg/dm ³	4254	-	125	-
Straty przy prażeniu	mg/dm ³	1686	-	141	-

Tabela 4.2 przedstawia wyniki analizy chemicznej badanego odcieku pobranego ze składowiska w Zabrze i Gliwicach. Od 2014 roku do 2017 pH odcieku z Zabrze systematycznie malało, jednakże nadal utrzymuje się środowisko zasadowe. W 2017 odnotowano wartość pH na poziomie 7,54, które jest bliskie odczynowi obojętnemu. Zasadowość ogólna od 2014 roku do 2017 nie zmieniła się, nadal utrzymując się na granicy oznaczalności. Zasadowość mineralna nieznacznie wzrosła z wartości 8,20 mval/dm³ odnotowanej w 2014 roku do 12,3 mval/dm³ w roku 2017. Kwasowość ogólna odcieku z Zabrze wykazywała w przeciągu ostatnich lat zmienną zależność. W 2014 osiągała wartość 0,6 mval/dm³, a w roku 2017 wzrosła do 1 mval/dm³. Przeprowadzone badania jednoznacznie wskazują, że na składowisku w Zabrze od lat nie występuje kwasowość mineralna. Można zauważyć tendencję spadkową w przypadku wartości twardości ogólnej. W 2014 roku wynosiła 26,4 mval/dm³, natomiast w 2017 wynosiła 13,03 mval/dm³. Badania prowadzone na odcieku z Gliwic jednoznacznie wskazują, że pH odcieku z biegiem lat się obniża, ale nadal odcieki wykazują odczyn zasadowy. W 2014 roku pH wynosiło 8,37, w 2017 spadło do wartości 7,52. Zasadowość ogólna odcieku z Gliwic od lat utrzymuje się na poziomie 0,00 mval/dm³. Zasadowość mineralna znacznie zmniejszyła swoją wartość. W 2014 roku wynosiła 75,75 mval/dm³, natomiast w roku 2017 odnotowano jej niski poziom tj. 7,67 mval/dm³. Wartość kwasowości ogólnej w roku 2014 wynosiła 11,25 mval/dm³ natomiast w roku 2017 wynosiła 17,5 mval/dm³. Kwasowość mineralna w odcieku z Gliwic zarówno w latach 2014 jak i 2017 ustabilizowana była na poziomie 0 mval/dm³. Twardość ogólna w odcieku z Gliwic na przestrzeni lat wykazywała zmienną wartość. W 2014 roku wynosiła 10,50 mval/dm³, a w 2017 roku zaobserwowano jej spadek do wartości 5,97 mval/dm³.

Zmieniające się na przestrzeni ostatnich lat pH odcieku z zasadowego na lekko zasadowy, skazywać może na zwiększoną w ostatnim czasie ilość przyjmowanych na składowisko odpadów. Wraz z wiekiem składowiska i „starzeniem się odpadów” odczyn odcieku powinien charakteryzować się coraz silniejszym odczynem zasadowym, jednak w przypadku analizowanych odcieków wartość pH maleje.

Tab. 4.2 Analiza chemiczna odcieku z Zabrze i Gliwice.

Oznaczenie	Jednostka	Zabrze		Gliwice	
		2014	2017	2014	2017
pH	-	8,20	7,54	8,37	7,52
Zasadowość ogólna	mval/dm ³	0,00	0,00	0,00	0,00
Zasadowość mineralna	mval/dm ³	8,20	12,3	75,75	7,67
Kwasowość ogólna	mval/dm ³	0,60	1,0	11,25	17,5
Kwasowość mineralna	mval/dm ³	0,00	0,0	0,00	0,00
Twardość ogólna	mval/dm ³	26,4	13,03	10,50	5,97

Przeprowadzone badania chlorków w latach 2014 i 2017 (tabela 4.3) wskazują, że jakość odcieków ze składowiska w Zabrzu uległa pogorszeniu. W 2014 roku stężenie chlorków osiągała 364,90 mgCl/dm³, a 3 lata później wartość ta osiągnęła 1894,00 mgCl/dm³. Wartość azotu amonowego w odcieku z Zabrze oznaczona w roku 2014 wynosi 35,84 mg/dm³, w 2017 azot amonowy osiągnął wartość wielokrotnie większą niż w roku 2014 tj. 2781,52 mg/dm³. W roku 2014 oznaczenie obecności siarczanów (IV) wskazało ich zawartość na poziomie 0,34 mg/dm³SO₄, a w roku 2017 zanotowano wartość nieco wyższą tj. 0,52 mg/dm³SO₄. W roku 2014 fosfor ogólny był na poziomie 24,48 mg/dm³P, a w 2017 jego zawartość w badanym odcieku była wyższa i wynosiła 75,49 mg/dm³P. W 2014 roku azotu azotanowy nie został oznaczony, jego wartość w roku 2017 wyniosła 8,6 mg/dm³.

Obecność chlorków w badanym odcieku z Gliwice jednoznacznie wskazuje na poprawienie jego jakości. W 2014 roku zanotowano jego wartość równą 16658,00 mgCl/dm³. W roku 2017 osiągnięto zawartość 2110,00 mgCl/dm³. Podobnie jak malejąca obecność chlorków w odcieku z Gliwice, tak i azot amonowy osiągał w ostatnich latach mniejsze ilości. W 2014 roku był na poziomie 2421,44 mg/dm³, w roku 2017 nastąpił spadek obecności azotu amonowego do 848,59 mg/dm³. Porównując wyniki badań można zauważyć utrzymujący się niski poziom siarczanów (VI) w odcieku z Gliwice. W 2014 roku wartość ta wynosiła 0,08 mg/dm³SO₄, a w 2017 0,23 mg/dm³SO₄. W 2014 roku fosfor ogólny w odcieku z Gliwice osiągnął ilość (8,5 mg/dm³P), w 2017 wynosiła ona 5,33 mg/dm³P. Obecność azotu amonowego w odcieku z Gliwice w roku 2014 nie została oznaczona, natomiast dla 2017 wynosiła 0,07 mg/dm³.

Tab. 4.3 Analiza chemiczna odcieku z Zabrze i Gliwice

Oznaczenie	Jednostka	Zabrze		Gliwice	
		2014	2017	2014	2017
Chlorki	mgCl/dm ³	364,90	1894,00	16658,00	2110,00
Azot amonowy	mg/dm ³	35,84	2781,52	2421,44	848,59
Siarczany (VI)	mg/dm ³ SO ₄	0,34	0,52	0,08	0,23
Fosfor ogólny	mg/dm ³ P	24,48	75,49	8,50	5,33
Azot azotanowy	mg/dm ³	-	8,6	-	0,07

Tabela 4.4 przedstawia wartości dopuszczalne określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [14] oraz wyniki oznaczeń odcieków z Zabrze i Gliwice wykonanych w roku 2017.

Zarówno pH odcieku z Zabrze i z Gliwic spełnia wymagania zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [18]. Dopuszczalna wartość pH oscyduje w granicach 6,50 – 9,00 natomiast pH w Zabrzu wynosiło 7,54, a w Gliwicach 7,52.

Przewodność elektrolityczna odcieku zarówno w Zabrzu jak i w Gliwicach nie spełnia kryteriów opisanych w Rozporządzeniu [18], ponieważ ich wartość kolejno wynosi 14,36 i 15,4 mS/cm, a górna granica przewodności elektrolitycznej wynosi 2,50 mS/cm.

Przeprowadzone badania na obecność azotu amonowego jednoznacznie wskazują, że odciek z Zabrze (2481,52 mg/dm³) i z Gliwic (848,59 mg/dm³) znacznie przekracza wartości dopuszczalne (6,00 mg/dm³).

Dopuszczalna wartość azotu azotanowego określona w Rozporządzeniu [18] wynosi 30,00 mg/dm³, a przeprowadzone oznaczenia wykazały, że w Zabrzu obecność azotu azotanowego wynosi 8,6 mg/dm³, w Gliwicach 0,07 mg/dm³. Wartości te mieszczą się w normie.

Obecność chlorków w odcieku z Zabrze wynosi 1894,00 mgCl/dm³ i jest to wartość większa niż określona wartość dopuszczalna w Rozporządzeniu [18] (1000,00 mgCl/dm³), chlorki w odcieku z Gliwic także przekraczają normę są ponad dwukrotnie wyższe niż wartości dopuszczalne i wynoszą 2110,00 mgCl/dm³.

Maksymalny poziom obecności siarczanów (VI) określony na podstawie Rozporządzenia [15] wynosi 500 mg/dm³SO₄, a oznaczenia wykonane na odciekach z Zabrze (0,52 mg/dm³SO₄) i Gliwic (0,23 mg/dm³SO₄) wykazują, że parametry te nie zostały przekroczone.

Przeprowadzone oznaczenia wykazały, że odcieki z Zabrze i Gliwic nie spełniają wymagań Rozporządzenia [18] w związku z poziomem obecności fosforu ogólnego. Poziom dopuszczalny wynosi 3,00 mg/dm³P. Wartość z Zabrze wyniosła 75,49 mg/dm³P, a wartość z Gliwic 5,33 mg/dm³P.

Obecność sodu w odcieku według Rozporządzenia [18] maksymalnie może wynosić 800,00 mgNa/dm³. Badane próbki spełniają te kryteria zarówno dla odcieku z Zabrze (7,63 mgNa/dm³) jak i Gliwic (17,88 mgNa/dm³).

Dopuszczalna wartość potasu wyznaczona jest na poziomie 80 mgK/dm³. Odciek z Zabrze posiada wartość potasu równą 25,76 mgK/dm³ i spełnia dopuszczalne kryteria. Dla próbki pobranej w Gliwicach również spełnione są wymagania poziomu potasu (9,60 mgK/dm³).

Wartość dopuszczalna baru w odcieku według Rozporządzenia [15] wynosi 2 mgBa/dm³, a zarówno w odciekach z Zabrze jak i z Gliwic norma ta została przekroczona. W odciekach z Zabrze jej poziom wynosi 9,02 mgBa/dm³ a w Gliwicach 3,78 mgBa/dm³.

Znacznie przekroczone wartości azotu amonowego w odcieku z Zabrze i Gliwic spowodowane mogą być odpadami organicznymi, wewnątrz których zachodzą procesy fermentacji frakcji azotowej.

Otrzymane wyniki wskazują na znaczne przekroczenia zawartości chlorków w odcieku z Zabrze i Gliwic. Ponad dwukrotnie przekroczenie wartości dopuszczalnych powodować może toksyczne działanie na roślinność, a także zwiększenie prawdopodobieństwa i szybkości pojawiania się korozji w rurach drenażowych.

Śladowa ilość siarczanów (VI) w odciekach z Zabrze i Gliwic może być spowodowana zachodzącymi w warstwie deponowanych odpadów zjawisk desulfatyzacji czyli usuwania siarczanów z wód podziemnych.

Przekroczenie dopuszczalnych wartości fosforu ogólnego w odcieku z Gliwic i znaczne przekroczenie w odcieku z Zabrze. Może to prowadzić do powstania eutrofizacji wód. Konsekwencją tego zdarzenia jest niepożądane powstawanie siarkowodoru w zbiorniku wodnym na skutek braku dostępu tlenu, a tym samym prowadzi do zatrucia atmosfery.

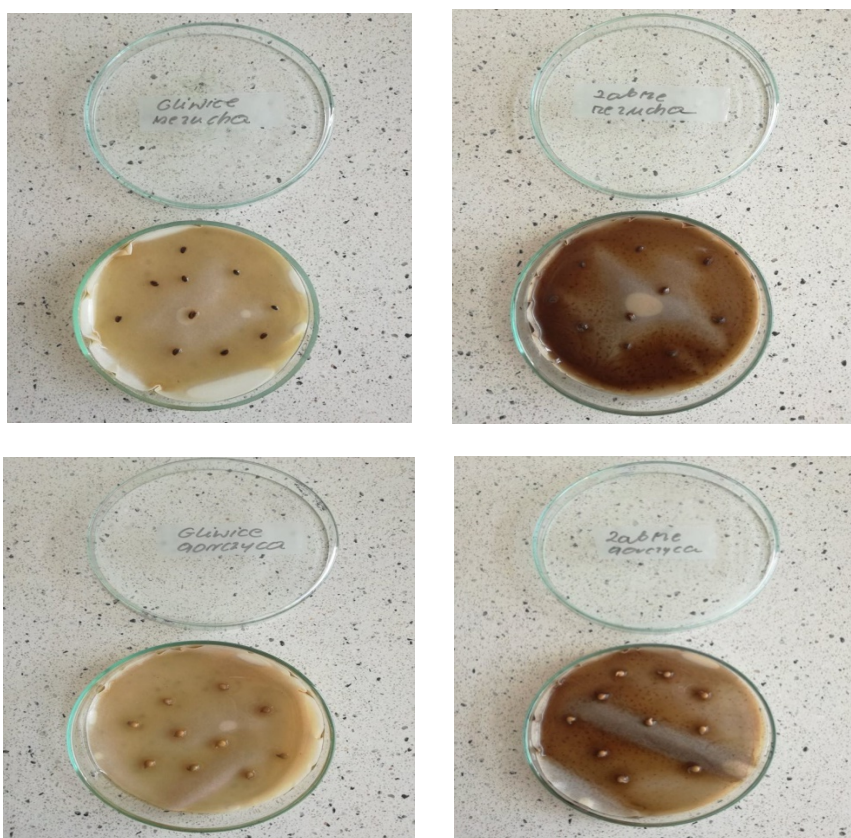
Przekroczenia dopuszczalnych wartości baru w odcieku z Zabrze i Gliwic mogą być konsekwencją przyjmowania na składowisko odpadów pochodzących z ulic w okresie zimowym.

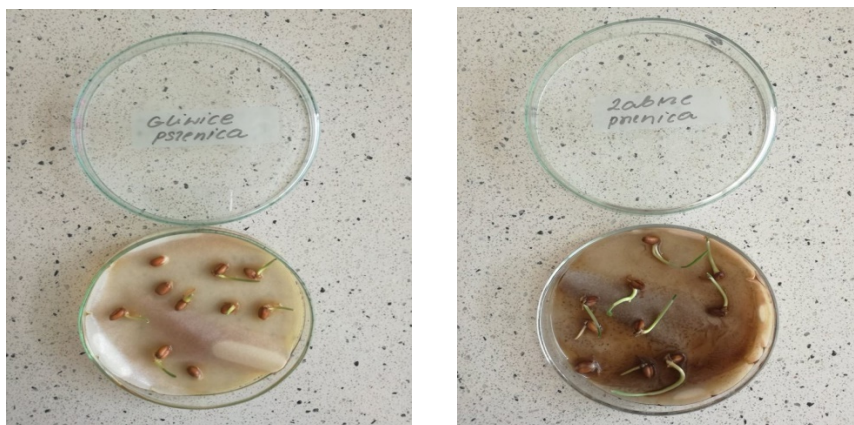
Tab. 4.3 Wartości dopuszczalne wg Rozporządzenia [18] oraz wyniki badań odcieku z Zabrze i Gliwic.

Oznaczenie	Jednostka	Wartości dopuszczalne	Zabrze	Gliwice
------------	-----------	-----------------------	--------	---------

Oznaczenie	Jednostka	Wartości dopuszczalne	Zabrze	Gliwice
pH	-	6,50 – 9,00	7,54	7,52
Przewodność elektrolityczna	mS/cm	2,50	14,36	15,4
Azot amonowy	mg/dm ³	6,00	2481,52	848,59
Azot azotanowy	mg/dm ³	30,00	8,6	0,07
Chlorki	mgCl ⁻ /dm ³	1000,00	1894,00	2110,00
Siarczany (VI)	mg/dm ³ SO ₄	500,00	0,52	0,23
Fosfor ogólny	mg/dm ³ P	3,00	75,49	5,33
Sód	mgNa/dm ³	800,00	7,63	17,88
Potas	mgK/dm ³	80,00	25,76	9,60
Bar	mgBa/dm ³	2,00	9,02	3,78

Próbę fitotoksyczności wykonano przez posiew 10 nasion rzeżuchy, gorczycy i pszenicy na odciekach z Zabrze i Gliwic oraz na wodzie destylowanej (ślepa próba). Próbki pozostawiono na okres 7 dni w miejscu nasłonecznionym. Zaobserwowano całkowitą inhibicję w przypadku nasion rzeżuchy i gorczycy zarówno dla odcieku z Zabrze jak i Gliwic (rysunek 4.3). Zaobserwowano ciemną barwę nasion rzeżuchy co świadczy o ich przepaleniu przez odcieki.





Rys. 4.3 Nasiona rzeżuchy gorczycy i pszenicy zasiane na odciekach z Gliwic i Zabrze po okresie 7 dni.

Tab. 4.4. Analiza toksyczności odcieku z zastosowaniem nasion gorczycy z badanych składowisk odpadów w województwie śląskim [opracowanie własne].

Analizowany obiekt	Zdolność kiełkowania	Współczynnik inhibicji	
		Wzrost korzeni	Wzrost łodygi
Gliwice	70 %	99 %	83 %
Zabrze	90 %	99 %	73 %

Nasiona pszenicy wysiane na odciekach wykazały bardzo wysoki współczynnik inhibicji równy 99% w przypadku korzeni oraz w przypadku łodygi 83% dla odcieku z Gliwic i 73% dla odcieku z Zabrze (tabela 4.4.).

5. Podsumowanie

Składowanie odpadów jest najbardziej niekorzystną metodą gospodarowania odpadami stwarzającą zagrożenie dla środowiska naturalnego. Składowiska odpadów wywierają negatywny wpływ zarówno na gleby, wody jak i powietrze. Najbardziej uciążliwym efektem ubocznym powstającym na składowiskach, który może powodować zanieczyszczenia gleb i wód są wytwarzane odcieki powstające na skutek wymywania odpadów.

Wyniki przeprowadzonych oznaczeń okazały się niezbędne w celu określenia czy dany odciek może zostać wprowadzony do gleby lub wód spełniając tym samym wymagania zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [18]. Przedstawiono również zmiany zachodzące w jakości odcieków na przestrzeni ostatnich lat poprzez porównanie wyników oznaczeń z roku 2017z tymi, które zostały wykonane w roku 2014.

Niespełnianie kryteriów zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska nie tylko uniemożliwia wprowadzanie odcieków do gleb i wód, ale także powinno zabraniać odbierania odcieków przez oczyszczalnie ścieków i wprowadzania odcieków do kanalizacji miejskiej. Niestety w rzeczywistości pomimo znacznych przekroczeń wartości dopuszczalnych składowiska odpadów regularnie oddają odcieki oczyszczalniom ścieków lub wprowadzają je do kanalizacji, co w świetle prawa nie powinno mieć miejsca.

Wysokie wartości poszczególnych stężeń i parametrów odcieku z Zabrze, które wskazują na pogorszenie się jakości badanego odcieku spowodowane mogą być tym, że w ostatnich latach na składowisko w Zabrze kierowanych jest więcej odpadów niż w latach poprzednich.

Aktualnie jedynym słusznym i dostępnym rozwiązaniem dla poprawy jakości odcieków, do tego stopnia by mogły być one wprowadzane do gleb i wód lub kanalizacji miejskiej, jest wybudowanie na terenie składowiska oczyszczalni podczyszczającej odcieki. Odcieki wypełniające zbiorniki retencyjne kierowane byłoby do oczyszczalni gdzie poddawane odpowiednim procesom technologicznym znacząco poprawiałyby swoje parametry. Takie działanie jednak ze strony ekonomicznej jest nieopłacalne ze względu na obowiązek minimalizacji odpadów trafiających na składowisko.

Znaczne poprawienie się parametrów odcieku z Gliwic w stosunku do parametrów uzyskanych w latach poprzednich może być konsekwencją zwiększonej ilości opadów w okresie poboru odcieku do badania. Woda deszczowa rozcieńcza odciek dzięki temu jego skład może być korzystniejszy. Ponadto w 2015 roku w pobliżu składowiska powstał tzw. RIPOK czyli Regionalnej Instalacji Przetwarzania Odpadów Komunalnych. Dzięki temu mniej odpadów trafia na składowisko co skutkuje poprawą jakości jego odcieków.

Podziękowanie

Serdecznie dziękujemy Politechnice Śląskiej w Gliwicach za zapewnienie niezbędne wsparcie finansowe i laboratoryjne na prowadzenie działań badawczych.

Bibliografia

- [1] Główny Urząd Statystyczny Departament Handlu i Usług, „*Infrastruktura komunalna w 2016 r.*” Warszawa 2017 r.
- [2] Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. (Dz. U. 2013 poz. 21)
- [3] Główny Urząd Statystyczny Departament Handlu i Usług, „*Infrastruktura komunalna w 2009 r.*” Warszawa 2010 r.
- [4] Główny Urząd Statystyczny Departament Handlu i Usług, „*Infrastruktura komunalna w 2014 r.*” Warszawa 2015 r.
- [5] *Infrastruktura komunalna w 2016 r.* Warszawa 2017 r.
- [6] Maria Żygadło „*Gospodarka odpadami komunalnymi*” ISBN: 8391107787
- [7] Agata Szymańska-Pulikowska, „*Ocena właściwości wód odciekowych z krajowych składowisk odpadów komunalnych*” Nr 8/2/2010, Polska Akademia Nauk, Kraków.
- [8] Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów.
- [9] Renata Przywarska, Włodzimierz Kotowski, „*Podstawy odzysku, recyklingu i unieszkodliwiania odpadów*”; Wyższa Szkoła Ekonomii i Administracji, Bytom, 2005.
- [10] Kajetan d’Obyrn, Ewa Szalińska, „*Odpady komunalne, zbiórka, recykling i unieszkodliwianie*”; Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2005.
- [11] Szyc J., *Ocieki ze składowisk odpadów komunalnych.* Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2003
- [12] http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/prtr/poradnik_20101103.pdf
- [13] http://www.um.zabrze.pl/sites/default/files/attach/Roczna_Analiza_Stanu_Gospodarki_Odpadami_Komunalnymi_Na_Terenie_Miasta_Zabrze_Za_2016_r..pdf
- [14] <http://mosir.zabrze.pl/obiekty/miejskie-skladowisko-odpadow-komunalnych,40>
- [15] <http://bip.slaskie.pl/dokumenty/2017/07/05/1499235618.pdf>
- [16] <http://www.skladowiskogliwice.pl/>
- [17] <http://bip.slaskie.pl/dokumenty/2017/07/05/1499235618.pdf>
- [18] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2014 poz. 1800)
- [19] PN-EN ISO 11269-1:2013-06. Jakość gleby. Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową. Część 1: Metoda pomiaru hamowania wzrostu korzeni

Wpływ wybranych grup odpadów przemysłowych na właściwości wytrzymałościowe betonu – przegląd literatury

Wojciech Buchta¹, Karolina Ceglarz², Jakub Złotoś³, Tomasz Jachnik⁴

¹Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Gliwice ul. Konarskiego 18, w.buchta@interia.pl

²Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Gliwice ul. Konarskiego 18, karolinaceglarz@op.pl

³ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Gliwice ul. Konarskiego 18, jakub.zlotos@gmail.com

⁴ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Gliwice ul. Konarskiego 18, tomaszjachnik@gmail.com

Streszczenie

Produkcja betonu negatywnie wpływa na stan środowiska naturalnego, między innymi poprzez znaczne zużycie kruszyw naturalnych prowadzące do ich deficytu. Rozwiązaniem tego problemu jest zastąpienie tradycyjnych kruszyw, wtórnymi, które mogą być produkowane z odpadów przemysłowych. W niniejszym artykule przedstawiono przegląd literaturowy pokazujący możliwości zastosowania wybranych odpadów hutniczych (żużel wielkopiecowy, stalowniczy EAF i LD) oraz odpadów takich jak włókna stalowe, popiół lotny oraz pył krzemionkowy w procesie produkcji betonu.

Słowa kluczowe: Beton, zielony beton, odpady hutnicze, kruszywa alternatywne, zrównoważone budownictwo

1. Wstęp

Beton stał się najbardziej wszechstronnym materiałem budowlanym na świecie, jego zalety takie jak trwałość czy łatwość obróbki spowodowały olbrzymi popyt oraz wzrost jego produkcji. Podczas wytwarzania betonu zużywa się znaczne ilości kruszyw naturalnych, co powoduje ich postępujący deficyt.

Każda konstrukcja musi posiadać wymaganą wytrzymałość oraz odporność na czynniki zewnętrzne podczas całego okresu użytkowania. Nieodpowiednia trwałość betonu może wynikać z właściwości fizycznych, chemicznych lub aspektów mechanicznych [1]. W celu ograniczenia wykorzystania kruszyw naturalnych wprowadzono zrównoważone budownictwo, które polega m.in. na stworzeniu zielonego betonu. Strategia rozwoju zielonego betonu została wyznaczona przez M. Barry [2], C. Stanley [3], którzy zasugerowali użycie materiałów pochodzących z recyklingu, aby zmniejszyć zależność od naturalnych materiałów, ograniczyć emisję gazów cieplarnianych oraz zmniejszyć negatywny wpływ na środowisko. Na świecie około 7% GHG (greenhouse gases) pochodzi z procesu wytwarzania cementu używanego do produkcji betonu [4].

Produkcja zielonego betonu spełnia zasady gospodarki obiegu zamkniętego, poprzez wprowadzenie materiałów wychodzących z obiegu z powrotem do produkcji. W celu wytworzenia tego rodzaju betonu wykorzystuje się kruszywa alternatywne, czyli kruszywa z surowców wtórnych, wyprodukowanych w procesach przemysłowych. Jako źródła surowców wtórnych mogą służyć: spalarnie stałych odpadów komunalnych, przedsiębiorstwa energetyczne, hutnictwo żelaza i stali, przemysł metali nieżelaznych, pozostały przemysł hutniczy, górnictwo węgla kamiennego [5]. Dodatkowo, zastosowanie kruszyw alternatywnych wpływa na ograniczenie emisji CO₂ związanej z wydobyciem surowców naturalnych oraz oszczędność w kosztach usuwania odpadów przemysłowych. Odpady takie jak żużel wielkopiecowy lub konwertorowy, pyły oraz szlamy, mogą być stosowane w produkcji betonu i innych rozwiązaniach inżynierskich takich jak podbudowy dróg czy torów kolejowych. Według American Foundrymen Society (AFS raport, 1991r. [6]) do 33% naturalny piasek może być zastąpiony piaskiem odlewniczym na asfaltowe mieszanki do układania nawierzchni, gotowe mieszanki betonu, prefabrykowane bloki betonowe itp.

Głównym produktem ubocznym w hutnictwie jest żużel wielkopiecowy oraz żużel stalowniczy, rocznie powstaje go około 14 milionów ton w Japonii [7], 24 mln ton w Europie [8] i ponad sto milionów ton w Chinach

[9]. Obecnie żużle stalownicze mogą być poddane recyklingowi na potrzeby wewnętrzne w hutnictwie, stosowane w budownictwie, mieszankach bitumicznych, nawozach. W USA około 60,3% całkowitej produkcji żużla stalowniczego jest bezpośrednio wykorzystywana, jako podbudowa drogowa, a pozostała część jest stosowana do betonu asfaltowego (10,9%), wypełnienia (10,8%) i klinkieru cementowego (5,0%) [10].

Częściowe zastąpienie kruszyw naturalnych, kruszywem wtórnym ma wpływ na właściwości betonu. Wpływ ten może być zarówno pozytywny jak i negatywny. Niniejszy artykuł przedstawia przegląd niektórych badań związanych ze zmianami właściwości mechanicznych betonu wywołanymi zastosowaniem kruszywa alternatywnego zawierającego odpady przemysłowe.

2. Odpady przemysłu hutniczego

Produkcja stali jest procesem bardzo materiału i energochłonnym. Materiały oraz surowce wprowadzane do zintegrowanego procesu wytwarzania stali tworzą na wyjściu produkty uboczne stanowiące odpady. Ilość żużla towarzysząca produkcji stali w stalowni elektrycznej stanowi minimum 10% w stosunku do ilości produkowanej stali [11]. W Polsce produkuje się 10,33 mln ton stali rocznie, w Chinach około 830 mln ton natomiast w Japonii 104,6 mln ton.

Własności fizykochemiczne żużli znacznie odbiegają od własności surowców stosowanych do ich wytworzenia. Żużle produkowane w hutnictwie żelaza i stali można podzielić na następujące grupy:

- Żużel wielkopiecowy,
- Żużel stalowniczy, w tym:
 - Żużel z elektrycznego pieca łukowego (EAF),
 - Żużel z rafinacji stali w kadzi (VAD, VOD, LF),
 - Żużel z konwertora tlenowego (LD).

W poniższej tabeli przedstawiono porównanie ilości powstających odpadów stalowniczych w krajowych stalowniach oraz tych powstających w innych tego typu zakładach na terenie Unii Europejskiej.

Tab.1. Ilości odpadów powstających w krajowych stalowniach elektrycznych i w stalowniach europejskich opisanych w BREF [11].

Odpady stałe ciekłej stali	Ilość odpadu ze stalowni krajowej, kg/t stali	Ilość odpadu ze stalowni w UE, kg/t stali
Żużel z pieca elektrycznego	130–210	100–150
Żużel z kadzi	brak danych	10–30
Pyły z oczyszczania gazów odlotowych	10–21	10–20
Zużyte materiały ogniotrwałe	2,5–2	2–8

2.1 Żużel wielkopiecowy

2.1.1 Proces powstania

Żużel wielkopiecowy stanowi główną grupę odpadów powstających w hutnictwie. Podczas procesie wytopu surówki w wielkim piecu powstaje żużel w stanie ciekłym. Następnie po ochłodzeniu dochodzi do krystalizacji minerałów takich jak [12]:

- krzemiany magnezu i wapnia
- glinokrzemiany magnezu i wapnia
- tlenki żelaza, manganu i magnezu

Ilość powstającego żużła jest zmienna i zależy od stosowanego materiału wsadowego. Średnio przy produkcji 1 tony surówki wytwarza się około 300 kg żużła wielkopieczowego [12]. Odpad ten jest szeroko stosowany w budownictwie m.in. jako kruszywo drogowe lub dodatek do betonów zwykłych [13].

2.1.2 Właściwości fizykochemiczne

Skład chemiczny żużli wielkopieczowych jest zróżnicowany. Przykładowo w tabeli 2. przedstawiono średnie zawartości podstawowych tlenków w żużlu wielkopieczowym ze zwałowiska w Dąbrowie Górniczej.

Tab.2. Średnia zawartość podstawowych tlenków w żużlu wielkopieczowym (% mas.) [14].

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
42,30	8,93	19,91	16,21	0,08	0,45	5,48	0,27	0,25	0,51

Według powyższej tabeli suma tlenków takich jak: CaO, SiO₂, MgO i Al₂O₃ wynosi około 76%. Według innych źródeł te cztery związki mogą stanowić nawet 95% masy żużła [12].

Ze względu na stosunkowo wysoką zawartość SiO₂ w porównaniu z CaO, współczynnik zasadowości wynosi zaledwie około 0,50 [14].

W żużlach wielkopieczowych stwierdzono także sporą (w porównaniu z żużłami konwertorowymi) zawartość cynku (1050-1580 ppm). Badania wykazały także obecność pierwiastków takich jak: chrom, wanad, ołów i stront. Ze względu na charakterystykę procesu produkcyjnego, w żużlu mogą występować toksyczne i niebezpieczne cyjanki czy węglowodory aromatyczne [14].

Ten rodzaj odpadu wykazuje także utajone właściwości hydrauliczne. W połączeniu z wodą, rozdrobniony i odpowiednio aktywowany, wiąże analogicznie jak cement portlandzki. Właściwości te są powiązane z zasadowością żużła [13].

2.1.3 Zastosowanie żużła wielkopieczowego w betonie

Granulowany żużel wielkopieczowy znalazł zastosowanie jako składnik cementu (portlandzko-żużlowy, hutniczy, wieloskładnikowy) jak i jako składnik spoiwa drogowego. Jego dodatek wydłuża czas wiązania, pozytywnie wpływa na przyrost wytrzymałości w dłuższych okresach twardnienia, a także poprawia odporność na agresję chemiczną chlorków czy siarczanów [13].

Wykorzystanie żużła wielkopieczowego do produkcji cementu, pozwala na obniżenie w nim zawartości klinkieru portlandzkiego, co skutkuje mniejszym zużyciem energii oraz mniejszą emisją CO₂[15].

W celu utrzymania odpowiedniej efektywności energetycznej procesu produkcji cementu, żużel wielkopieczowy musi zostać wysuszony oraz zmielony do odpowiedniej powierzchni właściwej [13].

Zastosowanie żużła wielkopieczowego w produkcji cementu skutkuje znaczącym przyrostem wytrzymałości w długim okresie twardnienia, co związane jest z jego dłuższym procesem hydratacji. Badania wykazują, iż cementy portlandzko-żużłowe, hutnicze czy wieloskładnikowe charakteryzują się wyższą wytrzymałością na ściskanie w późniejszych terminach niż cement portlandzki. Na tempo przyrostu wytrzymałości ma wpływ temperatura otoczenia (powolniejsza hydratacja w niższych temperaturach) [16].

Cementy posiadające w swoim składzie żużel wielkopieczowy nie wykazują większych zmian objętości, ale ich początek czasu wiązania jest dłuższy w porównaniu z cementami portlandzkimi o tej samej klasie wytrzymałości [16].

2.2 Żużel stalowniczy z elektrycznego pieca łukowego (EAF)

2.2.1 Proces powstawania

Żużel stalowniczy powstaje podczas wytwarzania stali w wielkich elektrycznych piecach łukowych. Proces polega na nagrzewaniu wsadu, złomu stalowego, łukiem elektrycznym, który osiąga temperaturę nawet do paru tysięcy stopni Celsjusza, co pozwala na rozgrzewanie roztopionego wsadu do temperatury od 1400°C do 2000°C.

Złom stalowy jest głównym materiałem wykorzystywanym w EAF, podczas procesu topienia możliwe jest zastosowanie innych metali w celu uzyskania pożądanego składu chemicznego. Podczas procesu wytopu w EAF powstają głównie żużel z produkcji stali węglowej oraz żużel z produkcji stali nierdzewnej [17].

2.2.2 Właściwość fizykochemiczne

Na podstawie wyników badań naukowców z Europy i Azji wynika, że żużel stalowniczy z pieca elektrycznego zawiera najwięcej tlenku wapnia oraz żelaza (Tab. 3). Różnice pomiędzy zawartością poszczególnych makroelementów w żużlu spowodowana jest składem chemicznym wsadu dostarczanego do pieca podczas produkcji stali [11].

Tab.3. Skład chemiczny żużli z EAF (% mas.).

Lp.	Źródło	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe/FeO/Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO/Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	Hiszpania [18]	15,3	7,4	–	23,9	5,1	4,5	<1.0
2	Hiszpania [19]	18,28	8,32	37,60	21,77	6,14	4,43	0,21
3	Tajwan [20]	38,6	2,43	–	31,5	12,8	–	–
4	Europa [21]	15-20	10-15	30-50	15-25	2-5	–	–
5	Australia [22]	19,8	20	14.5	37,8	4,3	2,6	–

2.2.3 Zastosowanie żużla z EAF w betonie

Stosowanie żużla stalowniczego z pieców elektrycznych nie ma negatywnego wpływu na wykonalność mieszanek, jeżeli stopień zastąpienia naturalnych surowców wynosi poniżej 50%. Wykorzystanie żużla z EAF przyczynia się także do wzrostu wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie oraz moduł sprężystości [25].

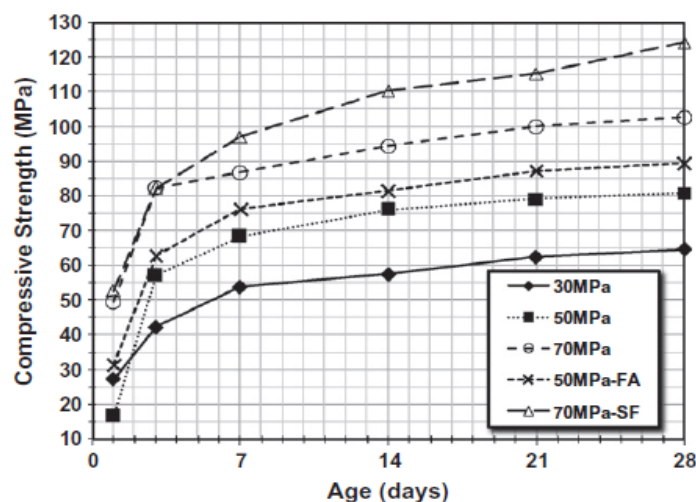
W tabeli 4 przedstawiono przykłady badań oraz ich wzrost wytrzymałości na ściskanie wraz z starzeniem się betonu.

Tab.4. Wytrzymałość na ściskanie betonów żużlowych z EAF.

Lp.	Źródło	Gęstość (Mg/m ³)	Wytrzymałość na ściskanie (MPa)			
			7 dni	28 dni	90 dni	1 rok
1	Hiszpania [18]	2,34	31,6	38,5	41,9	42,7
2	Hiszpania [19]	2,49	-	47,1	-	-
3	Włochy [23]	2,96	37,2	42,3	44,4*	-
4	Włochy [24]	3,00	48,8	58,3	58,4	-

* 74 dni

Zastosowanie żużla EAF wpływa także na dobrą urabialność, można ją uzyskać poprzez użycie odpowiedniego sortownika i środka obniżającego zawartość wody [24]. Pellegrino oraz Gaddo zbadali efekt starzenia poprzez zanurzenie betonu z dodatkiem odpadów w wodzie o temperaturze 70 °C na 28 dni, a następnie został wystawiony na działanie warunków atmosferycznych, bez bezpośredniej ekspozycji na słońce i deszcz aby umożliwić całkowite rozciągnięcie efektu starzenia wewnątrz betonu. Po upływie 3 miesięcy wytrzymałość betonu wzrosła do 43,3 MPa (przed badaniem 41,9MPa). Na rysunku 1 przedstawiono efekt wzrostu wytrzymałości na ściskanie w ciągu 28 dni dla bloczków betonowych zawierające żużel EF, FA – pył lotny, SF – pył krzemionkowy.



Rys.1. Wzrost wytrzymałości na ściskanie w ciągu 28 dni dla bloczków betonowych zawierające żużel EF, FA – pył lotny, SF – pył krzemionkowy [25]

Wzrost wytrzymałości na ściskanie można przypisać silnemu wiązaniu między matrycą cementowo-zaprawową i cząstkami kruszywa stalowego EAF. Związane jest to z szorstkością i porowatą powierzchnią cząstek żużla stalowego EAF. Carlo Pellegriniego w 2013 roku przeprowadził badanie związane z poprawieniem wytrzymałości na ściskanie betonu, podczas którego wynikło, że dodanie do mieszanki betonowej, zawierającej żużel z pieców elektrycznych, pył krzemionkowy poprawi wytrzymałość do 50% [25].

2.3 Żużle z rafinacji stali (LF)

2.3.1 Proces powstania

Żużle kadziowe powstają podczas wtórnej rafinacji stali, wytwarzane są w piecach kadziowych poprzez dodanie tlenku wapnia (CaO) i wapienia dolomitowego (CaO, MgO). Uboczny produkt z pieca kadziowego zawiera wysokie stężenie tlenku wapnia, które mogą być wykorzystane w produkcji cementu, jako zamiennik wapienia. To zastąpienie powoduje znaczne zmniejszenie zużycia energii oraz zapobieganie konieczności chemicznej konwersji CaCO_3 do CaO, zmniejszenie emisji CO_2 w procesie produkcyjnym klinkieru [13].

2.3.2 Właściwości fizykochemiczne.

W Tabeli 5. Przedstawiono wyniki badań nadżużlem(LF) i wynika z nich, że tlenki to przede wszystkim CaO, SiO_2 , MgO i Al_2O_3 . Stężenie CaO wynosi około od 44,5% do 58,4% i jest wyższe w porównaniu z żużlem wielopieczowym lub EAF, związane jest to z dodaniem tlenków wapnia i wapienia dolomitowego podczas wytapiania stali w piecu elektrycznym.

Tab.5. Skład chemiczny żużli z rafinacji stali w kadzi (% mas.).

Lp.	Źródło	SiO_2	Al_2O_3	Fe/FeO/ Fe_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3	MnO
1.	Belgia [31]	28,3	1,2	-	51,5	11,3	3,9	-
2.	Taiwan [15]	23,5	4,1	0,08	50,6	8,2	-	-
3.	Belgia [32]	30,31	1,31	-	58,4	7,41	0,44	-
4.	Południowa Korea [33]	10,9	26,6	4,3	44,5	6,6	-	0,6

2.3.3 Zastosowanie żuźla z rafinacji stali w kadzi do betonu.

W badaniach przeprowadzonych przez Sheen[26] zastąpiono cement odpadem po rafinacji stali, z którego stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie w przypadku betonu samo zagęszczającego zmniejszyła się o 11% a maksymalne zastąpienie kruszywa odpadem wynosiło 30%, w przypadku przekroczenia, beton był niezdatny do użytku. Podczas badań poprowadzonych przez Shi i Hu [28] uzyskano, że wytrzymałość na ściskanie można poprawić poprzez dodanie do mieszanki cementowej wapna hydratyzowanego i zmielonego kwarcu. Na podstawie badań przeprowadzonych przez [28], dzięki połączeniu żuźla z pieca kadziowego, jako wypełniacza i opłki stalowej jako wzmocnienie wykazały wzrost wytrzymałości na ściskanie w mieszankach samo zagęszczających się.

2.4 Żużel z konwertora tlenowego (BOF, LD).

2.4.1 Proces powstania.

Żużel konwertorowy powstaje podczas wytapiania stali w konwertorze, w którym odbywa się konwersja żelaza surówkowego w stal. Ciekły żużel jest granulowany w celu powolnego zestalenia w trakcie, którego w gorącej masie żużlowej krystalizują krzemian dwu- i trzywapniowy, ferryt wapniowy, wustyt i zanieczyszczenia pochodzące z wsadu [22]. Według danych w 2010 roku żużle konwertorowe stanowiły 70% rocznej produkcji żużli stalowniczych w Chinach[30].

2.4.2 Właściwości fizykochemiczne.

Skład chemiczny żużli konwertorowych jest wysoce zmienny, wynika to z różnorodności rud żelaza domieszek, metod produkcji stali oraz procesów chłodzenia. W tabeli 6 przedstawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych żużli z konwertora tlenowego.

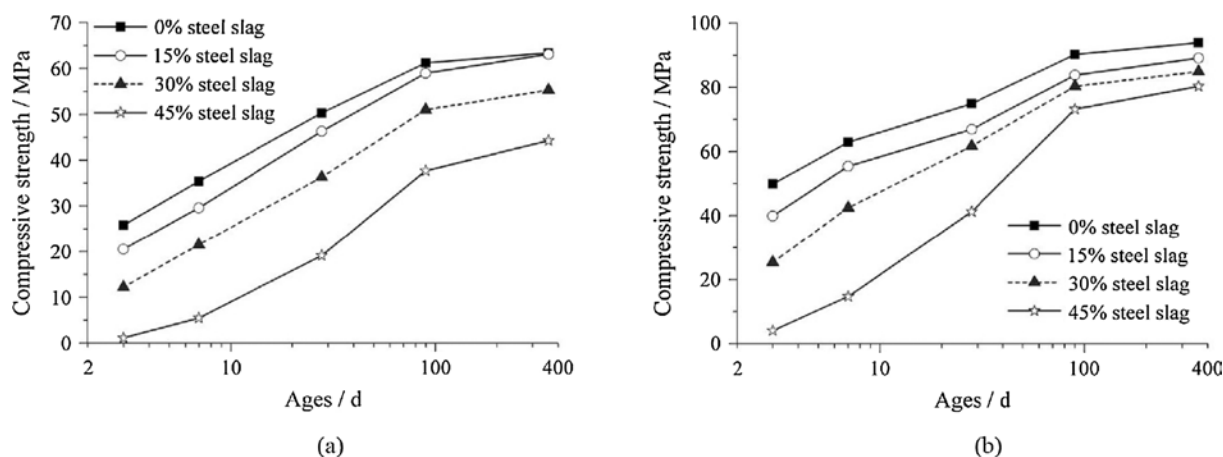
Tab.6. Skład chemiczny żużli z rafinacji stali w kadzi (% mas.).

Lp.	Źródło	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnO
1.	Polska [14]	10-14	3-4	26-32	35-37	7-8	0,4-0,5	2-3
2.	Wielka Brytania [34]	11,5	2,3	27,3	37,4	9,3	1,3	3,7
3.	Indie [35]	15,0	4,1	22,5	41,5	6,2	-	-
4.	Chiny [36]	14,8	5,5	18,4	46,7	6,3	1,7	2,8

Yildirim i Prezzi[37] stwierdzili, że obecność dużej zawartości CaO i MgO wynika z zastosowanego topnika, który stosowany jest do celu minimalizacji zanieczyszczenia podczas wytapiania stali. Wysoka zawartość tlenków żelaza związana jest pozostałościami żelaza, które nie zostały odzyskane podczas przekształcania stopionego żelaza w stal.

2.4.3 Zastosowanie żuźla z konwertora tlenowego do betonu.

Badania przeprowadzone przez Wang'a w 2013r. dowiodły, że żużel z konwertora bezpośrednio wpływa na wytrzymałość betonu na ściskanie. Na rysunku 2 przedstawiono, że wytrzymałość betonu maleje, gdy stosunek żuźla z konwertora rośnie, zwłaszcza gdy stosunek wody do spoiwa jest równy 0,5, dlatego w celu utrzymania wytrzymałości na ściskanie niezbędne jest zastosowanie superplastyfikatorów [38]. Wpływ dodatku na wytrzymałości na ściskanie betonu o stosunku woda/spoiwo 0,5 i (b) wytrzymałości betonu na ściskanie o stosunku woda/spoiwo 0,35 podano na rysunku 2.



Rys.2. Wytrzymałość na ściskanie betonu o stosunku woda/spoiwo 0,5 i (b) wytrzymałość betonu na ściskanie o stosunku woda/spoiwo 0,35 [39].

Natomiast badania wykonane przez Suna w 2003 r. pokazały, że największy wzrost wytrzymałości na ściskanie zauważalny jest między 28 a 90 dniem, wytrzymałość wzrosła od 34% do 50% [12].

3. Zastosowanie innych odpadów przemysłowych w betonie

3.1 Włókna stalowe

W 1874 roku A Bernard opatentował wzmocnienie betonu opilkami stalowymi, następnie w 1910 roku H. Porter odkrył, że beton zawierający krótkie druciki poprawia swoje właściwości mechaniczne, lecz dopiero od 1963 roku rozpoczęto definiować go, jako beton zbrojony włóknami stalowymi. Dzisiaj określany jest, jako nowoczesny materiał kompozytowy, który należy do grupy betonów specjalnych. Efektywność włókien jest uzależniona od kształtu. Najlepsze właściwości wykazują włókna haczykowate, mają stosunkową wysoką wytrzymałość i moduł sprężystości. W alkalicznym środowisku matrycy cementowej są chronione przed korozją. Właściwości włókien zależą od pochodzenia gatunku stali [39].

W ramach badań wytrzymałości na ściskanie przeprowadzonych przez Gabrielę Rutkowską i Ewę Klepacką stwierdzono, że beton o zawartości 2,4% włókien stalowych charakteryzuje się wytrzymałością, równą 46,2 MPa. W porównaniu z betonem referencyjnym (44,4 MPa) wytrzymałość wzrosła o 4% [39].

Obecnie w branży budowlanej włókna stalowe stosowane są w fibrobetonach, które przeznaczone są do wykonywania elementów konstrukcyjnych – posadzki przemysłowe, nawierzchnie drogowe, bariery ochronne przed katastrofą czy obudowy tuneli. Próby nad betonem przeprowadzone przez [40], wykazały wzrost wytrzymałości na ściskanie od 10% do 30%.

3.2 Popiół lotny

Popiół lotny wraz z pyłem krzemionkowym oraz granulowanym żużlem wielkopieczowym według normy PN-EN 206:2016 stanowi dodatek typu II w składzie betonu. Już od kilkudziesięciu lat stosowany jest zarówno jako główny składnik cementu jak i dodatek do betonu (szczególnie betonu zwykłego, masywnego hydrotechnicznego oraz nowej generacji) [41].

Odpad ten powstaje przy spalaniu lub współspalaniu pyłu węglowego. Charakteryzuje się właściwościami pucolanowymi oraz wysoką zawartością SiO_2 oraz Al_2O_3 . Jego istotnym parametrem jest ilość niespalonego węgla (zawartość strat prażenia). Popioły lotne o wysokiej zawartości strat prażenia podwyższają wodożądność betonu, co skutkuje pogorszeniem jego mrozoodporności. Wpływają również negatywnie na działanie domieszek chemicznych takich jak plastyfikatory, superplastyfikatory czy środki napowietrzające. Ponadto, popiół zawierający sporą ilość niespalonego węgla negatywnie wpływa na powierzchnię betonu, co utrudnia proces powierzchniowego utwardzania z wykorzystaniem posypek. Z drugiej strony, zastosowanie wysokiej jakości popiołu lotnego (drobnego, o niskiej zawartości strat prażenia) pozwala ograniczyć zużycie wody w mieszance betonowej do 25%. Mieszanka z tego typu popiołem jest spoista oraz wykazuje mniejsze tendencje do wydzielania mlecza betonowego [41].

3.3 Pył krzemionkowy

Pył krzemionkowy stanowi odpad przy wytwarzaniu krzemu metalicznego lub jego stopów. Zazwyczaj dostarczany jest w postaci sypkiej, jako zawiesina lub po obróbce zwiększającej jego gęstość nasypową. Posiada bardzo rozwiniętą powierzchnię właściwą, przez co jest wysoce wodożądny oraz trudny do rozprowadzenia, dlatego dodawany jest wraz z domieszką plastyfikatora lub superplastyfikatora. Mocno rozdrobnione pyły krzemionkowe wypełniają przestrzenie między cząstkami cementu, co prowadzi do uszczelnienia mikrostruktury. Odpad ten, podobnie jak i popiół lotny, charakteryzuje się własnościami pucolanowymi. Dzięki wykorzystaniu pyłu krzemianowego do produkcji betonu, strefa kontaktowa między zaczynem cementowym a kruszywem jest umocniona i uszczelniona. Wzrasta wytrzymałość na ściskanie, a przepuszczalność gazów i cieczy maleje. Beton z zawartością pyłu krzemionkowego charakteryzuje się dużą odpornością na agresywne oddziaływanie środowiska, jest odporny na korozję chemiczną [41].

4. Podsumowanie

- Wykorzystanie odpadów przemysłowych w produkcji betonu może zarówno pozytywnie jak i negatywnie wpłynąć na jego właściwości. Niewątpliwą zaletą takiego rozwiązania jest zmniejszenie zużycia kruszyw naturalnych oraz możliwość zagospodarowania odpadów przemysłowych.
- Jednym z odpadów hutniczych stosowanych przy produkcji betonu jest żużel wielkopiecowy, którego obecność poprawia odporność na agresję chemiczną, wydłuża czas wiązania, a także wpływa na wzrost wytrzymałości w dłuższych okresach twardnienia.
- Wykorzystanie żużli stalowniczych z elektrycznego pieca łukowego pozwala na uzyskanie wyższej wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie oraz odpowiada za wzrost modułu sprężystości. Zastosowanie tego rodzaju żużla poprawia także urabialność.
- Przy zastosowaniu żużli z rafinacji stali w kadzi, wytrzymałość na ściskanie betonu zmniejsza się. Połączenie żużli z rafinacji stali z opiłkami stalowymi pozwala na uzyskanie wyższej wytrzymałości na ściskanie. Kolejnym stosowanym odpadem jest żużel z konwertora tlenowego, którego wykorzystanie wpływa bezpośrednio na wytrzymałość betonu na ściskanie.
- Wykorzystanie popiołów lotnych o wysokiej zawartości strat prażenia podwyższa wodożądność betonu, co prowadzi do pogorszenia jego mrozoodporności. Negatywnie wpływa na działanie plastyfikatorów, superplastyfikatorów oraz środków napowietrzających oraz na powierzchnię betonu pogarszając jego utwardzanie. Natomiast wykorzystanie popiołu lotnego wysokiej jakości zmniejsza wykorzystanie wody w mieszance.
- Zastosowanie pyłu krzemionkowego pozwala na uszczelnienie mikrostruktury, strefa kontaktowa między zaczynem cementowym a kruszywem jest umocniona i uszczelniona. Przy zastosowaniu tego odpadu wytrzymałość na ściskanie wzrasta, przepuszczalność gazów i cieczy maleje. Dodatkowo obecność pyłu krzemionkowego poprawia również odporność na korozję chemiczną.

Artykuł powstał w ramach projektu PBL (Project Based Learning) „Weryfikacja przydatności kruszywa produkowanego z odpadów hutniczych do produkcji betonu wraz z analizą LCA”.

Bibliografia

- [1] N. Singh, M. Mithulraj, S. Arya, 2018. Influence of coal bottom ash as fine aggregates replacement on various properties of concretes: A review
- [2] M. Berry, 2009. Changing the environment. An alternative “Green” concrete produced without Portland cement..
- [3] Ch. Stanley, 2010. The Green Concrete Revolution 35th Conference on World in Concrete & Structure, Singapore.
- [4] R. Siddique, G. Singh, M. Singh, 2018. Recycle option for metallurgical by-product (Spent Foundry Sand) in green concrete for sustainable construction.

-
- [5] W. Koziół, 2015. *Kruszywa w budownictwie, Cz. 2. Kruszywa alternatywne.*
- [6] American Foundry men's Society, 1991. *Alternative Utilization of Foundry Spent Sand. Final Report (Phase I) prepared by American Foundry men's Society Inc. for Illinois Department of Commerce and Community Affairs, Des Plaines, Illinois, USA.*
- [7] <http://www.slg.jp/e/statistics/index.html> (dostęp 15.11.2018)
- [8] <http://www.euroslag.com/products/statistics/2016/> (dostęp 15.11.2018)
- [9] T.Zhang, Q. Yu, J. Wei, J. Li, P. Zhang, 2011. *Preparation of high performance blended cements and reclamation of iron concentrate from basic oxygen furnace steel slag.*
- [10] A.Y. Ilyushechkin, D.G. Roberts, D. French, D.J. Harris, 2012. *IGCC Solids Disposal and Utilisation, Final Report for ANLEC Project 5-0710-0065.*
- [11] J. Pogorzałek, P. Różański, 2010. *Utylizacja żużli stalowniczych.*
- [12] J. Sitko, 2014. *Analiza problem utylizacji odpadów metalurgicznych*
- [13] Górażdże Cement S.A., *Granulowany żużel wielkopiecowy składnikiem cementu i spoiw drogowych*
- [14] I. Jonczy, L. Lata, 2013. *Charakterystyka składu chemicznego żużli konwertorowych i wielkopiecowych*
- [15] Y.N. Sheen, T. H. Sun, 2015b. *Greener self-compacting concrete using stainless steel reducing slag.*
- [16] M. Alwaeli, 2010. *Gospodarcze wykorzystanie oraz ocena efektywności zagospodarowania niektórymi odpadami z produkcji metali i wyrobów metalowych*
- [17] Y. Jiang, L. Tung-Chai, C. Shi, S. Pan, 2018, *Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review.*
- [18] [18] J. M. Manso, J. A. Polanco, M. Losañez, J. J. González, 2006. *Durability of concrete made with EAF slag as aggregate*
- [19] M. Etxeberria, C. Pacheco, J.M. Meneses, I. Berridi, 2010. *Properties of concrete using metallurgical industrial by-products as aggregates.*
- [20] Y.N. Sheen, D.H. Le, T.H. Sun, 2015a. *Innovative usages of stainless steel slags in developing self-compacting concrete. Constr. Build. Mater.*
- [21] D. Mombelli, C. Mapelli, S. Barella, C. Di Cecca, G. Le Saout, E. Garcia-Diaz, 2016. *The effect of chemical composition on the leaching behaviour of electric arc furnace (EAF) carbon steel slag during a standard leaching test.*
- [22] X. Yu, Z. Tao, T.Y. Song, Z. Pan, 2016. *Performance of concrete made with steel slag and waste glass.*
- [23] C. Pellegrino, V. Gaddo, 2009. *Mechanical and durability characteristics of concrete containing EAF slag as aggregate.*
- [24] F. Faleschini, C. Pellegrino, 2013. *Experimental Behavior of Reinforced Concrete Beams with Electric Arc Furnace Slag as Recycled Aggregate*
- [25] C. Pellegrino, P. Cavignis, F. Faleschini, K. Brunelli, 2013. *Properties of concretes with Black/Oxidizing Electric Arc Furnace slag aggregate.*
- [26] https://www.aciforos.gr/en/ladle_furnace_slag (dostęp 22.11.2018)
- [27] S. José, J.T. Vegas, I. Arribas, I. Marcos, 2014. *The performance of steel-making slag concretes in the hardened state.*
- [28] H. Shen, E. Forssberg, 2003. *An overview of recovery of metals from slags.*
- [29] K. Eleftherios, K. Anastasiou, I. Papayianni, M. Papachristoforou, 2014. *Behavior of self compacting concrete containing ladle furnace slag and steel fiber reinforcement.*

- [30] X. Cheng, Q. Yang, 2010. The comprehensive utilization of steel slag. Fly Ash Compr. (in Chinese).
- [31] L. Kriskova, Y. Pontikes, Ö. Cizer, G. Mertens, W. Veulemans, D. Geysen, P.T. Jones, L. Vandewalle, K.V. Balen, B. Blanpain, 2012. Effect of mechanical activation on the hydraulic properties of stainless steel slags.
- [32] M. Salman, Ö. Cizer, Y. Pontikes, R. Snellings, L. Vandewalle, B. Blanpain, B.K. Van, 2015. Cementitious binders from activated stainless steel refining slag and the effect of alkali solutions.
- [33] S. Choi, J.M. Kim, D. Han, J.H. Kim, 2016. Hydration properties of ladle furnace slag powder rapidly cooled by air.
- [34] Lizarazo-Marriaga, J. Claisse, P. Ganjian, 2011. Effect of steel slag and Portland cement in the rate of hydration and strength of blast furnace slag pastes.
- [35] N. Palankar, A.U.R. Shankar, B.M. Mithun, 2016. Durability studies on eco-friendly concrete mixes incorporating steel slag as coarse aggregates.
- [36] B. Pang, Z. Zhou, P. Hou, P. Du, L. Zhang, H. Xu, 2016b. Autogenous and engineered healing mechanisms of carbonated steel slag aggregate in concrete.
- [37] I.Z. Yildirim, M. Prezzi, 2011. Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag.
- [38] Q. Wang, P. Yan, J. Yang, B. Zhang, 2013a. Influence of steel slag on mechanical properties and durability of concrete.
- [39] G. Rutkowska, E. Klepacka, 2016. Wpływ włókien stalowych na właściwości betonu zwykłego.
- [40] T. Zych, 2010. Współczesny Fibrobeton – Możliwość kształtowania elementów konstrukcyjnych i form architektonicznych.
- [41] Z. Giergiczny, K. Synowiec, 2017. Dodatki do betonu. Inżynier budownictwa

Synteza materiału termoizolacyjnego na bazie popiołu lotnego

Elżbieta Józczuk, Piotr Zabierowski, Paweł Baran, Katarzyna Zarębska

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Koło Naukowe Indygo, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, katarzyna.zarebska@agh.edu.pl

Streszczenie

Niniejszy artykuł prezentuje wyniki badań, których celem była synteza materiału termoizolacyjnego otrzymanego na bazie popiołu lotnego z dodatkiem perlitu ekspandowanego. Otrzymany mineralny materiał izolacyjny zbadano w kierunku wykorzystania go do celów izolacyjnych oraz zbadano jego ogniotrwałość. Uzyskane wyniki dotyczące właściwości izolacyjnych są porównywalne do parametrów izolacyjnych materiałów komercyjnych.

Słowa kluczowe: popiół lotny, perlit ekspandowany, materiał izolacyjny

Wstęp

Polska energetyka oparta jest głównie na pozyskiwaniu energii na drodze spalania węgla kamiennych oraz brunatnych. Wzrost zapotrzebowania na energię powoduje zwiększenie ilości powstających ubocznych produktów spalania. UPS definiujemy jako substancje mineralne, które powstały podczas pozyskiwania energii na drodze spalania paliw. [1] Termin ten obejmuje takie produkty spalania jak popioły, żużle energetyczne, gipsy z procesu odsiarczania spalin oraz produkty uboczne wapniowych metod odsiarczania gazów wylotowych w postaci szlamu, piaski ze złóż fluidalnych oraz mieszkanki popiołowo-żużlowe. [2] Rocznie w Polsce wytwarzanych jest około 15 mln ton popiołów i żużli energetycznych, z czego tylko niewielka część zostaje poddana dalszej obróbce. [1] Roczne wytwarzanie popiołów lotnych w Polsce szacuje się na 4,2 mln ton rocznie. [2]

Wraz ze wzrostem zapotrzebowania na energię, zwiększa się ilość wytwarzanych odpadów energetycznych, które są odpowiednio klasyfikowane. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów wprowadza 20 grup odpadów. Odpady z sektora energetyki zawierają się w grupie 10 - odpady z procesów termicznych. Kod 10 01 02 reprezentują popioły lotne powstałe ze spalania węgla, 10 01 16 popioły lotne ze współspalania zawierające substancje niebezpieczne, zaś kod 10 01 17 stanowią popioły lotne inne niż wymienione w 10 01 16. [3]

Popiół lotny – zagospodarowanie odpadu z sektora energetyki

W Polsce wytwarzanie energii oparte jest się na węglu kamiennym oraz brunatnym. Surowce te składają się z substancji nieorganicznej, organicznej oraz wody. Po spaleniu paliwa z substancji nieorganicznej inaczej mineralnej powstaje popiół – jeden z odpadów paleniskowych. Ilość powstającego popiołu zależy od rodzaju spalanego węgla. Aby ograniczyć produkcję popiołów przeprowadza się wzbogacanie węgla, w konsekwencji można uzyskać węgiel o zawartości popiołu poniżej 0,25%.

Popioły po spaleniu paliwa unoszą się wraz z gazami wylotowymi i są zatrzymywane w ramach pracy instalacji odpylających. Urządzenia służące do odpylania gazów to między innymi cyklony, multicyklony, elektrofiltry oraz filtry workowe. Stosowanie elektrofiltrów pozwala na odpylanie o skuteczności nawet powyżej 99,5%. [4]

Popiół lotny jest proszkiem o strukturze drobnoziarnistej. [5] Cząsteczki popiołu lotnego są zazwyczaj kuliste o średnicy w zakresie od 1µm do 150µm. Wielkość cząstek odbieranego pyłu jest w dużym stopniu zależna od rodzaju używanej instalacji. Zauważono następującą prawidłowość, popiół lotny otrzymywany ze spalania paliwa w zakładach wykorzystujących tylko mechaniczne odbiorniki pyłu jest grubszą frakcją aniżeli z instalacji, które wykorzystują elektrofiltry. Popioły lotne składają się na ogół ze związków chemicznych utworzonych z krzemu, glinu, żelaza, wapnia oraz magnezu. [6]

Większość produkowanych popiołów lotnych wykorzystywanych jest w dalszych procesach. Aktualnie odpad ten jest głównie zagospodarowywany w następujących gałęziach przemysłu: produkcja materiałów budowlanych, budownictwo drogowe oraz podziemne, dodatkowo popiół lotny stosuje się przy produkcji cementu oraz betonu. [7]

Perlit ekspandowany jako dodatek do syntezy materiału termoizolacyjnego

Do syntezy materiału użyto także perlitu ekspandowanego. Perlit w naturze występuje jako skała pochodzenia wulkanicznego. Powstaje w wyniku kontaktu z wodą, podczas którego lava bardzo szybko zastyga, zamykając w swoim wnętrzu cząsteczki wody. Te niewielkie ilości wody (2-5%) decydują o specyficznych właściwościach tego minerału.

Perlit poddawany jest procesowi ekspandowania, który polega na rozdrobnieniu naturalnej skały do odpowiednich wielkości ziaren, a następnie prażeniu w temperaturze 900-1100°C. Wówczas zawarta w ziarnach perlitu woda odparowuje, objawiając się pęcznieniem materiału. Podczas ekspandowania, ziarna perlitu mogą zwiększyć swoją objętość nawet dwudziestokrotnie. Na Rys. 3.1. przedstawiono perlit w różnych postaciach. Jedną z nich jest postać, w której perlit występuje naturalnie jako skała, następnie w postaci rozkruszonej jako surowiec do procesu ekspandowania oraz widoczny jest perlit ekspandowany w postaci drobnoziarnistych, porowatych cząsteczek. [9]



Rys. 3.1. Postacie perlitu

Zastosowanie perlitu ekspandowanego jest szerokie, między innymi ze względu na jego właściwości termoizolacyjne. Około 90% całkowitego zużycia perlitu ekspandowanego zapewnia przemysł materiałów budowlanych, głównie jako dodatek do suchych zapraw, mieszanki betonowej, tynku czy kleju. Dodatkowo stosowany jest również w przemyśle ceramicznym do wytwarzania produktów ceramicznych odpornych w szerokich zakresach temperatur. Kolejne zastosowanie perlitu ekspandowanego także wiąże się z jego indywidualnymi właściwościami, mianowicie wykazuje znaczącą absorpcję dźwięku, dzięki czemu wykorzystywany jest do produkcji ekranów akustycznych. Znajduje zastosowanie również w ogrodnictwie – jako agropertil, ochronie środowiska w celu absorpcji różnego rodzaju cieczy tłustych oraz w przemyśle spożywczym stosowany jest w procesach filtracji. [10]

Materiał i metodyka badań

Celem przeprowadzonych badań było uzyskanie materiału o właściwościach termoizolacyjnych. Wykorzystywany podczas badań popiół lotny został pozyskany z jednej z polskich elektrociepłowni.

Do wykonania materiału użyto 80 g popiołu lotnego, 60 g perlitu ekspandowanego, 110 cm³ szkła wodnego sodowego oraz 60 cm³ NaOH o stężeniu 8 mol/dm³. Następnie wszystkie składniki wymieszano na gładką, jednorodną masę za pomocą mieszadła magnetycznego. Uzyskaną mieszaninę przeniesiono do formy wykonanej według normy PN-EN 196-1 (Rys. 4.1.) i wygrzewano przez 24 godziny w temperaturze 60°C. Następnie próbka była sezonowana przez 60 dni. Po upływie tego czasu przystąpiono do określenia właściwości izolacyjnych oraz ogniotrwałości otrzymanego materiału. Wykonano pomiar współczynnika przewodzenia ciepła oraz badanie na ogniotrwałość zwykłą.



Rys. 4.1. Forma do beleczek cementowych

Współczynnik przewodzenia ciepła został zbadany za pomocą aparatu FOX 50-110°C firmy LaserComp. Zasada pomiaru polega na przepływie ustalonego strumienia cieplnego skierowanego na badany materiał i jednoczesnej rejestracji wartości temperatury po obu stronach próbki oraz gęstości przepływającego strumienia ciepła. Materiały termoizolacyjne powinny wykazywać jak najniższą wartość współczynnika przewodzenia ciepła, im mniejszy współczynnik, tym mniejsze występują straty ciepła. Współczynnik ten wyznaczamy korzystając z prawa Fouriera.

$$\lambda = Q \frac{d}{\Delta T}$$

Gdzie,

λ – współczynnik przewodzenia ciepła [W/mK]

Q – gęstość strumienia cieplnego [W/m²]

d – średnia grubość próbki [m]

ΔT – średnia wartość różnic temperatur po obu stronach próbki [K] [11]

Przeprowadzone badanie na ogniotrwałość zwykłą określa temperaturę początku topnienia materiału, przejawia się to deformacją badanej substancji. Zaś materiał ogniotrwały jest definiowany jako materiał, którego ogniotrwałość zwykła odpowiada przynajmniej stożkowi pirometrycznemu ISO 158, czyli temperatura do której materiał jest ogniotrwały wynosi 1580 °C [12,13].

Podsumowanie

Przeprowadzone badania otrzymanego materiału pozwoliły na określenie współczynnika przewodzenia ciepła, który wynosi 0,107 [W/m·K]. Powszechnie stosowany beton komórkowy (w zależności od gęstości oraz grubości) cechuje się wartościami współczynnika przewodzenia ciepła w zakresie od 0,1 do 1,92 [W/m·K] w skrajnym przypadku. [14] Porównując parametry izolacyjne materiału otrzymanego na drodze syntezy z popiołu lotnego z dodatkiem perlitu ekspandowanego z parametrami betonu komórkowego, można stwierdzić iż materiał ten wykazuje dobre właściwości termoizolacyjne, ponieważ występują także materiały, które posiadają lepsze parametry izolacyjne. Oznaczenie ogniotrwałości zwykłej wykazało, że wynosi ona 115sP i informuje o temperaturze początku topnienia materiału, która wynosi 1150°C. Zbadana ogniotrwałość zwykła nieco odbiega od ogniotrwałości jaką wykazują materiały ogniotrwałe. Zaprezentowane badania, mające na celu syntezę materiału termoizolacyjnego na bazie popiołu lotnego stanowią perspektywę na wytwarzanie materiału przemysłu budowlanego. Dodatkowo należałoby przeprowadzić badania parametrów wymaganych przez określone normy dotyczące materiałów budowlanych.

Bibliografia

- [1] <https://pigo.org.pl/?p=4321>; Seminarium Polskiej Izby Gospodarki Odpadami, Zagospodarowanie ubocznych produktów spalania, data dostępu: 27.11.2018
- [2] Marta Wójcik, Feliks Stachowicz, Adam Masłoń, Możliwość wykorzystania popiołów lotnych w celu poprawy odwadniania osadów ściekowych; JCEEA, t. XXXIV, z. 64 (nr 1/2017), s. 377-393, 2017
- [3] Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej, Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów, 2014
- [4] Urszula Lorenz, Skutki spalania węgla kamiennego dla środowiska przyrodniczego i możliwość ich ograniczania; Materiały Szkoły Eksploatacji Podziemnej Sympozja i Konferencje nr. 61; Instytut GSMiE PAN; s. 97-112; Kraków, 2005
- [5] PN-EN 450-1 2012 Popiół lotny do betonu - Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- [6] Ali Akbar Ramezianpour, Cement Replacement Materials; Berlin Heidelberg, 2014

- [7] Krystyna Rajczyk, Popioły lotne z kotłów fluidalnych i możliwość ich uszlachetniania; Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych; Opole, 2012
- [8] <http://perlit.pl/perlit/o-perlicie>; dostęp do strony: 3.12.2018
- [9] Sawicki J., Perlit ekspandowany – arcy mistrz izolacji; www.altex.pl/pdf/perlit.pdf , data dostępu: 3.12.2018
- [10] Anna Burkowicz, Perlit ekspandowany – materiał termoizolacyjny mało znany w Polsce, Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN; nr 96, s. 7-22, 2016
- [11] Waldemar Pichór, Metody badań podstawowych właściwości materiałów termoizolacyjnych; s. 377-380 Kraków, 2013
- [12] PN-69/H-12000, Materiały ogniotrwałe. Ogólna klasyfikacja wyrobów.
- [13] PN-EN 993-13-2002, Materiały ogniotrwałe. Metody badań zwartych formowanych wyrobów ogniotrwałych. Część 13: Wymagania dla laboratoryjnych wzorców stożków pirometrycznych
- [14] <https://www.solbet.pl/najwazniejsze-parametry-betonu-komorkowego.php>, data dostępu: 3.12.2018

Miejsce Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych w nowoczesnej gospodarce odpadami

Lilianna Piec¹, Nikolina Poranek¹, Aleksandra Górniak¹, Dominika Bistula¹, Szymon Nowak¹, Mateusz Sylwa¹ Monika Czop²

¹Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18A, 44 -100 Gliwice, e-mail: liliannapiec@gmail.com, nikolina.poranek@gmail.com, aleksandra.gorniak.pl@gmail.com, dominika.bistula@onet.pl, szymnow884@student.polsl.pl, mati2710@gmail.com,

²Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, ul. Konarskiego 18, 44-101 Gliwice, monika.czop@polsl.pl

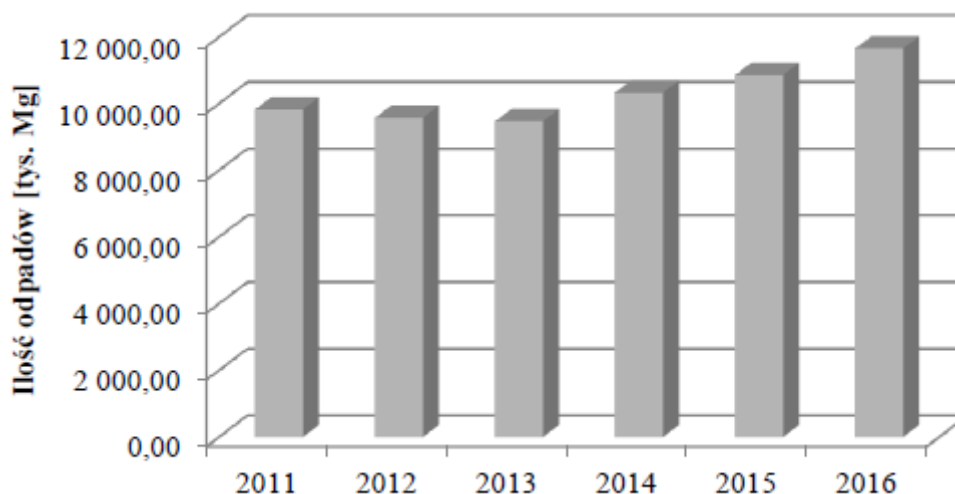
Streszczenie

W artykule przedstawiono system gospodarki odpadami komunalnymi w latach 2011-2016 w Polsce. Dokonano analizy generowanych odpadów komunalnych, a następnie określono metody ich zagospodarowania na podstawie hierarchii postępowania z odpadami. Opisano także uwarunkowania prawne termicznego przekształcania odpadów. Wykonano krótkie studium literaturowe istniejących instalacji termicznego przetwarzania odpadów komunalnych w Polsce oraz porównano je do instalacji prosperującej w Poznaniu. Omówiono oddziaływanie ITPOK na środowisko, a także dokonano analizy instalacji zgodnie z ideą gospodarki obiegu zamkniętego.

Słowa kluczowe: odpady komunalne, instalacje termicznego przekształcania odpadów, gospodarka obiegu zamkniętego

Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się intensywny wzrost ilości wytwarzanych odpadów komunalnych (Rys. 1.1) w Polsce. Ilość oraz ich skład morfologiczny są silnie uzależnione od rozwoju cywilizacyjnego człowieka, poprawy jego jakości życia oraz zamożności społeczeństwa. Narastający strumień odpadów komunalnych stanowi jedno z najistotniejszych wyzwań w aspekcie ochrony środowiska oraz wymagań prawnych [1]. Funkcjonowanie polskiego rynku związanego z gospodarką odpadami komunalnymi wiąże się z metodami ich zagospodarowania, do których zalicza się: recykling, kompostowanie, przekształcanie termiczne z/bez odzysku energii [2]. Należy je dobierać kierując się hierarchią postępowania odpadami zgodnie z ustawą [3], w świetle której najbardziej pożądanym kierunkiem działań jest wykorzystywanie rozwiązań redukujących powstawanie odpadów na etapie projektowania, planowania oraz produkcji, bądź stosowaniu wszelkich czynności mających na celu ich ponowne wykorzystanie, aż do momentu uzyskania przez produkt statusu odpadu. W przeciwnym razie, należy kierować się ww. metodami zagospodarowania odpadów, zgodnie z którymi priorytetem jest recykling, a najmniej pożądaną metodą jest unieszkodliwianie np. deponowanie na składowiskach [4].



Rys. 1.1 Ilość zebranych odpadów komunalnych w Polsce w okresie 2011-2016 [5]

Odpady komunalne są cennymi surowcami energetycznymi. Zgodnie z rozporządzeniem [6], odpady tej frakcji o kaloryczności powyżej 6 MJ/kg suchej masy (s.m.), zawartości węgla organicznego (TOC) 5% s.m. oraz strat prażenia (LOI) 8% s.m. nie mają prawa zakończyć swojego cyklu życia na składowiskach. W związku z tym, alternatywną metodą unieszkodliwiania jest ich termiczne przekształcanie w dedykowanych instalacjach. Przetwarzanie odpadów w instalacjach termicznego przekształcania odpadów komunalnych (ITPOK) wywołuje wiele kontrowersji oraz protestów społeczeństwa. Występuje również szereg istotnych przeszkód, aby otrzymać właściwą lokalizację, która będzie akceptowalna społecznie. Z jednej strony miejscowa ludność wyraża dużą dezaprobatę umiejscowienia ITPOK-u w pobliżu ich miejsc zamieszkania, natomiast z drugiej zaniechanie takiej czynności wiąże się z mniejszą efektywnością produkowanego ciepła oraz wyższymi kosztami inwestycyjnymi [7]. Wzburzenie mieszkańców powstaje w wyniku braku dostatecznej wiedzy na ten temat, niezrozumienia prawa oraz obaw o wysokie emisje zanieczyszczeń szczególnie szkodliwych dla środowiska i ludzi. Z tego względu w Polsce istnieje niewiele takich instalacji. Obecnie Unia Europejska przygotowuje się do przejścia z gospodarki litarnej w obieg zamknięty. Z analizy Komisji Europejskiej wynika, że ponad 14 państw członkowskich może nie wywiązać się z planowanego poziomu recyklingu (50%) do 2020 r. [8].

Potencjał odpadów komunalnych

Ilość generowanych odpadów komunalnych w Polsce

W 2016 r. w Polsce wyprodukowano ogółem ponad 128 mln Mg odpadów, z czego 9% stanowią odpady komunalne, a 91% odpady przemysłowe oraz niebezpieczne [9, 10]. Zgodnie z rozporządzeniem [11], odpady komunalne należy poddawać selektywnej zbiórce oraz umieszczać w odpowiednich pojemnikach, zależnych od rodzaju frakcji odpadów. Wynika to z ujednoczenia systemu zbiórki odpadów.

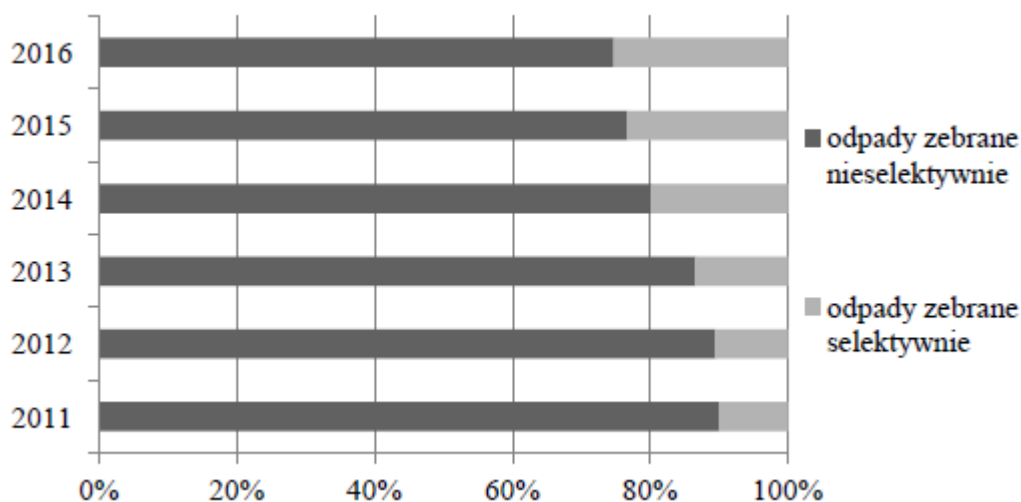
Selektywną zbiórką objęte są frakcje [11]:

- papier, w tym opakowania wielomateriałowe (pojemnik niebieski);
- szkło bezbarwne (pojemnik biały), szkło kolorowe (pojemnik zielony);
- metale i tworzywa sztuczne (pojemnik żółty);
- odpady ulegające biodegradacji, w tym bioodpady (pojemnik brązowy).

W przeciągu ostatnich lat w Polsce zaobserwowano znaczny wzrost ilości zebranych selektywnie odpadów komunalnych. W 2011 r. zebrano selektywnie 10% odpadów komunalnych, natomiast w 2016 r. ponad 25% (Rys. 2.1). Decydujący wpływ na zaistniałą sytuację mają innowacyjne zmiany wraz z przyjęciem nowych planów gospodarowania odpadami, zastrzegające się kary oraz wzrost kosztów jednostkowych za brak segregacji odpadów komunalnych. Pomimo tego, jakość segregowanych odpadów „u źródła” jest niska, a ich frakcja niejednolita i zabrudzona. Nieprawidłowa segregacja „u źródła” destabilizuje racjonalną gospodarkę odpadami oraz ogranicza wykorzystanie całkowitego potencjału energetycznego konkretnych frakcji.

Przytoczony stan może być spowodowany niską świadomością ekologiczną miejscowej społeczności oraz brakiem dostatecznej wiedzy na ten temat.

Zgodnie z ustawą [12], gmina jest odpowiedzialna za edukację ekologiczną w zakresie prawidłowego postępowania z odpadami komunalnymi, w związku z pobieranymi opłatami za ich gospodarowanie. Udostępnianie informacji związanych z metodami oraz zasadami postępowania z odpadami komunalnymi motywuje mieszkańców gminy do edukacji oraz afirmuje efektywne ich zagospodarowanie. Podstawowe informacje powinny być ogólnodostępne oraz rozpowszechniane na stronach internetowych, w gmachach urzędu konkretnych miast oraz tablicach ogłoszeniowych w miejscach zamieszkania ludności [13, 17].



Rys. 2.1 Ilość odpadów komunalnych zebranych selektywnie/nieselektywnie w latach 2011-2016 [5]

Metody zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce

Według ustawy [3] poprzez termin gospodarowania odpadami należy rozumieć: *zbieranie, transport, przetwarzanie odpadów, łącznie z nadzorem nad tego rodzaju działaniami, jak również późniejsze postępowanie z miejscami unieszkodliwiania odpadów oraz działania wykonywane w charakterze sprzedawcy odpadów lub pośrednika w obrocie odpadami.*

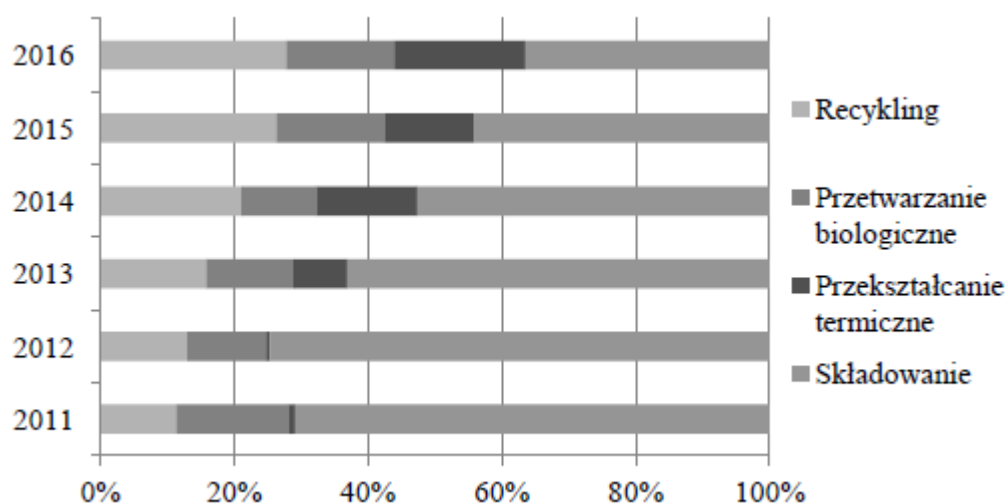
Nowoczesny system gospodarki odpadami powinien nawiązywać do zasady zrównoważonego rozwoju, zgodnie z którą poprawnie realizowane są metody postępowania z odpadami. Konsekwencją przyjętej

Dyrektywy [14] oraz strategii gospodarki odpadami przez UE jest bazowanie na maksymalnym recyklingu oraz odzysku, ewentualnie unieszkodliwianiu innymi metodami niż deponowanie na składowiskach [15]. W związku z tym, jednym z celów Krajowego Planu Gospodarki Odpadami do 2022 r. (KPGO) jest stopniowa redukcja składowania odpadów (w szczególności odpadów biodegradowalnych, które po zakumulowaniu się w środowisku, mogą negatywnie wpływać na konkretne jego elementy). Dokument zawiera szereg działań niezbędnych dla zapewnienia zintegrowanej gospodarki odpadami w kraju. Głównym celem KPGO jest określenie polityki gospodarki odpadami zgodnej z hierarchią sposobów postępowania z odpadami, wpisującej się w działania gospodarki o obiegu zamkniętym.

W 2016 r. w Polsce około 37% odpadów komunalnych zostało przekazane na składowiska, 28% poddane procesom recyklingu, 16% kompostowaniu, a 19% procesom termicznym z odzyskiem energii oraz bez (Rys. 2.2). Przez szereg lat w Polsce najczęściej wykorzystywaną metodą unieszkodliwiania odpadów komunalnych było ich deponowanie na składowiskach, pomimo że jest to działanie najmniej pożądane. Od 2013 r. obserwuje się sukcesywny spadek składowania.

A dodatkowo według danych GUS [5] wprowadzono podział termicznego przekształcania odpadów komunalnych na metody z odzyskiem energii oraz bez. Z tego względu Rys. 2.2 został sporządzony w oparciu o całościową klasyfikację termicznych sposobów zagospodarowania odpadów.

W 2011 r. ponad 70% odpadów komunalnych kończyło swój cykl życia na składowiskach, a 6 lat później odnotowano spadek o 35%. Wymogi prawne [6, 12] są coraz bardziej rygorystyczne, z których wynika, że jednym z najważniejszych wyzwań w zakresie zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce jest uzyskanie określonego poziomu (50%) recyklingu: papieru, tworzyw sztucznych, metalu, szkła oraz ograniczenie ilości odpadów biodegradowalnych (do nie więcej niż 35% całkowitej ich masy) przeznaczonych na składowiska do 16 lipca 2020 r.



Rys. 2.2 Metody zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce w latach 2011-2016 [5]

Uwarunkowania prawne

Termiczne przekształcanie odpadów to [3, 16, 18]:

- spalanie odpadów poprzez ich utlenianie;
- piroliza, zgazowanie oraz proces plazmowy, o ile produkty są następnie spalane.

Termiczne przekształcanie odpadów może być prowadzone tylko i wyłącznie w instalacjach termicznego przetwarzania odpadów komunalnych bądź współspalarniach odpadów. Zakłady te są eksploatowane w stopniu jak najmniej szkodliwym dla życia organizmów żywych oraz ekosystemu [3].

Zgodnie z załącznikiem nr 2 do Ustawy [3] termiczne przekształcanie odpadów komunalnych bez odzysku energii stanowi proces unieszkodliwiania – D10, czyli *przekształcanie termiczne na lądzie*, natomiast proces prowadzony w celu odzysku energii stanowi proces odzysku – R1 jako *wykorzystanie głównie jako paliwa lub innego środka wytwarzania energii*.

Szczegółowe wytyczne procesów termicznych znajdują się w rozporządzeniu [16]. Według niego prawidłowe warunki prowadzenia termicznych procesów przekształcania odpadów kształtują się następująco:

- utrzymanie temperatury gazów spalinowych przez co najmniej 2 s. na poziomie nie niższym niż 1100°C dla odpadów niebezpiecznych, zawierających więcej niż 1% związków chlorowcoorganicznych w przeliczeniu na chlor, dla pozostałych odpadów temperatura wynosi 850°C;
- całkowita zawartość węgla organicznego w żużlach i popiołach paleniskowych ma być niższa niż 3% lub strata prażenia żużli i popiołów niższa niż 5% s.m.

Instalacje do termicznego przekształcania odpadów podlegają standardom emisyjnym w zakresie wprowadzania gazów lub pyłów do powietrza zgodnie z rozporządzeniem [21]. Wymaga prowadzenia w instalacjach termicznego przekształcania odpadów komunalnych ciągłego pomiaru wielkości emisji pyłu, substancji organicznych w przeliczeniu na węgiel organiczny (TOC), HCl, HF, SO₂, NO_x, CO oraz spełnienia wszystkich niezbędnych warunków emisyjnych.

Głównym powodem budowania Instalacji Termicznego Przetwarzania Odpadów Komunalnych jest maksymalne zmniejszenie objętości i masy generowanych odpadów. Zakłady z innowacyjnymi systemami oczyszczania gazów odlotowych oraz prawidłowymi metodami zagospodarowania odpadów wtórnych (np. żużle i popioły) determinują skierowanie niewielkiej, pierwotnej masy unieszkodliwianych odpadów (ok. 5÷6 %) [28].

Proces termicznego przekształcania odpadów jest tak prowadzony, aby zminimalizowana została ilość oraz szkodliwość odpadów wtórnych, powstających jako produkty uboczne termicznego przetwarzania odpadów.

Poddaje się je procesom odzysku, a gdy nie jest to możliwe, przeprowadza się proces unieszkodliwiania z uwzględnieniem frakcji metali ciężkich w przetwarzanym odpadzie [16].

Zgodnie z rozporządzeniem [16] badania wymywalności metali ciężkich w wyciągach wodnych z wyrobów betonowych, zawierających immobilizowane odpady wtórne przeprowadza się tak, aby:

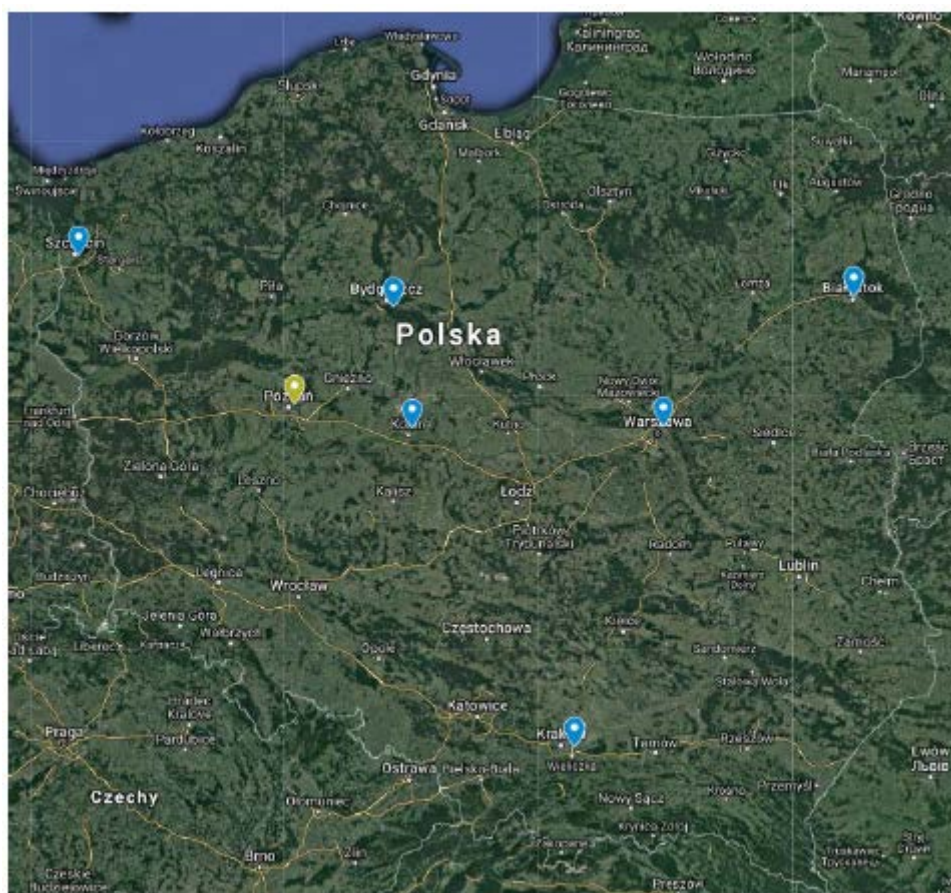
- stężenie metali ciężkich nie przekroczyło 10 mg/dm³ w przeliczeniu na masę pierwiastków;
- całkowicie zanurzyć w wodzie próbki badanego materiału oraz utrzymać je przez 48 godzin przy stałym mieszaniu;
- stosunek wagowy wody (niezawierającej chloru, o temp. ok. 22°C i twardości w zakresie 3÷6 mval/dm³) do materiału badanego wynosił 10:1.

Żużel powstający w Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych może zostać wykorzystany na potrzeby budownictwa: jako kruszywo budowlane przy budowie dróg, przy produkcji elementów budowlanych, komponenty cementów, dodatki do betonów, podbudowa nawierzchni drogowych, stabilizacja gruntów. Dopuszcza się również wykorzystanie ubocznych produktów przetwarzania odpadów jako mieszanki betonowe, z wyłączeniem budynków przeznaczonych do stałego przebywania ludzi lub zwierząt oraz do produkcji lub magazynowania żywności [16].

Instalacje Termicznego Przekształcania w Polsce

W Polsce obecnie działa 7 Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (Rys. 4.1), usytuowane w następujących miejscach: Poznaniu, Warszawie, Krakowie, Białymstoku, Bydgoszczy, Koninie i Szczecinie [22]. Największa z nich to *Ekospalarnia* w Krakowie umożliwiająca przerabianie 220 tys. Mg odpadów komunalnych w ciągu roku, produkująca ok. 65 000 MWh energii elektrycznej oraz 280 000 MWh energii cieplnej w ciągu roku [23].

Pierwszą Instalacją Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych realizowaną w formule Partnerstwa Publiczno-Prywatnego (PPP) był ITPOK Poznań. Jest również drugą co do wielkości instalacją w Polsce. Przerabia 210 tys. Mg odpadów na rok, produkuje 128 000 MWh energii elektrycznej oraz 300 000 GJ energii cieplnej w ciągu roku.



Rys. 4.1 Rozmieszczenie ITPOK na terenie Polski [24].

Tab. 4.1 Moce przerobowe Instalacji Termicznych Przekształcania Odpadów Komunalnych w Polsce [24]

Miasto	Moce przerobowe ITPOK [Mg/rok]
Bydgoszcz	180 000
Kraków	220 000
Warszawa	60 000
Białystok	120 000
Poznań	210 000
Szczecin	150 000
Konin	94 000

ITPOK Poznań

ITPOK Poznań jest drugą pod względem wielkości oraz pierwszą instalacją powstałą w formule PPP w Polsce. Pierwsza polska umowa realizowana w ramach PPP w sektorze gospodarki odpadami została podpisana 8 kwietnia 2013r. pomiędzy partnerem publicznym: Miastem Poznań i partnerem prywatnym SUEZ Zielona Energia (wówczas SITA Zielona Energia). Miasto Poznań w ramach kooperacji przekazało działkę budowlaną oraz zobowiązało się od czasu wybudowania przez okres 25 lat dostarczania wystarczającej ilości odpadów komunalnych do efektywnego działania instalacji. Dzięki zainstalowanym wysokiej jakości filtrom instalacje

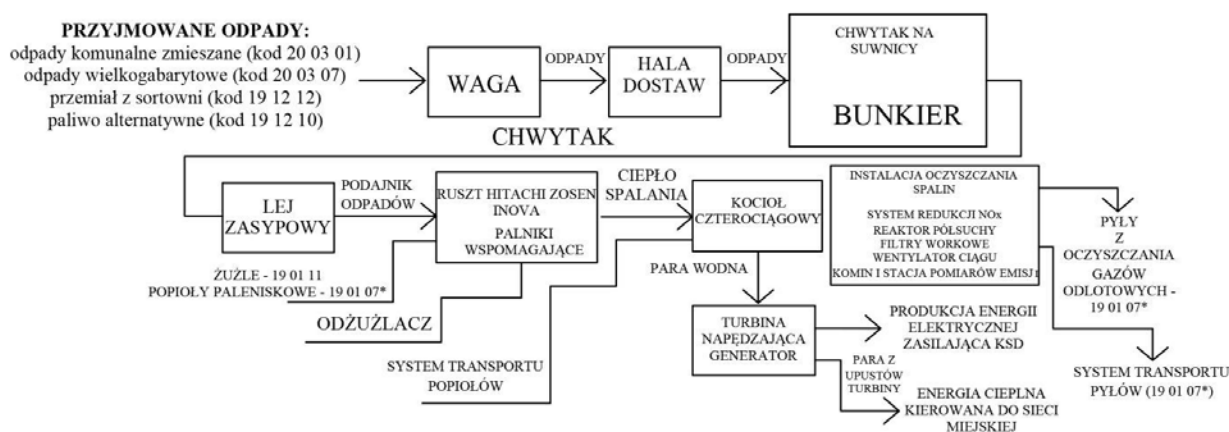
termicznego przekształcania odpadów nie zanieczyszczają środowiska, co czyni je „eco-friendly”, czyli przyjazne środowisku. Obiekty ITPOK to jedne z „najdroższych” instalacji w gospodarce odpadami.

Partner przemysłowy zgodnie z angielską formułą „DBFO” - „Zaprojektuj, Wybuduj, Sfinansuj i Zarządzaj” został zobowiązany do poniesienia 725 mln PLN kosztów, przekazywania przychodów ze sprzedaży energii ciepłej i elektrycznej, działania i zarządzania instalacją zgodnie z istniejącym prawem oraz jej utrzymania w dobrym stanie. Po zakończeniu umowy SUEZ prześle ITPOK na własność Miasta Poznań. Przez okres trwania PPP partner publiczny będzie korzystał z doświadczenia i wiedzy jak zarządzać i eksploatować ITPOK oraz szeroko pojętego know-how [25].

Opis przekształcania odpadów komunalnych

Segregacja „u źródła” w Polsce nie jest idealna. Składowiska odpadów przepełniają się, a światowe trendy czyli Gospodarka Obiegu Zamkniętego (GOZ) zakłada ich całkowite wyeliminowanie. Jednym z rozwiązań na przetworzenie i zagospodarowanie odpadów reszkowych, które nie zostały poddane procesowi recyklingu czy odzysku jest ich przekształcanie w ITPOK [26].

W ITPOK-u Poznań w celu zwiększenia niezawodności instalacji funkcjonują 2 linie spalania, które przetwarzają 210 Mg odpadów rocznie. Panująca temperatura w kotle to 1000°C, a oczyszczone spaliny odprowadza 50 m kominy. Efektem prowadzonego procesu jest energia elektryczna w ilości 128 000MWh/rok oraz energia cieplna w ilości 300 000 GJ/rok. Cała produkowana energia jest wykorzystywana w Poznaniu na potrzeby zamieszkałej tam ludności.



Rys. 4.2 Uproszczony schemat technologiczny Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych w Poznaniu, źródło własne.

Zebrane na terenie miasta odpady komunalne są przywożone samochodami do instalacji. Na terenie instalacji odpady są odbierane i składowane. Samochód wjeżdża na wagę, gdzie następuje pomiar masy zebranych odpadów oraz przejeżdża przez radioczułą bramkę. Następnie samochód kierowany jest na halę dostaw, gdzie panuje podciśnienie w celu nierozprzestrzeniania się nieprzyjemnych zapachów. Odpady umieszczane są w bunkrze, w którym chwytak na suwnicy miesza odpady, aby uniknąć samozapłony oraz ujednoczyć masę na wypadek postoju instalacji, który jest co najmniej raz w roku w bunkrze zainstalowana jest osobna niezależna instalacja dezodoryzująca.

Tak przygotowane odpady są gotowe do termicznej obróbki i odzysku z nich ciepła. Chwytak umieszcza odpady w leju zasypowym, które podajnikami są kierowane na ruszt, gdzie przy współpracy z palnikami wspomagającymi są termicznie przekształcane.

Powstałe w procesie spaliny są oczyszczane. Na system oczyszczania spalin w instalacji składają się następujące elementy: filtry workowe, system redukcji NO_x, reaktor półsuchy, wentylator ciągu oraz komin i stacja pomiarów emisji.

Turbina - generator, skraplacz chłodzony powietrzem i wymiennik ciepła zainstalowane są, aby nastąpił odzysk energii.

Odpadami poprocesowymi są:

- żużle (kod odpadu 19 01 11);
- popioły z kotła oraz pyły z oczyszczania spalin będące odpadami niebezpiecznymi (kod odpadu 19 01 07*).

Tab. 4.2 Podsumowanie eksploatacji ITPOK Poznań w roku 2017 [27]

Ilość przyjętych odpadów		Mg	209 995
Ilość przetworzonych odpadów		Mg	210 000
Średnia wartość kaloryczna odpadów		GJ/Mg	7,5
Wytworzona energia elektryczna		MWh	100 847
Wytworzona energia cieplna		GJ	267 275
Ilość wytworzonych i zagospodarowanych odpadów stałych z oczyszczania gazów odlotowych		Mg	7 593
Ilość powstałego i zagospodarowanego żużła surowego		Mg	57 750
w tym:	Ilość wytworzonego i zagospodarowanego żużła paleniskowego	Mg	53 671
	Ilość wytworzonych i zagospodarowanych metali żelaznych	Mg	3 437
	Ilość wytworzonych i zagospodarowanych metali nieżelaznych	Mg	624

ITPOK w Poznaniu przyjmuje odpady, które nie nadają się do recyklingu i innych form zagospodarowania, w tym odpady resztkowe, ich średnia wartość kaloryczna to 7,5 GJ/Mg. są to m.in.:

- odpady komunalne zmieszane (kod 20 03 01);
- odpady wielkogabarytowe (kod 20 03 07), w tym przede wszystkim zużyte czy uszkodzone meble;
- odpady, które po przejściu przez sortownię nie zostały zakwalifikowane jako surowiec wtórny, tzw. inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione w 19 12 11 (19 12 12);
- odpady stanowiące paliwo alternatywne (kod 19 12 10).

Z odpadów poddanych termicznemu przekształceniu odzyskuje się 3 472 Mg metali żelaznych oraz 624 Mg metali nieżelaznych. Żużel paleniskowy jest wytworzony i zagospodarowany w ilości 53 671 Mg, natomiast żużel surowy w ilości 57 750 Mg.

Emisje zanieczyszczeń

ITPOK Poznań umożliwia monitoring emisji on-line z obu linii, gdzie udostępniane są dane na temat pyłu, dwutlenku siarki (SO₂), tlenków azotu (NO_x), całkowitego węgla organicznego (TOC), fluorowodoru (HF), chlorowodor (HCl), tlenek węgla (CO).

Tab. 4.3 Przykładowa emisja z dnia 11.11.2018r. dla ITPOK Poznań:

Zanieczyszczenie, Limit	Jednostka	Limit	Ilość emitowanych zanieczyszczeń	
			linia 1	linia 2
Pył	mg/m ³ _u	30	0,20	0,20 mg/m ³ _u
dwutlenek siarki (SO ₂)	mg/m ³ _u	200	25,30 mg/m ³ _u	17,80 mg/m ³ _u
tlenki azotu (NOx)	mg/m ³ _u	400	150,40 mg/m ³ _u	181,70 mg/m ³ _u
całkowity węgiel organiczny (TOC)	mg/m ³ _u	20	0,21 mg/m ³ _u	0,28 mg/m ³ _u
fluorowodór (HF)	mg/m ³ _u	4	0,02 mg/m ³ _u	0,04 mg/m ³ _u
chlorowodór (HCl)	mg/m ³ _u	60	2,46 mg/m ³ _u	1,37 mg/m ³ _u
tlenek węgla (CO)	mg/m ³ _u	100	2,50 mg/m ³ _u	4,10 mg/m ³ _u

Analizując tabelę 4.3 można zaobserwować, że żadne z zanieczyszczeń nie przekroczyło dopuszczalnych norm, a nawet jest dużo niższe. Najbliżej są tlenki azotu na linii 2, w ilości 181,70 mg/m³_u, gdzie dopuszczalny limit wynosi 400 mg/m³_u. Najmniejsza ilość całkowita oraz w odniesieniu do limitu to wydostający się fluorowodór,

którego emisja wynosi 0,02 mg/m³_u na linii pierwszej, a jego limit to 4 mg/m³_u. Reszta substancji jest na podobnym poziomie, zdecydowanie poniżej ¼ limitu zanieczyszczeń. Wydobywające się zanieczyszczenia są znikome, a instalacja jest przyjazna środowisku.

Biorąc pod uwagę zasady działania instalacji, gdzie w procesie spalania powietrze jest zasysane z zewnątrz, można zauważyć, iż w okresie grzewczym powietrze gorszej jakości jest pobrane niż wypuszczane z komina ITPOK [27].

Przyszłość Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych

Analiza SWOT

W celu monitoringu realiów oddziaływania na środowisko Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych w Polsce użyto analizy SWOT. Analiza ta pozwala na ocenę mocnych stron (strength), słabości (weaknesses), a także szans (opportunities) oraz zagrożeń (threats) zewnętrznych na potencjalny rozwój tego typu instalacji [29,30].

Główną siłą ITPOK-u jest możliwość odzysku ciepła oraz energii z przetwarzania termicznego odpadów. Jednocześnie ilość przetwarzanych objętościowo odpadów maleje oraz zwiększa się powierzchnia przeznaczona na składowanie. Tego typu instalacje posiadają duże moce przerobowe [24] (dzięki czemu mogą przyjmować odpady z całego województwa). Każdy budowany ITPOK wymaga gruntownej oceny oddziaływania na środowisko, dzięki czemu można wybrać najbardziej skuteczne technologie przeciwdziałania zanieczyszczeniom zanim one wystąpią [31]. ITPOK-i należą do ciągle rozwijającej się gałęzi przemysłu. Prowadzone są badania mające na celu ustalenie, czy odpady wtórne powstające w wyniku termicznych metod przekształcania odpadów mogłyby zostać użyte w innych branżach, chociażby w budownictwie.

Główną słabością ITPOK-ów jest ich duża zależność od kaloryczności dostarczonych odpadów. Dodatkowym zagrożeniem jest ewentualne zanieczyszczenie odpadów komunalnych substancjami niepożądanymi, ponieważ technologie stosowane do termicznych metod przekształcania nie są do nich przystosowane. ITPOK-i są dość drogie w budowie [32]. Przy niedokładnym wyznaczeniu stosunku wartości energetycznej przyjmowanych odpadów do wytworzonej energii, mogą wystąpić wysokie koszty związane z eksploatacją instalacji, szczególnie jeśli zostanie zaprojektowana przy założeniu dużej kaloryczności wprowadzanych odpadów. Dodatkowym problemem może być duża wilgotność odpadów, co wymaga wstępnego podsuszenia odpadów, w konsekwencji zużycia energii, a to będzie generować dodatkowe koszty [33].

Wielką szansą dla ITPOK-ów jest polityka dążąca do zmniejszenia składowanych odpadów komunalnych, co powoduje ich finalizację. Dodatkowo w Polsce poszukuje się źródeł energii elektrycznej innych niż pochodzących ze spalania węgla. Ilość odpadów komunalnych z roku na rok wzrasta, więc ITPOK-i mogą okazać się cenną alternatywą dla konwencjonalnych elektrowni [5].

Głównym zagrożeniem dla rozwoju jest hierarchia zagospodarowania odpadów [3]. Zgodnie z Ustawą o odpadach termiczne zagospodarowanie odpadów jest dopiero czwartą z pięciu obowiązujących metod [24]. Może to spowodować, że Instalacje nie będą przedmiotem dofinansowań z Unii Europejskiej bądź Rządu Polskiego w przyszłości, co spowoduje, że Instalacje staną się obiektami ściśle zależnymi od praw rynkowych. Kolejnym zagrożeniem może być zmiana składu morfologicznego odpadów wynikająca z nacisku na recykling odpadów, a także zwiększająca się świadomości Polaków odnośnie sposobów segregacji odpadów. Zmiana

ta może spowodować, że materiał wsadowy do Instalacji będzie miał o wiele niższą kaloryczność. Wśród zagrożeń należy również uwzględnić sprzeciw społeczeństwa wobec Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych [33].

Miejsce Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych w Krajowym Planie Gospodarki Odpadami oraz w polityce Gospodarki Obiegu Zamkniętego

Zgodnie z KPGO [24] wymagane jest ograniczenie składowania odpadów ulegających biodegradacji. Jedną z proponowanych metod odzysku energii są ITPOK-i. Jednocześnie w planie uwzględniono ograniczenie zamierzeń w zakresie ich budowy, aby możliwe było osiągnięcie ustalonych poziomów ponownego użycia i recyklingu.

Dodatkowo w ocenie przyszłości Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych należy uwzględnić dążenie Unii Europejskiej do gospodarki o obiegu zamkniętym. Gospodarka o obiegu zamkniętym polega na takim cyklu życia produktów, który pozwoli na maksymalne wykorzystanie surowców (produkt, a później odpad w teorii powinien mieć nieskończoną możliwość ponownego użycia, bądź jego recyklingu), ze zminimalizowaniem użycia produktów jednorazowych. Wynika to również z hierarchii postępowania odpadami [8, 33, 35].

Gospodarka o obiegu zamkniętym jest kompilacją zrównoważonego rozwoju oraz przepisów wyznaczających zasady postępowania z odpadami. Obecnie według Komisji Europejskiej termiczne przekształcanie odpadów komunalnych zaprzecza obiegowi zamkniętemu, gdy eliminuje możliwość ich recyklingu czy odzysku. Aby tę sytuację uregulować tworzone są przepisy dążące do promowania gospodarki o obiegu zamkniętym [24, 35].

W planach Unii Europejskiej jest przededefiniowanie roli termicznego przekształcania odpadów, aby przestała być podstawową metodą przetwarzania odpadów w źródła energii z uwzględnieniem hierarchii gospodarki odpadami [35,36].

Jeżeli Unii Europejskiej uda się wdrożyć rozwiązania mające na celu dążenie do gospodarki o obiegu zamkniętym, może spowodować to spadek wartości opałowej odpadów. Dodatkowo osiągnięcie wymaganych poziomów recyklingu (bądź ich przekroczenie) w Polsce, a także poprawa świadomości obywateli odnośnie ponownego użycia, bądź recyklingu odpadów może również skutkować zmniejszeniem wartości opałowej. W wyniku takich działań ITPOK-i mogą stać się nieefektywne [24, 35].

Przy obecnej gospodarce odpadami w Polsce ITPOK-i są integralną częścią zagospodarowania odpadów. Nie zmieni się to w ciągu najbliższych kilku lat bez gruntownej zmiany w obecnych przepisach i mentalności społeczeństwa. W przypadku jednak takiej zmiany, może być konieczna modernizacja instalacji i dostosowań ich do nowych warunków [3, 24].

Podsumowanie

W Polsce Instalacje Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych to stosunkowo nowa tematyka. Obecnie łączna moc przerobowa wszystkich sześciu funkcjonujących ITPOK-ów wynosi około 1 mln Mg, czyli około 8% wytwarzanych odpadów komunalnych. Instalacje Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych są jednym z elementów nowoczesnej gospodarki odpadami. Oprócz redukcji ilości zmieszanych odpadów komunalnych, instalacje wytwarzają energię elektryczną i ciepło, w zależności od potrzeb rynku.

Unia Europejska dąży do gospodarki o obiegu zamkniętym. W tej sytuacji należy maksymalnie rozwijać selektywną zbiórkę „u źródła”, w celu uzyskania najwyższej jakości surowców do recyklingu. Natomiast odpady zmieszane, nienadające się do recyklingu, powinny być przekształcane termicznie.

System gospodarki odpadami w Polsce musi być ambitny, realistyczny i przyszłościowy, a założenia gospodarki o obiegu zamkniętym tworzą dobre ramy dla postępującej transformacji.

Bibliografia

- [1] Hoornweg D., Bhada-Tata P., What a waste: a global review of solid waste management, No. 15, 2012
- [2] Jędrzaczek A., den Boer E., Kowalski Z., Kulczycka J., Szpadt R., a review of municipal solid waste composition and quantities in Poland, t. 3, 2010, p. 369-377
- [3] Dz. U. 2013, poz. 21(z późn. zm.), Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach
- [4] Zbroński D., Odzysk i unieszkodliwianie odpadów komunalnych zebranych z obszarów powstania; Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska; vol. 17, issue 4, 2015, s. 101-114
- [5] GUS 2011-2016: Infrastruktura komunalna, Informacje i opracowania statystyczne, Warszawa 2017
- [6] Dz. U. 2015 poz. 1277, Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach
- [7] Gumuła S., Piaskowska-Silarska M., Odpady komunalne jako odnawialny surowiec energetyczny - problemy i uwarunkowania związane z jego wykorzystaniem, t.13, issue 2, 2010
- [8] Spalarnie odpadów przeszkodą w rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym, <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/Spalarnie-odpadow-przeszkoda-rozwoju-gospodarki-obiegu-zamknietym-1188.html>, z dnia 9.11.2018
- [9] GUS 2011-2016: Ochrona Środowiska, Informacje i opracowania statystyczne, Warszawa 2017
- [10] Grodzińska-Jurczak M., Management of industrial and municipal solid wastes in Poland, Resources, Conservation and Recycling, vol.32, issue 2, 2001, p. 85-103
- [11] Dz.U. 2017 poz. 19, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 grudnia 2016 r. w sprawie szczegółowego sposobu selektywnego zbierania wybranych frakcji odpadów
- [12] Dz.U. 2018 poz. 1454 (z późn. zm.), Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach
- [13] Obowiązki gminy w zakresie gospodarki odpadami komunalnymi, <http://zn.wsibp.edu.pl/sectioa/2016%281%29/119-134.PDF>, z dnia 9.11.2018
- [14] Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów
- [15] Strategia działań w gospodarce odpadami komunalnymi wynikających z wojewódzkiego planu gospodarki odpadami, file:///C:/Users/Bogdan/Desktop/httpwww_bg_utp_edu_plartpekol_2009sieja.pdf, z dnia 9.11.2018
- [16] Dz.U. 2016 poz. 108, Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu
- [17] Edukacja ekologiczna w zakresie gospodarki odpadami jako narzędzie realizacji zrównoważonego rozwoju, <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-article-BPL2-00280075/content/partContents/283c10f5-abf7-3cc9-9aaa-ee52041bcb13>, z dnia 11.11.2018
- [18] Nadziakiewicz J., Waclawek K., Stelmach S., Procesy termiczne utylizacji odpadów. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007, s. 256
- [19] Szymański K., Gospodarka i unieszkodliwianie odpadów komunalnych, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Inżynierskiej, Koszalin 1994, s. 10-12
- [20] Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC), <https://ippc.mos.gov.pl/ippc/custom/spalanie%20odpad%C3%B3w.pdf>, z dnia 11.11.2018
- [21] Dz.U. 2018 poz. 680, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 marca 2018 r. w sprawie standardów
- [22] Emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów Koniec z unijnymi pieniędzmi na spalarnie? UE stawia na recykling i GOZ,

- <https://portalkomunalny.pl/koniec-z-unijnymi-pieniedzmi-na-spalarnie-ue-stawia-na-recykling-i-goz-383264/?fbclid=IwAR0ybURj0pWu0wRO5KCyg40s5FBZJDk63nHun-WyVG4OAbZ7zA11I-JqM6U>, z dnia 07.11.2018
- [23] Ekospalarnia Kraków, <https://khk.krakow.pl/pl/ekospalarnia/>, z dnia 07.11.2018
- [24] Krajowy plan gospodarki odpadami 2022, <http://www.monitorpolski.gov.pl/MP/2016/784>, z dnia 7.11.2018
- [25] Broszura SUEZ Polska Sp. z o.o., wsparcie rozwoju przemysłu
- [26] Zavadskas E.K., Baušys R., Lazauskas M., Sustainable Assessment of Alternative Sites for the Construction of a Waste Incineration Plant by Applying WASPAS Method with Single-Valued Neutrosophic Set, Sustainability 2015, issue 7, 15923–15936
- [27] SUEZ Zielona Energia, <http://www.sita-zielonaenergia.pl>, z dnia 7.11.2018
- [28] Wielgosiński G., Dlaczego spalarnia odpadów? Rocznik naukowy Wydziału Zarządzania w Ciechanowie, issue 5, 2011
- [29] Tylińska R., Analiza SWOT instrumentem w planowaniu rozwoju Wydawnictwo WSiP, Warszawa 2005
- [30] Beloborodko A., Romagnoli F., Rossa M., Disanto C., Salimbeni R., Karsen E. N., Reime M., Schwab T., Mortensen J., Ibarra M., Blumberga D., SWOT analysis approach for advancement of waste-to-energy cluster in Latvia, https://ac.els-cdn.com/S1876610215007134/1-s2.0-S1876610215007134-main.pdf?_tid=d96ecf48-b1ba-4970-b926-d4e5434d5bcb&acdnat=1542032870_98d32c0efb5190962ccb2bae9d5bb78b, z dnia 11.11.2018
- [31] Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627 (z późn. zm.), Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo Ochrony środowiska.
- [32] Kinitz N., Budujemy pełną parą. Raport. Spalarnie w Polsce <http://e-czytelnia.abrys.pl/przeglad-komunalny/2014-9-783/temat-wydania-9140/budujemy-pelna-para-raport-spalarnie-w-polsce-18522>, z dnia 11.11.2018
- [33] Marek-Kołodziej K., Łapuńska I., Spalarnie odpadów w Polsce – kontekst społeczny i gospodarczy inwestycji. Cz. 2, <https://www.czasopismologistyka.pl/artykuly-naukowe/send/338-artykuly-na-plycie-cd-2/9458-marek-kolodziej-lapunka-spalarnie-odpadow-cz2>, z dnia 11.11.2018
- [34] Ku gospodarce o obiegu zamkniętym, https://ec.europa.eu/commission/priorities/jobs-growth-and-investment/towards-circular-economy_pl, z dnia 11.11.2018
- [35] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-
- [36] Społecznego i Komitetu Regionów, Znaczenie przetwarzania odpadów w energię w gospodarce o obiegu zamkniętym, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A52017DC0034>, z dnia 11.11.2018
- [37] Statystyki odpadów, https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics/pl, z dnia 11.11.2018

Wykorzystanie odpadów z sektora energetyki

Oliwia Ligeża, Katarzyna Zarębska, Natalia Czuma, Paweł Baran

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Adama Mickiewicza 30,

30-059 Kraków, Wydział Energetyki i Paliw, Koło Naukowe „Indygo”, zarebska@agh.edu.pl

Streszczenie

Przedmiotem badań były zeolity otrzymane z popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego. Celem pracy była ich ocena pod względem przydatności do usuwania tlenków azotu ze strumienia gazów odlotowych. Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem aparatury do selektywnej redukcji katalitycznej. Zastosowano amoniak jako gaz redukujący. Część materiału poddano modyfikacjom strukturalnym z wykorzystaniem procesu wymiany jonowej. Używano roztworów metali. Miało to na celu sprawdzenie wpływu wymiany jonów na ilość usuwanych tlenków azotu. Badania wykazały zdolność do wychwytu NO_x ze strumienia gazów odlotowych.

Słowa kluczowe: popioły lotne, zeolity, zagospodarowanie odpadów z sektora energetyki

1. Wstęp

Ze względu na rodzaj gospodarki energetycznej w Polsce, która opiera się w 77% na energii elektrycznej ze spalania węgla kamiennego i brunatnego jesteśmy narażeni na dużą ilość odpadów z tego sektora [4]. Jednym z nich są popioły lotne, które zamiast składowania w zbiornikach lub na hałdach znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach. Obecnie w Polsce około 90% popiołów lotnych zostaje wykorzystywanych [13]. Uwzględniając ich skład możliwe jest ich wykorzystanie między innymi do syntezy zeolitów.

2. Popiół lotny jako materiał wyjściowy do syntezy zeolitów

W procesach spalania węgla kamiennego i brunatnego jednym ze składników ubocznych jest frakcja popiołów. Drobne ziarna powodują, że produkty te są unoszone wraz ze spalinami i wychwytywane za pomocą elektrofiltrów [3]. W skład nich wchodzi głównie składniki mineralne. Jako składniki główne wyróżnia się tlenki krzemu i glinu, a oprócz nich uboczne, w których najistotniejsze stanowią CaO i MgO . Skład popiołów lotnych zależy od rodzaju i stopnia rozdrobnienia materiału wyjściowego i kotła, w którym nastąpiło spalanie paliwa [9]. Ze względu na udział ilościowy poszczególnych składników wyróżnia się popioły lotne krzemianowe, glinowe i wapniowe [6]. Fakt, że polska produkcja energii elektrycznej oparta jest na spalaniu węgla powoduje, że powstaje znaczna ilość produktów ubocznych. Popioły lotne stanowią ich aż 80 %, z czego większość zostaje zagospodarowana, a pozostała część składowana w cylindrycznych, żelbetonowych zbiornikach. Istnieje wiele gałęzi zagospodarowania tych odpadów, a jednym z nich jest synteza zeolitów. Zeolity stanowią grupę uwodnionych glinokrzemianów, opisywanych wzorem ogólnym (1) [6]:



Gdzie:

M-kation metalu

n-wartościowość metalu

x-stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

y-liczba moli wody

Cząsteczki wody są słabo związane, dzięki czemu można ją łatwo usunąć ze struktury i zastąpić innym związkiem. Zeolity zbudowane są z tetraedrów SiO_4 i Al_2O_3 , które łączą się ze sobą atomami tlenu. Podstawowym parametrem, który opisuje ich ilość jest stosunek Si/Al. Jego minimalna wartość wynosi 1, co jest zgodne z regułą Löwensteina. Na podstawie tego parametru można zaklasyfikować zeolity do odpowiednich grup, które warunkują właściwości uzyskanego materiału. Podstawowe jednostki budulcowe, jakimi są tetraedry tlenków krzemu i glinu, łączą się ze sobą tworząc drugorzędowe jednostki budowy [15]. Stosując odpowiednie warunki syntezy, można

przeprowadzić krystalizację w różnych kierunkach i uzyskać różne typy zeolitów. Najczęściej otrzymywanymi są zeolity typu A i X, których Si/Al wynosi w przybliżeniu 1 [11]. Mają one maksymalne nasycenie atomami Al. Wyższy stosunek 1,5-3 jest charakterystyczny dla typu Y[8], a 3-6 dla typu L [2]. Wysokokrzemowe zeolity, zwane sitami molekularnymi to takie, w których stosunek jest większy od 10.

3. Metody otrzymywania zeolitów syntetycznych.

W zależności od rodzaju użytej fazy, i warunków w jakich przeprowadzana jest synteza wyróżniane są różne metody. Najpowszechniejszą jest hydrotermiczna synteza, polegająca na zmieszaniu popiołów lotnych z roztworem wodorotlenku sodu i mieszanie w podwyższonej temperaturze. Wpływ na uzyskanie odpowiednich produktów mają: stężenie zasady, rodzaj popiołu lotnego, temperatura, ciśnienie i czas prowadzenia procesu [12]. Innymi możliwościami otrzymywania są: metoda alkalicznej fuzji i metoda stopionych soli. Obie polegają na zmieleniu popiołu lotnego z wodorotlenkiem sodu do uzyskania jednorodnej mieszaniny, a następnie jej stopieniu, zmieszaniu z wodą i przeprowadzeniu procesu krystalizacji. Różnią się od siebie warunkami prowadzenia procesu [12].

Tab. 2.1. Warunki syntezy dla poszczególnych metod

Rodzaj metody	Hydrotermalna	Alkaliczna Fuzja	Stopionych soli
Czas	ok. doby	1-2h	3-12h
Temperatura	80-200°C	550-650°C	200-350°C

W przypadku każdej metody po syntezie próbkę poddaje się filtracji, osad przemywa kilkakrotnie wodą destylowaną w celu usunięcia pozostałości zasady i suszy przez kilkanaście godzin w temperaturze około 100°C.

4. Zastosowanie zeolitów

Ich właściwości fizyko-chemiczne powodują, że znajdują szereg zastosowań w różnych gałęziach przemysłu. Jednym z nich jest selektywne usuwanie zanieczyszczeń z gazów odlotowych. W badaniach skoncentrowano się na usuwaniu NO_x. Tlenki te uważane są za jedne z bardziej toksycznych gazów zatruwających atmosferę, których ilość emisji określana jest przez odpowiednie dyrektywy. Tlenek azotu(II) jest głównym składnikiem spalin i ma niekorzystny wpływ na organizmy żywe. Zmniejsza ich odporność i osłabiają rośliny. Jednak bardziej niebezpieczny jest tlenek azotu(IV), który powstaje w wyniku utleniania NO w powietrzu [5]. Jest to gaz o brunatnym zabarwieniu odpowiedzialny za podrażnianie dróg oddechowych. Obydwa gazy powodują powstawanie zjawiska smogu fotochemicznego i kwaśnych deszczy[14]. Z tego względu poszukiwane są nowe sposoby ich usuwania. Głównie do tego celu wykorzystuje się redukcję katalityczną, adsorpcję i absorpcję. Wybór metody zależy od parametrów oczyszczanego gazu. Najbardziej efektywna, ale zarazem najdroższa jest pierwsza z nich. Wymaga użycia katalizatorów i gazów redukcyjnych. Proces może być selektywny (SCR) lub nieselektywny (NSCR) względem NO_x [7]. Jako gazu redukującego używa się amoniaku.

Procesy absorpcji wykorzystują właściwości rozpuszczalności w wodzie, roztworach HNO₃[16] oraz zdolność do tworzenia się soli z zasadowymi substratami [7].

Procesy adsorpcji wykorzystują zjawiska powierzchniowe polegające na gromadzeniu się cząsteczek adsorbentu na powierzchni adsorbentów. Jako adsorbentów używa się węgla aktywnego, silikażele i zeolity[10].

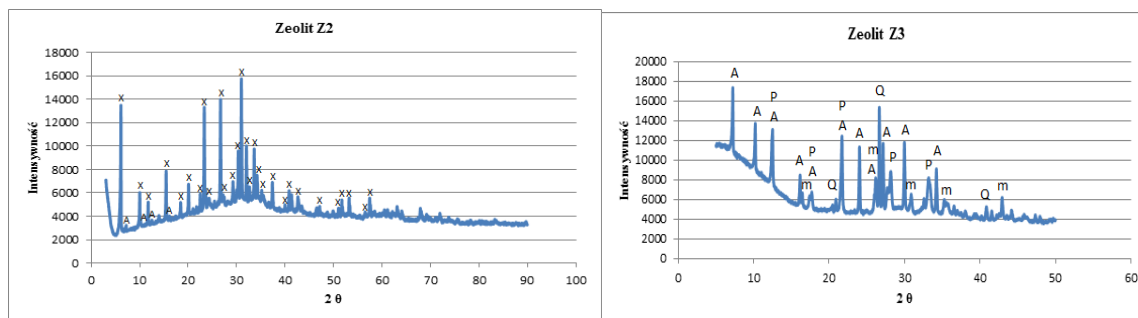
5. Modyfikacje powierzchni

Możliwości zastosowania zeolitów w różnych kierunkach są możliwe dzięki modyfikacji ich powierzchni. Wyróżnia się dwagłówne rodzaje. Pierwsza z nich – metoda wymiany jonowej – jest najpowszechniej stosowana. Zdolność wymiany jonów odbywa się przez kompensację ładunku przy centrum glinowym jonami metali, zazwyczaj sodu. Mogą one być łatwo zastąpione innymi jonami metali w celu poprawy właściwości. Proces odbywa się przez wymieszanie zeolitu z tlenkiem lub solą metalu, którego jonem chcemy zastąpić ten znajdujący się w strukturze. Mieszaninę podgrzewa się do osiągnięcia temperatury maksymalnie 500 °C przez 2-24 h w strumieniu gazu obojętnego. Ilość kationów, które są zdolne do wymiany noszą nazwę pojemności jonowymiennej.

Drugą metodą jest impregnacja – mokra lub pierwszej wilgotności. W pierwszym przypadku na zeolit nanosi się objętość cieczy równą objętości porów. Oblicza się ją poprzez naniesienie wody destylowanej jako ślepej próby i obliczenie ilości koniecznego roztworu. Metoda mokra polega na wprowadzeniu zeolitu do nadmiaru roztworu soli i mieszaniu przez kilka godzin, odparowaniu rozpuszczalnika i wysuszenia [1].

6. Analiza możliwości zastosowania zeolitów z popiołów lotnych do usuwania NO_x .

Przeprowadzono syntezę zeolitów dwoma metodami: zeolit Z2 – metodą alkalicznej fuzji w temperaturze $600\text{ }^\circ\text{C}$ z popiołu lotnego po spaleniu węgla kamiennego w elektrowni „Z” i zeolit Z3 – metodą hydrotermalną z 2 mol/dm^3 zasadą sodową przez 24h z popiołu z selektroni sygnowanej „E”. Składotrzymanego materiału przedstawiono na dyfraktogramach.



Rys.1 Dyfraktogram dla zeolitu Z2 i zeolitu Z3.

W skład zeolitu Z2 wchodzi przeważająca liczba zeolitów typu A i X o średnicy okien $0,73\text{ nm}$. Stosunkowo niska zawartość krzemu wpływa na wysoką pojemność jonowymienną. W skład zeolitu Z3 wchodzi głównie zeolity typu A i P o wielkości okien $0,3\text{--}0,4\text{ nm}$, również o małej zawartości krzemu. Otrzymane materiały podzielono równomiernie na dwie części i jedną z nich z każdego rodzaju zeolitu poddano modyfikacji powierzchniowej. Zeolit Z2 poddano wymianie jonowej przy użyciu roztworu CuSO_4 o stężeniu $0,5\text{ mol/dm}^3$, a zeolit Z3 roztworem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Próbki po wysuszeniu poddano procesowi kalcynacji a następnie selektywnej redukcji katalitycznej z zastosowaniem NH_3 jako gazu redukującego. Otrzymane wyniki badań, zostały przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badania SCR

Zeolit EDF bez modyfikacji

Temperatura	300	350	400	450	500
N_2O	72	80	87	93	95
NO	744	661	621	580	555
konwersja NO	7	17,375	22,375	27,5	30,63

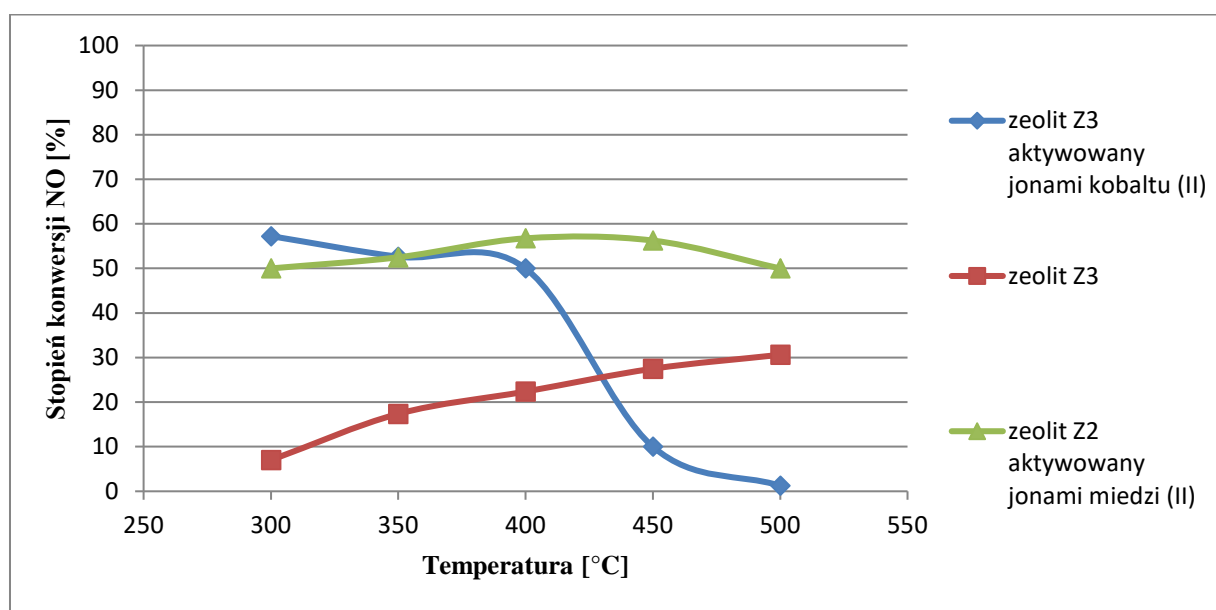
Zeolit EDF modyfikowany jonami Co^{2+}

Temperatura	300	350	400	450	500
N_2O	98	120	166	191	195
NO	342	379	400	720	790
konwersja NO	57,25	52,625	50	10	1,25

Zeolit F2 modyfikowany jonami Cu^{2+}

Temperatura	300	350	400	450	500
N ₂ O	112	130	138	138	140
NO	400	380	346	350	400
konwersja NO	50	52,5	56,75	56,25	50

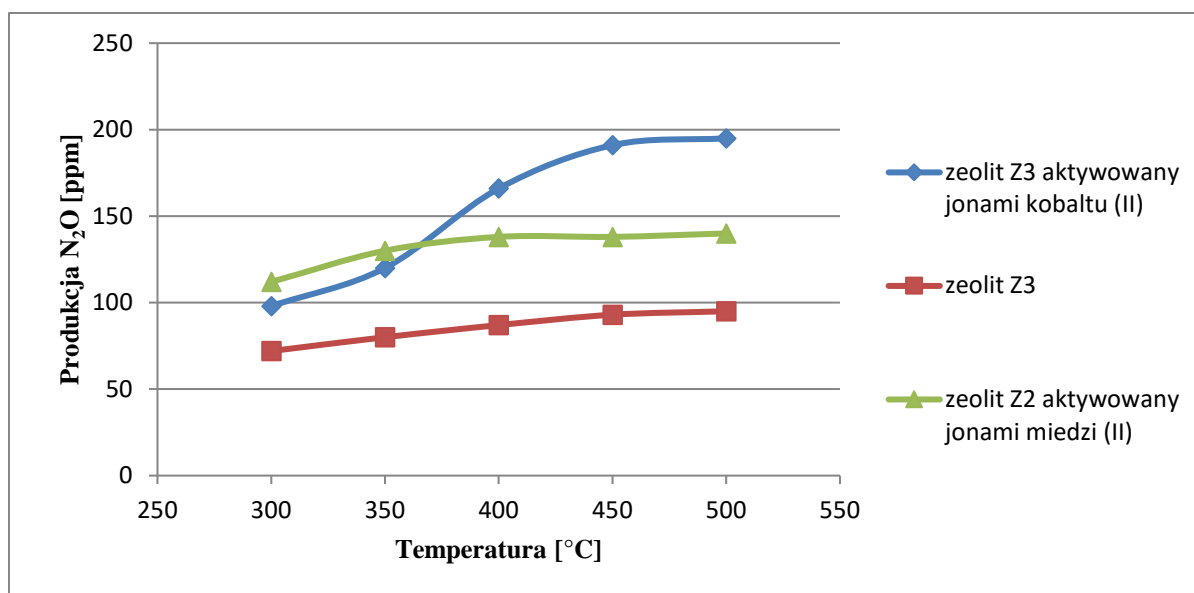
Zależność stopnia konwersji od temperatury jest istotna z technologicznego punktu widzenia. Aparatura SCR powinna być umieszczona tak, aby nie następowało szybkie zatrucie katalizatora, czyli tam, gdzie temperatura jest niższa. Aby zniwelować możliwość uszkodzenia związkami siarki, aparaturę powinno umieszczać się za instalacją odsiarczania spalin. Wynika z tego, że największą efektywność powinno wykazywać w jak najniższych temperaturach.



Rys.2 Zależność stopnia konwersji NO od temperatury prowadzenia procesu SCR dla badanych próbek.

Na wykresie można zauważyć, że zeolit, który nie został poddany modyfikacją wykazuje najniższy stopień konwersji, dodatkowo wzrastający ze wzrostem temperatury. Podczas zastosowania wymiany jonów na Co²⁺ nastąpiła znaczna zmiana ilości usuwanego NO, która może być wynikiem udziału egzotermicznego procesu adsorpcji fizycznej. Ostatni z modyfikowanych zeolitów – Z2 wykazuje równie wysoki stopień konwersji, który dodatkowo jest stabilny w różnych temperaturach.

Zastosowanie redukcji katalitycznej może się wiązać z powstawaniem reakcji ubocznych, które nie są korzystne. Przykładem może być redukcja NO_x do N₂O. Gaz ten jest silnym gazem cieplarnianym, którego rosnące stężenie powoduje rozkład ozonu atmosferycznego i tym samym zwiększa ilość promieniowania UV docierającego do Ziemi. Z tego powodu korzystne jest unikanie produkcji tego tlenku i kontrola jego ilości podczas procesu redukcji katalitycznej. Wyniki przedstawiono na wykresie (Rys 3.) Stwierdzono, że najmniejsza produkcja N₂O zachodzi dla nieaktywowanego zeolitu Z3. Jednak po porównaniu ze stopniem jego konwersji, okazuje się, że jest większa produkcja niepożądanego niż ilość usuniętego NO. W przypadku Z3 modyfikowanego, największa ilość N₂O jest produkowana w wyższych temperaturach, a w przypadku zeolitu Z2 ilość była stabilna.



Rys. 3. Zależność produkcji N₂O od temperatury procesu SCR dla badanych próbek.

7. Podsumowanie

Z przedstawionej analizy można wnioskować, że w niskich temperaturach, pożądanych ze względu na miejsce umieszczenia instalacji SCR, najlepszym stopniem konwersji charakteryzuje się aktywowany zeolit Z3. Dodatkowo wykazuje niską produkcję N₂O przy wysokim stopniu konwersji, jednak jest bardzo podatny na zmianę parametrów.

Najbardziej stabilny okazał się być zeolit Z2, dodatkowo posiadał wysoki stopień konwersji i produkcję N₂O na satysfakcjonującym poziomie. Z kolei nieaktywowany zeolit Z3 wykazuje najniższe stopnie konwersji i ilość produkcji N₂O przewyższającą ilość usuwanego tlenu azotu.

Podziękowania

Dziękuję opiekunom i członkom Koła Naukowego „Indygo” za pomoc i wsparcie w przeprowadzonych badaniach.

Bibliografia

- [1] Baran R., 2015: Funkcjonalizacja materiałów zeolitowych, poprzez wbudowanie w ich struktury metali przejściowych, w celu otrzymania katalizatorów aktywnych ważnych dla środowiska, rozprawa doktorska, AGH, Kraków
- [2] Database of zeolite structures, http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_main_image.xml?db=Atlas_main&lay=fw&STC=GIS&-find, 12.11.2018
- [3] Główny Urząd Statystyczny, 2011-2015: Rocznik Statystyczny przemysłu, Warszawa
- [4] <https://rynek-energii-elektrycznej.cire.pl/st,33,207,tr,75,0,0,0,0,0,0,podstawowe-dane.html>, data dostępu: 3.12.2018r.
- [5] Jankowska S., Powstawanie i redukcja NO_x w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej, Politechnika Częstochowska, <http://www.plan-rozwoju.pcz.pl/dokumenty/konferencja/artykuly/09.pdf>, 23.11.2018
- [6] Kasprzyk K, Pietrakowski P.: Wykorzystanie popiołów lotnych w gospodarce, <http://www.spalanie.pwr.wroc.pl/badania/witryfikacja/popioły.htm>, data dostępu: 03.12.2018
- [7] Kuropka J., 2012: Technologie oczyszczalni gazów z dwutlenku siarki i tlenków azotu, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- [8] Peskov M. Zeolites ASDN, <http://asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.php>, 27.11.2018

- [9] Polska Norma PN-EN 450-1:2009 Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- [10] Sarbak Z., 2000: Adsorpcja i Adsorbenty. Teoria i zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań
- [11] Sarbak Z., 2009 Nieorganiczne materiały nanoporowate, Wydawnictwo naukowe UAM, Poznań
- [12] Suchecki T., 2005: Zeolity z popiołów lotnych-Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska, Zakład Narodowy im. Ossolińskich-Wydawnictwo, Wrocław
- [13] Szponder D.K., 2012: Badania wybranych właściwości popiołów lotnych z zastosowaniem analizy obrazu, Rozprawa doktorska, Kraków
- [14] Trawczyński J., Odazotowanie gazów spalinowych za pomocą tlenku węgla Laboratorium-Procesy katalityczne i adsorpcyjne w ochronie środowiska,[http://www.nw.pwr.wroc.pl/~trawczynski/wyklady/Procesy_katalityczne_i_adsorpcyjne_CWICZENIA_lab_INSTRUKCJE/\(_346wiczenie_13\).pdf](http://www.nw.pwr.wroc.pl/~trawczynski/wyklady/Procesy_katalityczne_i_adsorpcyjne_CWICZENIA_lab_INSTRUKCJE/(_346wiczenie_13).pdf), 01.12.2018
- [15] Winczaszek B.A., 2006: Analiza możliwości zastosowania zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych w procesach oczyszczania ścieków Rozprawa doktorska, Wrocław
- [16] Zeolit P. <http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/Zelite%20P.html>, 10.08.2016

Zastosowanie odpadów styropianowych, jako surowca do preparowania membran ultrafiltracyjnych

Michał Adamczak¹, Gabriela Kamińska¹, Jolanta Bohdziewicz¹

¹Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice,
Tel. +48(32)237-16-98

e-mail:

micHAL.adamczak@polsl.pl, gabriela.kaminska@polsl.pl, jolanta.bohdziewicz@polsl.pl

Streszczenie

Obecnie membrany polimerowe posiadają szerokie zastosowanie w procesach oczyszczania wód. Przede wszystkim do ich wytwarzania wykorzystuje się polimery przygotowane w postaci granulatu: polisulfonu, poliakrylonitrylu czy też polieterosulfonu. Istnieje jednak wiele innych surowców z jakich można je preparować. W tej pracy zastosowano polistyren uzyskany w wyniku rozpuszczania styropianu w dimetyloformamidzie. Właściwości powierzchniowe otrzymanych membran różnią się nieznacznie od tych uzyskiwanych dla membran polimerowych preparowanych z typowego granulatu. Przeprowadzone testy retencji w warunkach ultrafiltracyjnych wykazały, że membrany wykonane z odpadowego polistyrenu posiadają zbliżone parametry do membran preparowanych z czystych tworzyw sztucznych.

Słowa kluczowe: polistyren, odpady, membrany, ultrafiltracja

1. Wstęp

Polistyren jest polimerem powszechnie wykorzystywanym z budownictwie do izolacji w postaci polistyrenu spienionego, czyli styropianu. Styropian został pierwszy raz wyprodukowany i opatentowany przez niemiecką firmę BASF w 1951 roku i od tego czasu jest stosowany we wspomnianych izolacjach, ale również jako pojemniki termoizolacyjne do żywności czy też wypełnienia opakowań w trakcie transportu. Najczęściej występuje w postaci opakowań produktów szklanych i innych delikatnych wyrobów, jak sprzętu elektronicznego, artykułów gospodarstwa domowego, drobnej galanterii. Tego typu kształtki styropianowe mogą stanowić większą część gabarytów opakowanego artykułu. Ponadto dość znaczącą grupą odpadów wykonanych z polistyrenu stanowią przedmioty jednorazowego użytku takie jak tacki czy kubki [1, 2]. Udział tego typu odpadów wciąż wzrasta. Polistyren, ze względu na swoje właściwości należy do odpadów uciążliwych dla środowiska. Ulega on właściwie jedynie fotodegradacji, gdyż promieniowanie UV powoduje rozpad spienionych form polistyrenu, a gaz zamknięty w porach ulatnia się. Proces ten trwa od kilkunastu do kilkudziesięciu lat, zaś bez dostępu światła słonecznego w ogóle nie następuje [2]. Z tego też powodu konieczne jest skuteczne zagospodarowanie tego odpadu i ponowne jego wykorzystanie po przetworzeniu. Jednym ze sposobów jest przetworzenie zużytego styropianu na związane z budownictwem wyroby. Między innymi przetwarza się go na preparat zabezpieczenia przed wilgocią i wodą powierzchni mineralnych a także wykorzystuje się go w formie kruszywa styropianowego, ekostyrenu, półproduktu styrobetonu, będącego materiałem izolacyjnym [3].

Zupełnie nowym pomysłem jest zastosowanie odpadów styropianowych jako surowca do wytwarzania membran polimerowych do oczyszczania wody. W chwili obecnej przede wszystkim wykorzystuje się innego typu polimery, takie jak polisulfon, polieterosulfon (PES), poliakrylonitryl, polifluorekwinylidenu (PVDF), poliamid czy poliimid i wiele innych [4]. Wykorzystanie polistyrenu jest praktycznie znikome, pojawiają się jedynie prace z zakresu elektroprzędzenia z wykorzystaniem tego polimeru [5, 6]. Jedyna dostępna praca na ten temat pochodzi z 2008 roku gdzie membrany wykonane z polistyrenu były modyfikowane substancją porogenną – poliwinylpirolidion i nanocząsteczkami tlenku tytanu (TiO₂) [7]. Membrany te były wykonywane za pomocą inwersji faz gdzie rozpuszczalnikiem w roztworze błonotwórczym był 1-metyl-2-pirolidion (NMP), natomiast nierozpuszczalnikiem była woda dejonizowana. W ten sam sposób, jednak z wykorzystaniem innego rozpuszczalnika, zostały wykonane membrany w tej pracy.

2. Metodyka i materiały

Odpady styropianowe na surowiec zostały pobrane z wypełnień opakowań ze sprzętem elektronicznym, produktów spożywczych oraz luźnego wypełnienia paczek pocztowych. Uzyskany w ten sposób polimer został oznaczony jako rPS (*recycled polystyrene*). N,N-dimetyloformamid (DMF) został zakupiony z firmy Avantor Performance Materials (Central Valley, Pennsylvania, USA). Woda dejonizowana została pobrana z systemu Direct-Pure adept Ultrapure Lab Water Systems firmy RephiLeBioscience Ltd. (Chiny). Wodę powierzchniową do badań pobrano z rzeki Kłodnicy w Katowicach. Właściwości fizykochemiczne wody przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Parametry fizykochemiczne wody pobranej do badań (Kłodnica, Katowice)

Parametr	Wartość
pH	7,61
Przewodność [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	671,00
Barwa [mgPt/dm^3]	46
Mętność [NTU]	7
Absorbancja [-]	0,121
Azotany N- NO_3^- [mg/dm^3]	2,63
Indeks fenolowy [mg/dm^3]	0,29

Membrany w formie płaskich arkuszy polimerowych z wykorzystaniem obu wcześniej wymienionych składników preparowano metodą inwersji fazowej. Zawartość polimeru w roztworze membranotwórczym zmieniano w zakresie od 16 do 20% wag. Ze względu na obecność pęcherzyków gazu w roztworach, poddawano je kąpieli w płuczce ultradźwiękowej przez około 30 sekund. Membrany w postaci ciekłego filmu polimerowego o grubości wylewania 0,15 mm przechowywano w wodzie zdejonizowanej przez 24 godziny. Membrany oznaczono symbolem rPS X, gdzie X oznacza % wag. polimeru zawartego w roztworze membranotwórczym.

W ramach badań dotyczących właściwości strukturalnych membran, przeprowadzono pomiary porowatości wykorzystując 5 kawałków membrany o powierzchni 4 cm², wysuszonej za pomocą bibuły, a następnie wyznaczeniu ich masy. W dalszej kolejności te same fragmenty membrany zostały umieszczone w suszarce na 24 godziny w temperaturze 60°C, po czym ponownie zostały zważone. Otrzymane w ten sposób wyniki przeliczono z wykorzystaniem zależności (1):

$$\varepsilon = \frac{m_w - m_d}{AL\rho} * 100 \% \quad (1)$$

Gdzie,

ε - Porowatość [%],

m_w - Masa wilgotnego odcinka membrany [g],

m_d - Masa membrany wysuszonej w suszarce [g];

A - Powierzchnia membrany [cm²],

L - Grubość membrany [cm],

P - Gęstość wody (przyjęto wartość 0,998 g/cm³).

Grubość membrany zmierzono za pomocą mikrometru elektronicznego Hogetex o dokładności odczytu 0,001 mm. Wynikiem była średnia arytmetyczna uzyskana z dziesięciu pomiarów.

Ponadto określono także hydrofobowość/hydrofilowość powierzchni membran za pomocą goniometru (Pocket Goniometer PG-1), pozwalającego na pomiar wartości kąta zwilżalności pomiędzy kroplą wody, a powierzchnią membrany. Wynikiem była średnia arytmetyczna uzyskana z dziesięciu powtórzeń.

Filtrację ciśnieniową wody dejonizowanej oraz wody rzecznej prowadzono w układzie badawczym Amicon® o pojemności 350 cm³ z dołączonym dodatkowym zbiornikiem o pojemności 800 cm³ i powierzchni filtracyjnej membrany równej 0,003848 m² w układzie „dead-end”, przy ciśnieniu transmembrańowym 0,1 MPa. Przed właściwą filtracją membrana była kondycjonowana pod tym samym ciśnieniem wodą dejonizowaną. Przepuszczalność hydrauliczną membrany oceniano wyznaczając objętościowy strumień permeatu z zależności (2):

$$J_V = \frac{V}{A \cdot t} \quad (2)$$

Gdzie,

- J_V Strumień permeatu [m³ · m⁻² · h⁻¹]
- V Objętość permeatu [dm³],
- A Efektywna powierzchnia membrany [m²],
- T Czas filtracji [h].

W ramach badań zmierzono sześć wskaźników zanieczyszczenia wód, jako wyznaczniki skuteczności procesu ultrafiltracji. Był to odczyn, pH oraz przewodność zmierzona za pomocą pH-metru/konduktometru Elemetron CPC-505; barwę, mętność, azotany, azot całkowity, oraz indeks fenolowy zmierzono za pomocą spektrofotometru Spectroquant®Pharo 100 połączonego z termoreaktorem TR 620 z zastosowaniem gotowych testów dla tych wskaźników. Ponadto zmierzono także absorbancję próbki nadawy i permeatu, przy długości fali 254 nm w spektrofotometrze Cecil z detektorem UV-Vis. Stopień usunięcia wybranych wskaźników jakości wód wyznaczono na podstawie współczynnika retencji (3):

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100\% \quad (3)$$

Gdzie,

- R Stopień retencji [%],
- C_f Stężenie wybranego zanieczyszczenia w nadawie [mg/dm³].
- C_i Stężenie wybranego zanieczyszczenia w permeacie [mg/dm³].

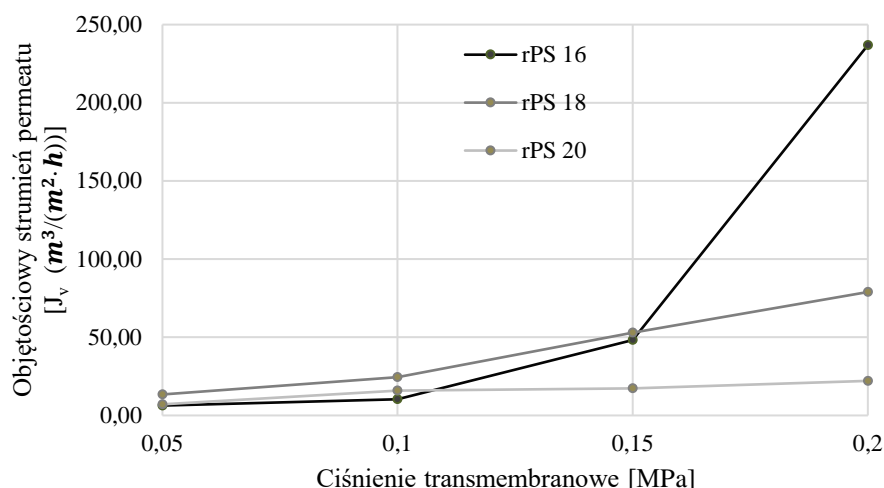
3. Otrzymane wyniki i dyskusja

3.1. Charakterystyka membran

Kąt zwilżalności membran, bez znaczenia dla której z membran, mieścił się w zakresie od 50 do 60° (Tab.2). Wartości te są porównywalne dla tych osiąganych przez innych autorów i oznaczają pośrednie właściwości hydrofilowo-hydrofobowe wytworzonej membrany. Dla porównania, autorzy Guruvenket i in. [8] wyznaczyli kąt zwilżalności dla czystego polistyrenu wynoszący 66°. Ponadto podobne wartości posiadają membrany wykonane z PES (w granicach 60,3 - 63,3°) [9]. Wyniki otrzymane w badaniach porowatości dla membran rPS 18 i rPS 20 przyjmują wartość w granicach od około 57 do 62% (Tab. 2), z tego też powodu wykazują podobną charakterystykę ciśnieniową uzyskaną podczas wypracowywania membrany (rys. 1). Zbliżone wartości przedstawiały membrany wykonane z czystego PES [9]. Membrana rPS 16 posiadała odmienną porowatość, poniżej 40%, co bezpośrednio miało wpływ na jej niską przepuszczalność przy niskich ciśnieniach od 0,05 do 0,1 MPa. Wyniki te uzyskano podczas charakterystyki ciśnieniowej membrany, której rezultaty przedstawiono na rysunku 1. Niewielka różnica porowatości pomiędzy membranami rPS 18 i rPS 20 nie miała znaczącego wpływu na różnicę w wartości strumienia. Nieznaczne zwiększenie strumienia odnotowano dla membrany rPS 18 ze względu na jej niższy kąt zwilżalności i tym samym większą hydrofilowość. Dla rPS 16 strumień permeatu, wbrew powszechnym założeniom, był zdecydowanie niższy od oczekiwanego. To zjawisko można wyjaśnić obecnością dużej liczby zamkniętych porów, które otworzyły się dopiero przy przyłożeniu większego ciśnienia powyżej 0,1 MPa.

Tab. 2. Porowatość oraz kąt zwilżalności wytworzonych membran

Typ membrany	Porowatość [%]	Kąt zwilżalności [°]
rPS 16	38,52 ± 2,27	53,30 ± 3,98
rPS 18	62,47 ± 3,11	49,60 ± 4,86
rPS 20	57,10 ± 5,31	58,50 ± 5,50



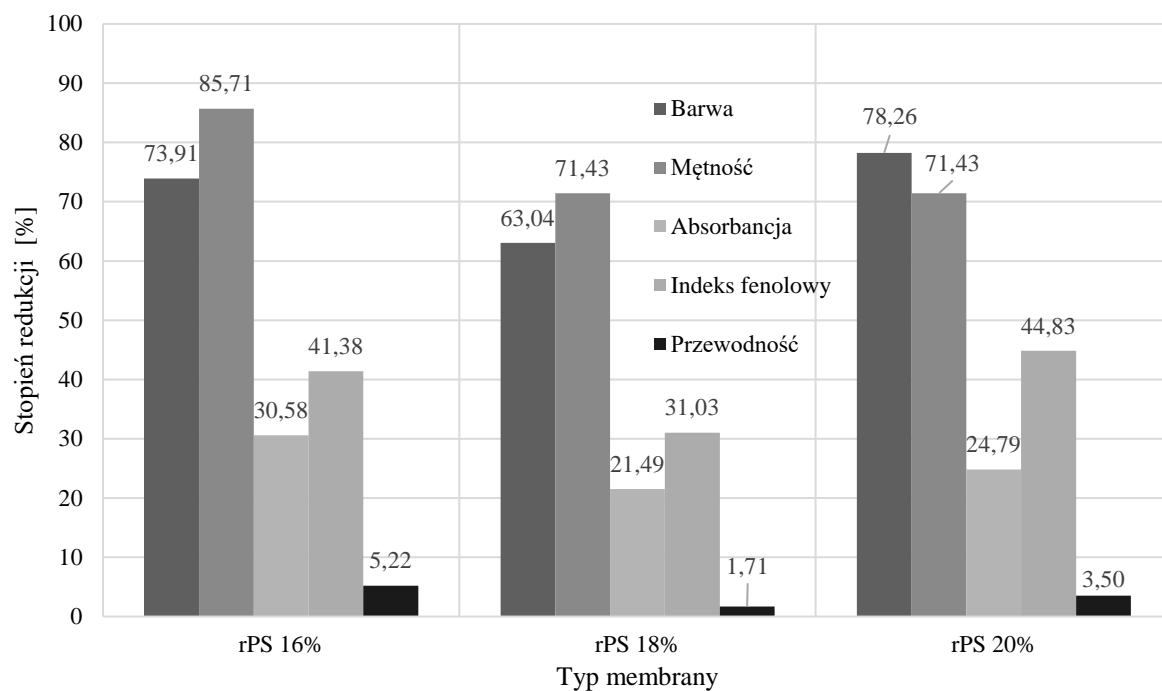
Rys. 1. Charakterystyka ciśnieniowa badanych membran

3.2. Stopień usunięcia zanieczyszczeń,

W ramach badań, zmierzono stężenie sześciu wskaźników zanieczyszczenia wody: koloru, mętności, absorbancji, indeksu fenolowego, azotanów, pH oraz przewodności. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 2. W trakcie badań zaobserwowano zwiększoną redukcję wszystkich badanych wskaźników przy membranach o niższej przepuszczalności. Jest to wielokrotnie obserwowane zjawisko, między innymi opisane przez Tiron i in. [10]. Membrana rPS 16 posiadała najwyższy stopień redukcji dla wszystkich wymienionych wskaźników, poza zmniejszeniem przewodności w permeacie. Porównywalne wyniki osiągnięto za pomocą membrany rPS 20, natomiast membrana rPS 18 posiadała najniższy stopień usunięcia wszystkich wybranych parametrów. Najwyższe stopnie redukcji odnotowano dla barwy i mętności, które plasowały się w granicach od 63 do 86%, w drugiej kolejności było to zmniejszenie absorbancji oraz indeksu fenolowego, gdzie poziom redukcji wynosił od około 21 do 44%. Wyjaśnienia wymaga pośrednia retencja związków fenolowych, substancje te należą do małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń organicznych i ich retencja w procesie ultrafiltracji jest zazwyczaj niska. Jednak niekiedy substancje te mogą zaadsorbować się lub utworzyć związki kompleksowe z innymi zanieczyszczeniami (np. koloidy, polimery, NOM) obecnymi w wodzie powierzchniowej. Efektem tego jest utworzenie większego aglomeratu, który podlega retencji w skutek działania siła molekularnego w procesie UF. Najmniej efektywne usunięcie zaobserwowano dla azotanów, które wynosiły od 0 % dla rPS 16% do 3,5 % dla rPS 20 % (wyniki nie są uwzględnione na rysunku 2). Przewodność wody oczyszczonej była zaledwie o 1,7 do 5,2% niższa w stosunku do nadawy. Zredukowanie tych dwóch ostatnich wskaźników nie było możliwe przy zastosowaniu membran ultrafiltracyjnych: gdyż za przewodność odpowiadają przede wszystkim rozpuszczone sole w postaci jonów, które nie podlegają retencji w procesie UF[11]. Podobnie jak azotany, które usuwane są głównie w procesie odwróconej osmozy[12].

Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi, można zauważyć, że w badaniach Kabsch-Korbutowicz i Urbanowskiej[13] osiągnięto usunięcie koloru, w zależności od cut-off stosowanych membran, które mieściło się na poziomie od około 40 do 100%, natomiast zmniejszenie stopnia absorbancji osiągnięto na poziomie od

około 40 do około 90%. Badania dotyczyły również wody powierzchniowej pobranej z rzeki Odry. Zastosowano w nich membrany z PES i celulozy. Te wyniki są zatem porównywalne do wyników uzyskanych w tej pracy. Natomiast w badaniach Xia i Ni[14] na membranach wykonanych zPVDF i tlenku grafenu, zmniejszenie absorbancji osiągnięto jedynie na poziomie od 23 do 28% co jest wartością niższą niż w przeprowadzonych badaniach. Porównywalne wyniki zostały natomiast osiągnięte przez Dudziaka i in. [15] gdzie za pomocą komercyjnych membran ultrafiltracyjnych usunięto mętność o około 90%, barwę o około 80% a absorbancję zmniejszono o niecałe 60%. Ilość bisfenolu A została obniżona jedynie o kilka procent, co jest wartością zdecydowanie niższą, jednakże nie mającą pełnego przełożenia w stosunku do indeksu fenolowego. Fenole były natomiast usuwane w ramach pracy Said i in. [16], gdzie przy zastosowaniu membran PES i neutralnym pH ich usunięcie kształtowało się na poziomie około 70%. Przewodność nie jest usuwana na membranach ultrafiltracyjnych, jednakże tę próbę podjęto w badaniach Wandera i in.[17], gdzie na komercyjnej membranie niemodyfikowanej, wykonanej z polipropylenu i celulozy, zmniejszono przewodność jedynie z 1108 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 1038 $\mu\text{S}/\text{cm}$ czyli poziom retencji wyniósł niewiele ponad 6%.



4.

Rys. 2. Efektywność oczyszczania wody powierzchniowej zanieczyszczeń.

4. Podsumowanie

Uzyskane wyniki, dotyczące charakterystyki membran, jak i poziomów retencji pozwalają sądzić, że polimer odpadowy może być wykorzystany do preparowania membran ultrafiltracyjnych. Właściwości transportowe i powierzchniowe wytworzonych membran są zbliżone do membran wykonanych w innej pracy z PES, natomiast efekty oczyszczania wody powierzchniowej są porównywalne do tych uzyskiwanych za pomocą membran komercyjnych. Otrzymanie relatywnie wysokiego stopnia usunięcia związków fenolowych w stosunku do innych badań wskazuje na wysoki potencjał tych membran do usuwania zanieczyszczeń.

W celu poprawy właściwości membran, możliwa jest implementacja w ich strukturze nanokompozytów, które mogą poprawić ich właściwości powierzchniowe, a tym samym zmienić ich charakterystykę separacyjną. Natomiast zastosowanie odpadów jako surowca do preparatyki membran pozwoli na zmniejszenie kosztów wytwarzania samej membrany i przyczyni się do mniejszej liczby powstających odpadów.

Podziękowanie

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego pt. "Preparowanie membran z polimerów odpadowych" w ramach badań statutowych nr BK-259/RIE-4/2018.

Bibliografia

- [1] M. Łukasik i Z. Emirsajłow, Identyfikacja modelu dynamiki procesu spieniania polistyrenu, *Pomiary, Automatyka, Kontrola*, tom 57, nr 3, 2011.
- [2] K. Truchan i E. Wszyńska, Styropiany nie muszą zaśmiecać, *Przegląd budowlany*, nr 12, 2008.
- [3] J. Adameczyk i R. Dylewski, Recykling odpadów budowlanych w kontekście budownictwa zrównoważonego, *Problemy Ekorozwoju*, nr 5(2), 2010.
- [4] Z. Chen, D. Rana, T. Matsuura, Y. Yang i C. Q. Lan, Study on the structure and vacuum membrane distillation performance of PVDF composite membranes: I. Influence of blending, *Separation and Purification Technology*, nr 133, 2014.
- [5] H. Ke, E. Feldman, P. Guzman, J. Cole, Q. Wei, B. Chu, A. Alkudhiri, R. Alrasheed i B. S. Hsiao, Electrospun polystyrene nanofibrous membranes for direct contact membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, nr 515, 2016.
- [6] S. Huan, G. Liu, G. Han, W. Cheng, Z. Fu, Q. Wu i Q. Wang, Effect of Experimental Parameters on Morphological, Mechanical and Hydrophobic Properties of Electrospun Polystyrene Fibers, *Materials*, nr 8(5), 2015.
- [7] R. Ramos-Olmos, E. Rogel-Hernandez, L. Flores-López, S. W. Lin i H. Espinoza-Gómez, Synthesis and characterization of asymmetric ultrafiltration membrane made with recycled polystyrene foam and different additives, *Journal of Chilean Chemical Society*, nr 53(4), 2008.
- [8] S. Guruvenket, G. Mohan Rao, M. Komath i A. M. Raichur, Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene, *Applied Surface Science*, nr 236(1-4), 2004.
- [9] M. Adamczak, G. Kamińska i J. Bohdziewicz, The effect of various conditions on the ultrafiltration process of bisphenol A using nanocomposite membranes modified with carbon nanotubes, *E3S Web of Conferences*, nr 44(00001), 2018.
- [10] L. G. Tiron, S. C. Pintile, A. L. Lazar, M. Vlad, S. Balta i M. Bodor, Influence of Polymer Concentration on Membrane Performance in Wastewater Treatment, *Materiale Plastice*, nr 55(1), 2018.
- [11] P. Ratajczak, Procesy membranowe-wprowadzenie, *Technologia Wody*, nr 4(24), 2013.
- [12] S. Kliber i J. Wiśniewski, Membranowy proces wymiany anionów jako metoda zmiany składu jonowego wody, *Rocznik Ochrona Środowiska*, nr 11, 2009.
- [13] M. Kabsch-Korbutowicz i A. Urbanowska, Comparison of polymeric and ceramic ultrafiltration membranes for separation of natural organic matter from water, *Environment Protection Engineering*, nr 36(1), 2010.
- [14] S. Xia i M. Ni, Preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes with graphene oxide addition for natural organic matter removal, *Journal of Membrane Science*, nr 473, 2015.
- [15] M. Dudziak, E. Kudlek, E. Łaskawiec, E. Felis, K. Kowalska i L. Garbaczewski, Elimination of Bisphenol A from Wastewater through Membrane Filtration Processes, *Journal of Ecological Engineering*, nr 19(1), 2018.
- [16] M. Said, A. Ahmad i A. W. Mohammad, Removal of phenol during ultrafiltration of Palm oil mill effluent (POME): Effect of pH, ionic strength, pressure and temperature, *Der Pharma Chemica*, nr 5(3), 2013.
- [17] D. Wandera, S. R. Wickramasinghe i S. M. Husson, Modification and characterization of ultrafiltration membranes for treatment of produced water, *Journal of Membrane Science*, nr 373(1-2), 2011.

Izolacja oraz wstępna ocena przydatności bakterii celulolitycznych zdolnych do pozyskiwania substratu do fermentacji metanowej z osadów ściekowych – koncepcja projektu

Filip Gamoń¹, Angelika Cieślik¹, Magdalena Ćwiertniewicz-Wojciechowska¹, Mateusz Hosumbek¹, Paulina Zaporowska², Grzegorz Cema¹, Krzysztof Jaskot¹, Piotr Banaszek⁴, Aleksandra Ziemińska-Buczyńska¹

¹Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, ul Akademicka 2, Gliwice, *adres email: filip.gamon@gmail,

²Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, ul Akademicka 2, Gliwice, adres email: paulina.zaporowska@gmail.com,

³Politechnika Śląska, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki, Instytut Automatyki, ul Akademicka 16, Gliwice, adres email: krzysztof.jaskot@polsl.pl,

⁴Chorzowsko-Świętochłowski Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji, ul. Kręta 9, Chorzów, adres email: Piotr.banaszek@chspwik.pl,

Streszczenie

Coraz większe zapotrzebowanie na energię powoduje konieczność poszukiwania alternatywnych źródeł jej pozyskiwania. Jednym z takich źródeł energii jest biogaz pozyskiwany w wyniku fermentacji metanowej. Taki proces biotechnologiczny jest często prowadzony w oczyszczalniach ścieków, gdzie z odpadów, jakimi są osady ściekowe, produkuje się biogaz, później wykorzystywany do produkcji energii elektrycznej i ciepłej. Badania wstępne wykazały, że osady ściekowe w oczyszczalni Klimzowiec w Chorzowie zawierają znaczącą ilość celulozy, która mogłaby być wykorzystana jako dodatkowy substrat w procesie fermentacji. Wiadomo jednocześnie, że istnieje możliwość pozyskania ze środowiska bakterii zdolnych od rozkładu celulozy, które można wykorzystać jako biopreparat umożliwiający wstępny rozkład celulozy przed skierowaniem jej do komory fermentacyjnej, zwiększając tym efektywność fermentacji.

Słowa kluczowe: bakterie celulolityczne, celuloza, fermentacja metanowa, osad ściekowy

1. Wstęp

W dobie zwiększającego się zapotrzebowania na energię elektryczną oraz ciepłą poszukuje się coraz to nowych surowców, z których można by pozyskiwać te rodzaje energii. Jednym z takich surowców może być biogaz, czyli łatwopalna mieszanina gazów, składająca się w około z 50-70% metanu, 30-50% CO₂ oraz azotu, wodoru, siarkowodoru i innych składników [11]. Biogaz powstaje w procesie fermentacji metanowej, w czasie której związki organiczne przekształcane są do biogazu przez mikroorganizmy w warunkach beztlenowych. Proces fermentacji metanowej wymaga zapewnienia odpowiednich warunków fizykochemicznych procesu, takich jak: stała temperatura, warunki beztlenowe, odpowiednia wilgotność oraz wystarczająca dostępność łatwo biodegradowalnych związków organicznych.

Biogaz posiada wartość opałową zbliżoną do węgla kamiennego, wahająca się w zależności od substratu z jakiego powstał między 20 a 26 MJ/m³, co pokazuje, że biogaz może konkurować z niektórymi paliwami stałymi [20]. Dodatkową zaletą biogazu jest to, że może on powstawać z odpadów takich jak osady ściekowe, które zawierają znaczącą ilość materii organicznej. Osady ściekowe powstają w wyniku pracy oczyszczalni i muszą zostać zagospodarowane po procesie oczyszczania, na przykład mogą być wykorzystane jako wsad do komór fermentacyjnych. Podaje się, że ich ilość stanowi około 1-3% doprowadzonych do oczyszczalni ścieków [3]. Zaletą osadów ściekowych jako substratu w procesie fermentacji metanowej jest zawartość składników pokarmowych dla bakterii go przeprowadzających oraz ich właściwości inokulujące. Oznacza to, że osad

ściekowy zawiera nie tylko składniki pokarmowe dla mikroorganizmów ale również stanowi materiał zaszczipający pożądanymi dla procesu bakteriami. Osady ściekowe ze względu na skład ścieków dopływających do oczyszczalni mogą zawierać znaczne ilości związków trudno biodegradowalnych, które mogą stanowić dodatkowe źródło substratu dla bakterii biorących udział w produkcji biogazu. Przykładem takiego związku jest celuloza, czyli nierozgałęziony biopolimer zbudowany z reszt D-glukozy, połączony wiązaniami β -1,4-glikozydowymi [21]. W celu uzyskania substratu do produkcji biogazu konieczny jest hydrolityczny rozkład celulozy do jej monomerów (glukozy). Zdolność bakterii do hydrolizy wiązań w cząsteczce celulozy jest możliwa dzięki obecności kompleksu enzymatycznego celulaz. Rozkład celulozy zawartej w osadzie ściekowym wykorzystywanym do procesu fermentacji metanowej mógłby spowodować zwiększenie jego efektywności.

Z badań wstępnych wynika, że znaczna ilość celulozy w osadzie ściekowym występuje w osadach ściekowych oczyszczalni ścieków „Klimzowiec”. Poszukuje się więc możliwości stworzenia biopreparatu zawierającego mikroorganizmy posiadające zdolność do rozkładu celulozy, w celu pozyskania dodatkowego substratu do procesu fermentacji metanowej. Screening bakterii celulolitycznych zakłada ich izolację z miejsca, w którym mikroorganizmy posiadają dostęp do substancji, której rozkład jest pożądanym. Następnie bakterie się namnażają i testuje [8]. Wstępną ocenę przydatności bakterii celulolitycznych do rozkładu celulozy zawartej w osadzie ściekowym prowadzi się w układach prowadzonych w skali laboratoryjnej. Kontrola takiego układu wymaga precyzyjnych narzędzi automatycznych w celu utrzymania odpowiednich parametrów przebiegu fermentacji metanowej. W takich układach można stosować system Arduino z powodu swojej prostoty działania oraz mało skomplikowanych kontrolerów.

Praca ta ma na celu przegląd dostępnego piśmiennictwa w zakresie fermentacji metanowej i wykorzystania celulozy, jako substratu tego procesu.

2. Fermentacja metanowa

Fermentacja metanowa to beztlenowy proces rozkładu związków organicznych z wydzieleniem metanu. Uzyskana energia w procesie fermentacji stanowi około 30% energii uzyskanej w tlenowym procesie rozkładu związków organicznych, a biomasa, by uzyskać taki sam zysk energetyczny jak przy rozkładzie tlenowym, zużywa więcej substratu. Jest to duża zaleta, ze względu na niewielki przyrost biomasy [12].

Proces fermentacji składa się z czterech faz prowadzonych przez różne grupy współpracujących ze sobą bakterii. Są to bakterie hydrolizujące, fermentujące, acetogenne, homoacetogenne, bakterie redukujące siarczany (VI) oraz metanogeny prowadzące następujące etapy procesu [14, 12, 16, 17]:

- faza I hydrolityczna – w tej fazie organiczne związki nierozpuszczalne, spolimeryzowane, takie jak: węglowodany, białka i tłuszcze rozkładane są na mniejsze fragmenty (dimery lub monomery). Dzieje się to za sprawą zewnątrzkomórkowych enzymów hydrolitycznych. Produkty tej reakcji, czyli cukry proste, aminokwasy, kwasy tłuszczowe i alkohole wielowodorotlenowe transportowane są do komórek.
- Faza II acidogenna – w tej fazie następuje rozkład produktów hydrolizy do krótkołańcuchowych kwasów organicznych, które zawierają do 6 atomów węgla w cząsteczce. Tymi kwasami są głównie lotne kwasy tłuszczowe, takie jak: mrówkowy, octowy, propionowy, masłowy, walerianowy, kapronowy. Do innych produktów fazy acidogennej należą: alkohol metylowy lub etylowy oraz aldehyd mrówkowy lub octowy; powstają również gazy, takie jak dwutlenek węgla i wodór. Metanogenne produkty jak np.: kwas mrówkowy, kwas octowy, metanol, dwutlenek węgla i wodór cząsteczkowy mogą być przekształcane do metanu przez bakterie metanowe. Jest to efekt redukcji dwutlenku węgla wodorem, czego efektem jest obniżenie jego ciśnienia parcjalego (poniżej 10^{-4} bara). Taka sytuacja prowadzi do swobodnego przekształcania metanogennych produktów do kwasu octowego oraz do rozwoju bakterii II fazy fermentacji, wymagających odpowiednio niskiego ciśnienia parcjalego wodoru.
- Faza III acetogenna – etap, w którym zachodzi proces przekształcania kwasów organicznych zawierających od 3 do 6 atomów węgla do kwasu octowego, wodoru i dwutlenku węgla. Powstałe produkty wykorzystywane są przez bakterie metanogenne do produkcji metanu. Jest to najtrudniejsza

faza fermentacji ze względu na wysokie zapotrzebowanie na energię zużywaną podczas przekształcania kwasów organicznych do octanów.

- Faza IV metanogenna – w tej fazie produkowany jest metan, jest to ostatnia faza fermentacji metanowej. Około 70% metanu powstaje z octanów, dlatego jest to najważniejszy substrat pośredniczący w całym procesie.

Produktem fermentacji metanowej jest biogaz składający się głównie z metanu (50% - 70%) i dwutlenku węgla (30% - 50%). Dodatkowo, może zawierać azot cząsteczkowy, wodór oraz siarkowodór. Gaz ten powstaje na składowiskach odpadów oraz w oczyszczalniach ścieków w wydzielonych komorach fermentacyjnych. Najczęściej jest on tam wykorzystywany do produkcji energii elektrycznej, wykorzystywanej przez obiekt produkcyjny, celem obniżenia zapotrzebowania na energię pochodzącą z linii energetycznych [11].

3. Wady i zalety wytwarzania biogazu oraz jego wpływ na gospodarkę energetyczną kraju

Metody biologiczne, takie jak fermentacja metanowa, są szeroko stosowane w celu stabilizacji osadów, zmniejszając tym samym ilość osadu, oraz wytwarzając biogaz, mogący stanowić substrat do produkcji różnego rodzaju energii [5,19].

Biogaz jest odnawialnym, czystym źródłem energii. Jedną z głównych zalet stosowania biogazu jest jego wytwarzane w sposób bezpieczny dla środowiska na drodze utylizacji odpadów biologicznych, umożliwiając tym samym zmniejszenie poziomu ich szkodliwości. Metan jest gazem wpływającym w większym stopniu na efekt cieplarniany niż CO₂, jednak w ujęciu globalnym to CO₂ stanowi główny czynnik efektu cieplarnianego, ponieważ jego ilość w atmosferze jest większa. Stosowanie biogazu zmniejsza potrzebę korzystania z paliw kopalnych, takich jak ropa naftowa i węgiel [1]. Z perspektywy ekonomicznej wykorzystywanie biogazu przez oczyszczalnie ścieków może przynieść wymierne korzyści finansowe poprzez produkcję energii elektrycznej oraz ciepłej wykorzystanej na potrzeby pracy oczyszczalni. Dodatkowo, odpady powstające w procesie fermentacji mogą być sprzedawane jako podstawowy składnik nawozów rolniczych.

Niestety, aktualne technologie wytwarzania biogazu nie pozwalają w pełni wykorzystać wydajności tego procesu. Należałoby opracować nowy system, który pozwoliłby na uproszczenie technologii i uczyniłby go bardziej efektywnym i niedrogim. Wynika to z faktu, że produkcja biogazu na dużą skalę nadal nie jest możliwa, a koszty związane z budową odpowiedniej instalacji mogłyby przewyższyć przypuszczalne zyski [6]. Obecnie dostępne biogazownie są w stanie zaspokoić jedynie niektóre potrzeby energetyczne. Ze względu na zmiany w składzie ścieków, niektóre z nich przestają nadawać się do produkcji biogazu.

W ostatnich dziesięcioleciach technologie stosowane w oczyszczalniach ścieków podlegają procesowi ciągłego doskonalenia. Powoduje to wzrost zapotrzebowania na energię, wykorzystywaną do przeprowadzenia procesu oczyszczania. Głównym celem oczyszczalni ścieków stała się minimalizacja zużycia energii, która przy zastosowaniu fermentacji metanowej pozwoliłaby na samowystarczalność oczyszczalni, a co za tym idzie przyczyniłaby się do wdrażania gospodarki obiegu zamkniętego [2]. Problem ten przyczynił się do zbadania różnych aspektów samowystarczalności energetycznej w oczyszczalniach ścieków. Według naukowców konieczne są dwa warunki wstępne dla poprawy bilansu energetycznego w komunalnych oczyszczalniach ścieków: optymalizacja całkowitego zużycia energii podczas oczyszczania ścieków oraz zastosowanie technologii fermentacji metanowej do pozyskiwania energii [9]. W Polsce biogaz wykorzystywany jest w głównej mierze na potrzeby samych oczyszczalni jako energia cieplna do ogrzewania komór fermentacyjnych, budynków oczyszczalni oraz jako energia elektryczna do napędzania pomp, dmuchaw, mieszadeł, wentylatorów oraz oświetlenia. Skoncentrowanie dalszego rozwoju technologii oczyszczania ścieków na zwiększeniu ilości zanieczyszczeń usuwanych na drodze fermentacji metanowej poszerzy możliwości nie tylko samowystarczalnych lub neutralnych energetycznie oczyszczalni ścieków, ale również oczyszczalni, których nadwyżka mocy i ciepła może zostać dostarczona innym konsumentom [13].

4. Mikrobiologiczny rozkład celulozy

Celuloza jest trudno rozkładalnym liniowym polisacharydem reszty glukozy z wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Gromadzi się ona w środowisku w postaci biomasy roślinnej i rozkładana jest przez w

procesach celulolitycznych prowadzonych przez mikroorganizmy wytwarzające enzymy- celulazy. Można wyróżnić w tej grupie: celulazę (endo- β -1,4-endoglukanazę), która hydrolizuje wiązania glikozydowe w łańcuchu celulozy, egzo- β -1,4-glukanazę, rozszczepiającą nieredukujący koniec celulozowy i elementy włókienek krystalicznej celulozy oraz β -1,4-glukozydazę. β -1,4-glukozydaza katalizuje reakcję rozkładu celobiozy i rozpuszczalną w wodzie celodekstrynę do glukozy. Jedynie współdziałanie wyżej wymienionych enzymów pozwala na całkowitą hydrolizę celulozy do glukozy [7].

Do tej pory wyizolowanych zostało wiele szczepów bakteryjnych o potencjale celulolitycznym, które wykazują zdolność do wzrostu i działania zarówno w warunkach beztlenowych, jak i tlenowych. Najszerszą grupą tlenowych bakterii celulolitycznych są *Actinobacteria*, a do najlepiej poznanych zalicza się bakterie z rodzaju *Cellulomonas* i *Thermobifida*. Bakterie beztlenowe należą głównie do typu *Firmicutes*, w przeważającej części do gatunku *Clostridium* sp. Odpowiednio, grupy beztlenowców i bakterii tlenowych charakteryzują się odmienną strategią rozkładu celulozy. Bakterie beztlenowe degradują celulozę poprzez system skompleksowanych enzymów, które występują w celulosomach, na przykład u *Clostridium thermocellum*. U bakterii tej po raz pierwszy zaobserwowano i opisano budowę celulosomów. Kompleksy te obecne są również u innych bakterii z rodzaju *Clostridium*, np. *C. cellulolyticum*, *C. perfiringens*, *C. cellulovorans*, czy *Ruminococcus albus* oraz *Fibrobacter succinogenes* bytujących w żwaczu przeżuwaczy. Beztlenowe bakterie celulolityczne obecne są w szczególności w przewodach pokarmowych zwierząt roślinożernych, w których panują trudne warunki beztlenowe czy środowiskach wodnych. W przypadku bakterii tlenowych, degradacja celulozy prowadzona jest wolne enzymy wytwarzane zewnątrzkomórkowo, łatwe do odzyskania z hodowli. Wśród celulolitycznych bakterii tlenowych wyróżnia się gatunki glebowe, zdolne do produkcji wtórnych metabolitów, np. *Streptomyces* sp., *Bacillus* sp. czy *Micromonospora* sp., a także do tworzenia endospor i egzospor *Bacillus* sp., *Micromonospora* sp., *Thermobifida* sp. Kontakt pomiędzy bakteriami tlenowymi a rozkładaną celulozą nie jest konieczny, mimo to większość mikroorganizmów przylega do degradowanego materiału [19, 21].

Bakterie zdolne do degradacji celulozy charakteryzują się przede wszystkim wysoką szybkością wzrostu, co pozwala na szybkie wytwarzanie rekombinowanych enzymów. Dodatkowo, bakterie celulolityczne izolowane są ze środowisk o stosunkowo trudnych warunkach bytowania, dzięki czemu ich enzymy są stabilne w nawet bardzo trudnych warunkach. Wysoka temperatura czy skrajne wartości pH występujące w czasie procesu fermentacji metanowej mogą powodować zwiększenie wydajności enzymatycznej hydrolizy i fermentacji [15]. Aby pozyskać mikroorganizmy o jak najwyższej skuteczności działania celulaz, izoluje się je z miejsc, w których wcześniej mogły wykształcić aparat celulolityczny na drodze adaptacji (gleba, odchody przeżuwaczy, kompost czy substancje organiczne) [8]. Wzrost mikroorganizmów celulolitycznych w warunkach laboratoryjnych, można prowadzić na podłożu zawierającym karboksymetylocelulozę (CMC), NaNO_3 , K_2HPO_4 , KCl , MgSO_4 , ekstrakt drożdżowy, glukozę, agar i/lub czerwień Kongo [4,7]. Barwnik w postaci czerwieni Kongo dodawany jest celem wizualnej oceny degradacji celulozy przez wyizolowane mikroorganizmy. Wykorzystywany jest również sposób detekcji, w którym inkubowane płytki zalewane są płynem Lugola. Hodowla prowadzona jest wtedy na podłożu CMC bez czerwieni Kongo [18]. W obu przypadkach wykorzystywany jest mechanizm tworzenia się kompleksu pomiędzy polisacharydem i barwnikiem, czego efektem jest ujawniający się obszar przejaśnienia wokół kolonii o potencjale celulolitycznym [7].

5. Proces produkcji biogazu w skali laboratoryjnej

Dzisiejszy rozwój nowych procesów i technologii wymaga przetestowania ich w skali laboratoryjnej aby sprawdzić możliwość ich późniejszego wykorzystania w większej skali. Proces fermentacji metanowej w skali laboratoryjnej wymaga ścisłej kontroli jego parametrów takich jak: temperatura oraz ciśnienie. W tym celu układ należy zaopatrzyć o odpowiednie sondy oraz zautomatyzowany system ich obsługi.

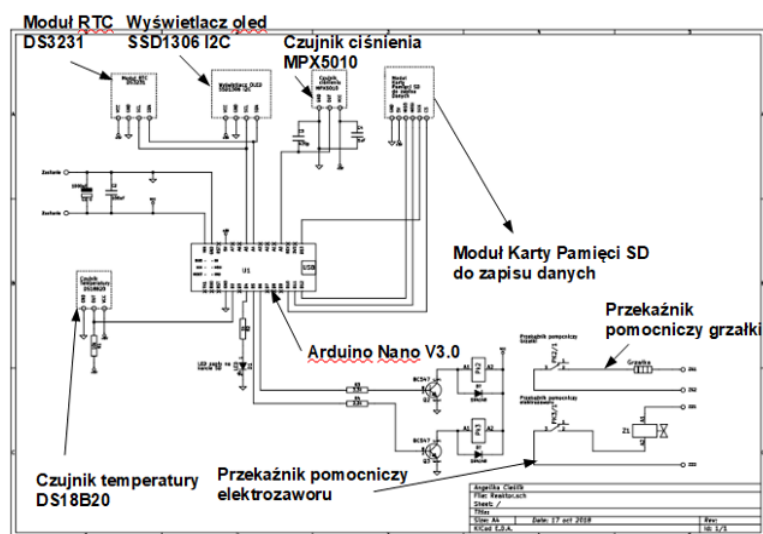
Na wstępie zakłada się stałą temperaturę procesu zbliżoną do pracy komór fermentacyjnych w oczyszczalni ścieków. Temperatura w reaktorze jest kontrolowana i uzyskiwana przez zastosowaną w układzie grzałkę. Każdy układ technologiczny i laboratoryjny musi być kontrolowany ze względu na: bezpieczeństwo pracowników, określenie wydajności oraz możliwość zmiany parametrów technologicznych, dlatego też aby ułatwić bezpieczne analizy należy zastosować automatyczny system kontroli. Sterowanie procesu

w przypadku prowadzenia tego projektu zaprogramowano w środowisku Arduino, ze względu na to, że jest on prosty w użytkowaniu i stosunkowo tani.

Zarówno temperatura w reaktorze, jak i wytworzone w nim ciśnienie jest mierzone przez czujniki: temperatury (DS18B20) oraz ciśnienia (MPX5010). W celu uniknięcia błędów odczytu temperatury oraz prawidłowego działania grzałki należy wprowadzić histerezę równą $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

W układzie należy zastosować również elektrozawór, ponieważ w założeniach projektowych wytworzony biogaz nie będzie magazynowany. Wprowadzenie elektrozaworu ma również za zadanie zabezpieczenie układu przed ewentualnymi uszkodzami związanymi z niekontrolowanym wzrostem ciśnienia w reaktorze. Otwieranie elektrozaworu w projektowanym układzie następuje za każdym razem, gdy w reaktorze wytworzy się ciśnienie równe 9.5 kPa (maksymalne ciśnienie mierzone przez czujnik to 10 kPa), a zamykanie po spadku ciśnienia do 0 kPa.

Na rysunku 1 znajduje się schemat elektroniczny zaprojektowanego układu kontroli automatycznej



w programie KICad E.D.A. Przedstawiono na nim wszystkie elementy zautomatyzowanego systemu kontroli układu laboratoryjnego do procesu fermentacji metanowej to jest: Arduinonano V3.0, moduły: RTC (czasu rzeczywistego), karta pamięci SD do zapisu danych, wyświetlacz oled, przełącznik dwukanałowy dla elektrozaworu oraz grzałki, czujniki: ciśnienia i temperatury.

Rys. 1 Schemat systemu automatycznego sterowania reaktorów do produkcji biogazu w skali laboratoryjnej planowany w projekcie

6. Podsumowanie

Zastosowanie mikroorganizmów celulozycznych może mieć ogromny wpływ na poprawę efektywności hydrolizy biomasy osadów ściekowych kierowanych do komór fermentacyjnych, co za tym idzie poprawę efektywności oraz obniżenie kosztów produkcji biogazu. Wykorzystanie biopreparatu składającego się z efektywnie działających mikroorganizmów rozkładających celulozę pozwoliłoby na pełniejsze wykorzystanie potencjału osadów ściekowych powstających na oczyszczalni ścieków, ich efektywną utylizację i produkcję większej ilości biogazu. W układach kogeneracyjnych możliwe jest produkowanie energii elektrycznej oraz cieplnej, wykorzystywanej później w procesach technologicznych, co pozwala na wykorzystanie powstającej energii na potrzeby własne oczyszczalni, a co za tym idzie na krok w kierunku gospodarowania surowcami i energią

w zamkniętym obiegu. Technologia wytwarzania biogazu wciąż nie jest doskonała i wymaga dopracowania, ale posiada wiele zalet, które mogą mieć ogromne znaczenie w przyszłości. Wyeliminowanie wad, obniżenie kosztów i zwiększenie wydajności produkcji biogazu i biogazowni odegra w polityce energetycznej światie [10].

Podziękowanie

Badania finansowane przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu społecznego w ramach projektu "Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania innowacje" POWR.03.05.00-00-Z098/17

Bibliografia

- [1] [www1] https://www.chspwik.pl/o_firmie/oczyszczalnia_sciekow.html data dostępu: 1.12.18
- [2] Bhardwaj S, Das P, A Review: Advantages and Disadvantages of Biogas, *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4, s. 890-893, 2017
- [3] Chudoba, P, Sardet, C, Palko G & Guibelin E, Main factors influencing anaerobic digestion of sludge and energy efficiency at several large WWTP in central Europe. *Journal of Residuals Science and Technology*, 8, s. 89-96, 2011.
- [4] Czekala W., Smurzyńska A., Kozłowski K., Brzoski M., Chełkowski D., Gajewska K., Kofermentacja osadów ściekowych sposobem na ich zagospodarowanie oraz produkcję energii. *Problemy Inżynierii Rolniczej*. 1, 5-14, 2017.
- [5] Ferbiyanto A., Rusmana I., Raffiudin R., Characterization and Identification of Cellulolytic Bacteria from gut of Worker *Macrotermes gilvus*, *HAYATI Journal of Biosciences*, 22, 197-200, 2015.
- [6] Firdaus G, Ahmad A, Management of urban waste pollution in developing countries. *Int. J. Environ. Res.*, 4, s. 798-806, 2010.
- [7] Godliving Y, Mtui S, Trends in Industrial and Environmental Biotechnology Research in Tanzania, *African Journal of Biotechnology*, 6, s. 2860-2867, 2007.
- [8] Gupta P., Samant K., Sahu A., Isolation of Cellulose-Degrading Bacteria and Determination of Their Cellulolytic Potential, *International Journal of Microbiology*, 2012.
- [9] Irfan M., Safdar A., Syed Q., Nadeem M., Isolation and screening of cellulolytic bacteria from soil and optimization of cellulose production and activity, *Turkish Journal of Biochemistry*, 37, 3, 287-293, 2012.
- [10] Jenicek P, Kutil J, Benes O, Todt V, Zabranska J, Dohanyos M, Energy self-sufficient sewage wastewater treatment plants: is optimized anaerobic sludge digestion the key? *Water Sci Technol.*, 68, s. 1739-1744, 2013.
- [11] Kuziemska B., Trébiska J., Wieremiej W., Klej P., Pieniak – Lendzion K.: Benefits and risks in the production of biogas; *Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach*; 103, s. 99-113, 2014.
- [12] Lewandowski W.: *Proekologiczne odnawialne źródła energii*; WNT, Warszawa, 2012
- [13] Miksch K., Sikora J.: *Biotechnologia ścieków*; PWN; 218 – 222; Warszawa, 2010.
- [14] Nowak O, Keil S & Fimml C, Examples of energy self-sufficient municipal nutrient removal plants. *Water Science and Technology*, 64, s. 1-6, 2011.
- [15] Pilarski K., Adamski M.: *Perspektywy wytwarzania biogazu przy uwzględnieniu mechanizmów reakcji w zakresie analizy ilościowej i jakościowej procesów fermentacji*; Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu; 54, s. 81-86, 2009.
- [16] Pinheiro G. L., Correa R. F., Cunha R. S., Cardoso A. M., Chaia C., Clementino M. M., Garcia E. S., Souza W., Frásés S., Isolation of aerobic cultivable cellulolytic bacteria from different regions of the gastrointestinal tract of giant land snail *Achatina fulica*, *Front. Microbiol.* 6, 860, 2015.
- [17] Schlesinger W.H.: *Biogeochemistry. An analysis of global change*; Academic Press, San Diego; s. 231-238, 1997
- [18] Smith M.R., Zinder S.H., Mah R.A.: Microbial methanogenesis from acetate; *Process Biochemistry*; 15, s. 34-39, 1980.

-
- [19] Trivedi N., Reddy C. R. K., Radulovich R., Jha B., Solid state fermentation (SFF)- derived cellulose for saccharification of the green seaweed *Ulva* for bioethanol production, *Algal Research*, 9, 48-54, 2015.
- [20] Rocher M., Goma G., Begue A.P., Louvel L. and Rols J.L., Toward a reduction in excess sludge production in activated sludge process. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 51, s.883- 890, 1999.
- [21] Załuska M., Piekutin J., Margiel L., Efektywność energetyczna i ekonomiczna funkcjonowania biogazowni w zależności od zastosowanego substratu. *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 9, 51-56, 2018.
- [22] Ziemińska A., Węgrzyn A.: *Laboratorium mikrobiologiczne. Wybrane ćwiczenia z mikroskopii ogólnej i stosowanej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.

Badanie właściwości fizykochemicznych pyłów z procesu oczyszczania spalin w ITPOK

Dominika Bistula¹, Szymon Nowak¹, Mateusz Sylwa¹, Lilianna Piec¹, Nikolina Poranek¹, Aleksandra Górniak¹, Monika Czop², Barbara Kozielska³

¹*Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, kierunek: Inżynieria Środowiska, specjalność: Gospodarka Odpadami, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: dominika.bistula@onet.pl, szymnow884@student.polsl.pl, mati2710@gmail.com, liliannapiec@gmail.com, nikolina.poranek@gmail.com, aleksandra.gorniak.pl@gmail.com,*

²*Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, monika.czop@polsl.pl*

³*Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Ochrony Powietrza, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, barbara.kozielska@polsl.pl*

Streszczenie

Odpady komunalne towarzyszą człowiekowi każdego dnia. Wzrastająca ilość odpadów wymusza na cywilizacji technicznej poradzenie sobie z nimi w sposób niezagrażający środowisku naturalnemu. Odpowiedzią może być Gospodarka Obiegu Zamkniętego (GOZ), która nakazuje ponowne wykorzystanie m.in. ubocznych produktów termicznej degradacji odpadów. W artykule zaprezentowano wyniki badań właściwości fizykochemicznych pyłów pochodzących z procesu oczyszczania spalin w Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK) w Poznaniu. Otrzymane wyniki są istotne ze względu na ewentualną możliwość zagospodarowania pyłów jako dodatku do betonu.

Słowa kluczowe: odpady komunalne, właściwości fizykochemiczne, pył z oczyszczania spalin, ITPOK

1. Wstęp

Odpady są obecne od początku rozwoju cywilizacji. Są one istotnym problemem, gdyż ludzie nie są w stanie się ich pozbyć. Jednym z rozwiązań zaistniałego problemu było wprowadzenie odpowiednich regulacji prawnych, w tym dyrektyw Unii Europejskiej oraz aktów prawnych w ustawodawstwie polskim, aby móc rozsądnie nimi gospodarować. W Polsce powstała ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21), aby gospodarować odpadami w sposób zapewniający bezpieczeństwo środowisku oraz ludziom [1].

Według ustawy [2] pod pojęciem odpady należy rozumieć „każdą substancję lub przedmiot, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć lub do których pozbycia się jest zobowiązany”. Istnieje wiele klasyfikacji odpadów, ze względu na miejsce ich powstawania, strukturę czy skład. Jednak najbardziej klasyczny podział obejmuje odpady: komunalne, przemysłowe oraz niebezpieczne. W artykule poruszono kwestię odpadów komunalnych, czyli odpadów wytworzonych w gospodarstwach domowych. To właśnie ta frakcja stanowi ogromny problem. Do tej frakcji odpadów zalicza się również odpady wytwarzane w handlu detalicznym, przedsiębiorstwach, budynkach biurowych, instytucjach edukacyjnych, placówkach opieki medycznej i urzędach administracji publicznej, o charakterze oraz składzie podobnym do komunalnych. Rosnąca ilość odpadów komunalnych wiąże się z ciągłym rozwojem człowieka oraz zwiększającą się konsumpcją.

Ilość i skład morfologiczny odpadów komunalnych związany jest z miejscem ich powstawania, zamożnością społeczeństwa oraz rodzajem wybieranych przez konsumentów produktów. Istotny wpływ na formę oraz masę wytwarzanych odpadów mają także: rodzaj umiejscowienia (wieś, miasto), na którym są one wytwarzane, gęstość zaludnienia, kategoria zabudowy (jednorodzinna, wielorodzinna), atrakcyjność turystyczna, występowanie budynków użyteczności publicznej oraz występowanie, typ, wielkość i suma obiektów handlowych, drobnego przemysłu i usług.

Pod pojęciem odpadów niebezpiecznych rozumie się odpady, które posiadają jedną z cech niebezpiecznych, przedstawionych w ustawie [2]. Odpady niebezpieczne mogą występować w strumieniu przemysłowym oraz komunalnym [3].

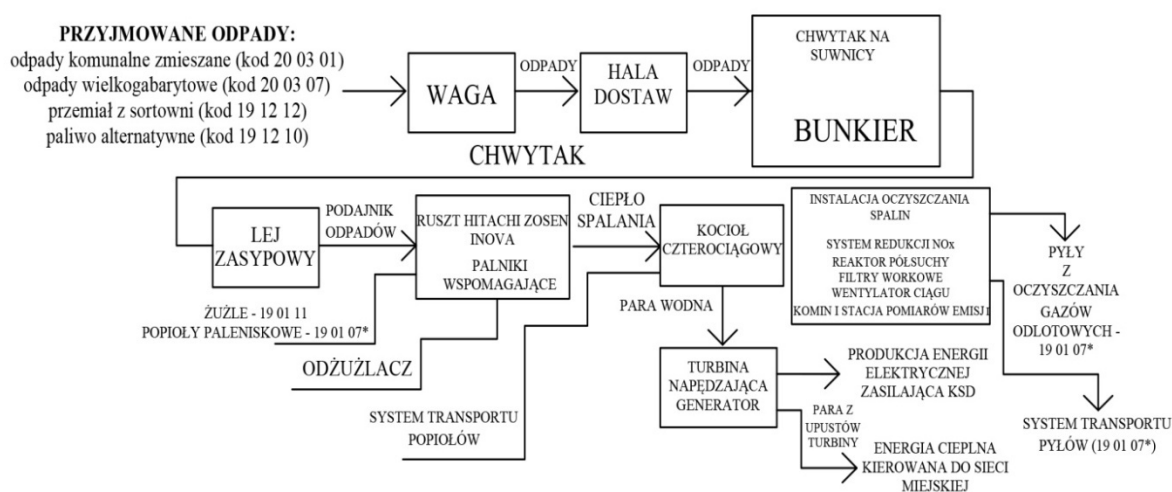
Ze względu na duży problem gospodarowania odpadami ustanowiona została tzw. hierarchia postępowania z nimi. Są to zasady, uszeregowane w kolejności, w jakiej powinno się postępować, aby optymalnie wykorzystać potencjał odpadów. W pierwszej kolejności należy zapobiegać ich powstawaniu. Oczywiście jest to najlepsze rozwiązanie, ale i najtrudniejsze, ponieważ nie jest możliwe całkowite ich wyeliminowanie, szczególnie w przypadku gospodarki linearnej. Na drugim miejscu znajduje się minimalizacja, proces łatwiejszy, co nie znaczy, że prosty w zastosowaniu. Kolejne etapy to recykling, odzysk np. energii oraz unieszkodliwianie np. przez składowanie. Przez recykling rozumie się procesy, w ramach których odpady są ponownie przetwarzane na produkty, materiały bądź substancje wykorzystywane w pierwotnym lub innym celu. Obejmuje to ponowne przetwarzanie materiału organicznego, ale nie obejmuje odzysku energii (traktowanej jako osobna kategoria) oraz ponownego przetwarzania na materiały, które mają być wykorzystane jak paliwa. Odzysk energii to proces termiczny odbywający się zwykle w Instalacjach Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK). Należy jednak pamiętać, że odzysk energii jest tylko dodatkowym atutem przekształcania odpadów przez termiczną degradację [4].

Według danych statystycznych w 2015 roku w Polsce zostało zebranych 10 836,5 tys. Mg odpadów komunalnych [5]. Przeliczając to na jednego mieszkańca, otrzymuje się 283 kg odpadów rocznie, natomiast strumień odpadów zebranych selektywnie stanowi tylko 11 kg. Dodatkowo stale obserwuje się wzrost wytwarzania odpadów. W 2015 r. ponad połowa zebranych odpadów (5934,3 tys. Mg) została przeznaczona do odzysku [5]. W celu ułatwienia przetwarzania, ważne jest selektywne zbieranie, czyli takie zbieranie, aby oddzielić odpady o takich samych właściwościach i cechach w miejscu powstawania. Z roku na rok obserwuje się ciągły wzrost selektywnego zbierania odpadów, ale nie jest to jeszcze zadowalający poziom i problem stanowi jakość wyselekcjonowanego materiału.

2. Uboczne produkty termicznego przekształcania odpadów komunalnych

Proces termicznej degradacji można zastosować do przetworzenia kilku frakcji odpadów, w tym do zmieszanych odpadów komunalnych. Głównym celem procesu termicznego przekształcania odpadów jest odzysk energii. Ponadto istotne jest zmniejszenie objętości odpadów oraz obniżenie związanych z nimi zagrożeń, które polega na przechwytywaniu lub niszczeniu potencjalnie niebezpiecznych substancji [6].

Na rysunku 2.1 przedstawiony został uproszczony schemat blokowy analizowanej Instalacji.



Rys. 2.1. Uproszczony schemat Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych w Poznaniu (opracowanie własne).

W trakcie termicznego przekształcania odpadów komunalnych powstają stałe odpady, takie jak: popioły denne, popioły lotne, żużel. Średnie stężenie niektórych metali w odpadach i wtórnych produktach procesu spalania odpadów przedstawione zostało w tabeli 2.1[7].

Tab. 2.1. Średnie stężenie niektórych metali w odpadach i wtórnych produktach procesu spalania odpadów [7]

Pierwiastek	Odpady	Popiół	Popiół lotny	Pył z urządzeń odpylających	Emisja do powietrza
	mg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/m ³
Sb	10 – 60	10 – 80	20 – 60	40 – 120	<5
As	3 - 9	1 - 80	20 - 60	40 – 120	<50
Cd	5 - 15	0,5 - 10	50 - 150	50 - 1000	<10
Pb	400 - 1000	350 - 5000	2000 - 8000	2500- 12000	<50
Hg	0,5 - 5	<1	<5	1 - 30	<50
Se	0,8	0,4 - 1	4	10 - 20	<2
Sn	120	250	500	1700	-
Tl	0,2	<0,5	<0,5	<0,5	<1
Zn	600 - 2000	800 - 6000	5000 - 10000	5000 - 80000	<5
Pierwiastek	Odpady	Popiół	Popiół lotny	Pył z urządzeń odpylających	Emisja do powietrza
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Ti	1300	3500 - 8000	6500	7000 - 9000	4000
Cr	40 - 400	100 - 1200	200 - 800	100 - 1000	200 – 800
Mn	200 - 500	400 - 1000	700 - 1200	800 - 1500	900
Ni	20 - 130	50 - 800	100 - 300	100 - 300	100 – 200
Cu	200 - 1000	250 - 4500	300 - 1500	50 - 5000	300 – 3000
Pierwiastek	Odpady	Popiół	Popiół lotny	Pył z urządzeń odpylających	Emisja do powietrza
	%	%	%	%	%
Fe	2.5 - 5	5 - 15	3 - 5	3 - 6	4

W tabeli 2.2 przedstawiono średnie stężenie metali alkalicznych w odpadach i wtórnych produktach procesu spalania odpadów.

Tab. 2.2. Średnie stężenie metali alkalicznych w odpadach i wtórnych produktach procesu spalania odpadów [7]

Pierwiastek	Odpady	Popiół	Popiół lotny	Pył z urządzeń odpylających	Emisja do powietrza
	kg/Mg	mg/g	mg/g	mg/g	mg/m ³
Na	3 - 15	8 - 40	8 - 40	10 - 40	20 – 50
K	5	2 - 15	15 - 40	4 - 40	100
Rb	0,04	0,125	0,1	0,16	0,45

Mg		5 - 20		10 - 40	
Ca	10 - 35	50 - 100	100	50 - 100	50
Sr	0,12	0,2 - 1	0,5	0,65	0,45
Ba	0,73	0,5 - 2,5	2,5	2,5 - 3,5	1,3

W tabeli 2.3 przedstawiono zawartość mikrozanieczyszczeń organicznych we wtórnych produktach oczyszczania spalin ze spalania odpadów.

Tab. 2.3. Zawartość mikrozanieczyszczeń organicznych we wtórnych produktach oczyszczania spalin ze spalania odpadów [7]

Wtórny odpad	PCDDs	PCDFs	Chlorobenzeny	Chlorofenole	PCBs	WWA
	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
Popiół i żużel	0,001 - 0,05	0,05 - 0,5	2 - 160	6 - 40	2 - 50	5 - 19000
Popiół lotny	0,1 - 200	0,03 - 120	200 - 1600	20 - 500	0,1 - 50	10 - 300
Pył z układu oczyszczania spalin	100 - 1000	40 - 200	100 - 4000	50 - 10000	10 - 250	50 - 2000
Produkty oczyszczania spalin	0,7 - 30	1,4 - 70	0,03 - 0,4	50 - 200	20	30

3. Wykorzystanie popiołów lotnych

Na etapie kształtowania systemu gospodarki obiegu zamkniętego dąży się do maksymalnego wykorzystania wszelkich surowców. Dotyczy to także odpadów uzyskiwanych z ITPOK, które, jeśli spełniają odpowiednie normy mogą znaleźć szereg zastosowań [8].

Podczas spalania 1 Mg odpadów komunalnych powstaje około 0,075 Mg popiołów lotnych oraz pyłów po procesie odpylenia i oczyszczania spalin. Masa spalanych odpadów powoduje powstawanie dużych ilości pyłów, które wymagają zagospodarowania. Najczęściej popioły lotne, pochodzące nie tylko z ITPOK, wykorzystywane są w kilku gałęziach przemysłu: do produkcji materiałów konstrukcyjnych (beton, cement), w geotechnice (gdzie wykorzystywane są m.in. przy budowie dróg), w górnictwie, rolnictwie oraz przy produkcji tworzyw sztucznych i ceramiki [9].

Szerokie zastosowanie popiołów w branży cementowej uzasadnione jest ich właściwościami pucolanowymi, w obecności wody wiążą się ze związkami wapniowymi. Popioły lotne wykorzystywane są do produkcji cementu portlandzkiego. Beton wytwarzany z takiego połączenia ma większą szczelność, a zawarte w nim zbrojenie wykazuje zwiększoną odporność na korozję. Popioły dzięki swoim właściwościom stały się alternatywą dla tradycyjnych (naturalnych) kruszyw mineralnych. Obserwuje się wzrostową tendencję w wykorzystaniu popiołów w odniesieniu tradycyjnych kruszyw. Patrząc pod kątem ekologicznym, możliwość wykorzystania odpadu, oraz biorąc pod uwagę aspekt ekonomiczny, mniejsze zużycie energii i zasobów naturalnych popioły są cennym kruszywem sztucznym.

Przy budowie dróg popioły lotne, wykorzystuje się jako podbudowę pod kolejne warstwy drogi. Normy dopuszczają stosowanie popiołów w dolnych warstwach nawierzchni pod warunkiem, że będzie to miejsce suche lub w górnych warstwach pod warunkiem zastosowania odpowiedniego spoiwa. [10,11]. Dzięki zastosowaniu znormalizowanych popiołów z węgla brunatnego lub kamiennego, zastosowanie znajdują one także jako dodatki do materiału wiążącego, zdarza się, że są samodzielnym materiałem wiążącym. Dzięki zastosowaniu popiołów lotnych możliwe jest obniżenie kosztu spoiwa, uzyskując spoiwo o takich samych parametrach stabilizacji, jak dotychczas stosowane z czystego wapna i cementu [12].

Popioły lotne pochodzące z procesu odsiarczania gazów znalazły zastosowanie w górnictwie. Głównym wykorzystaniem jest wypełnianie pyłami podziemnych wyrobisk grożących zawalaniem, a tym samym stanowiących niebezpieczeństwo dla ludzi i miast znajdujących się na powierzchni. Ponadto za pomocą popiołów lotnych zamyka się nieużywane korytarze kopalniane, a także naturalne przestrzenie powstałe w skale. Dodatkowo po wymieszaniu z wodą, pyły wykorzystywane są w obszarach zagrożonych pożarem takich jak hałdy węgla. Dzięki ekranowaniu hałd mieszaniną popiołu i wody redukuje się w sposób znaczący ryzyko pożaru. Popioły stosowane w górnictwie klasyfikowane są jako odpad z grup 01, 10, 12, 17, 19, dlatego wszelkie wykorzystanie ich, poprzez wprowadzenie pod ziemię musi uwzględniać charakterystykę danego popiołu (tj. właściwości, skład), a także charakterystykę miejsca, w którym ma być on wykorzystany [13].

Innym zastosowaniem popiołów z węgla brunatnego jest stosowanie jako nawóz, szczególnie na glebach kwaśnych. Poprzez jego dodatek poprawia się właściwości fizyczne gleb, wzrasta ich zasadowość oraz pojemność kompleksyjnego. Standardowo używa się popiołu w nawozach wapniowo- magnezowych, które dostarczają cenne składniki dla wzrostu roślin takie jak magnez, a jednocześnie alkalizują gleby [14].

Popioły lotne mogą zostać zastosowane także jako wypełniacze w procesie produkcji tworzyw sztucznych w ilości do 25 % składu tworzywa. Pozwala to na wzrost właściwości mechanicznych tworzyw, spadek palności, a także spadek kosztów produkcji. Podczas produkcji tworzyw dąży się do uzyskania paramentów wyjściowych co najmniej takich, jak w produkcie nie zawierającym popiołów. W przemyśle produkcji tworzyw popioły mogą zostać wykorzystane pod warunkiem, że nie będą wpływać one negatywnie na środowisko, a także ze względów ekonomicznych - wpływ barwy popiołu nie będzie zasadniczym kryterium [15].

Dzięki zwiększaniu własności mechanicznych materiałów popioły lotne znalazły zastosowanie w nowym materiale – sialonach. Te materiały ceramiczne cechują się wysoką wytrzymałością mechaniczną, odpornością termiczną, a także bardzo wysoką odpornością na ścieranie. Dlatego wykorzystuje je się do produkcji narzędzi do cięcia rur i drutów, a także innych narzędzi skrawających, narzędzi do ciągłego odlewania metali, narzędzi górniczych do skał i węgla kamiennego, w silnikach turbinowych i tłokowych. Struktura tych związków upodabnia je do glinokrzemianów, co czyni popioły lotne przydatnym materiałem do syntezy sialonów. Istotnym parametrem popiołu w produkcji sialonów jest ilość niespalonego węgla. Jego duża ilość pozwala na przeprowadzenie redukcji karbotermicznej, która wymaga wprowadzenia do surowca glinokrzemianowego węgla, co wiąże się z problemem homogenizacji takiej mieszaniny. Problem ten jest niemal idealnie rozwiązany, ponieważ w popiołach lotnych, w każdej cząstce można znaleźć pewną ilość węgla [16,17].

4. Charakterystyka popiołu

W ramach badań analizowano właściwości fizykochemiczne pyłu pochodzącego z oczyszczania gazów odlotowych z Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych w Poznaniu.



Rys. 4.1. Pył z Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych

Badany pył o barwie jasnoszarej, zaliczany do odpadów o kodzie: 19 01 07* -Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych; klasyfikuje się go na Instalacji jako odpad niebezpieczny [18]. Zaobserwować w nim można większe i mniejsze frakcje (Rys 4.1.). Szczególnie widoczne są grudy, które są zlepionymi cząsteczkami mniejszych frakcji pyłu. Mają one różne wielkości i można je łatwo kruszyć w palcach. Głównie pył występuje w postaci proszku, który bardzo mocno się pyli. Jest to odpad niebezpieczny, może stwarzać zagrożenie dla zdrowia człowieka i uciążliwe dla środowiska. Dodatkowo trzeba nadmienić, że jego zapach jest drażniący i

działa niekorzystnie na drogi oddechowe. Podczas kontaktu z badanym pyłem ważne jest używanie środków ochronnych w postaci rękawiczek, okularów ochronnych oraz maseczek przeciwpyłowych w celu ochrony dróg oddechowych.

5. Metodyka badań

Badany pył pochodzący z Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych w Poznaniu został poddany analizie według obowiązujących norm, których zakres podano w tabeli 5.1.

Tab.5.1 Normy zastosowane do analizy pyłu

Parametr	Jednostka	Symbol	Norma
Oznaczanie wilgoci całkowitej metodą suszarkową	%	W_a	PN-ISO 687:2002
Oznaczanie wilgotności całkowitej metodą wagową	%	W_c	PN-ISO 579:2002
Oznaczanie gęstości nasypowej	kg/m^3	ρ_n	PN-EN 1097-3:2000
Oznaczanie strat prażenia	%	LOI	PN-EN 196-2:2013
Oznaczenie rozkładalnych i nierozkładalnych substancji organicznych	%	RSO, NSO	PN-EN 16192:2012
Oznaczanie objętości właściwej pyłu	m^3/kg	V_{wt}	PN-74/Z-04002.01
Oznaczanie gęstości bezwzględnej	kg/m^3	γ_p	PN-EN 196-5:2011
Oznaczanie powierzchni właściwej	m^2/kg	S	Procedura wewnętrzna Katedry Ochrony Powietrza
Oznaczanie wskaźnika porowatości	-	p	PN-EN 196-5:2011
Oznaczanie palności odpadów przez gwałtowne reakcje chemiczne	-	-	PN-EN 15590:2011
Oznaczanie węgla całkowitego	%	C	PN-ISO 609:1996
Oznaczanie węgla organicznego	%	TOC	PN-EN 16192:2012
Oznaczanie zawartości azotu ogólnego	%	N	PN-G-04523:1992
Oznaczanie zawartości azotu amonowego	mg/dm^3	NH_4	PN-ISO 5664:2002
Oznaczanie siarki całkowitej. Metoda Eschki	%	S	PN-ISO 334:1997
Oznaczanie zawartości fosforu w odpadach	%	P	PN-EN ISO 6878:2006/Ap2:2010P
Oznaczanie zawartości potasu, sodu, wapnia, litu i baru metodą fotometrii płomieniowej	%	K, Na, Ca, Li, Ba	PN-2-15011-3:2001
Oznaczenie zawartości metali ciężkich	mg/kg	Cd, Cu, Pb, Zn	PN-EN 13657

6. Wyniki badań

W tabelach 6.1 – 6.5 zaprezentowane zostały wyniki badań wybranych właściwości fizykochemiczne pyłu powstającego w systemie oczyszczania spalin po termicznej degradacji odpadów komunalnych.

Tab.6.1 Podstawowe właściwości fizykochemiczne w badanym pyłu

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość średnia	
Wilgotność	W_C	%	1,26	
Gęstość nasypowa	ρ_n	kg/m ³	478,04	
Straty prażenia	600°C	LOI	% s.m.	6,22
	815°C			20,24
	950°C			22,47
Rozkładalne substancje organiczne	RSO	%	5,36	
Nierozkładalne substancje organiczne	NSO	%	0,86	

Średnia wilgotność badanego pyłu wyniosła 1,26%, jest to wartość stosunkowo niska. Badany pył wykazuje właściwości higroskopijne. Przeprowadzono obserwację, podczas której pył przez miesiąc był wystawiony na warunki zewnętrzne w sali laboratoryjnej. W efekcie otrzymano przyrost wilgotności rzędu 4,5%.

Średnia wartość gęstości nasypowej badanego pyłu wyniosła 478,04 kg/m³. Popioły lotne pochodzące z elektrowni konwencjonalnej charakteryzują się prawie 2 razy wyższą gęstością nasypową (799 kg/m³) niż pył z ITPOK [19]. Jest to ściśle związane z rodzajem spalane go materiału.

Wysoka wartość straty prażenia zwiększa higroskopijność pyłów oraz popiołów. Zmniejsza wytrzymałość na działanie niskich temperatur betonu z ich dodatkiem. Wartość strat prażenia ma wpływ na pogorszenie wyglądu powierzchni betonu. Ponadto utrudniony jest proces powierzchniowego utwardzania się betonu. Zawartości niespalonego węgla ma wpływ na wygląd pyłu im ciemniejszy kolor, tym wyższa zawartość niespalonego węgla [20]. Szczególnie istotnym parametrem dla betonu jest wartość strat prażenia w temperaturze 950°C, gdyż jest to wartość normowana. Dla kategorii C popiołu lotnego nie powinna ona przekraczać 9% s.m. [8]. Natomiast przy składowaniu pyłu jako odpadu niebezpiecznego, zgodnie z Rozporządzeniem w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach [21], wartość strat prażenia w temperaturze 600°C nie może przekroczyć 10% s.m. Na podstawie otrzymanego wyniku można powiedzieć, że zawartość LOI w pyłu mieści się w dopuszczalnej normie. Straty prażenia dla popiołu lotnego pochodzącego z elektrowni konwencjonalnej, w temperaturze 815°C wynoszą 5,48%, a w temperaturze 950°C 5,57% [19], można zauważyć, że wartości LOI dla pyłu z ITPOK są prawie 4 krotnie wyższe.

Zawartość rozkładalnych substancji organicznych (RSO) w badanym pyłu wynosi 5,36%, jest to stosunkowo niska wartość. Spowodowane jest to faktem, że substancje te ulegają szybkiej degradacji

Tab. 6.2 Parametry fizyczne badanego pyłu





Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość średnia
Objętość właściwa pyłu	V_{wt}	m ³ /kg	0,00041
Gęstość bezwzględna pyłu	γ_p	kg/m ³	2543,85
Powierzchnia właściwa pyłu	S	m ² /kg	745,48
Wskaźnik porowatości warstwy pyłu	p	-	0,74

Średnia powierzchnia właściwa pyłu wyniosła 745,48 m²/kg. Popioły lotne pochodzące z elektrowni konwencjonalnych charakteryzują się prawie o połowę niższymi wartościami tego parametru. W literaturze [22] wartości powierzchni właściwej mieszczące się w zakresie od 300 do 370 m²/kg [23].

Z kolei wyznaczona średnia wartość gęstości właściwej badanego pyłu wyniosła 2543,85 kg/m³. Jest ona wyższa niż w przypadku wspomnianych wcześniej popiołów lotnych z elektrowni, dla których gęstość mieści się w przedziale od 2070 kg/m³ do 2252,9 kg/m³ [22,23].

Porowatość badanego pyłu wynosząca 0,74 mieści się w przedziale od 0,70 do 0,90. Badany pył charakteryzuje się dużym stopniem porowatości.

Tab. 6.3 Właściwości odpadów niebezpiecznych

Parametr	Obserwacje	Rysunek
Palność	Po dodaniu 2 ml HNO ₃ do analitycznej próbki pyłu odczynnik wydzielił się specyficzny zapach, utrzymujący się kilka minut. W wyniku reakcji z HNO ₃ wydzielił się gaz. W porównaniu z pozostałymi próbkami występuje ciemna barwa o rzadkiej konsystencji.	
	Po dodaniu do badanego pyłu 0,1 M HCl powstała płynna konsystencja z osadem.	
	W przypadku dodania do badanego pyłu 0,1 M NaOH powstała płynna konsystencja z osadem.	
	Po dodaniu do analizowanej próbki 2 ml H ₂ SO ₄ powstała gęsta mieszanina przypominająca zaprawę cementową. Zaszła gwałtowna reakcja, wydzielił się specyficzny, ostry zapach.	

Reakcyjność	Po dodaniu wody destylowanej (H ₂ O) do badanego pyłu, barwa nie uległa zmianie w żadnej z przeprowadzonych prób. Nie zaszła reakcja chemiczna oraz nie zaobserwowano wydzielania się toksycznych gazów czy oparów.	
Wybuchowość	Po dodaniu wody destylowanej (H ₂ O) do badanego pyłu, barwa nie uległa zmianie. Powstały roztwór charakteryzował się ostrym drażniącym zapachem oraz rzadką konsystencją z osadem. Nie zaobserwowano wydzielania się toksycznych gazów lub oparów.	

Tab.6.4 Zawartość makroskładników w badanym pyłe

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość średnia
Węgiel całkowity	C	%	6,42
Węgiel organiczny	TOC	%	2,52
Azot ogólny	N _{og}	%	0,35
Azot amonowy	N _{NH4}	mg/kg	123,03
Siarka ogólna	S	%	0,66
Tlenek fosforu (V)	P ₂ O ₅	%	1,32
Fosfor	P	%	0,57
Potas	K	%	1,69
Wapń	Ca	%	15,70
Bar	Ba	%	0,48
Lit	Li	%	0,02
Sód	Na	%	1,41

Zawartość węgla organicznego jest parametrem związanym z unieszkodliwianiem poprzez składowanie. Zgodnie z Rozporządzeniem w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach [21] dopuszczalna wartość dla składowisk odpadów niebezpiecznych jest rzędu 6%. Oznacza to, że w badanym pyłe zawartość TOC nie przekracza dopuszczalnej wartości.

Zawartość fosforu, potasu, wapnia, sodu i siarki porównano z danymi popiołu lotnego [19] oraz z żużlem paleniskowym [24] z elektrowni konwencjonalnych. W żużlu oznaczono 0,22% fosforu, natomiast w popiele lotnym wartość fosforu wyniosła 0,13%. Stwierdza się, że w badanym pyłe zawartość fosforu jest ok. 2,5 krotnie wyższa. W przypadku potasu dla żużla jego wartość wyniosła 2,14%, dla popiołu lotnego 2,37%. Obydwie wielkości są wyższe od zawartości potasu w pyłe z ITPOK. Dla wapnia zawartość w żużlu wyniosła 2,98%, dla popiołu 2,37%, co dla obydwu wyników daje znacznie wyższą zawartość pierwiastka w badanym pyłe. Udział sodu w żużlu wyniósł 0,62%, w popiele 1,42%. Dla pyłu z ITPOK wartość sodu jest niższa o 0,01%, niż dla popiołu lotnego, natomiast dla żużla wartość sodu w pyłe jest wyższa. Zawartość siarki w żużlu wyniosła 0,03%, dla popiołu 0,19%. Dla badanego pyłu zawartość siarki jest ok. 3,5 krotnie wyższa w porównaniu do popiołu oraz 22 razy wyższa w zestawieniu z żużlem.

Tab.6.5 Zawartość metali ciężkich w badanym pyłe

Metal	Symbol	Jednostka	Wartość średnia	Wartość dopuszczalna dla
-------	--------	-----------	-----------------	--------------------------

				składowania
Kadm	Cd	mg/kg	56,88	5
Ołów	Pb		1243,92	50
Cynk	Zn		6187,70	200
Miedź	Cu		344,38	100

Wbadanym pyleoznaczono metale ciężkie, w tym: cynk, ołów, miedź oraz kadm. Szczególnie wysokie stężenie odnotowano dla cynku oraz ołowiu, natomiast zdecydowanie niższe dla miedzi oraz kadmu. Są to wartości, które przekraczają dopuszczalne stężenia zawarte w Rozporządzeniu w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach [21]. Krotność przekroczenia dla cynku wynosi ok. 31; dla ołowiu ok. 25; dla miedzi ok. 4, dla kadmu ok. 12.

Dla popiołu lotnego [19] oraz żużła paleniskowego [24] pochodzących z elektrowni konwencjonalnych zawartości wymienionych metali ciężkich są znacznie niższe niż w przypadku pyłu z ITPOK. Popiół lotny zawiera: Zn - 364mg/kg, Pb - 164 mg/kg, Cu - 66mg/kg oraz Cd - poniżej 2,1mg/kg, adla żużła: Zn - 87,5mg/kg, Pb - 83,2 mg/kg, Cu - 64,6 mg/kg oraz Cd - 1,01 mg/kg.

7. Podsumowanie

Badany pył pochodzący z ITPOK w Poznaniu zgodnie z katalogiem odpadów posiada kod 19 01 07* -odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych, więc zaliczany jest do grupy odpadów niebezpiecznych. Właściwością, która klasyfikuje pył jako odpad niebezpieczny jest wysoka zawartość metali ciężkich. Obecność metali ciężkich w pyłe może spowodować szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi oraz negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne. Dlatego podczas kontaktu ludzi z pyłem należy stosować odpowiednie środki ochronne w postaci masek przeciwpyłowych, rękawiczek ochronnych oraz okularów ochronnych. Należy też zapewnić odpowiednie warunki, aby pył nie przedostawał się w sposób niekontrolowany do środowiska naturalnego.

Przeprowadzone badania są istotne ze względu na ewentualną możliwość zagospodarowywania pyłów jako dodatek do betonu. Wykonany zakres oznaczeń pozwala na wstępną ocenę przydatności danego odpadu do wspomnianego zastosowania, jednak w następnym etapie należałoby zbadać właściwości betonu z dodatkiem pyłu. Jest to o tyle istotne, że pył jest materiałem niebezpiecznym i nie można pozwolić, aby negatywnie wpływał na środowisko. Sugerowanym rozwiązaniem jest wykorzystanie produktów wykonanych z betonu z dodatkiem pyłu w wyrobiskach po kopalniach soli lub na składowiskach.

Z podstawowych właściwości fizykochemicznych badanego pyłu istotną kwestią jest fakt, że wykazuje on właściwości higroskopijne. Ma to istotny wpływ podczas procesu wiązania betonu, dlatego ważne jest dobranie odpowiednich proporcji pyłu, cementu, wody i pozostałych składników. Istotną pod względem zagospodarowania pyłu jest również wartość strat prażenia, która może mieć wpływ na parametry wytrzymałościowe betonu np. mrozoodporność.

Powierzchnia właściwa i gęstość bezwzględna badanego pyłu w porównaniu do popiołów lotnych pochodzących z elektrowni konwencjonalnych jest znacznie wyższa. Pył z ITPOK-u charakteryzuje wysoki stopień wskaźnika porowatości.

Analizując zawartości makroskładników w badanym pyłe należy zwrócić szczególną uwagę na wapń, którego wartość była znaczenie wyższa od pozostałych składników. Wysoką zawartość w badanym pyłe odnotowano w przypadku węgla całkowitego. Istotną wartością ze względu na składowanie jest również ilość węgla organicznego. W badanym pyłe zawartość TOC nie przekroczyła dopuszczalnego poziomu.

Bibliografia

- [1] Ziaja R. (2016, listopad). Spalarnie odpadów komunalnych w Polsce. Referat przedstawiony na Ogólnopolskiej Konferencji Młodych Energetyków 2016, Politechnika Krakowska.
- [2] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21)
- [3] Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. – Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2022 (M. P. z 2016 r. Poz. 784)
- [4] Fundacja Ekon: Hierarchia postępowania z odpadami [on-line: <http://kampania-ekon.pl/pl/odpady>], dostęp w Internecie: 2.11.2018.
- [5] Infrastruktura komunalna 2015
- [6] Komisja Europejska: Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC); Dokument Referencyjny dla najlepszych dostępnych technik dla spalania odpadów, sierpień 2008.
- [7] Wielgosiński G.: Wtórne odpady ze spalania odpadów komunalnych. Bariery i perspektywy ich wykorzystania. Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska.
- [8] PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu - Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- [9] Mięka J., Łach M., Mierzwiński D.: Sposoby zagospodarowania popiołów i żużli ze spalarni odpadów. Inżynieria Ekologiczna, strony 37–46, 2017.
- [10] PN-S-96035:1997 – Drogi samochodowe - Popioły lotne
- [11] PN-S-02205:1998 – Drogi samochodowe - Roboty ziemne - Wymagania i badania
- [12] Konferencja Naukowo - Techniczna. Gospodarcze wykorzystanie popiołów i gipsu
- [13] z energetyki, Międzyzdroje, 6 – 7 – 8 listopada 1997
- [14] Hermann K., Kurus K., Wybrane problemy logistyki odpadów drobnoziarnistych stosowanych w podziemnych technologiach górniczych. Politechnika Śląska, 2014
- [15] Lemański J. Ekologiczne aspekty zagospodarowania popiołów z elektrociepłowni, Poznań, 1995
- [16] Hycnar J., Szczygielski T., Lysek N., Rajczyk K. .Kierunki optymalizacji zagospodarowania ubocznych produktów spalania węgla. Inżynieria środowiska- piece przemysłowe & kotły V-VI/2014
- [17] Gilbert J.E., Mosset A., Preparation of b-Sialony from fly ashes, Material Research Bulletin, Vol.33, No.1, 1998
- [18] Biesaga A. Krzem w inżynierii materiałowej. Delta, 2012
- [19] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923)
- [20] Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowanych Katowice: Wieloaspektowe badania popiołu lotnego z Elektrowni Siersza w Trzebini. Katowice, październik 2011 r.
- [21] Giergiczny Z.: Właściwości popiołu lotnego, a trwałość betonu. Politechnika Opolska, Górażdzie Cement SA, 2007.
- [22] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. 2015 poz. 1277)
- [23] Szponder D.K., Trybalski K.: Określanie właściwości popiołów lotnych przy użyciu różnych metod i urządzeń badawczych. Górnictwo i Geoinżynieria, Zeszyt 4, 2009.
- [24] Giergiczny Z.: Popiół lotny składnikiem betonu – normalizacja i praktyka. Politechnika Opolska, Górażdzie Cement SA, 2009.

[25] Zakłady Pomiarowo – Badawcze Energetyki „ENERGOPOMIAR” Sp. z o.o.: Ocena własności fizykochemicznych żużla. Gliwice, Listopad 2014.

Zastosowanie popiołów lotnych do wytworzenia katalizatorów niklowych

Gabriela Radwańska¹, Natalia Czuma¹, Paweł Baran¹, Katarzyna Zarębska¹, Monika Motak¹

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw. radwanska@student.agh.edu.pl

Streszczenie

Celem badań było otrzymanie i zbadanie właściwości katalizatorów na bazie zeolitów otrzymanych z popiołów lotnych. Zeolit pełnił funkcję nośnika natomiast materiałem aktywnym był nikiel. Podczas pracy zastosowano zeolit zsyntezowany metodą fuzji. W celu impregnacji materiału zastosowano metodę pierwszej wilgotności. Następnie po wysuszeniu próbki poddano procesowi kalcynacji w atmosferze powietrza. Po tym procesie dokonano analizy XRD, TPR oraz badano wartości powierzchni właściwej przed i po procesie impregnacji.

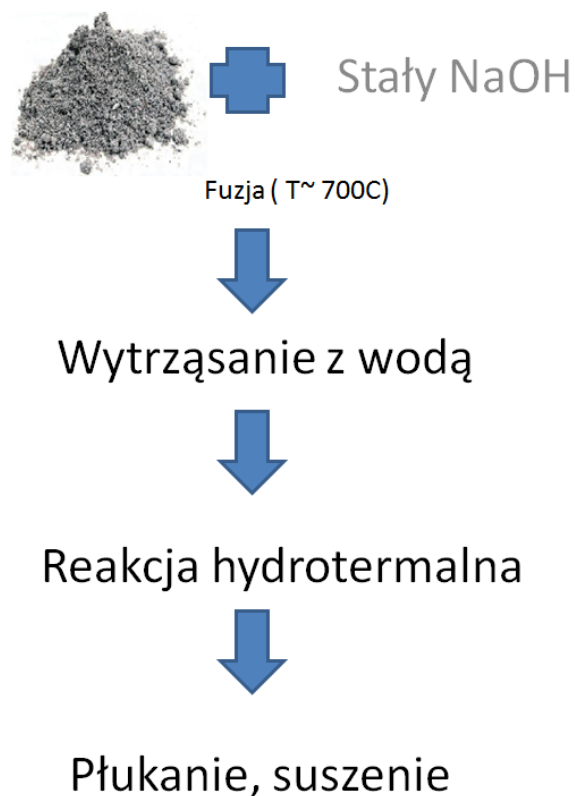
Słowa klucze:

1. Wstęp

Na świecie wciąż istnieje problem z zagospodarowaniem odpadów energetycznych. Jednym z produktów ubocznych spalania w paleniskach elektrowni i elektrociepłowni są popioły lotne [1]. Składają się one ze składników podstawowych (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO); składników ubocznych (MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O); składników śladowych (TiO_2 , PO , Mn i inne) oraz niespalonego węgla. Popioły lotne są niekorzystnym produktem spalania, więc należy poddać je wtórnemu wykorzystaniu. Przyjęty kierunek utylizacji popiołów lotnych, jak i innych odpadów jest uzależniony od ich właściwości fizycznych oraz składu chemicznego i mineralogicznego [2]. Jednym z procesów wtórnego wykorzystania popiołów lotnych jest produkcja zeolitów. Opracowanie metod ich wytwarzania jest ważne, ponieważ mają szerokie spektrum przemysłowe i rolnicze. Syntezy zeolitów z popiołówlotnych powstających w trakcie spalania węgla są przeprowadzane np. w warunkach hydrotermalnych w środowisku alkalicznym i charakteryzują się niskim stosunkiem Si/Al [3]. Zarówno zeolity jak i ich modyfikowane formy mogą katalizować wiele reakcji chemicznych [4]. W porównaniu z innymi adsorbentami zeolity odznaczają się wieloma zaletami. Pochłaniają wodę w znacznie większych ilościach, charakteryzują się znaczną selektywnością adsorpcji oraz mają lepsze właściwości molekularno-sitowe w porównaniu z innymi środkami osuszającymi. Równie ważnym dla środowiska jest ograniczenie emisji szkodliwych gazów do atmosfery. Jednym z pomysłów ich wykorzystania jest chemiczna utylizacja ditlenku węgla. W tego typu procesach możemy użyć ditlenku węgla jako substratu w procesie suchego reformingu. Wynikiem takiego procesu jest otrzymywanie gazu syntezowego i użycie go do produkcji paliw ciekłych. Istnieje możliwość użycia w tych procesach katalizatorów na bazie modyfikowanych zeolitów z popiołów lotnych. Jednym z celów badań będzie przygotowanie katalizatora na bazie zeolitów z popiołów lotnych. Uważa się za celowe przygotowanie katalizatora o dużej powierzchni fazy aktywnej oraz zwiększenie wytrzymałości katalizatora. Uważa się, że zastosowanie zeolitów zsyntezowanych z popiołów lotnych nie stanowi zagrożenia dla środowiska z uwagi na fakt, że nie następuje z nich migracja pierwiastków radioaktywnych.

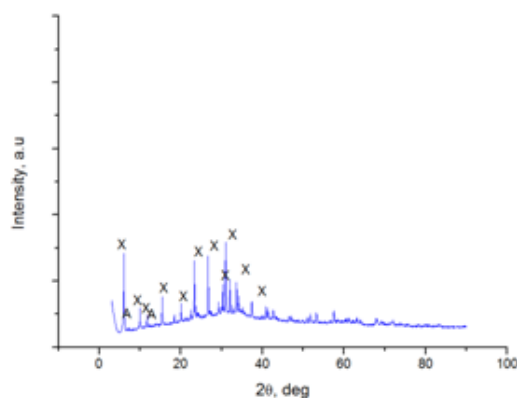
2. Część doświadczalna

Stworzone katalizatory składały się z nośnika (zeolit z popiołu lotnego) oraz fazy aktywnej (nikiel). W przeprowadzonych badaniach do syntezy zeolitu wykorzystano metodę fuzji. Polega ona na wzajemnym reagowaniu ze sobą stałych substratów w odpowiednio wysokich temperaturach. Schemat procesu zaprezentowano na Rys. 2.1.



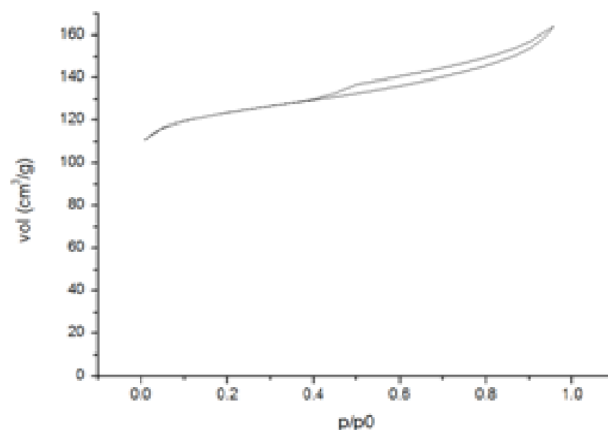
Rys. 2.1. Schemat powstawania zeolitów z popiołów lotnych

Na początku stały wodorotlenek sodu zmieszano z popiołem lotnym w celu uzyskania homogenicznej mieszaniny. Zadaniem wodorotlenku jest spowodowanie rozkładu składników popiołu oraz zainicjowanie procesu zarodkowania zeolitu. W kolejnej części otrzymaną substancję wytrząsa się z wodą a następnie wygrzewa w podwyższonych temperaturach. W końcowym rezultacie po płukaniu i suszeniu otrzymuje się zeolit. Następnie produkt zbadano używając techniki XRD. Wynik badania XRD dla próbki po syntezie został zaprezentowany na rys. 2.2



Rys. 2.2. Dyfraktogram zeolitu po syntezie

Zmierzono również wartość powierzchni właściwej S_{BET} , przy użyciu niskotemperaturowej sorpcji azotu, i wynosiła ona $269 \text{ m}^2/\text{g}$. Izoterma sorpcji N_2 została zaprezentowana na rys. 2.3

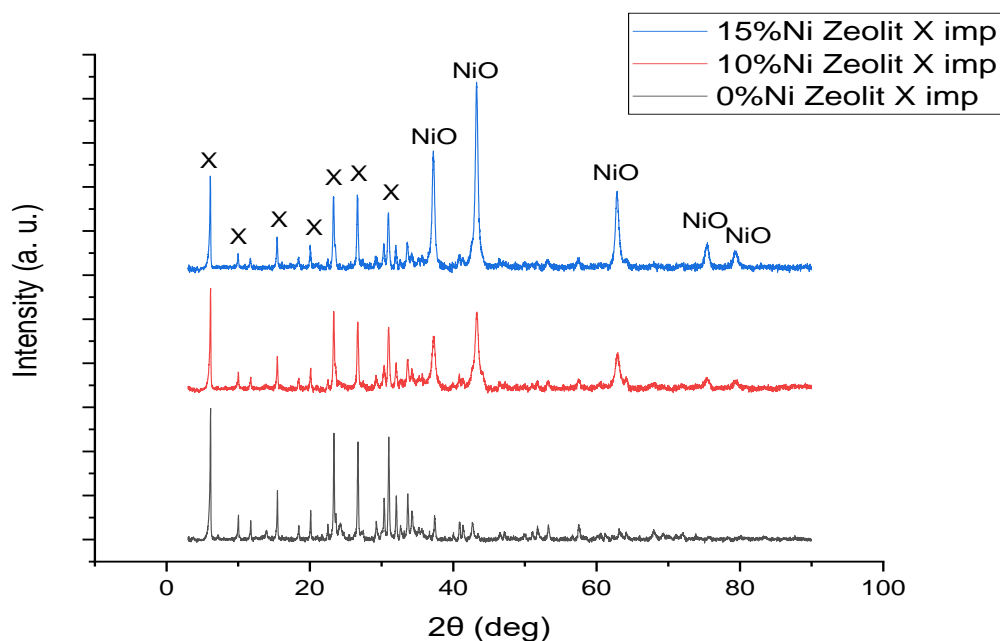


Rys. 2.3. Izoterma niskotemperaturowej sorpcji azotu

Kolejnym etapem było naniesienie fazy aktywnej na nośnik. W tym przypadku użyto nikiel z roztworu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w taki sposób aby otrzymać 10% i 15% masowych Ni na próbce. W celu wprowadzenia fazy aktywnej zastosowano metodę impregnacji pierwszej wilgotności. Etapem poprzedzającym proces impregnacji było przeprowadzenie tzw. „ślepej próby”, która polegała na zaimpregnowaniu zeolitu wodą destylowaną, co miało na celu zbadać jego chłonność względem wody. Następnie przeprowadzono poprawną impregnację. Technika ta polega na napełnianiu porów nośnika roztworem dobranym w taki sposób, aby otrzymać założony stopień pokrycia powierzchni nośnika fazą aktywną. Następnie próbki zostały wysuszone i poddane procesowi kalcynacji którego celem było usunięcie wody oraz anionów NO_3^- .

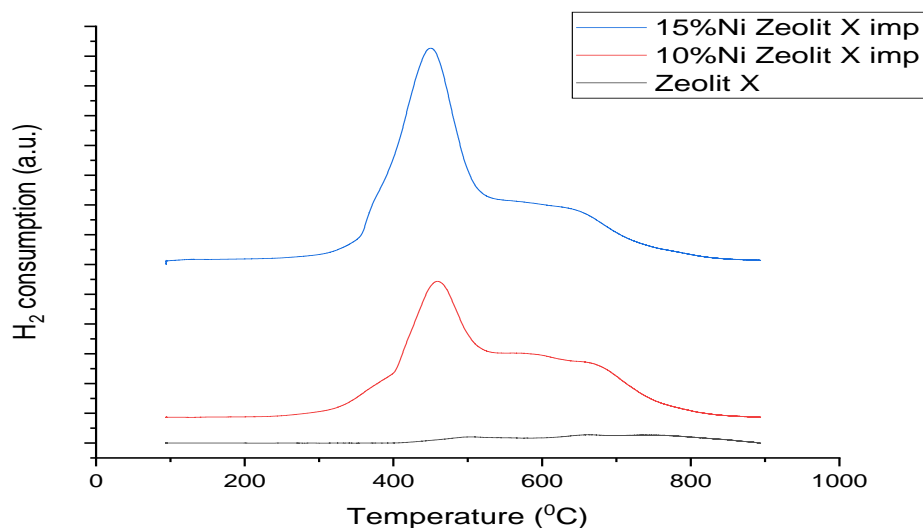
3. Badania

W tym etapie zostało wykonane badanie XRD po procesie kalcynacji. Dzięki niej otrzymano informację o strukturze krystalicznej. Przygotowane do badania XRD próbki zostały dokładnie utarte i umieszczone w „holderach” w taki sposób, aby charakteryzowały się płaską i gładką powierzchnią. Na rys. 3.1 przedstawiono analizę XRD materiału po procesie kalcynacji.



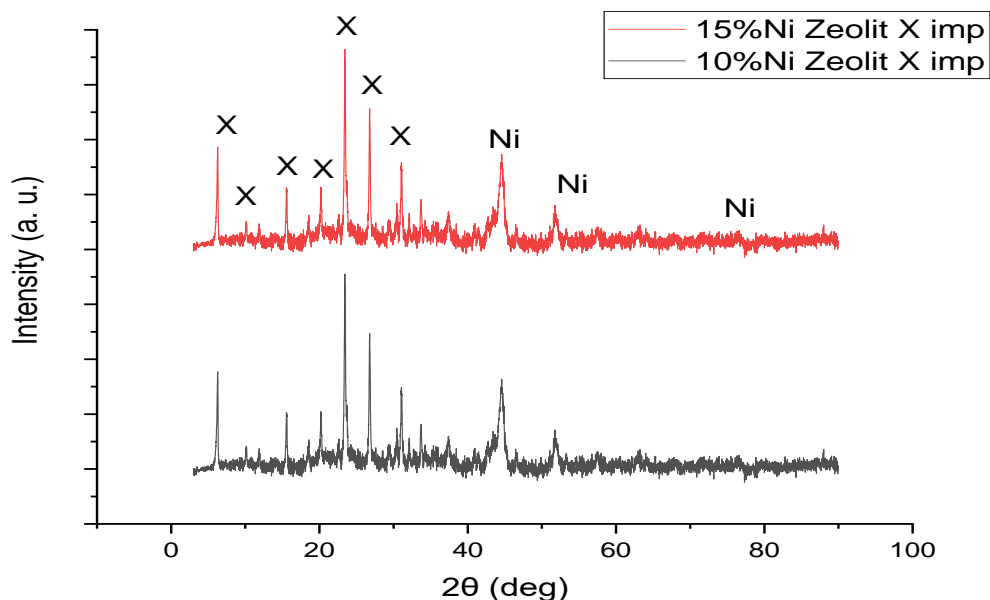
Rys. 3.1. Analiza XRD materiału po procesie kalcynacji

Następnie wykonano analizę TPR czystej oraz zaimpregnowanej próbki, przedstawioną na Rys. 3.2. Jest to jedna z metod wykorzystywana do badania właściwości katalizatorów oraz ich oddziaływania z nośnikiem. Polega ona na pozostaniu w ciągłym kontakcie z mieszaniną redukcyjną, która składa się z gazu obojętnego oraz czynnika redukującego (w tym przypadku H_2). Katalizator oddziałuje z czynnikiem redukującym powodując powstanie profilu TPR. Na jego podstawie możemy określić temperaturę początkową i końcową redukcji, ilość pochłoniętego H_2 . Wyniki analizy przedstawione zostały poniżej.



Rys. 3.2. Wynik analizy Termoprogramowalnej redukcji wodorem (TPR) próbek wykorzystanych do badań

Po analizie TPR próbki poddano ponownemu badaniu XRD. Otrzymane dane zostały zaprezentowane na rys. 3.3.



Rys. 3.3. Analiza XRD próbek po badaniu TPR

Dokonano również analizę powierzchni właściwej po procesie impregnacji. Wyniki zaprezentowano w Tab. 3.1.

Tab. 3.1. wyniki badań powierzchni właściwej

Próbka	S_{BET} (m^2/g)
Zeolit X	268
10%Ni Zeolit X imp	191
15%Ni Zeolit X imp	190

4. Analiza uzyskanych badań

W wyniku syntezy zachodzącej w silnie alkalicznych warunkach powstają zeolity. Potwierdza to przeprowadzone badanie XRD. Następnie po procesie kalcynacji następuje usunięcie wody oraz anionów NO_3^- z próbki i pojawienie się kryształów NiO. Celem badania było uzyskanie niklu na zerowym stopniu utlenienia, co osiągnięto poprzez przeprowadzoną redukcję materiału w atmosferze wodoru. Wyniki tej analizy dokonano na krzywych TPR. Pomiary TPR pozwalają na określenie początkowej temperatury redukcji, ilości konsumowanego H_2 oraz możliwość oddziaływania metalu z nośnikiem. Zarówno podczas redukcji nieimpregnowanego jak i impregnowanego zeolitu możemy zaobserwować konsumpcję wodoru w określonym przedziale temperatur ($350-700^\circ C$). W przypadku próbek impregnowanych widoczne były większe piki, niż w nieimpregnowanym. Spowodowane jest to obecnością na nośniku próbek impregnowanych tlenku niklu który spowodował wyraźny wzrost konsumpcji wodoru. Możemy również zaobserwować, że na nieimpregnowanym zeolicie również następuje proces redukcji. Spowodowany jest on najprawdopodobniej obecnością nieprzereagowanych tlenków metalicznych pozostałych z popiołu lotnego. Konsumpcja wodoru jest w tym przypadku znacznie mniejsza. Po ponownym przeprowadzeniu badania XRD możemy zaobserwować, iż tlenki niklu uległy redukcji. Badania powierzchni właściwej po procesie impregnacji pokazują jej znaczne obniżenie. Przyczyną tego jest wypełnienie lub zablokowanie porów materiału naniesionym na zeolit nikiem.

5. Podsumowanie

Badania te potwierdzają możliwość przetworzenia odpadów z przemysłu energetycznego (popiołów lotnych) w zeolit, który może być użyty jako nośnik katalizatora z uwagi na stosunkowo dużą wartość powierzchni właściwej. W metodzie pierwszej impregnacji możemy wprowadzić fazę aktywną (nikiel) na nośnik. Powoduje to zwiększenie konsumpcji wodoru. W porównaniu z zeolitem nieimpregnowanym więcej substancji redukuje się w przypadku materiału impregnowanego. Zaobserwowani również zmniejszenie się powierzchni właściwej (z $268 m^2/g$ do $190 m^2/g$). Jest to spowodowane blokowaniem porów nośnika przez nikiel. Potwierdzają to badania XRD i TPR oraz badania powierzchni właściwej (S_{BET}). Materiał otrzymany tą metodą uważa się za przydatny do procesów chemicznej utylizacji ditlenku węgla. Planowane są dalsze badania w tym kierunku.

Podziękowanie

Serdecznie dziękuje wszystkim opiekunom naukowym oraz przedstawicielom koła naukowego „Indygo” za pomoc w przeprowadzanych badaniach .

Bibliografia

- [1] Zbigniew Giergiczny, Właściwości popiołu lotnego a trwałość betonu; Wydawnictwo; Politechnika Opolska, Górażdże Cement SA
- [2] Dominika Katarzyna Szponder, Kazimierz Trybalski, Określenie właściwości popiołów lotnych przy użyciu różnych metod i urządzeń badawczych; Wydawnictwo;
- [3] Marek Michalik, Wanda Wilczyńska-Michalik, Synteza zeolitów z popiołów lotnych wytwarzanych w elektrowniach jako próba rozszerzenia możliwości utylizacji odpadów; Wydawnictwo; Przegląd Geologiczny, vol.46, nr 5, 1998r
- [4] G.W. Ciciszwili, T.G. Andronikaszwili, G.N. Kirow, L.D. Filizowa, Zeolity naturalne; Wydawnictwo; Naukowo-Techniczne, Warszawa

- [5] Beata Anna Winczaszek, Analiza możliwości zastosowania zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych w procesach oczyszczania ścieków

Technologie odzysku fosforu z osadów ściekowych

Dawid Nosek

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie; Wydział Nauk o Środowisku; Katedra Biotechnologii w Ochronie Środowiska, adres: ul. Słoneczna 45G 10-709 Olsztyn, email: dawid.nosek@uwm.edu.pl

Streszczenie

Fosfor to makroelement niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, który jest powszechnie wykorzystywany w przemyśle, w tym rolno-spożywczym. Zgodnie z założeniami gospodarki cyrkulacyjnej dąży się do odzyskania surowców z materiałów odpadowych, takich jak osady ściekowe. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie odzyskiem fosforu z osadów ściekowych, ścieków oraz popiołów po spaleniu osadów. W pracy opisano mikroorganizmy biorące udział w kumulacji fosforu w biomacie w systemach oczyszczania ścieków i zaprezentowano metody fizyko-chemiczne i biologiczne umożliwiające odzysk fosforu z osadu nadmiernego.

Słowa kluczowe: PAO, kumulacja fosforu, odzysk fosforu, osady ściekowe

1. Wstęp

Wzrost produkcji i nadmierny konsumpcjonizm spowodowały utrudnienia w produkcji przemysłowej wynikające z ograniczonych zasobów surowców naturalnych. W związku z tym coraz częściej porusza się temat konieczności wprowadzenia tzw. gospodarki cyrkulacyjnej. Jej podstawowymi założeniami są: zamknięcie pętli cyklu dostaw i wprowadzenie rozwiązań systemowych w postaci systemów zamkniętych, odzwierciedlających cyrkulację materiałów i energii, traktowanie odpadów jako surowców oraz restrukturyzacja technologiczna w przemyśлах wydobywczych i przetwórczych w celu sprzężenia przetwarzania odpadów z procesami eksploatacji zasobów naturalnych [1].

Fosfor jest pierwiastkiem niezbędnym do życia i funkcjonowania organizmów, budulcem tkanek zwierzęcych i roślinnych, dlatego związki fosforu w 90% wykorzystuje się w przemyśle paszowym, spożywczym i rolniczym. Źródła surowców fosforonośnych są ograniczone i wyczerpywane. Fosforyty występują w niewielkiej liczbie krajów, z których tylko Finlandia znajduje się w Unii Europejskiej. W 2011 roku 92% fosforytów było importowane spoza UE, ponieważ większość rezerw znajduje się w Chinach, Stanach Zjednoczonych i Maroku (Sahara Zachodnia) [2]. Z uwagi na to, że fosfor jest elementarnym komponentem odżywczym roślin, a aż 90% fosforu gromadzi się w osadach ściekowych, zaczęto postrzegać osady ściekowe jako potencjalne źródło fosforu [3] i poszukiwać różnych metod odzysku tego pierwiastka. Wg GUS [4] roczna produkcja osadów ściekowych w Polsce na rok 2016 wyniosła 0,947 mln ton, a ilość osadów nagromadzonych na składowiskach wyniosła 6,287 mln ton, z czego osady komunalne stanowiły aż 0,221 mln ton. Odzysk fosforu z osadu nadmiernego może zmniejszyć światowe zapotrzebowanie na fosforyt [5].

W osadach ściekowych fosfor występuje w formie organicznej i nieorganicznej. Zawartość fosforu w suchej masie osadów lub popiołu po spaleniu jest różna: odwodnione osady ściekowe zawierają około 2,6-3,4% [6],[7] natomiast popiół po spaleniu 5,86-6,13% [8], 9,29% [9] lub nawet 12,9-13,4% [10]. Głównymi nieorganicznymi formami fosforu są frakcja adsorbowana przez miejsca wymiany, która nazywana jest jako luźno związana, labilna bądź wymienna (jest to frakcja łatwo dostępna dla roślin) oraz frakcja związana z tlenkami i wodorotlenkami Al, Fe i Mn, w literaturze określana jako nieapatytowa nieorganiczna frakcja fosforu (NAIP – non-apatiteinorganicphosphorus). $AlPO_4$ i $FePO_4$ wykazują niską biodostępność i nie mogą być wykorzystane bezpośrednio przez rośliny lub jako surowiec przemysłowy [9]. Ostatnią nieorganiczną frakcją fosforu jest frakcja związana z kationami Ca^{2+} , ogólnie określana jako frakcja apatytowa (AP) [11]. Pokhrel i in. [12], prowadząc fermentację w celu uwolnienia fosforu z osadu nadmiernego, określili całkowity fosfor w osadzie na poziomie 1,7%, z czego główną frakcją był fosfor nieorganiczny (68-73%), jako suma NAIP i AP. Z kolei Rundong i in. [9] określili zawartość fosforu w osadzie na poziomie 2,7%, z czego fosfor nieorganiczny wynosił 1,9%, a NAIP stanowiła 87% fosforu nieorganicznego.

2. Mechanizm uwalniania i wiązania fosforu przez mikroorganizmy w systemach oczyszczania ścieków

Oczyszczanie ścieków może zachodzić w reaktorach z przepływem ciągłym lub półciągłym. Zawartość fosforu w osadzie ściekowym może zależeć od parametrów pracy reaktora. Wiadomo, że warunki beztlenowe sprzyjają uwalnianiu ortofosforanów z osadu. Proces ten jest prowadzony przez bakterie o podwyższonej zdolności kumulowania fosforu (PAO, ang. PhosphateAccumulatingOrganisms). W warunkach beztlenowych mikroorganizmy pobierają, w wyniku biernego transportu, krótkołańcuchowe kwasy organiczne zawarte w ściekach, szczególnie kwas octowy, który w komórkach ulega aktywacji do acetylo-CoA. Reakcja jest powiązana z hydrolizą ATP do ADP, którą katalizuje kinaza polifosforanowa. Kondensacja dwóch cząsteczek acetylo-CoA oraz redukcja powstałego acetoacetylo-CoA do hydroksybutyrylo-CoA, powoduje polimeryzację tego związku do kwasu poli- β -hydroksymasłowego (PHB). Zaproponowany model (Comeau 1985), został rozwinięty przez Wentzel i in. [13] i ostatecznie przyjmuje się, że w warunkach beztlenowych rozkład jednej cząsteczki kwasu octowego powoduje uwolnienie jednej cząsteczki fosforanu. W warunkach tlenowych PHB jest rozkładany do acetylo-CoA, który następnie jest włączany do cyklu kwasów trikarboksylowych sprzężonego z glikolizą. Nukleotydy NADH są przenoszone w łańcuchu oddechowym, w którym następuje fosforylacja oksydacyjna do ATP i na skutek syntezy polifosforanów następuje spadek stężenia fosforanów w ściekach. Mechanizm poboru fosforanów połączony jest z pobieraniem protonów oraz przenoszeniem kationów magnezu, wapnia i potasu [14],[15].

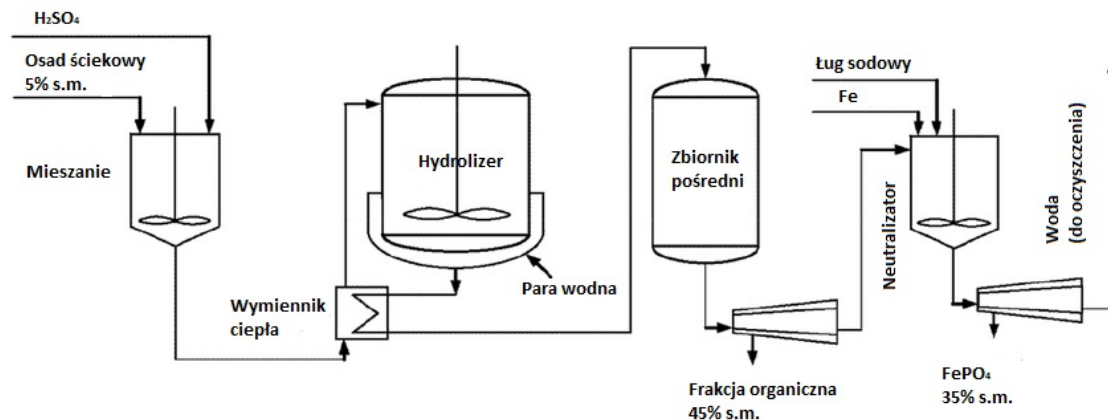
Model Comeau/Wentzel został zmodyfikowany przez Mino i in. [16], gdyż nie uwzględniał zmiany stężeń wewnątrz oraz zewnątrzkomórkowych polisacharydów w warunkach beztlenowych i tlenowych. Według Mino nukleotydy NADH nie są uzyskiwane z redukcji kwasu octowego, ale na skutek dekompozycji polisacharydów do kwasu pirogronowego, a rozkład dwóch cząsteczek kwasu octowego powoduje uwolnienie jednej cząsteczki fosforanu (stosunek 2:1). Model Mino też uległ modyfikacji, ze względu na to, że bakterie kumulujące fosfor z rodzaju *Acinetobacter* nie wykazują zdolności rozkładu związków organicznych w cyklu Embdena-Meyerhofa-Parnassa (EMP), lecz polisacharydy rozkładane są w cyklu Entnera-Doudoroffa (ED), czyli szlaku alternatywnym do glikolizy. Wynika z tego, że rozkład 6 cząsteczek kwasu octowego powoduje uwolnienie 4 cząsteczek fosforanu (stosunek 1,5:1,0) [14],[15].

Bakterie PAO zasiedlające biomasę w systemach oczyszczania ścieków wykazują dużą różnorodność morfologiczną. Dominującą grupą są gramujemne gram dodatnie bakterie cylindryczne, głównie *Arthrobacter* sp., jak też ziarniaki z rodzaju *Staphylococcus* [17]. W oczyszczalniach z podwyższonym biologicznym usuwaniem fosforu (EBPR, ang. EnhancedBiologicalPhosphorusRemoval) dominują *Tetrasphaera* sp. i *Accumulibacter* sp. [18],[19]. Badania Cydzik-Kwiatkowskiej i in. [20], wykazały, że *Tetrasphaera* sp. była dominującą bakterią w granulach tlenowych w oczyszczalni ścieków w skali technicznej. Beacham i in. [21] wyizolowali 156 szczepów *Acinetobacter* sp. z osadu czynnego, z czego 80 wykazywało zdolność do kumulacji polifosforanów z pożywki o niskim stężeniu fosforu, a 61 szczepów gromadziło polisfosforany tylko z pożywek o dużej zawartości fosforu. W biomacie występują także bakterie zdolne nie tylko do kumulacji fosforu, ale również do denitryfikacji (DPAO, ang. DenitrifyingPhosphorus-AccumulatingOrganisms). DPAO mogą wykorzystywać tlen oraz azot azotanowy(III) i (V) jako końcowe akceptory elektronów do pobierania fosforu w warunkach tlenowych lub anoksydacyjnych lub do uwalniania go w warunkach beztlenowych. Przykładem takich mikroorganizmów mogą być bakterie z rodziny *CandidatusAccumulibacter*, należące do klasy Betaproteobakterii. W oparciu o gen *ppk1*, stwierdzono że rodzina "*CandidatusAccumulibacter*" składa się z dwóch typów (I i II), z których każdy składa się z kilku kladów [8]. Tian i in. [22] podają, że długi wiek osadu i niska temperatura (10°C) powodują konkurencyjną przewagę typu I nad II, jednak nie wpływa to na skuteczność usuwania fosforu. Warunki sprzyjające rozwojowi tych bakterii w niskich temperaturach przedstawili Haiming i in. [23]. Autorzy podają, że utrzymywanie wysokich stężeń biomasy w reaktorze oraz zmiana stosunku ChZT/P na niższy korzystnie wpływają na rozwój *Accumulibacter*. Wiek osadu 10 dni dla PAO i 20 dni dla DPAO sprzyja rozwojowi tych bakterii i skutecznemu usuwaniu fosforu i azotu. Bakterie DPAO mogą również efektywnie usuwać fosfor w warunkach beztlenowo-tlenowych. Sun i in. [24] donoszą także o wysokiej efektywności usuwania azotu i fosforu przez szczep bakterii *Thauera* sp.N11. Podczas oczyszczania ścieków syntetycznych w warunkach beztlenowo-tlenowych stopień redukcji fosforu i azotu wyniósł odpowiednio

80,38% i 89,96%, z wartości początkowego stężenia fosforu 20,4 mg/L i azotu 75,45 mg/L w ściekach dopływających.

3. Technologie odzysku fosforu w wyniku procesów fizyko-chemicznych

Najpopularniejszą metodą odzysku fosforu z osadów ściekowych jest proces KREPRO. Polega na termicznej hydrolizie osadów w obecności kwasu siarkowego. Osady ściekowe zagęszczone do około 5% s.m. są mieszane z kwasem siarkowym do uzyskania odczynu na poziomie 1-3pH (Rys. 1). Powstałą masę kieruje się do hydrolizera i podgrzewa do temperatury 140°C przez 30-40 min. Następnie mieszaninę rozdziela się przez zwirowanie. Część stała kierowana jest do obróbki termicznej, natomiast z roztworu po podniesieniu pH wytrąca się ortofosforany w postaci FePO_4 [3].

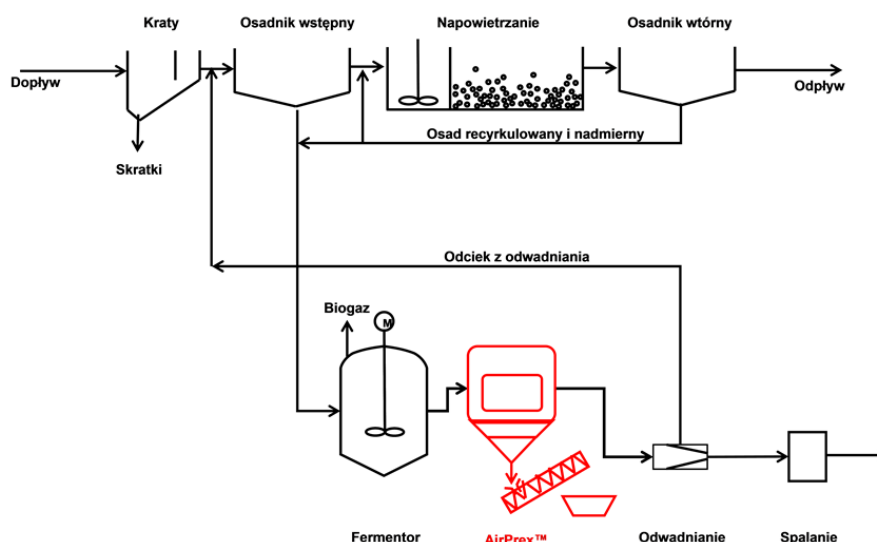


Rys.1. Odzysk fosforu w technologii KREPRO [25].

W procesie BioConodzyskuje się fosfor z popiołów uzyskanych po spalaniu osadów ściekowych w temperaturze 850°C przy czasie zatrzymania w piecu rusztowym około 2 s. Zmielony popiół poddaje się działaniu kwasu siarkowego regulując pH do około 1. W dalszym etapie stosuje się wymiennicze jonowe, które pozwalają na odzysk fosforu w postaci kwasu fosforowego oraz żelaza w postaci FeCl_3 [25]. Metodę tę uważa się za nieekonomiczną, mając na względzie duże stężenia jonów w wymiennikach oraz konieczność ich częstej regeneracji [26].

Metodą odzysku fosforu z osadów, jak i popiołów powstałych po monospalaniu, jest termiczny proces Mephrec. Wykorzystuje on technologię wytopu i gazyfikacji. Odwodnione osady mieszana się z cementem i podaje do pieca szybowego w celu spalania w temperaturze 2000°C, wykorzystując do produkcji żużla koks metalurgiczny, dolomit lub wapień. Żużel mineralny przekształcany jest w granulaty o wysokiej zawartości łatwo przyswajalnego fosforu [27].

Przykładem technologii pozwalającej odzyskać fosfor z fazy ciekłej jest technologia AirPrex, która polega na napowietrzaniu osadu z fermentora (Rys. 2) z dodatkiem chlorku magnezu, w wyniku czego powstaje struwit, czyli uwodniony fosforan amonowo-magnezowy. Według wytycznych firmy WaWaTech Sp. z o.o., technologia ta poprawia stopień odwadniania osadu o kilka procent oraz zmniejsza zużycie flokulantów nawet o 20%. Technologię wykorzystano w oczyszczalniach ścieków w Holandii oraz Niemczech [28].



Rys.2. Odzysk fosforu w technologii AirPrex [28]

Technologia Ostara Pearl pozwala na odzysk fosforu z fazy ciekłej w postaci struwitu. Strącenie fosforu zachodzi w krystalizatorze fluidalnym po dodaniu chlorku magnezu i wodorotlenku sodu (korektapH). Uzupełnieniem tej technologii jest proces WASSTRIP firmy Ostara, w którym w warunkach beztlenowych, w oddzielnym reaktorze, zachodzi uwolnienie związanego w osadzie fosforu, a po zagęszczeniu ciecz osadowa kierowana jest do krystalizatora. Proces ten ma zapobiegać wytrącaniu struwitu w komorach fermentacyjnych [29].

Phosnix jest technologią opracowaną w Japonii. Polega na doprowadzeniu wody osadowej do reaktora, który napowietrzany jest od dołu. Do reaktora dodaje się wodorotlenek magnezu, aby stężenie tego pierwiastka było odpowiednie do wytrącenia struwitu oraz wodorotlenek sodu do korekty odczynu do około 8,8pH. W wyniku napowietrzania powstaje granulaty o wielkości granulek 0,5-1,0 mm. Proces umożliwia produkcję struwitu w ilości 150-550 kg/d [26].

Przedstawione metody wskazują na możliwość odzysku fosforu zarówno z wód procesowych, jak też z odwodnionych osadów i popiołów. Większość technologii działa jeszcze w skali pilotażowej i laboratoryjnej, a te które działają w skali przemysłowej, są obciążone wysokimi kosztami budowlanymi i eksploatacyjnymi. Z tego względu interesującą alternatywą jest odzysk fosforu z wykorzystaniem tańszych metod biologicznych.

4. Technologie odzysku fosforu w wyniku procesów biologicznych

Xu i in. [31] obserwowali, że przy pH 2, 3 i 5w ciągu pierwszych 15 minut eksperymentu stężenie ortofosforanów, uwalnianych z osadu czynnego, w supernatancie wzrastało, natomiast nieznacznie obniżało się w warunkach zasadowych, osiągając równowagę po 30 minutach badania (3 i 5 pH). Uwalnianie fosforanów zachodziło najefektywniej przy pH 2,0 wzrastając z wartości początkowej 140,0 mg/L do 272,7 mg/L w 15 minucie badania i do około 270 mg/L na po 2,5 godzinach eksperymentu. pH 8,0 powodowało zmniejszenie uwalniania fosforanów do wartości poniżej 120 mg/L. Autorzy stwierdzili, że uwalnianie fosforanów w warunkach kwasowych jest spowodowane szybkim rozpuszczaniem PO_4 w połączeniu z metalami. W warunkach alkalicznych, fosforany były wiązane z jonami metali, tworząc osad.

Na uwalnianie fosforu z osadu czynnego wpływają również niskocząsteczkowe kwasy organiczne. Wang i in. [33], prowadząc fermentację osadu z technologii EBPR, podali, że wraz ze wzrostem dawki octanu, jako źródła węgla organicznego, szybciej wzrastało stężenie fosforanów. Wynikało to z faktu, że PAO pobierały lotne kwasy tłuszczowe i przekształcały je w polihydroksykwas, uwalniając w ten sposób fosfor z komórek. Dawka octanu na poziomie 1000 mg ChZT/L spowodowała uwolnienie fosforu do 1,1 kg P/m³ już po pierwszej dobie fermentacji. Zbliżone uwalnianie fosforu w próbie kontrolnej, bez dodatku octanu, osiągnięto dopiero po 2 dniach prowadzenia fermentacji. Autorzy odnotowali, że wzrost dawki powodował licę komórek. Po 7 dniach fermentacji stężenie biomasy w próbie kontrolnej wynosiło około 8,9 kg s.m/m³ (11,2 kg/m³ przed fermentacją),

a przy dawce octanu 1000 g ChZT/m³ około 8,1 kg s.m/m³. Spowodowane było to tym, że po nagromadzeniu dużej ilości polihydroksykwasów komórki stają się bardziej podatne na rozkład [34].

He i in. [35] prowadzili uwalnianie fosforanów z osadu czynnego z dodatkiem ramnolipidów. Wzrost dawki ramnolipidów dozowanych do osadu sprzyjał uwalnianiu ortofosforanów. Autorzy korelowali uwalnianie fosforu z zawartością polimerów zewnątrzkomórkowych w biomase (EPS, ang. Extracellular Polymeric Substances). Dodatek ramnolipidów powodował wzrost stężenia metali w cieczy, szczególnie jonów wapnia i magnezu, które stabilizują macierz EPS [36]. Udział jonów metali w EPS zmniejszył się z 83,17% do 33,90%, ze wzrostem dawki ramnolipidów z 0 do 0,2 g/g s.m. Większa dawka ramnolipidów powodowała rozpad komórek i EPS, w wyniku czego więcej fosforu uwalniało się do cieczy. Warstwa luźno związanych z biomasą EPS z łatwością adsorbowała uwalniane z komórek mikroorganizmów substancje. Zawartość fosforu całkowitego w mocno związanych EPS była ujemnie skorelowana z dawkami ramnolipidów [35].

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie nowym typem biomasy w systemach oczyszczania ścieków mianowicie tlenowym osadem granulowanym. Wielowarstwowa struktura granul sprzyja akumulacji fosforu, jednak ogranicza również jego uwalnianie z biomasy. Jednym z czynników sprzyjających uwalnianiu jonów fosforanowych jest niski odczyn środowiska [30],[31]. Zou i in. [32] badali wpływ pH na uwalnianie lotnych kwasów tłuszczowych oraz azotu i fosforu podczas fermentacji tlenowego osadu granulowanego. Ich wyniki pokazały że zmiany stężenia fosforu ogólnego w próbie ślepej, bez kontroli pH i w próbie alkalizowanej do pH 10 były prawie takie same, powoli wzrastając z wartości 0 do odpowiednio 5,4 i 4,4 mg P/g s.m. w 6 dniu fermentacji. W próbce zakwaszonej do pH 4 stężenie uwalnianego fosforu całkowitego z granul tlenowych było znacznie wyższe, gwałtownie wzrastając w 6 dniu do 25,4 mg P/g s.m. Podczas fermentacji stężenia ortofosforanów i fosforu całkowitego były na zbliżonym poziomie wskazując, że większość fosforu całkowitego w cieczy fermentacyjnej stanowiły ortofosforany.

W tabeli 1. przedstawiono procentowy odzysk fosforu z osadów ściekowych w zależności od typu biomasy oraz zastosowanych czynników wspomagających. Jako czynniki wspomagające stosowano regulację pH, dobór temperatury procesu czy dodatek zewnętrznego źródła węgla. Odzysk fosforu z biomasy (do cieczy osadowej) z wykorzystaniem metod biologicznych wynosił od 36,0% do nawet 94,0%.

Tab. 1. Zawartość fosforu w osadzie ściekowym z procentowym odzyskiem fosforu.

Typ biomasy	Fosfor całkowity w osadzie mg P/g s.m.	% odzysku	Czynnik wspomagający	Literatura
Osad czynny	19,9	84,0	0,41 g EDTA/g s.m.o	[37]
Osad czynny	17,0	50,0	4 pH, 35°C	[11]
Osad granulowany	26,3	81,0	4 pH	[32]
Osad czynny	26,3	94,0	1 N NaOH	[38]
Osad czynny	21,3	36,2	2 pH	[31]
Osad czynny	21,3	36,0	0,2 g RL*/g s.m.	[35]

*RL - ramnolipidy

5. Podsumowanie

Osady ściekowe stanowią źródło pozyskiwania fosforu, przy jednoczesnym ich unieszkodliwieniu np. przez fermentację. Efektywność odzysku fosforu z osadów przy wykorzystaniu metod fizyko-chemicznych może sięgać nawet 90%, jednak budowa instalacji odzysku fosforu w skali przemysłowej wiąże się z wysokimi kosztami budowlanymi i eksploatacyjnymi. Alternatywą jest wykorzystanie tańszych metod biologicznych, przy czym należy brać pod uwagę fakt, że typ biomasy w systemie oczyszczania ścieków istotnie wpływa na ilość uwolnionego fosforu.

Podziękowanie

Praca była zrealizowana w ramach grantu o numerze 2016/21/B/NZ9/03627, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Bibliografia

- [1] Sadowski A. Restrukturyzacja logistyki zarządzania łańcuchami dostaw w obliczu wyzwań gospodarki cyrkulacyjnej. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach* 249: 185-192. 2015.
- [2] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Komunikat konsultacyjny w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu. Bruksela. [<http://ec.europa.eu/environment/consultations/pdf/phosphorus/PL.pdf>, dostęp 25.06.2018].2013
- [3] Poluszyńska J., Ślęzak E. Możliwości odzysku fosforu z osadów ściekowych. *PraceInstytutuCeramikiIMateriałówBudowlanych* 22: 44-55. 2015.
- [4] GUS 2017, Osady ściekowe z przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków. 2017.
- [5] Yuan Z.G., Pratt S., Batstone D.J. Phosphorus recovery from wastewater through microbial process. *CurrentOpinion in Biotechnology* 23(6): 878-883. 2012.
- [6] Acelas N.Y., López D.P., Brilman D.W.F., Kersten S.R.A., Kootstra M.J. Supercritical water gasification of sewage sludge: Gas production and phosphorus recovery. *Bioresource Technology* 174: 167-175. 2014.
- [7] Shi W., Feng Ch., Huang W., Lei Z., Zhang Z. Study on interaction between phosphorus and cadmium in sewage sludge during hydrothermal treatment by adding hydroxyapatite. *Bioresource Technology* 159: 176-181. 2015.
- [8] Pettersson A., Amand L.E., Steenari B.M. Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood – Part 1: Recovery of phosphorus. *Biomass and Bioenergy* 32: 224–235. 2008.
- [9] Li R., Zhang Z., Li Y., Teng w., Wang W., Yang T. Transformation of apatite phosphorus and non-apatite inorganic phosphorus during incineration of sewage sludge. *Chemosphere* 141: 57-61. 2015.
- [10] Guedes P., Couto N., Ottosen L.M., Ribeiro A.B. Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process. *Waste Management* 34: 886–892. 2014.
- [11] Ruban V., López-Sánchez J.F., Pardo P., Rauret G., Muntau H., Quevauviller P. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. *Journal of Environmental Monitoring* 1: 51-56. 1999
- [12] Pokhrel S.P., Milke M.W., Bell-Mendoza R., Buitrón G., Thiele J. Use of solid phosphorus fractionation data to evaluate phosphorus release from waste activated sludge. *Waste Management* 76: 90-97. 2018
- [13] Wentzel M.C., Lotter L.H., Ekama G.A., Loewenthal R.E., Marais G. v R. Evaluation of biochemical models for biological excess phosphorus removal. *WaterSciences and Technology* 23: 565-570. 1991
- [14] Klimiuk E., Łebkowska M. Wewnątrzkomórkowa kumulacja polifosforanów, rozdział w: *Biotechnologia w ochronie środowiska*. Wydawnictwo naukowe PWN. Warszawa. 2008.
- [15] Sadecka Z. Wewnątrzkomórkowa kumulacja fosforanów, rozdział w: *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki. Warszawa. 2010.
- [16] Mino T., Arun V., Tsuzuki Y., Matsuo T. Effect of phosphorus accumulation on acetate metabolism in the biological phosphorus removal process, rozdział w: *Advances Water Pollution Control 4: Biological phosphate removal from wastewaters*. Ed: Ramadori R. Pergamon Press. Oxford: 27-38. 1987.
- [17] Zborowska E., Muszyński A., Łebkowska M., Podedworna J., Żubrowska-Sudol M. Badania składu jakościowego bakterii występujących w osadzie czynnym akumulującym polifosforany. *Ochrona Środowiska* 32(2): 9-14. 2010.

- [18] Stokholm-Bjerregaard M., McIlroy S.J., Nierychlo M., Karst S.M., Albertsen M., Nielsen Per H. A critical assessment of the microorganisms proposed to be important to enhanced biological phosphorus removal in full-scale wastewater treatment systems. *Frontiers in Microbiology* 8: 718. 2017.
- [19] Marques R., Santos J., Nguyen H., Carvalho G., Noronha J.P., Nielsen Per H., Reis M.A.M., Oehmen A. Metabolism and ecological niche of *Tetrasphaera* and *Ca. Accumulibacter* in enhanced biological phosphorus removal. *Water Research* 122: 159-171. 2017.
- [20] Cydzik-Kwiatkowska A., Podlasek M., Nosek D., Jaskulska B. Treatment efficiency and characteristics of biomass at a full-scale wastewater treatment plant with aerobic granular sludge. *Journal of Ecological Engineering* 19(4): 95-102. 2018.
- [21] Beacham A.M., Seviour R.J., Lindrea K.C. Polyphosphate accumulating abilities of *Acinetobacter* isolates from a biological nutrient removal pilot plant. *Water Research* 26: 121-122. 1992.
- [22] Tian W.D., Ma C., Lin Y.M., Welles L., Lopez-Vazques C., van Loosdrecht M.C.M. Enrichment and characterization of a psychrophilic '*Candidatus Accumulibacter phosphatis*' culture. *International Biodegradation & Biodegradation* 124: 267-275. 2017.
- [23] Haiming Z., Xiwu L., Abualhail S., Jing S., Quian G. Enrichment of PAO and DPAO responsible for phosphorus removal at low temperature. *Environment Protection Engineering*, 40 (1): 66-83. 2014.
- [24] Sun L., Zhao X., Zhang H., Zhang Y. Biological characteristics of a denitrifying phosphorus-accumulating bacterium. *Ecological Engineering* 81: 82-88. 2015.
- [25] Wzorek Z. Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych. Monografie 356. Seria Inżynieria i Technologia Chemiczna. Wydawnictwo politechniki Krakowskiej. Kraków 2008.
- [26] Kasprzyk M., Gajewska M., Molendowska S. Możliwości odzysku fosforu z odcieków, osadów ściekowych i popiołów po termicznym przekształcaniu osadów ściekowych. *Inżynieria ekologiczna*, 18(4): 65-78. 2017.
- [27] Projekt PURE 2012. Dobre praktyki związane z gospodarką osadami ściekowymi. Publikacja i prawa autorskie 2012: Projekt PURE (Project on Urban Reduction of Eutrophication – Projekt redukcji eutrofizacji z obszarów zurbanizowanych) – Komisja Środowiska Naturalnego Związku Miast Bałtyckich, VanhaSuurtori 7, FIN-20500 Turku, Finlandia; www.purebalticsea.eu. 2012.
- [28] <http://wawatech.com.pl> (dostęp: 15.06.2018)
- [29] <http://ostara.com/nutrient-management-solutions/> (dostęp: 9.11.2018)
- [30] Chen Y.G., Jiang S., Yuan H.Y., Zhou Q., Gu G.W. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal* 117: 43-51. 2007.
- [31] Xu Y., Hu H., Liu J., Luo J., Qian G., Wang A. pH dependent phosphorus release from waste activated sludge: contributions of phosphorus speciation. *Chemical Engineering Journal* 267: 260-265. 2015.
- [32] Zou J., Pan J., He H., Wu S., Xiao N., Ni Y., Li J. Nitrifying aerobic granular sludge fermentation for release of carbon source and phosphorus: the role of fermentation pH. *Bioresource Technology* 260: 30-37. 2018.
- [33] Wang R., Li Y., Chen W., Zou J., Chen Y. Phosphate release involving PAOs activity during anaerobic fermentation of EBPR sludge and the extension ADM1. *Chemical Engineering Journal* 287: 436-447. 2016.
- [34] Lee G.N., Na J. Future of microbial polyesters. *Microbial Cell Factories* 12(1): 54. 2013.
- [35] He Z.W., Liu W.Z., Wang L., Yang Ch.X., Guo Z.Ch., Zhou A.J., Liu J.Y., Wang A.J. Role of extracellular polymeric substances in enhancement of phosphorus release from waste activated sludge by rhamnolipid addition. *Bioresource Technology* 202: 59-66. 2016.
- [36] Sobeck D.C., Higgins M.J. Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation. *Water Research* 36(3): 527-538. 2002.

- [37] Zou J., Zhang L., Yongmei L. Enhancing phosphorus release from waste activated sludge ferric or aluminium phosphates by EDTA addition during anaerobic fermentation process. *Chemosphere* 171: 601-608. 2018.
- [38] Kim M., Han D.W., Kim D.J. Selective release of phosphorus and nitrogen from waste activated sludge with combined thermal and alkali treatment. *Bioresource Technology* 190: 522-528. 2015.

Badania właściwości nawozowych i paliwowych stabilizatu powstającego w procesie mechaniczno-biologicznego przetwarzania (MBP) odpadów komunalnych

Monika Czop¹, Karolina Żydek²

¹Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, adres: 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18, monika.czop@polsl.pl

²Katedra Ogrzewnictwa, Wentylacji i Technik Odpylania, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, adres: 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18, karolina.zydek@polsl.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono właściwości fizykochemiczne (w tym paliwowe oraz nawozowe) dwóch stabilizatów, które pobrano do badań przed oraz po dniu 1 lipca 2017 r. na instalacji MBP. Przedstawiono również ocenę stopnia fitotoksyczności badanych stabilizatów na wybrane rośliny oraz właściwości wyciągów wodnych ze stabilizatów. Badania pozwoliły na ocenę, czy istnieją bezpieczne metody ich wykorzystania.

Słowa kluczowe: mechaniczno-biologiczne przetwarzanie, stabilizat, odpady komunalne, zagospodarowanie.

1. Wstęp

Odpady komunalne są to odpady powstające w gospodarstwach domowych oraz odpady podobne w charakterze lub składzie, pochodzące od innych wytwórców, które nie zawierają odpadów niebezpiecznych [2]. Z danych statystycznych wynika, że w 2016 roku zebranych zostało niespełna 11,7 mln Mg odpadów komunalnych, z czego ponad 82% pochodzi z gospodarstw domowych. W przeliczeniu na jednego mieszkańca Polski uzyskuje się średni wynik 303 kg/rok [3]. Odpady komunalne ze względu na właściwości i swój niejednorodny charakter stanowią problem w przypadku doboru metody ich przetwarzania. Najlepszym rozwiązaniem wydaje się być prowadzenie selektywnej zbiórki odpadów, dzięki czemu frakcje, które nadają się do recyklingu, oddzielone są już u „źródła powstawania” od pozostałych odpadów. Dotyczy to również frakcji odpadów, ulegających biodegradacji. Aktualnie duży nacisk kładziony jest na realizację wymogów stawianych przez dyrektywy UE, aby zrealizować odpowiedni poziom odzysku i recyklingu wybranych frakcji odpadów [4]. Niestety wciąż przeważający strumień zebranych odpadów stanowią odpady zmieszane, które w 2016 r. stanowiły 74,8% ogólnej masy odpadów zebranych [3]. Sposoby postępowania z odpadami reguluje ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach [2]. Zgodnie z opracowaną w niej hierarchią, najpierw należy zapobiegać powstawaniu odpadów, a jeśli ten warunek nie może być w pełni spełniony, należy przygotować odpady do ponownego użycia oraz stosować recykling bądź inne procesy odzysku, a w ostateczności procesy unieszkodliwiania. W 2016 r. do odzysku przeznaczono ok. 62,2% odpadów zebranych, a 27,8% odpadów komunalnych (zebranych selektywnie, jak również surowców wysortowanych z odpadów zmieszanych) trafiło do recyklingu [4].

Metodą postępowania ze zmieszanymi odpadami komunalnymi jest ich przetwarzanie w technologiach mechaniczno-biologicznych (MBP), co jest zgodne z hierarchią postępowania. MBP jest połączeniem zabiegów mechanicznego przetwarzania odpadów (m.in. sortowanie, separacja, rozdrobnienie odpadów) oraz biologicznej stabilizacji. Celem tych zabiegów jest oddzielenie frakcji biodegradowalnej od frakcji nadających się do częściowego lub całkowitego recyklingu oraz kierowanie frakcji biodegradowalnej do procesu przetwarzania biologicznego, czyli kompostowania lub fermentacji metanowej w celu uzyskania produktu jakim jest stabilizat. Produkt ten nie spełnia kryteriów jakościowych jakie stawiane są nawozom organicznym oraz środkiem wspomagającym uprawę roślin i musi być deponowany na składowiskach odpadów.

Obecnie stabilizaty z MBP są kierowane na składowiska w celu deponowania lub tworzenia pokrywy rekultywacyjnej. Stabilizaty po procesie przetwarzania zawierają pewne nierozkładalne biologiczne wysokokaloryczne części jak np. tworzywa sztuczne, przez co mogą posiadać pewne właściwości energetyczne. Zgodnie z przepisami prawa, obecnie zabrania się składowania odpadów, których ciepło spalania, zawartość

ogólnego węgla organicznego oraz starty prażenia przewyższają kryteria określone przez rozporządzenie w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach [5].

2. Instalacje MBP odpadów komunalnych

W Polsce według stanu na dzień 31 grudnia 2014 r. istniało 127 instalacji do MBP przetwarzania odpadów komunalnych. Łączna mechaniczna moc przerobowa instalacji wynosi ok. 6,4 mln Mg/rok, a biologiczna 4,1 mln Mg/rok [6]. Instalacje te mają status Regionalnych Instalacji Przetwarzania Odpadów Komunalnych (RIPOK), a ich utworzenie wynika z konieczności zrealizowania odpowiednich poziomów ograniczenia masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji kierowanej do składowania oraz poziomów recyklingu poszczególnych frakcji odpadów. Wymagania te reguluje ustawa z dnia 1 lipca 2011 r. o zmianie ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach [7]. MBP stanowi w Polsce dominującą technologię przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych [6]. Wielu ekspertów z gospodarki odpadami uważa, że instalacje MBP odpadów komunalnych pełnią jedynie rolę „dekodującą”, ponieważ zmieniają kod z 20 03 01 – niesegregowane (zmieszane) odpady komunalne oraz 20 03 99 – odpady komunalne niewymienione w innych podgrupach na 19 05 99 – inne niewymienione odpady z podgrupy odpadów tlenowego rozkładu odpadów stałych (kompostowania).

W prezentowanej pracy stabilizaty poddane analizom chemicznym pochodzą z jednej z 9 instalacji zlokalizowanych w Województwie Śląskim. Instalacja obejmuje część mechaniczną, która służy mechanicznemu przetwarzaniu zmieszanych odpadów komunalnych. Składa się ona z dwóch linii technologicznych – linii o zdolności przetwarzania 100 tys. Mg/rok odpadów zmieszanych oraz linii sortowni surowców zbieranych selektywnie o zdolności przetwarzania 40 tys. Mg odpadów/rok. Maksymalna moc przerobowa instalacji do mechanicznego przetwarzania odpadów wynosi 180 tys. Mg_{odpadów}/rok. Drugą część instalacji stanowi instalacja do biologicznego przetwarzania odpadów. Instalacja ta posiada zdolność przetwarzania 51,5 tys. Mg_{odpadów}/rok. Instalacja MBP odpadów posiada również stanowiska do rozładunku i magazynowania odpadów.

Aby spełnić wymagania określone przez ustawę [2] odnośnie Regionalnej Instalacji Przetwarzania Odpadów Komunalnych oraz wymagań najlepszej dostępnej techniki, a także osiągnięcia wysokiego stopnia ochrony środowiska, instalacja wyposażona jest we wszelkie urządzenia chroniące środowisko w zakresie ochrony powietrza, ochrony przed hałasem, w zakresie gospodarki wodno-ściekowej i gospodarki odpadami oraz ochrony gleby. Na terenie instalacji prowadzona jest również ewidencja i monitoring odpadów, emisji gazów i pyłów, hałasu oraz monitoring gospodarki wodno-ściekowej.

Zgodnie z prognozami Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2022 (KPGO2022) instalacje MBP będą zmieniały swoje przeznaczenie. Będą służyć doczyszczaniu odpadów zebranych selektywnie, a część biologiczna będzie przeznaczona do przetwarzania odpadów zielonych oraz innych ulegających biodegradacji. Wynika to ze wspomnianych wcześniej wymogów spełnienia określonych poziomów recyklingu [4].

3. Metodyka badań

Celem badań było określenie właściwości nawozowych i paliwowych stabilizatów. Przeprowadzono test na wymywanie zanieczyszczeń ze stabilizatów oraz przeprowadzono ocenę fitotoksyczności stabilizatów na wybranych rośliny. Badania przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami [8-22].

4. Charakterystyka badanych odpadów

Badaniom poddano dwa stabilizaty o dwóch stopniach rozdrobnienia. Na etapie analiz stabilizatom nadano następujące oznaczenia:

S.I.G – stabilizat o średnicy powyżej 20 mm pobrany przed 1 lipca 2017r.,

S.II.G – stabilizat o średnicy powyżej 20 mm pobrany po 1 lipca 2017r.,

S.I.D – stabilizat o średnicy poniżej 20 mm pobrany przed 1 lipca 2017r.,

S.II.D – stabilizat o średnicy poniżej 20 mm pobrany po 1 lipca 2017r.



Rys. 4.1. Stabilizat – S.I.G (wyk. własne).



Rys.4.2. Stabilizat – S.II.G (wyk. własne).

Pierwszy etap analizy badanych stabilizatów – analiza wizualna pozwala zaobserwować, że próbki o większym uziarnieniu są bardzo niejednorodne. W próbce S.I.G (rys. 4.1) widoczne są różne odpady, w tym z tworzyw sztucznych – opakowanie po serku, folia, gumowa rękawiczka jednorazowa, kawałki materiału, a także frakcja drobna, przypominająca ziemię, zawierająca drobne kamyki oraz kawałki szkła.

Próbka S.II.G zawiera duże ilości odpadów z tworzyw sztucznych, opakowania po kosmetykach, folię i papier. Widoczny jest również duży kawałek płytki ceramicznej. W całej objętości obecne były również drobniejsze frakcje odpadów podobnie jak w stabilizacie S.I.G.

W przypadku frakcji drobnej, stabilizaty bardziej przypominają kompost lub ziemię. Są bardziej jednorodne niż frakcje grubsze, natomiast nadal dostrzegalne są wizualne różnice.

Próbka S.I.D (rys. 4.3) jest jednorodna, występują w niej drobne kawałki szkła, kamienie oraz struktury przypominające ziemię. Brak jest dużych kawałków odpadów.

Natomiast próbka S.II.D (rys. 4.4) nadal jest niejednorodna w porównaniu do S.I.D. Oprócz frakcji drobnej widoczne są duże elementy jak odłamki szkła, kamienie, kawałki otuliny przewodów elektrycznych oraz inne tworzywa sztuczne m.in. w postaci folii.



Rys.4.3. Stabilizat – S.I.D (wyk. własne).

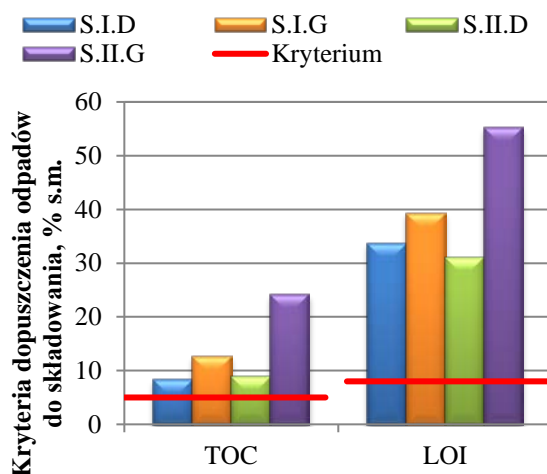


Rys.4.4. Stabilizat – S.II.D (wyk. własne).

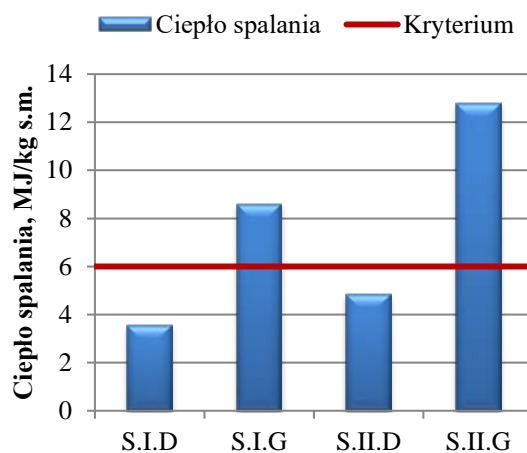
5. Właściwości stabilizatów

Wyniki badań odniesiono do odpowiednich wymagań jakie musi spełnić stabilizat, aby mógł być bezpiecznie wykorzystany. W przypadku składowania, odpady muszą spełniać kryterium zawarte w rozporządzeniu w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach [5]. Wynika to z uchylecia rozporządzenia w sprawie mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych [23], które obowiązywało do dnia 23 stycznia 2016 roku, a w którym zawarte były wymagania jakie musi spełnić stabilizat.

Porównując uzyskane wyniki z wartościami wymaganymi można zauważyć, że żaden z analizowanych stabilizatów nie spełnia wymagań, a zatem nie może zostać skierowany na składowisko (rys. 5.1). Parametr TOC – zawartość ogólnego węgla organicznego określa zawartość węglowych związków organicznych w stabilizacie. Zgodnie z rozporządzeniem [5] wartość ta nie może przekroczyć 5% s.m. Zarówno próbki pobrane przez dniem 1 lipca 2017 roku jak i po, nie spełniają wymagań -stabilizat drobny (średnica poniżej 20 mm) pobrany przed wejściem Rozporządzenia [1] zawiera 8,30%, a frakcja gruba 12,66%. Natomiast stabilizat drobny pobrany przy obowiązywaniu nowych przepisów zawiera 8,86% węgla organicznego, a frakcja gruba aż 24,19%, co znacznie przekracza wartość dopuszczalną. Straty prażenia (LOI), czyli ubytki substancji organicznych po spaleniu w temperaturze 600°C określają zawartość substancji organicznych w stabilizacie. Według Rozporządzenia [5] na składowisko nie mogą trafiać odpady, których zawartość LOI przewyższa wartość 8% s.m. W każdym z badanych stabilizatów ten warunek nie jest spełniony, zawartość LOI waha się w przedziale 31,09% (S.II.D) do 55,26% (S.II.G), co ponad 3-krotnie przewyższa wartości dopuszczalne.



Rys.5.1. Kryteria dopuszczania odpadów do składowania: TOC, LOI.



Rys. 5.2. Kryteria dopuszczania odpadów do składowania: ciepło spalania.

Również warunek odpowiedniej kaloryczności odpadów na poziomie poniżej 6 MJ/kg s.m. nie jest spełniony w przypadku stabilizatów o frakcji grubej pobranych zarówno przed jak i po wejściu wspólnego systemu segregacji odpadów (rys. 5.2). Stabilizat przed zmianami posiada ciepło spalania na poziomie 8,6 MJ/kg s.m., a po zmianach systemu 12,81 MJ/kg s.m. Stabilizaty przesiane spełniają warunek określony przez Rozporządzenie [5]. Ciepło spalania stabilizatu przed zmianą systemu wynosi 3,54 MJ/kg s.m., a po zmianie 4,84 MJ/kg s.m.

Wyniki te są dość zaskakujące. Biorąc pod uwagę przepisy prawa, uzyskane stabilizaty po wprowadzeniu Rozporządzenia [1] wydawałoby się, że powinny wykazywać mniejszą kaloryczność niż te sprzed zmian, gdyż wedle nowych przepisów frakcje wysoko kaloryczne powinny zostać zebrane selektywnie. Niestety nie jest możliwe wyegzekwowanie selektywnej zbiórki u 100% społeczeństwa, a wprowadzane zmiany wymagają pewnego czasu, stąd odpady zmieszane nadal stanowią problem w kwestii ich wykorzystania czy przekształcania. Ze względu na wysokie wartości ciepła spalania stabilizatów, zbadano ich właściwości paliwowe (tabela 5.1).

Tab. 5.1. Właściwości paliwowe badanych stabilizatów.

Parametr	Jednostka	Stabilizat			
		S.I.D	S.I.G	S.II.D	S.II.G
Wilgotność całkowita	%	22,00	18,00	21,13	21,57
Wilgotność analityczna	%	7,85	4,34	2,89	4,01
Części palne w stanie analitycznym	%	34,57	45,84	35,87	63,94
Części palne w odpadach surowych	%	26,96	37,59	28,29	50,15
Popiół w stanie analitycznym	%	65,43	54,13	64,13	36,06
Popiół w odpadach surowych	%	51,04	44,41	50,58	28,28
Części lotne	%	18,06	23,36	26,03	48,74
Wartość opałowa, w stanie suchym	MJ/kg	1,11	6,17	2,41	10,38
Siarka	%	6,70	6,40	7,91	5,08

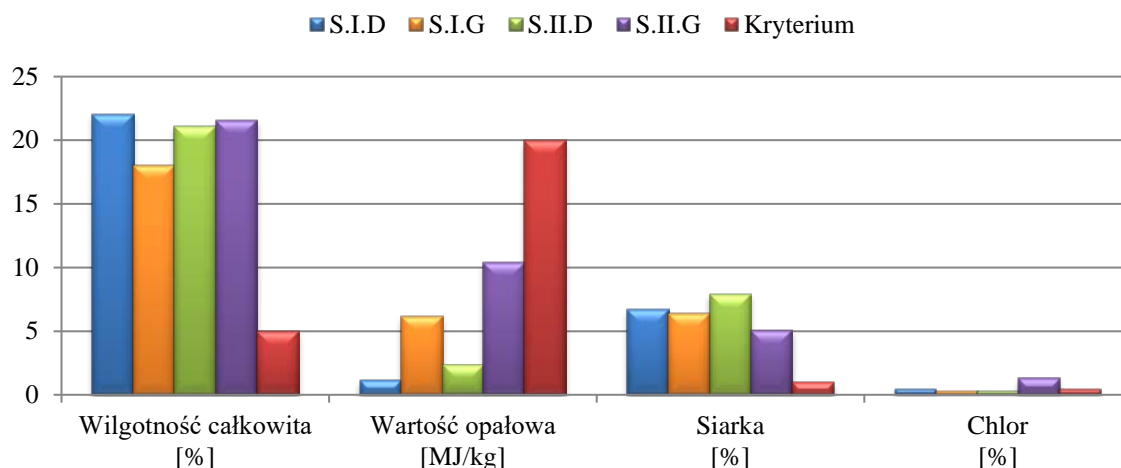
Tab.5.2. Składniki agresywne w badanych stabilizatach.

Parametr	Jednostka	Stabilizat			
		S.I.D	S.I.G	S.II.D	S.II.G
Siarczany w przeliczeniu na SO ₂	mg/kg odpadów	ppo*	ppo*	ppo*	ppo*
Chlorki (zawartość HCl)	%	0,42	0,29	0,25	1,28
Azot azotanowy w przeliczeniu na NO ₃	mg/dm ³ N _{NO3}	bd**	bd**	3,81	5,67

*ppo – poniżej progu oznaczalności,

**bd – brak danych.

W stabilizatach nie wykryto zawartości siarczanów jako składników agresywnych, ich wartość jest poniżej progu oznaczalności. Zawartość azotu azotanowego w przeliczeniu na tlenek azotu wynosi 3,81 mg/dm³N_{NO3} dla S.II.D oraz 5,67 mg/dm³N_{NO3} dla S.II.G. Analizując badane stabilizaty pod względem właściwości paliwowych wyniki porównano dla wymagań stawianych paliwom alternatywnym wykorzystywanym w cementowniach, które są w Polsce ich jedynym odbiorcą [24]. Wartość opałowa takiego paliwa powinna wynosić ok. 20 MJ/kg [25]. Analizowane stabilizaty nie spełniają tego kryterium.



Rys. 5.3. Kryteria dopuszczające stabilizat do stosowania jako paliwo w cementowniach.

Najwyższą wartością opałową cechuje się stabilizat S.II.G, wynosi ona 10,38 MJ/kg co i tak stanowi połowę wymaganej wartości. W pozostałych stabilizatach jest o wiele niższa. Parametrem, który bezpośrednio wpływa na pogorszenie wartości opałowej jest wilgotność. Powinna ona wynosić poniżej 5% [25], natomiast wilgotność badanych stabilizatorów kształtuje się na poziomie ok. 20%. Kolejnym parametrem jest zawartość chloru. Składnik ten negatywnie wpływa na proces spalania, może powodować korozję instalacji oraz wyznacza temperaturę w jakiej należy przeprowadzać proces. Zaleca się, aby zawartość chloru w paliwie była jak najniższa. Paliwo stosowane w cementowniach powinno zawierać go poniżej 0,4% [25]. Z danych zawartych w tabeli 5.2 wynika, że S.I.G oraz S.II.D spełniają ten wymóg. Również ważna jest zawartość siarki, która nie może przekraczać 1% [26] ze względu na swoje właściwości. Podobnie jak chlor może ona powodować tworzenie kwaśnych związków w instalacji, co z kolei wpływa na powstawanie zjawiska korozji. W analizowanych stabilizatach parametr ten waha się w granicach 5,08% do 7,91%. Ponadto paliwa powinny być homogeniczne i jednorodne w całej masie, co wnioskując po wyglądzie próbek również nie jest spełnione. W związku z powyższym badane stabilizatory nie znajdują zastosowania jako potencjalne substraty do procesu współspalania w cementowniach, względnie do termicznej degradacji w Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ITPOK). Należy jednak pamiętać, że obecnie na terenie Śląskataka instalacja nie istnieje, a transport stabilizatorów np. do Krakowa jest nieuzasadniony zarówno z punktu ekonomicznego jak i środowiskowego.

Tab.5.3. Klasyfikacja stałych paliw wtórnych wg CEN.

Parametr	Jednostka	Klasa				
		1	2	3	4	5
Średnia wartość opałowa	MJ/kg	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Średnia zawartość chloru	%	$\leq 0,2$	$\leq 0,6$	$\leq 1,0$	$\leq 1,5$	≤ 3
Mediana zawartości rtęci	mg/MJ	$\leq 0,02$	$\leq 0,03$	$\leq 0,08$	$\leq 0,15$	$\leq 0,50$

Porównując parametry: wartość opałową oraz zawartość chloru z klasyfikacją stałych paliw wtórnych opracowaną przez CEN, można stwierdzić, że stabilizat S.II.G można zakwalifikować do klasy 4, gdyż spełnia warunek wartości opałowej ≥ 10 MJ/kg oraz zawartość siarki $\leq 1,5\%$ [27], a stabilizat S.I.G do klasy 5. Pozostałe stabilizatory nie spełniają wymagań i nie mogą być zakwalifikowane do żadnej z klas, co wyklucza je z kręgu stałych paliw wtórnych.

Tab.5.4. Właściwości nawozowe badanych stabilizatorów.

Parametr	Jednostka	Stabilizat			
		S.I.D	S.I.G	S.II.D	S.II.G

Węgiel organiczny	%	8,30	12,66	8,86	24,19
Azot ogólny	%	1,06	0,82	0,93	0,93
Substancje mineralne	%	66,22	60,65	68,91	44,74
Substancje organiczne	%	33,78	39,35	31,09	55,26
Substancje organiczne łatwo rozkładalne biologicznie (RSO)	%	17,66	26,93	18,85	51,47
Substancje odporne na rozkład (NSO)	%	16,12	12,42	12,24	3,79
Stosunek zawartości węgla organicznego do azotu (TOC/N)	-	7,83	15,44	9,53	26,01
Fosfor	%	1,02	1,09	0,94	1,75
Sód	%	0,59	1,04	0,81	1,27
Potas	%	0,33	0,32	0,37	1,20
Lit	%	0,01	0,01	0,02	0,01
Wapń	%	1,88	2,20	2,54	3,00
Bar	%	0,14	0,14	0,25	0,40
Stosunek zawartości węgla organicznego do fosforu (TOC/P)	-	8,14	11,61	9,43	13,82

W ramach badań przeprowadzono również oznaczenia, aby określić potencjalne właściwości nawozowe badanych stabilizatorów (tabela 5.4). Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że zawartość węgla organicznego jest różna dla różnych frakcji. Stabilizatory przesiane zawierają go mniej niż stabilizatory o większej średnicy. Zawartość węgla organicznego wylicza się na podstawie zawartości RSO. W związku z tym analogicznie przedstawia się ich zawartość w stabilizatach. Najwięcej RSO zawiera stabilizat S.II.G, drugi w kolejności jest stabilizat S.I.G, natomiast w stabilizatach S.I.D oraz S.II.D jego zawartość jest zbliżona. Najwięcej substancji odpornych na rozkład (NSO) zawiera stabilizat S.I.D. W stabilizatach S.I.G oraz S.II.D jest ich ok. 12%, natomiast w stabilizacie S.II.G zaledwie 3,79%. Suma RSO i NSO stanowi zawartość substancji organicznych w stabilizacie. Najbardziej zasobny w nie jest stabilizat S.II.D, gdzie stanowią one ponad połowę jego składu – 55,26%. W pozostałych stabilizatach zawartość substancji organicznych mieści się w przedziale 31,09% – 39,35%. Dzięki tym parametrom można stwierdzić, w jakim stopniu badany stabilizat jest podatny na rozkład biochemiczny. Kolejnym parametrem określającym właściwości nawozowe jest zawartość azotu ogólnego. Większa zawartość azotu w produkcie przetwarzania biologicznego pozwala na uzyskanie lepszych parametrów w kontekście wymogów dla kompostów. W badanych stabilizatach zawartość azotu jest niewielka i wynosi od 0,82% do 1,06%. Masowy stosunek węgla do azotu (TOC/N) określa prawidłową zależność tych dwóch pierwiastków w materiale przeznaczonym do przetwarzania biologicznego. Jego odpowiednia wartość świadczy o warunkach w jakich zachodzi proces. W produkcie z procesu stosunek ten powinien wynosić poniżej 20. Tylko jeden z badanych stabilizatorów nie spełnia tego warunku – stabilizat S.II.G, którego TOC/N wynosi 26,01.

Badane stabilizatory ubogie są w fosfor, jego zawartość kształtuje się na poziomie ok. 1% oraz 1,75% w stabilizacie S.II.G. Stosunek TOC/P decyduje o intensywności uwalniania fosforu z form występujących w glebie. Wyższa wartość parametru będzie świadczyć o potencjalnym stymulowaniu procesu sorpcji biologicznej fosforu [28]. W analizowanych stabilizatach stosunek ten nie jest wysoki. W przypadku stabilizatorów drobnych wynosi on 8,14% i 9,43%, natomiast we frakcji grubszej 11,61% oraz 13,82%. Analizując wyniki uzyskane w badaniu zawartości pozostałych pierwiastków można zauważyć, że w przypadku zawartości sodu oraz wapnia, stabilizatory o większej granulacji zawierają więcej tych pierwiastków niż stabilizatory przesiane, a także zauważono, że ich zawartości są większe w stabilizatach pobranych po dniu 1 lipca 2017 r. niż

w stabilizatach pobranych wcześniej. Zawartość potasu jest podobna we 3 analizowanych stabilizatach – ok. 0,3%, jedynie w S.II.G jego zawartość jest ok. 4 razy większa niż w pozostałych. Niezależnie od granulacji oraz czasu pobrania stabilizatów, we wszystkich próbkach zawartość litu jest podobna na poziomie ok. 0,01%. Natomiast stabilizaty S.II zawierają więcej baru niż stabilizaty S.I.

Wykonano również badania określające, czy stabilizaty mogą zagrażać środowisku poprzez wymywanie z nich substancji szkodliwych. W tym celu wykonano wyciągi wodne i oznaczono parametry: pH, twardość ogólną, zawartość chlorków, potencjał redox oraz zasadowość mineralną i ogólną (tabela 5.5).

Tab.5.5. Parametry wyciągu wodnego ze stabilizatów.

Parametr	Jednostka	Stabilizat			
		S.I.D	S.I.G	S.II.D	S.II.G
pH	-	7,60	7,60	6,93	6,85
Twardość ogólna	mval/dm ³	12,70	15,00	32,65	8,60
Chlorki	mgCl/dm ³	138,00	242,00	501,00	622,00
Redox	mV	bd*	bd*	-227,00	-222,50

*bd – brak danych.

Porównując wartości pH można zauważyć, że stabilizaty wykazują środowisko obojętne. Stabilizaty pobrane przed dniem 1 lipca 2017 r. mają nieco wyższe pH – 7,6, natomiast pozostałe dwa nieco poniżej 7.

Twardość ogólna to zawartość jonów wapnia i magnezu. Najwyższą wartość tego parametru wykazał stabilizat S.II.D, którego wynik wynosi 32,65 mval/dm³. Pozostałe stabilizaty mają twardość w zakresie 8,6 – 12,7 mval/dm³.

Wysokie stężenie chlorków wpływa negatywnie na rośliny poprzez zwiększenie właściwości korozyjnych wody. Chlorki nie są zatrzymywane przez glebę, stąd mogą zanieczyszczać wody podpowierzchniowe. Najwięcej chlorków znajduje się w stabilizacie S.II.G – 622 mgCl/dm³. Ogólnie stabilizaty pobrane po zmianie systemu segregacji przyjmują wyższą wartość tego parametru. W frakcji drobnej jest ich ok. 4 razy więcej, a we frakcji grubej ok. 2,5 razy więcej niż w stabilizatach S.I. Zarówno wyciągi z frakcji stabilizatu S.I jak i S.II nie wykazują zasadowości mineralnej i ogólnej. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny wyciągów ze stabilizatu S.II jest ujemny i na podobnym poziomie. Oznacza to, że wykazują one właściwości redukujące.

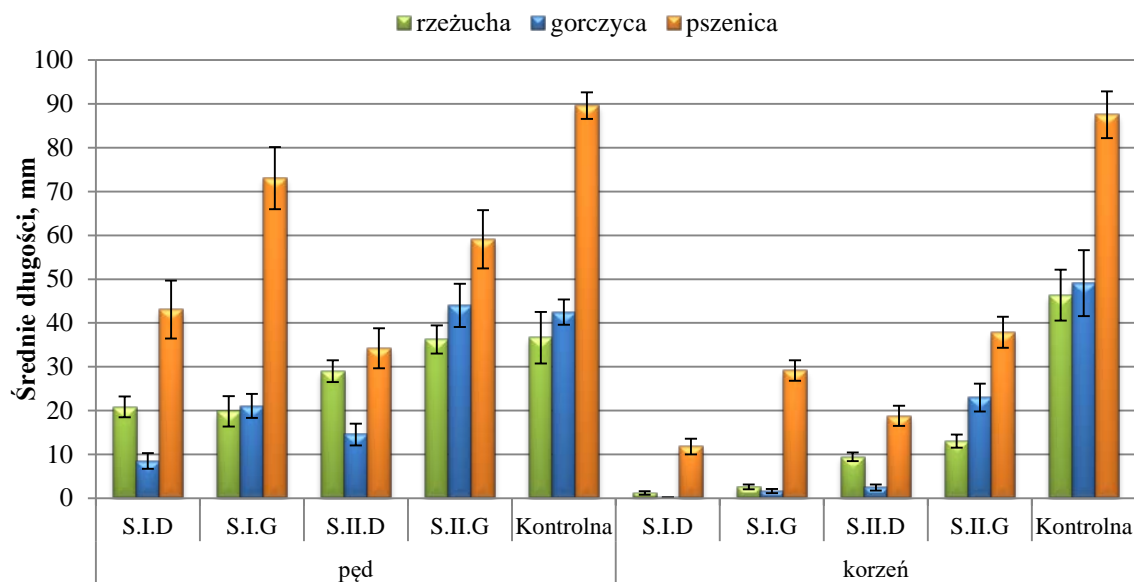
Parametry odcieków porównano z wymaganiami zawartymi w Rozporządzeniu w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi [29]. Ocieki powinny posiadać pH w zakresie 6,5 – 9 oraz nie powinny zawierać więcej niż 1000 mgCl/dm³. Wszystkie stabilizaty spełniają te warunki przez co nie stanowią uciążliwości dla środowiska wodnego.

Tabela 5.6. Zawartość makroskładników w wyciągu wodnym ze stabilizatu S.II.

Parametr	Jednostka	Stabilizat	
		S.II.D	S.II.G
Sód	%	0,10	0,13
Potas	%	0,11	0,13
Lit	%	0,00	0,00
Wapń	%	0,08	0,14
Bar	%	0,04	0,05
Fosfor	%	1,12	2,35

Pozostałe parametry stabilizatów pobranych po zmianie systemu segregacji wykazują, że zarówno frakcja drobna jak i gruba posiadają podobne zawartości pierwiastków: sodu, potasu, litu, baru, a ich wartości różnią się zaledwie o ok. 0,01%. Zawartość wapnia w stabilizacie S.II.G jest o 75% większa niż w frakcji drobnej. A także zawartość fosforu w frakcji grubej jest około dwukrotnie wyższa.

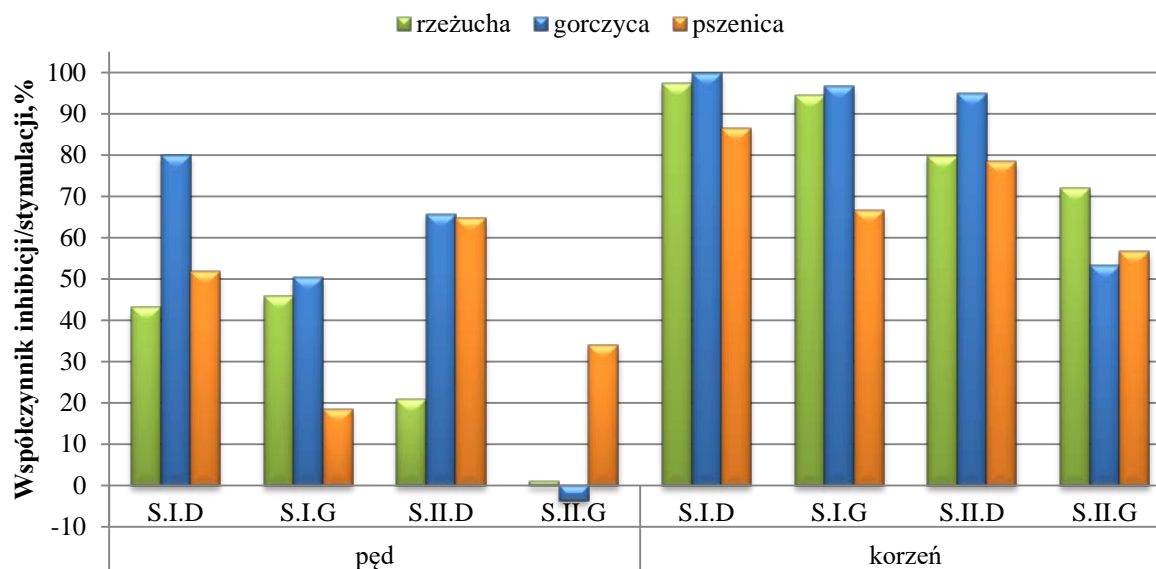
Test fitotoksyczności przeprowadzono na płytkach Petriego przez 7 dni, w temperaturze ok. 25°C zgodnie z normą [19]. Po ustalonym czasie oceniono wpływ stabilizatów na wzrost wybranych roślin – gorczyca, rzeżuchy i pszenicy [20].



Rys. 5.4. Średnie długości pędów i korzeni.

Analiza średnich długości pędów oraz korzeni pozwoliła na określenie współczynników inhibicji oraz stymulacji.

Na rysunku 5.5. można zauważyć, że jedynie stabilizat S.II.G nie wykazuje działania inhibicyjnego na wzrost pędu gorczycy. W pozostałych analizowanych przypadkach odnotowano działanie hamujące na wzrost roślin. Najsilniejszą inhibicję wzrostu korzeni wykazuje stabilizat S.I.D. Działa on silnie hamująco na każdą z badanych roślin. Stabilizat ten również najsilniej hamuje wzrost pędów gorczycy. Ich inhibicja wynosi 80%. W pozostałych przypadkach nie można wskazać jednego stabilizatu, który by najsilniej oddziaływał na badane rośliny, gdyż wyniki są zbliżone.



Rys. 5.5. Współczynniki inhibicji/stymulacji dla badanych stabilizatorów.

Badanie fitotoksyczności jednoznacznie obrazuje, że żaden z badanych stabilizatorów nie może być stosowany jako warstwa podłoża pod rośliny np. na terenach zdegradowanych, a tym bardziej jako nawóz, gdyż działają one silnie inhibicyjnie na wzrost roślin. Stabilizatory ze względu na swoje właściwości oraz bardzo niejednorodną strukturę, nie stwarzają korzystnych warunków dla roślin. Nie można jednoznacznie określić, czy zmiana systemu segregacji odpadów przyniosła w tej kwestii wymierne korzyści i czy potencjalne właściwości nawozowe stabilizatorów uległy poprawie, gdyż nie we wszystkich przypadkach uzyskane wyniki są lepsze niż w stabilizatach pobranych przed zmianami.

6. Podsumowanie

Przeprowadzone badania oraz analizy otrzymanych wyników wskazują, że w świetle obowiązującego prawa, badane stabilizatory w formie obecnej nie mogą zostać zagospodarowane w sposób jaki jest im dedykowany. Do tej pory najczęściej kierowane były na składowiska. Zaostrezenie wymogów stawianych odpadom kierowanym na składowiska spowodowało, że należy bardziej przyjrzeć się tym produktom, gdyż niejednokrotnie nie spełniają one nowych wymagań. Ze względu na dużą niejednorodność oraz obecność frakcji wysokokalorycznych, należałoby udoskonalić proces mechanicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych oraz bardziej szczegółowo prowadzić sortowanie strumienia tych odpadów. Najlepszym rozwiązaniem jest prowadzenie selektywnej zbiórki odpadów już „u ich źródła” powstawania, czego efektem jest wprowadzenie jednolitego systemu segregacji odpadów w całym kraju. Takie restrykcje prawne powinny sprzyjać poprawie aktualnego stanu i zmniejszeniu strumienia zmieszanych odpadów komunalnych. Dzięki odseparowaniu poszczególnych frakcji odpadów te wysoko kaloryczne, bez zanieczyszczania ich np. odpadami wilgotnymi będą mogły zostać odpowiednio zagospodarowane. Również w przypadku przetwarzania biologicznego odpady ulegające biodegradacji zebrane selektywnie nie będą zawierać substancji zanieczyszczających i obniżających ich potencjalne walory nawozowe. Wprowadzanie zmian w prawie polskim, wynikających z restrykcji nakładanych przez prawo europejskie to zdecydowanie krok milowy w dążeniu do uzyskania prawidłowego systemu gospodarowania odpadami. Trzeba jednak pamiętać, że takie zmiany są zjawiskiem długotrwałym i długoterminowym, dlatego też znaczącą poprawę stanu będzie można zauważyć dopiero za jakiś czas, gdy jednolite przepisy w całym kraju będą obowiązywać przez pewien dłuższy okres i oczywiście jeśli będą prawidłowo monitorowane, a ich przestrzeganie nadzorowane i surowo egzekwowane. Niezmiernie ważnym aspektem jest kształtowanie świadomości ludzi na temat poprawnego postępowania z odpadami. Przedstawienie problemu oraz sposobów jak można go rozwiązać, a przynajmniej ograniczyć, powinno być jednym z podstawowych działań, z uwagi na to, że to właśnie ludzie są wytwórcami odpadów.

Bibliografia

-
- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 grudnia 2016 r. w sprawie szczegółowego sposobu selektywnego zbierania wybranych frakcji odpadów, Dz.U. 2017 poz. 19.
- [2] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz.U. 2013 poz. 21.
- [3] Infrastruktura komunalna w 2016 r. [dostęp online 15.10.2018 r.]
<http://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/infrastruktura-komunalna-nieruchomosci/nieruchomosci-budynki-infrastruktura-komunalna/infrastruktura-komunalna-w-2016-r-,3,14.html>
- [4] 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 poz. 2167.
- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach, Dz.U. 2015 poz. 1277.
- [6] Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2022.
- [7] Ustawa z dnia 1 lipca 2011 r. o zmianie ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, Dz.U. 2011 nr 152 poz. 897.
- [8] PN-Z-15008-02:1993 Odpady komunalne stałe. Badania właściwości paliwowych. Oznaczanie wilgotności całkowitej.
- [9] PN-Z-15011-03:2001 Kompost z odpadów komunalnych - Oznaczanie: pH, zawartości substancji organicznej, węgla organicznego, azotu, fosforu i potasu.
- [10] PN-G-04523:1992. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla.
- [11] PN-ISO 9297:1994 Jakość wody - Oznaczanie chlorków - Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
- [12] PN-EN ISO 9963-1:2001 Jakość wody - Oznaczanie zasadowości - Część 1: Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny.
- [13] PN-ISO 334:1997. Paliwa stałe. Oznaczanie siarki całkowitej - Metoda Eschki.
- [14] PN-ISO 1928:2002 Paliwa stałe. Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej.
- [15] PN-Z-15008-03:1993. Odpady komunalne stałe. Badania właściwości paliwowych. Oznaczanie zawartości części palnych i niepalnych.
- [16] PN-G-04516:1998. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową.
- [17] PN-Z-15008-06:1993. Odpady komunalne stałe. Badania właściwości paliwowych. Oznaczanie zawartości składników agresywnych.
- [18] PN-Z-15009:1997 Odpady stałe - Przygotowanie wyciągu wodnego.
- [19] PN-EN ISO 11269-1:2013-06. Jakość gleby. Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową. Część 1: Metoda pomiaru hamowania wzrostu korzeni.
- [20] OECD Guidelines for the Testing of Chemicals [dostęp online 15.10.2018 r.]
http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-208-terrestrial-plant-test-seedling-emergence-and-seedling-growth-test_9789264070066-en;jsessionid=2g2hppfq0222r.x-oecd-live-03
- [21] Biegańska, J. (red. 2008). *Metody analizy w gospodarce odpadami*. Zbiór instrukcji do ćwiczeń laboratoryjnych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; Gliwice, 2008.
- [22] Biegańska, J., Czop, M., Kajda-Szcześniak, M. (2010). *Gospodarka odpadami niebezpiecznymi*. Materiały do zajęć laboratoryjnych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; Gliwice, 2010.

- [23] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 września 2012 r. w sprawie mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych, Dz.U. 2012 poz. 1052.
- [24] Burzała, B. *Paliwa z odpadów – właściwości*. [dostęp online 15.10.2018 r.]
http://www.energopomiar.com/book/2014/Paliwa_z_odpadow_B_Burzala.pdf
- [25] VIVE Textile Recycling dostarczy 36 000 ton paliwa alternatywnego do Cementowni Ożarów [dostęp online 15.10.2018 r.]
<http://odpady.net.pl/2017/01/17/vive-textile-recycling-dostarczy-36-000-ton-paliwa-alternatywnego-do-cementowni-ozarow/>
- [26] Stowarzyszenie Producentów Cementu. Paliwo alternatywne na bazie sortowanych odpadów komunalnych dla przemysłu cementowego [dostęp online 15.10.2018 r.]
<http://www.polskicement.pl/files/Pages/84/uploaded/706.pdf>
- [27] Wasielewski, R., Tora, B. (2009). *Stale paliwa wtórne*. *Górnictwo i Geoinżynieria*, rok 33, zeszyt 4, 309-316.
- [28] Chemia rolna [dostęp online 15.10.2018 r.]
<https://e.sggw.pl/mod/page/view.php?id=20305>
- [29] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014r., w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, (Dz.U. z 2014r., poz. 1800).

Wykorzystanie biomasy w procesie rewitalizacji obszarów zdegradowanych

Radosław Wojnarski

Energy streamer, adres email: r.wojnarski@gmail.com

Streszczenie

W artykule zostaje opisane wykorzystanie biomasy w procesie rewitalizacji obszarów zdegradowanych. Przez krótką analizę wybranych procesów służących poprawie stanu środowiska naturalnego, autor przechodzi do omówienia samego procesu rewitalizacji. Następnie w tekście omówione zostają odnawialne źródła energii oraz sama biomasa, by poprzez wskazanie jej właściwości, przedstawić ją jako surowiec zarówno energetyczny jak i ekologiczny. Po przedstawieniu wpływu na poprawę efektywności gminy, w tekście pojawia się krótkie porównanie popularnych źródeł energii odnawialnej (instalacji odnawialnych źródeł energii wykorzystującej siłę wiatru oraz promieniowanie słoneczne) oraz biomasy.

Słowa kluczowe: biomasa, rewitalizacja, odnawialne źródła energii

1. Wstęp

Środowisko, w którym żyjemy podlega ciągłym zmianom. Destrukcyjna działalność człowieka związana z przemysłem oraz eksploatacją surowców naturalnych powoduje niekiedy nieodwracalne zmiany przyrody, których skutki odczuwamy w postaci zmieniającego się ostatnimi laty klimatu. Wraz za postępującą degradacją środowiska pojawiają się pomysły na walkę z jego zanieczyszczeniem. Do uregulowanych prawnie działań należą: działania naprawcze¹, rekultywacja, remediacja oraz rewitalizacja. Ta ostatnia, jako jeden z procesów, który umożliwia przywrócenie właściwego stanu środowiska, będzie tematem niniejszego opracowania w kontekście wykorzystania biomasy przy jej stosowaniu.

2. Procesy ochrony środowiska

Ochrona środowiska naturalnego oraz przeciwdziałanie jego degradacji jest konstytucyjnym obowiązkiem nałożonym na władze publiczne kraju oraz jego mieszkańców. Wyrażone w rozdziale drugim Konstytucji RP² prawa i obowiązki są konkretyzowane w ustawie z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska³ oraz pozostałych ustawach regulujących proces ochrony środowiska i walki z jego zanieczyszczeniem. Wspomniane przepisy, nakładają na gminy obowiązek określenia w studium uwarunkowań i zagospodarowania przestrzennego oraz w miejscowych planach zagospodarowania przestrzennego sposobów zagospodarowania obszarów zdegradowanych w wyniku działalności człowieka, klęsk żywiołowych oraz ruchów masowych ziemi. Poniżej, pokrótce omówione zostaną dwie, zbliżone do siebie instytucje służące poprawie stanu środowiska – rekultywację oraz rewitalizację, wraz ze wykazaniem podstawowych różnic pomiędzy nimi.

3. Rekultywacja

Rekultywacja, jako jeden z procesów walki z degradacją gleby został uregulowany w ustawie z dnia 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych. Wspomniany akt prawny nie posługuje się terminem obszaru, a pojęciem gruntu zdegradowanego, rozumianego jako grunt, którego rolnicza lub leśna wartość użytkowa zmalała, w szczególności w wyniku pogorszenia się warunków przyrodniczych albo wskutek zmian środowiska oraz działalności przemysłowej, a także wadliwej działalności rolniczej⁴. W miejsce rewitalizacji, ustawodawca posługuje się tu pojęciem rekultywacji gruntów, które zostało zdefiniowane jako nadanie lub przywrócenie gruntom zdegradowanym albo zdewastowanym wartości użytkowych lub przyrodniczych przez właściwe ukształtowanie rzeźby terenu, poprawienie właściwości fizycznych i chemicznych, uregulowanie stosunków wodnych, odtworzenie gleb, umocnienie skarp oraz odbudowanie lub zbudowanie niezbędnych dróg⁵. Pojęcia rekultywacji, mimo podobnego w skutkach działania, nie należy utożsamiać z procesem rewitalizacji, gdyż jest nakierowane na przywrócenie gruntowi utraconych zdolności produkcyjnych, podczas gdy rewitalizacja dotyczy polepszenia stanu środowiska jako konkretnego wycinka przestrzeni⁶. Innymi słowy, rekultywacja dotyczy samej gleby, podczas gdy rewitalizacja skupia się na

powierzchni gruntu⁷. Z uwagi na temat niniejszego opracowania, bezzasadnym jest dalsze omówienie rekultywacji gruntów. Dalsza część opracowania zostanie poświęcona rewitalizacji oraz wykorzystaniu biomasy i jej wpływowi na poprawę efektywności energetycznej gminy oraz stanu środowiska.

4. Rewitalizacja

Rewitalizacja to zadanie, nałożone przez ustawodawcę na gminy. Bez wątpienia należy pozytywnie ocenić ten zabieg legislacyjny z uwagi na położenie „najbliżej obywatela” ze wszystkich jednostek samorządu terytorialnego. Problem obszarów zdegradowanych dotyka każdej gminy. Różnice, wynikające z działań jakie przewiduje ustawodawca wynikają z genezy problemów. Do najczęstszych należą strefy przemysłowe lub obszary o zdewastowanym stanie środowiska na skutek działań człowieka lub klęsk żywiołowych. By im przeciwdziałać oraz by niejako ujednoczyć proces rewitalizacji, została uchwalona ustawa z dnia 9 października 2015 r. o rewitalizacji⁸ (nazywana dalej Ustawą). Jak wskazuje ustawodawca „ustawa ma także w swoim założeniu charakter narzędziowy – wskazuje rodzaje aktów prawa miejscowego, które mogą być wykorzystywane w zależności od indywidualnej sytuacji gminy i jej specyficznych potrzeb”⁹.

Zawarta w art. 2 ust. 1 definicja zakłada, iż rewitalizacja stanowi proces wyprowadzania ze stanu kryzysowego obszarów zdegradowanych, prowadzona jest w sposób kompleksowy, poprzez zintegrowane działania na rzecz lokalnej społeczności, przestrzeni i gospodarki, skoncentrowane terytorialnie, prowadzone przez interesariuszy rewitalizacji na podstawie gminnego planu rewitalizacji. Waga, jaką ustawodawca przykład do tegoż procesu wynika z ustanowieniem go zadaniem własnym gminy, a więc finansowanym przez gminy z własnego budżetu.

Ustawodawca dopuszcza możliwość wyznaczenia pewnego terenu jako obszaru zdegradowanego jeżeli obszar gminy znajduje się w stanie kryzysowym z powodu koncentracji negatywnych zjawisk społecznych, w szczególności bezrobocia, ubóstwa, przestępczości, niskiego poziomu edukacji lub kapitału społecznego, a także niewystarczającego poziomu uczestnictwa w życiu publicznym i kulturalnym¹⁰. Warunkiem jest występowanie na nim także przynajmniej jednego z wymienionych w art. 9 ust. 1 *in fine* zjawisk, uregulowanych we wspomnianej wyżej ustawie o rewitalizacji. Należą do nich zjawiska gospodarcze, środowiskowe, przestrzenno-funkcjonalne oraz techniczne. Za prawidłowe należy uznać sformułowanie negatywnych czynników wpływających na degradację obszaru w formie katalogu otwartego. Ustawodawca posługuje się tu zwrotem „w szczególności” co spowodowane jest zapewne świadomością w zakresie ilości czynników wpływających na stan obszaru. Ewentualne próby enumeratywnego wyliczenia wszystkich czynników mogłyby doprowadzić do sytuacji, w której zjawisko niewymienione w katalogu, nie mogłoby być objęte rewitalizacją mimo oczywistych ujemnych następstw jego występowania. W dalszej części niniejszego opracowania omówiony zostanie proces rewitalizacji terenu w świetle przepisów wspomnianej wyżej ustawy.

5. Proces rewitalizacji w świetle przepisów Ustawy

Proces rewitalizacji rozpoczyna uchwalanie stosownej uchwały przez radę gminy podjętą wniosek organu wykonawczego gminy (wójt, burmistrz, prezydent) lub z inicjatywy własnej, rady. Ustawa przewiduje powierzenie wójtowi, burmistrzowi lub prezydentowi obowiązku przeprowadzenia konsultacji społecznych, jeżeli uchwała o wyznaczeniu obszaru zdegradowanego oraz obszaru rewitalizacji jest inicjowana przez władzę uchwałodawczą organu samorządu terytorialnego. Ustawodawca przewiduje szerokie spektrum w zakresie formy przeprowadzanych konsultacji dopuszczając wykorzystanie techniki oraz bezpośrednie spotkania z członkami wspólnoty samorządowej.

Na mocy art.10 ust. 2 Ustawy, obszar rewitalizacji nie może być większy niż 20% powierzchni gminy oraz zamieszkały przez więcej niż 30% liczby jej mieszkańców. Obszar rewitalizacji może być podzielony na podobszary, także na takie, które nie posiadają wspólnych granic, co w mojej opinii może pozwolić na lepszy dobór zadań mających przeciwdziałać negatywnym zjawiskom występującym na obszarze gminy.

Po wyznaczeniu obszaru rewitalizacji, rada gminy przystępuje do uchwalenia gminnego programu rewitalizacji, który w przeciwieństwie do uchwały wyznaczającej obszar zdegradowany, nie jest aktem prawa miejscowego¹¹.

Zgodnie z art. 15 wspomnianej wyżej Ustawy, gminny program rewitalizacji zawiera w szczególności szczegółową diagnozę obszaru rewitalizacji, o której mowa w art. 4 ust. 1 pkt 2, obejmującą analizę negatywnych zjawisk, o których mowa w art. 9 ust. 1, oraz lokalnych potencjałów występujących na terenie tego

obszaru, opisy powiązań gminnego programu rewitalizacji z dokumentami strategicznymi gmin, opis wizji stanu obszaru po przeprowadzeniu rewitalizacji, cele rewitalizacji oraz odpowiadające im kierunki działań służących eliminacji lub ograniczeniu negatywnych zjawisk, o których mowa w art. 9 ust. 1 oraz opis podejmowanych przedsięwzięć rewitalizacyjnych.

Działania skierowane na osiągnięcie celów rewitalizacji mogą być prowadzone zarówno przez władzę gminy oraz przez współpracę z podmiotami prywatnymi poprzez różnego rodzaju dotacje czy umowy nienazwane.

6. Odnawialne źródła energii

Wobec wyczerpujących się konwencjonalnych źródeł energii jak węgiel czy ropa, coraz popularniejszą formą jej wytwarzania stają się odnawialne źródła energii. Doczekały się one osobnej regulacji zawartej w uchwalonej w dniu 20 lutego 2015 r. ustawy o Odnawialnych źródłach energii (Dz.U.2015 poz. 478 z późn. zm.). Uregulowana w art.2 pkt 22) definicja nakazuje rozumieć, pod postacią Odnawialnych źródeł energii (dalej OZE) – odnawialne, niekopalne źródła energii obejmujące energię wiatru, energię promieniowania słonecznego, energię aerotermalną, energię geotermalną, energię hydrotermalną, energię fal, prądów i pływów morskich, energię otrzymywaną z biomasy, biogazu, biogazu rolniczego oraz z biopłynów. Dla celów niniejszego opracowania zostanie pokrótce omówiona biomasa oraz instalacje OZE jako źródła wytwarzania energii elektrycznej przy jednoczesnym wykorzystaniu w procesie rewitalizacji.

6.1 Biomasa

Wraz z rozwojem technologii energetycznych odnawialne źródła energii mają coraz większy udział w ogólnym bilansie energetycznym. Poza coraz popularniejszymi instalacjami prosumenckimi, opartymi w dużej mierze na ogniwach fotowoltaicznych lub mikroinstalacjach wykorzystujących do produkcji energii siłę wiatru, zainteresowaniem cieszą się uprawy roślin energetycznych. Pozyskana z ich zbioru biomasa, staje się jednym z najtańszych źródeł tzw. zielonej energii.

Zgodnie z definicją zawartą w art. 2 pkt. 3) ustawy z dnia 20 lutego 2015 r. o Odnawialnych źródłach energii (Dz.U.2015 poz. 478 z późn. zm., dalej „ustawa OZE”) biomasa to ulegająca biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa, w tym substancje roślinne i zwierzęce, leśnictwa i związanych działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, przetworzona biomasa, w szczególności w postaci brykietu, peletu, torfyfikatu i biowęgla, a także ulegająca biodegradacji część odpadów przemysłowych lub komunalnych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, w tym odpadów z instalacji do przetwarzania odpadów oraz odpadów z uzdatniania wody i oczyszczania ścieków, w szczególności osadów ściekowych, zgodnie z przepisami o odpadach w zakresie kwalifikowania części energii odzyskanej z termicznego przekształcania odpadów.

Jak widać z powyższej definicji biomasa nie jest jednorodnym źródłem tzw. zielonej energii, a jej surowce mają biologiczne pochodzenie.

Zgodnie z wolą ustawodawcy wyrażoną w art. 2 pkt 22 ustawy OZE, energia otrzymywana z biomasy została zakwalifikowana do odnawialnych źródeł energii. Jako surowiec pochodzenia biologicznego, wykazuje się dużo mniejszą emisją zanieczyszczeń niż węgiel oraz stosunkową łatwość magazynowania¹². Jedną z najpopularniejszych roślin, których przetworzenie pozwala na produkcję biomasy jest wierzba energetyczna. Jak podają autorzy *Uprawy wierzby krzewistej na cele energetyczne. Wierzba krzewista (Salix viminalis). Praktyczne wskazówki dotyczące pozyskiwania i wykorzystania wierzby energetycznej*, w swoim opracowaniu „Szybko rosnące formy tej rośliny działają jak filtry biologiczne, zmniejszają zanieczyszczenia wody i gleby metalami ciężkimi i związkami organicznymi. Strefy ochronne nad ciekami wodnymi wychwytyują duże ilości nawozów mineralnych i pestycydów wymywanych z pól w czasie opadów.”¹³

Obecnie, jak wskazuje portal <http://agroenergetyka.pl/> do roślin energetycznych zaliczają się:

- a) miskant
- b) rdest sachaliński
- c) róża wielokwiatowa

- d) słonecznik (topinambur)
- e) spartina
- f) ślázowiec
- g) mozga trzcinowata
- h) topola
- i) wierzba
- j) kukurydza
- k) zboża ozime¹⁴

Ich wykorzystanie w procesie rewitalizacji dotyczy możliwej neutralizacji negatywnych zjawisk wpływających na środowisko. Dzięki wspomnianym wyżej właściwościom, wykorzystanie biomasy pozwoli na zalesienie zdegradowanego obszaru oraz produkcję taniego surowca energetycznego. W przeciwieństwie do omówionych poniżej instalacji, cechuje się także dużo niższym nakładem kosztów, jakie trzeba zainwestować w jej eksploatację niż wykorzystywane obecnie instalacje OZE.

7. Instalacje odnawialnych źródeł energii

Jak zostało to przedstawione we wcześniejszej części niniejszego opracowania, do najpopularniejszych instalacji energii odnawialnej należą, na obecną chwilę – ogniwa fotowoltaiczne oraz turbiny wiatrowe o mocy nie większej niż 50 kW. Stosunkowo niska moc zakładanych siłowni wiatrowych wynika z restrykcyjnej regulacji narzuconej przez ustawodawcę ustawą z dnia 20 maja 2016 r. o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych¹⁵, która w znacznym stopniu ograniczyła rozwój energetyki opartej o wykorzystaniu siły wiatru. Wprowadza ona bowiem obostrzenia co do możliwości lokalizacji elektrowni wiatrowych, przez które należy rozumieć instalacje odnawialnego źródła energii, składające się z części budowlanej stanowiącej budowlę w rozumieniu prawa budowlanego oraz urządzeń technicznych, w tym elementów technicznych, w której energia elektryczna jest wytwarzana z energii wiatru, o mocy większej niż moc mikroinstalacji w rozumieniu art. 2 pkt. 19 ustawy z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii (Dz.U. z 2018 r. poz. 1269 i 1276)¹⁶. Oznacza to, że już turbiny wiatrowe, zakwalifikowane jako mała instalacja, podpadają pod rygorystyczne zapisy tzw. „ustawy odległościowej”, która nakazuje zachowanie odległości w postaci dziesięciokrotności wysokości planowanej inwestycji od, już wybudowanych, budynków mieszkalnych i obszarów związanych z ochroną przyrody.

Wykorzystanie paneli fotowoltaicznych w procesie wytwarzania energii, poza farmami fotowoltaicznymi, wiąże się głównie ze zjawiskiem prosumenctwa. Zostało ono uregulowane w art. 2 pkt. 27 a) ustawy OZE. Zgodnie z jego brzmieniem, prosumentem jest odbiorca końcowy dokonujący zakupu energii na podstawie umowy kompleksowej, wytwarzającego energię elektryczną wyłącznie z odnawialnych źródeł energii w mikroinstalacji w celu jej zużycia na potrzeby własne, niezwiązane z wykonywaną działalnością gospodarczą regulowaną ustawą z dnia 6 marca 2018 r.- Prawo przedsiębiorców (Dz.U. poz. 646). Inwestowanie w szereg instalacji paneli fotowoltaicznych wymaga jej lokalizacji na terenie, o na tyle wysokim wskaźniku nasłonecznienia, aby koszty związane z jej eksploatacją mogły się zamortyzować.

8. Efektywność energetyczna gminy

Konieczność wdrożenia rozwiązań służących poprawie oszczędności energii elektrycznej i ciepła oraz dostosowanie do zmieniającego się prawa unijnego wymusiła na ustawodawcy uchwalenia ustawy z dnia 20 maja 2016 r. o efektywności energetycznej¹⁷. Przytoczony akt prawny przewiduje szereg rozwiązań mających przyczynić się do lepszego wykorzystania wytwarzanej i transportowanej energii. Mimo szerokiego spektrum rozwiązań zawartych w przepisach wspomnianej wyżej ustawy, w kolejnych partiach opracowania omówione zostaną jedynie rozwiązania dotyczące odbiorcy końcowego¹⁸, w rozumieniu odpowiednich przepisów ustawy z dnia 10 kwietnia 1997 r. Prawo energetyczne¹⁹, którym jest także gmina i jej jednostki organizacyjne. Należy zaznaczyć, że ustawodawcą, że „Jedynie kompleksowy mechanizm wsparcia dla działań mających na celu

poprawę efektywności energetycznej gospodarki może doprowadzić do ograniczenia szkodliwego oddziaływania sektora energetycznego na środowisko oraz przyczynić się do poprawy bezpieczeństwa energetycznego kraju”²⁰.

Przed ukazaniem rozwiązań prawnych służących poprawie efektywności energetycznej należy przyjrzeć się definicji ustawowej zawartej w art. 2 pkt 3). Zgodnie z jej brzmieniem, efektywność energetyczna to stosunek uzyskanej wielkości efektu użytkowego danego obiektu, urządzenia technicznego lub instalacji, w typowych warunkach ich użytkowania lub eksploatacji, do ilości zużycia energii przez ten obiekt, urządzenie techniczne lub instalację, albo w wyniku wykonanej usługi niezbędnej do uzyskania tego efektu.

Wagę przywiązywaną do uzyskania jak najlepszego wykorzystania eksploatowanej energii wskazuje poświęcenie osobnego rozdziału dla określenia zadań jednostek sektora publicznego w zakresie efektywności energetycznej. Katalog zawarty w art. 6 ust 2. ustawy o efektywności energetycznej przewiduje, że środkami jej poprawy są:

- 1) realizacja i finansowanie przedsięwzięcia służącego poprawie efektywności energetycznej
- 2) nabycie urządzenia, instalacji lub pojazdu, charakteryzujących się niskim zużyciem energii oraz niskimi kosztami eksploatacji
- 3) wymiana eksploatowanego urządzenia, instalacji lub pojazdu na urządzenie, instalację lub pojazd, o których mowa w pkt 2, lub ich modernizacja
- 4) realizacja przedsięwzięcia termomodernizacyjnego w rozumieniu ustawy z dnia 21 listopada 2008 r. o wspieraniu termomodernizacji i remontów (Dz.U. z 2014 r. poz. 712 oraz z 2016 r. poz. 615)
- 5) wdrażanie systemu zarządzania środowiskowego, o którym mowa w art. 2 pkt 13 rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1221/2009 z dnia 25 listopada 2009 r. w sprawie dobrowolnego udziału organizacji w systemie ekozarządzania i audytu we Wspólnocie (EMAS), uchylającego rozporządzenie (WE) nr 761/2001 oraz decyzje Komisji 2001/681/WE i 2006/193/WE (Dz.U. UE L 342 z 22.12.2009, str. 1, z późn. zm.), potwierdzone uzyskaniem wpisu do rejestru EMAS, o którym mowa w art. 5 ust. 1 ustawy z dnia 15 lipca 2011 r. o krajowym systemie ekozarządzania i audytu (EMAS) (Dz.U. poz.1060).

Jak można zauważyć, w powyższym wykazie zadań brak wzmianki dotyczącej utworzenia upraw roślin energetycznych, które będą mogły być wykorzystane jak surowiec energetyczny. Należy jednak zauważyć, iż zwrot „przedsięwzięcia służące poprawie efektywności energetycznej” zawarty w punkcie pierwszym artykułu drugiego omawianej ustawy, pozwala na szeroką interpretację i dowolność w zakresie podejmowanych działań, zastrzegając jednocześnie cel w postaci poprawy efektywności energetycznej. W przypadku wspomnianych powyżej upraw, działania takie mogą polegać na przeznaczaniu własnych gruntów, zakwalifikowanych jako obszary zdegradowane z uwagi na występowanie negatywnych zjawisk środowiskowych, pod uprawy roślin energetycznych. Ponadto, pomoc dotyczy także finansowego wspierania projektów wykorzystania upraw takich roślin przez prywatnych inwestorów. Wsparcie takie jest możliwe dzięki przewidzianej w art.7 ust. 1 ustawy o efektywności energetycznej umowie o poprawę efektywności energetycznej. Bezspornym wydaje się zakwalifikowanie powyższej umowy do kategorii umów nazwanych, z uwagi na określenie essentialianegotii w art. 7 ust. 2 wspomnianej ustawy²¹.

Nie można zapominać także o poprawie bezpieczeństwa energetycznego, które zgodnie z ustawową regulacją zawartą w art.3pkt. 16 ustawy Prawo energetyczne jest stanem gospodarki umożliwiającym pokrycie bieżącego i perspektywicznego zapotrzebowania odbiorców na paliwa i energię w sposób technicznie i ekonomicznie uzasadniony, przy zachowaniu wymagań ochrony środowiska. W omawianym w niniejszym opracowaniu zagadnieniu poświęconemu wykorzystaniu biomasy, bezpieczeństwo to realizowane jest poprzez możliwość upraw roślin energetycznych, które poddane procesom termicznego przekształcenia, pozwolą na lokalną produkcję ciepła i energii elektrycznej. Nie jest to bez znaczenia z uwagi na obowiązującą regulację prawną, która nakłada na gminy obowiązek planowania i organizacji zaopatrzenia w ciepło, energię elektryczną i paliwa gazowe na swoim obszarze oraz ocenę planowanie i organizację działań mających na celu racjonalizację zużycia energii i promocję rozwiązań zmniejszających zużycie energii na obszarze gminy²². Wspomniane zadania są realizowane zgodnie z miejscowym planem zagospodarowania przestrzennego, a w przypadku braku takiego

planu – z kierunkami rozwoju gminy zawartymi w studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego gminy.

Bezpieczeństwo energetyczne wiąże się zaś z zakupem ze strony przedsiębiorstw energetycznych surowców energetycznych pochodzących z ekologicznych źródeł, których wykorzystanie poprawia bilans wytwarzania energii konkretnego rejonu i sprzyja bezpieczeństwu dostaw, a samym przedsiębiorstwom, zgodnie z art. 91 ust 1 ustawy z dnia 10 kwietnia 1997 r. Prawo energetyczne, pozwala na staranie się o świadectwo pochodzenia (energii elektrycznej) z kogeneracji²³.

9. Porównanie

Jak zostało to przedstawione w podrozdziale poświęconym procesowi rewitalizacji, środki przedsiębrane przez odpowiednie organy gminy powinny być stosowane proporcjonalnie do rozmiarów jak i przyczyn degradacji obszarów. Bez wątplenia w przypadku środowiskowych przyczyn degradacji obszarów niezastąpione będą uprawy roślin energetycznych takich jak wierzby energetyczne czy też uprawy biomasy pochodzenia rolniczego. Właściwości roślin energetycznych pozwalają na oczyszczanie gruntu z zanieczyszczeń chemicznych i paliw ciężkich, przez co idealnie realizują postulaty związane z odnową gruntów i ochroną środowiska²⁴.

Praktyka pokazuje iż, uwarunkowania klimatyczne sprawiają, że nie we wszystkich miejscach kraju możliwym jest stosowanie dowolnych środków produkcji energii przy wykorzystaniu źródeł odnawialnych. Nie przewidują tego przepisy prawa, poza wyjątkiem w postaci wspomnianej wyżej „ustawy odległościowej” a ewentualna lokalizacja podyktowana jest czynnikami rynkowymi.

W związku z uwarunkowaniami klimatycznymi, które wpływają na obszary nasłonecznienia i wietrzność konkretnych obszarów, inwestycja w instalacje odnawialnych źródeł energii wydają się być niewystarczająco efektywna. Brak stabilności produkcji z OZE spowodowany zmiennymi warunkami klimatycznymi, nie pozwala na wyłączne oparcie na nich produkcji energii elektrycznej i ciepła. Przy obecnym kształcie polskiej energetyki, biomasa wydaje się być dość dobrym wyborem dla lokalnych elektrowni i elektrociepłowni, które dzięki niskim kosztom związanym z transportem zapewniłyby lokalne bezpieczeństwo energetyczne. Ponadto, jej uprawa nie jest poddana obowiązkowi koncesyjnemu, dzięki czemu, potencjalny inwestor zyskuje na czasie rozpoczęcia prowadzonej działalności gospodarczej.

10. Podsumowanie

Podobnie jak w przypadku pozostałych źródeł energii elektrycznej biomasa nie może być traktowana, jako podstawowe źródło energii, a jedynie, jako wsparcie obecnie wykorzystywanego systemu. Poza właściwościami pozwalającymi na wytwarzanie z niej energii, na uwagę zasługują jej cechy związane z usuwaniem zanieczyszczeń ze środowiska poprzez „wyciąganie” szkodliwych substancji i magazynowanie ich w jej komórkach²⁵. Należy jednak pamiętać, że poddanie obróbce termicznej wykorzystanych w ten sposób roślin, uwolni zmagazynowane toksyny do atmosfery. Rozwiązanie to, jasno pokazuje, iż wykorzystanie biomasy nie jest rozwiązaniem idealnym, ale z uwagi na koszty sadzonek roślin energetycznych oraz stosunkowo niskie wymagania środowiskowe związane z jej uprawą, zasługuje na szersze wykorzystanie, także w procesach rewitalizacji obszarów zakwalifikowanych jako zdegradowane.

Bibliografia

- [1] <http://www.codozasady.pl/od-rekultywacji-do-remediacji/> stan na dzień 01-12-2018 r.
- [2] Konstytucja Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 kwietnia 1997 r.
- [3] Dz.U. 2001 nr 62 poz.627 z późn. zm.
- [4] art. 4 pkt 16) ustawy z dnia 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych
- [5] art. 4 pkt 18) z dnia 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych
- [6] <http://www.codozasady.pl/od-rekultywacji-do-remediacji/>, stan na dzień 01-01-2018 r.

-
- [7] Dz.U.2015 poz. 1777 z późn. zm.
- [8] Rządowy projekt ustawy o rewitalizacji z dnia 02 lipca 2015 r.
- [9] art. 9 ust. 1 ustawy z dnia 9 października 2015 r. o rewitalizacji (Dz.U.2015 poz. 1777 z późn. zm.)
- [10] art. 19 ustawy z dnia 9 października 2015 r. o rewitalizacji (Dz.U.2015 poz. 1777 z późn. zm.)
- [11] <http://www.instsani.pl/427/charakterystyka-biomasy>, stan na dzień 01-12-2018 r.
- [12] mgr inż. S. Surowiak, mgr inż. D Lis, mgr inż. K. Kałużna Uprawy wierzby krzewistej na cele energetyczne. Wierzba krzewista (*Salixviminalis*). Praktyczne wskazówki dotyczące pozyskiwania i wykorzystania wierzby energetycznej, http://www.prosna.com.pl/stronawww/files/broszura_uprawa_wierzby_energetycznej.pdf, stan na dzień 01-12-2018 r.
- [13] <http://agroenergetyka.pl/?a=article&idd=3>, stan na dzień 01-12-2018 r.
- [14] Dz.U.2016 poz. 961 z późn. zm.
- [15] art. 2 pkt 1) ustawy z dnia 20 maja 2016 r. o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych
- [16] rządowy projekt ustawy o efektywności energetycznej z dnia 14 kwietnia 2016 r.
- [17] art. 13 pkt. 13a) ustawy Prawo energetyczne wskazuje, iż odbiorcą końcowym jest odbiorca dokonujący zakupu paliw lub energii na własny użytek; do własnego użytku nie zalicza się energii elektrycznej zakupionej w celu jej zużycia na potrzeby wytwarzania, przesyłania lub dystrybucji energii elektrycznej oraz paliw gazowych zakupionych w celu ich zużycia na potrzeby przesyłania, dystrybucji, magazynowania paliw gazowych, skraplania gazu ziemnego lub regazyfikacji skroplonego gazu ziemnego.
- [18] Dz.U.1997 nr 54 poz. 348 z późn. zm.
- [19] rządowy projekt ustawy o efektywności energetycznej z dnia 14 kwietnia 2016 r.
- [20] W. Katner Pojęcie umowy nienazwanej [w:] W.Katner Prawo zobowiązań - umowy nienazwane. System prawa prywatnego. Tom 9. Warszawa 2015
- [21] art. 18 ust. 1 pkt 1) i 4) ustawy z dnia 10 kwietnia 1997 r. Prawo energetyczne
- [22] <http://www.drewnozamiastbenzyny.pl/kolorowe-certyfikaty/>, stan na dzień 02-12-2018
- [23] mgr inż. S. Surowiak, mgr inż. D Lis, mgr inż. K. Kałużna Uprawy wierzby krzewistej na cele energetyczne. Wierzba krzewista (*Salixviminalis*). Praktyczne wskazówki dotyczące pozyskiwania i wykorzystania wierzby energetycznej, http://www.prosna.com.pl/stronawww/files/broszura_uprawa_wierzby_energetycznej.pdf, stan na dzień 01-12-2018 r.
- [24] mgr inż. S. Surowiak, mgr inż. D Lis, mgr inż. K. Kałużna Uprawy wierzby krzewistej na cele energetyczne. Wierzba krzewista (*Salixviminalis*). Praktyczne wskazówki dotyczące pozyskiwania i wykorzystania wierzby energetycznej, http://www.prosna.com.pl/stronawww/files/broszura_uprawa_wierzby_energetycznej.pdf, stan na dzień 01-12-2018 r.

Usuwanie barwników w procesie adsorpcji na magnetycie modyfikowanym polimerami

Marzena Jędrys-Wolska¹, Irena Korus¹

¹Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Zakład Chemii Środowiska

i Procesów Membranowych, email: marzena.jedryst-wolska@polsl.pl, irena.korus@polsl.pl

Streszczenie

Barwne ścieki przemysłowe stanowią zagrożenie w wielu aspektach środowiskowych. Jest to bezpośrednią przyczyną poszukiwania coraz efektywniejszych metod ich oczyszczania. W artykule przedstawiono krótki przegląd dostępnych metod usuwania barwników z roztworów wodnych, wśród nich proces adsorpcji, będący przedmiotem niniejszych badań. Zaprezentowano przebieg badań wstępnych nad procesem oczyszczania roztworów barwników w procesie adsorpcji. Jako adsorbentu, użyto magnetytu niemodyfikowanego oraz modyfikowanego wybranymi polimerami. Opisano sposób syntezy poszczególnych rodzajów magnetytów, proces adsorpcji, a także metody dalszych analiz. W ramach pracy, skupiono się na porównaniu efektywności procesu oczyszczania dla różnych rodzajów adsorbentów w odniesieniu do wybranych barwników. Analizie poddano także zróżnicowane warunki prowadzenia procesu. Wykazano, że magnetyt jest wygodnym do stosowania adsorbentem, umożliwiającym skuteczną separację barwników o zróżnicowanej budowie chemicznej z roztworów wodnych. Efektywność procesu zależy od rodzaju barwnika oraz od wartości pH i może być zwiększona w stosunku do niektórych barwników poprzez zastosowanie modyfikacji magnetytu wybranymi polimerami.

Słowa kluczowe: barwniki, adsorpcja na magnetycie, synteza magnetytu, magnetyt modyfikowany polimerami

1. Wstęp

Obserwowany jest obecnie ciągły rozwój gałęzi przemysłu, takich jak przemysł włókienniczy, farbiarski, kosmetyczny czy spożywczy. W ramach ich działalności, wykorzystywanych jest wiele różnorodnych barwników. W wyniku procesów produkcyjnych, przedostają się one do środowiska, między innymi pod postacią barwnych ścieków, których obecność staje się coraz bardziej powszechna i uciążliwa. Są one przyczyną pogłębiania zjawiska deficytu tlenowego oraz zaburzeń procesu fotosyntezy w zbiornikach wodnych. Ponadto, przemysłowe ścieki barwne, charakteryzują się wysoką wartością ChZT i BZT₅, a także obecnością zawieszonych ciał stałych [1]. Z uwagi na toksyczne i chorobotwórcze właściwości niektórych barwników (np. działanie muta- i kancerogenne), stanowią one zagrożenie również dla organizmów żywych. Z tych powodów, stale rośnie zapotrzebowanie na efektywne metody usuwania grupy związków chemicznych.

W celu oczyszczenia barwnych roztworów wodnych, możliwe jest zastosowanie wielu procesów. Wśród nich wyróżniamy między innymi techniki membranowe, procesy pogłębionego utleniania, elektrokoagulację oraz adsorpcję. Zastosowanie wysokociśnieniowych procesów membranowych - nanofiltracji i odwróconej osmozy, pozwoliło na uzyskanie redukcji stężenia barwników Acid Red, Reactive Black i Reactive Blue na poziomie 93,8-99,9% [2]. Reakcja Fentona, prowadzona z wykorzystaniem wiórek stalowych oraz nadwęglanu sodu, umożliwiła degradację barwnika Acid Green 16 w maksymalnie 99,7% [3]. W wyniku procesu elektrokoagulacji nastąpiło usunięcie barwnika Reactive Black 5 na poziomie 90%, już po 3 min czasu reakcji [4].

Adsorpcja jest fundamentalnym fizykochemicznym procesem w technologii oczyszczaniu wody, który polega na przeniesieniu i gromadzeniu substancji pomiędzy fazami, a jego siłą napędową jest powinowactwo powierzchniowe. W procesie tym, wykorzystywanych jest wiele adsorbentów o rozwiniętej powierzchni, które podzielić można na naturalne i syntetyczne. Wśród pierwszej grupy wyróżnić można popioły, zeolity oraz biomase, w przypadku której udowodniono, że takie biosorbenty jak trzcina cukrowa, mogą osiągać 85% wydajność w usuwaniu czerwieni metylowej [1]. Adsorbenty syntetyczne to między innymi żele krzemionkowe i węgiel aktywny. W wyniku zastosowania drugiego z nich, możliwe jest usunięcie błękitu metylowego i zieleni naftolowej B na maksymalnym poziomie, wynoszącym kolejno 94% i 78% [5]. Do adsorbentów należą również

magnetyczne tlenki żelaza, takie jak maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), czy magnetyt (Fe_3O_4), zastosowany w niniejszych badaniach [6]. Celem prezentowanych badań było porównanie efektywności procesu adsorpcji, prowadzonego z wykorzystaniem syntetyzowanego magnetytu niemodyfikowanego oraz modyfikowanego trzema rodzajami polimerów. Procesowi oczyszczania zostały poddane roztwory pięciu barwników o różnej charakterystyce. Analizie został poddany także wpływ różnych wartości pH prowadzonego procesu.

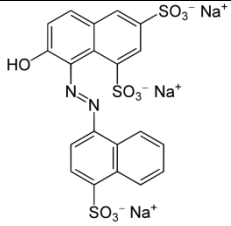
2. Metodyka badań

2.1. Barwniki wykorzystane w badaniach

W prowadzonych badaniach wykorzystano pięć barwników: błękit metylowy, błękit metylenowy, oranż metylowy, Acid Green 16 oraz Acid Red 18. Różnią się one między sobą strukturą chemiczną, co ma bezpośredni wpływ na późniejszą efektywności procesu adsorpcji. Błękit metylowy (anilinowy) służy przede wszystkim do barwienia preparatów biologicznych, zwiększając ich kontrast. Błękit metylenowy jest barwnikiem tiazynowym. Może stanowić wskaźnik wartości pH oraz barwnik biologiczny. Szerokie zastosowanie znajduje również w medycynie, ze względu na zdolność do ochrony komórek przed uszkodzeniami oksydacyjnymi. Oranż metylowy to powszechnie znany barwnik azowy. Wykorzystywany jest najczęściej jako indykator pH, służy jednak również do barwienia włókien i tkanin. Acid Green 16 (zieleń kwasowa czysta V) to barwnik kwasowy o barwie intensywnej, jednak nietrwałej w obecności światła, wykorzystywany przede wszystkim w przemyśle włókienniczym, czy przy produkcji chemii gospodarstwa domowego. Acid Red 18, należący do barwników azowych, znajduje zastosowanie w przemyśle włókienniczym oraz spożywczym. Barwione są nim produkty takie jak słodycze, przetwory i napoje, a dzienna dopuszczalna dawka jego spożycia wynosi 4 mg/kg masy ciała. Jego użycie jest zakazane w Finlandii, Norwegii i Stanach Zjednoczonych [7]. Barwniki błękit metylowy, błękit metylenowy i oranż metylowy zostały dostarczone przez firmę POCH, natomiast Acid Green 16 i Acid Red 18 przez firmę Boruta-Zachem S.A. Krótką charakterystykę omówionych barwników, czyli nazwę, wzór sumaryczny i strukturę chemiczną, zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Barwniki wykorzystane w badaniach.

Barwnik/symbol	Wzór sumaryczny	Struktura chemiczna
Błękit metylowy (anilinowy) BA	$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$	
Błękit metylenowy (Basic Blue 9) BM	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	
Oranż metylowy OM	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	
Acid Green 16 AG	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{NaO}_6\text{S}_2$	

<p>Acid Red 18 (Czerwień koszenilowa A)</p> <p>AR</p>	<p>$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$</p>	
--	--	---

2.2. Magnetyt i polimery, wykorzystane do jego modyfikacji

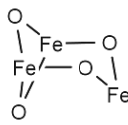
W procesie separacji barwników, zastosowano magnetyt Fe_3O_4 (lub $FeO \cdot Fe_2O_3$), będącym tlenkiem żelaza(II) i żelaza(III). Materiał ten sprawdza się jako adsorbent ze względu na dobrze rozwiniętą powierzchnię. Tetratlenek triżelaza należy do ferrytów i występuje powszechnie w skorupie ziemskiej jako naturalny minerał. Wykorzystywany jest jako czarny pigment (CI No.77499) [8], materiał elektrodowy i pochłaniający mikrofałę. Cechują go naturalne właściwości magnetyczne, które zanikają powyżej temperatury $580^\circ C$ [6]. Fakt ten znajduje zastosowanie np. przy prognozowaniu erupcji wulkanów, które zaburzają pole magnetyczne magnetytu. Właściwości magnetyczne Fe_3O_4 są również wykorzystywane w procesach sorpcyjnych, gdyż ułatwiają późniejszy rozdział oczyszczonych roztworów od adsorbentu, co pozytywnie przyczynia się do dalszych analiz. W warunkach laboratoryjnych, nanocząstki magnetytu otrzymywane są najczęściej w reakcji mieszaniny soli żelaza(II) i soli żelaza(III) z zasadą lub poprzez utlenianie wodorotlenku żelaza(II). W ramach prób polepszenia efektywności adsorpcji, przeprowadzono 3 modyfikacje magnetytu za pomocą następujących polimerów (podane symbole polimerów będą używane w dalszej części artykułu):

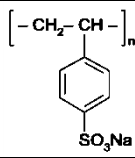
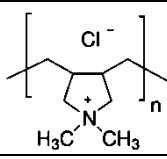
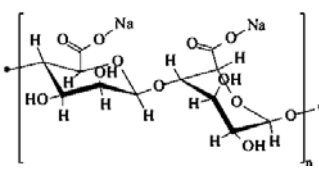
- poli(4-styrenosulfonian sodu) - PSS
- poli(chlorek diallilodimetyloamoniowy) - PDDAC
- alginian sodu – AlgNa

Substancje te są nie tylko modyfikatorami powierzchni, ale mogą pełnić także funkcję stabilizatorów, zabezpieczających magnetyt przed reakcją z tlenem. Zastosowany polimer PSS to roztwór 30% w H_2O . Jest polielektrolitem anionowym, charakteryzującym się silnymi właściwościami kationowymiennymi. Polimer PDDAC, roztwór 20% w H_2O , to polielektrolit kationowy, posiadający VI-rzędowe grupy amoniowe. Dzięki temu, charakteryzuje się silnymi właściwościami anionowymiennymi. Naturalny polimer polisacharydowy alginian sodu, będący składnikiem brunatnych glonów, zbudowany jest z jednostek kwasu α -L-guluronowego β -D-mannuronowego. To polielektrolit anionowy, mogący efektywnie wiązać wielowartościowe kationy, tworząc żele. Oprócz opisanego w badaniach zastosowania, wykorzystywany jest również na szeroką skalę w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym [9].

Polimery PSS i PDDAC zostały dostarczone przez firmę Sigma-Aldrich, natomiast AlgNa przez firmę AppliChem. Podstawowe informacje na temat magnetytu niemodyfikowanego oraz wybranych polimerów, czyli nazwę, wzór sumaryczny i strukturę chemiczną, zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Magnetyt i polimery zastosowane do jego modyfikacji oraz ich budowa strukturalna.

Magnetyt niemodyfikowany i polimery/symbol	Wzór sumaryczny	Struktura chemiczna
<p>Magnetyt niemodyfikowany</p> <p>NM</p>	<p>Fe_3O_4</p>	

Poli(4-styrenosulfonian sodu) PSS	$[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})-]_n$	
Poli(chlorek diallilodimetyloamoniowy) PDDAC	$(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl})_n$	
Alginiian sodu AlgNa	$\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_7$	

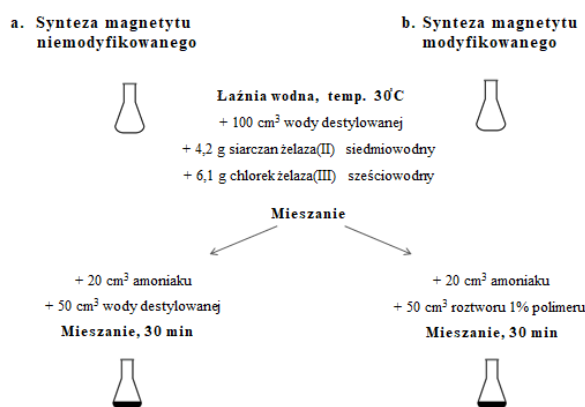
2.3. Synteza magnetytu

Istnieje wiele sposobów otrzymywania magnetycznych tlenków żelaza. Możliwe jest kruszenie i mielenie naturalnie występującego minerału w młynach kulowych. Częściej wykorzystywane i łatwiejsze w procesie przygotowania, jest jednak otrzymywanie magnetytu w warunkach laboratoryjnych. Możliwe do uzyskania jest to między innymi w procesie syntezy chemicznej. Dla przeprowadzanych w ramach badań prób, każdorazowo dokonywano syntezy magnetytu. Był on otrzymywany w reakcji chemicznego współstrącania z roztworu siarcznanu żelaza(II) i chlorku żelaza(III) z zastosowaniem 25% roztworu amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$, wg wzoru (1):



Wszystkie odczynniki wykorzystane w syntezie dostarczone zostały przez firmę STANLAB. Syntezę magnetytów przeprowadzano w łaźni wodnej (model MLL 547, AJL Electronic) w temperaturze 30°C. Proces prowadzony był przy stałym mieszaniu za pomocą mieszadeł mechanicznych (model R14, CAT). Sole żelaza

w ilościach 4,2 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i 6,1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczano w 100 cm³ podgrzanej wody destylowanej. Mieszanina ta zawierała obniżoną zawartość żelaza(III) w stosunku do ilości stechiometrycznej, z uwagi na fakt prowadzenia reakcji syntezy w atmosferze powietrza i wynikającej z tego możliwości utlenienia żelaza(II) do żelaza(III), zgodnie z metodyką zastosowaną w pracy Bobik i inni [10]. Aby zainicjować proces strącania magnetytu, który zachodzi przy wysokiej wartości pH, do przygotowanego roztworu soli, dodawano 20 cm³ wody amoniakalnej o stężeniu 25%. W zależności od tego, czy celem syntezy było uzyskanie magnetytu niemodyfikowanego czy modyfikowanego, wraz z roztworem amoniaku, dodawana była woda destylowana lub 1% roztwór polimeru w ilości 50 cm³. Uzyskany magnetyt kolejno poddawany był 30-minutowemu mieszaniu, pomiarowi wartości pH oraz 3-krotnemu przemywaniu wodą destylowaną. Uproszczony schemat syntezy magnetytów zaprezentowano na rysunku 1.



Rys.1. Schemat syntezy magnetytu: **a.** niemodyfikowanego oraz **b.** modyfikowanego polimerem.

2.4. Proces adsorpcji, rozdział i analiza oczyszczonych roztworów

Z opisanych w podrozdziale 2.1. barwników, sporządzono roztwory o stężeniu 50 mg/dm^3 . Intensywność barw przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Roztwory barwników o stężeniu 50 mg/dm^3 , kolejno: błękit metylowy, błękit metylenowy, oranż metylowy, Acid Green 16, Acid Red 18.

Dla każdego z roztworów przeprowadzono proces adsorpcji z użyciem przygotowanych magnetytów, przy dwóch różnych wartościach pH, wynoszących 3 i 8. Do 20 cm^3 barwnego roztworu dozowano odpowiednią ilość zawiesiny, zawierającej 50 mg adsorbentu. Tak przygotowane roztwory były poddawane korekcie pH (pH-metr: model CP-411, ELMETRON, elektroda: model ESAGP-309W, Eurosensor) za pomocą kwasu azotowego(V) i wodorotlenku sodu (POCH). Gotowe próby wytrząsano w temperaturze pokojowej przez 8 godzin, przy 260 obr/min (wytrząsarka SK-O330-Pro, ChemLand). Po procesie adsorpcji, dokonywano ponownych pomiarów wartości pH oraz separowano magnetyt i roztwór pozostały po sorpcji. Proces ten był prosty i krótkotrwały dzięki magnetycznym własnościom adsorbentu i wspomaganie jego sedymentacji magnezem neodymowym. Wyjściowe roztwory użyte w badaniach oraz zebrane roztwory pozbawione magnetytu po procesie adsorpcji, poddawano pomiarom spektrofotometrycznym (spektrofotometr DR 500, HACH LANGE), przy następujących długościach fal, dla każdego z barwników:

- błękit metylowy – 590 nm
- błękit metylenowy – 665 nm
- oranż metylowy – 465 nm
- Acid Green 16 – 640 nm
- Acid Red 18 – 505 nm

Na podstawie zmierzonych wartości absorbancji i sporządzonych krzywych wzorcowych, wyznaczono stężenia barwników w roztworach. Procentową efektywność procesu adsorpcji, obliczono w oparciu o wartość stężenia barwników przed i po sorpcji, według wzoru (2):

$$\eta = \frac{c_p - c_k}{c_p} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

η – efektywność procesu, %

c_p – stężenie początkowe barwnika, mg/dm^3 ;

c_k – stężenie końcowe barwnika, mg/dm^3 .

Oprócz procentowej efektywności procesu, dla każdego z sorbentów obliczono także wartość zdolności sorpcyjnej. Określa ona ilość barwnika, jaka została usunięta w procesie oczyszczania w odniesieniu do jednostki masy adsorbentu. Wartości obliczono według wzoru (3):

$$q_e = \frac{m_p - m_k}{m_a} \quad (3)$$

gdzie:

q_e – zdolność sorpcyjna; mg/g

m_p – początkowa ilość barwnika, mg

m_k –końcowa ilość barwnika, mg

m_a – masa adsorbentu, g

3. Wyniki badań

Na rysunku 3 zaprezentowano wykresy, przedstawiające procentową efektywność procesu adsorpcji dla każdego z barwników, w obecności różnych rodzajów adsorbentów, w warunkach pH 3 i 8. Na obserwowaną efektywność separacji barwników ma wpływ kilka czynników, głównie ładunek powierzchniowy adsorbentu i rodzaj grup funkcyjnych, występujących w cząsteczce barwnika. Cząsteczki magnetytu w roztworze ulegają hydratacji, co sprawia, że jego powierzchnia pokrywa się grupami -OH. W wyniku równowagi kwasowo-zasadowej, grupy te mogą przy niskich wartościach pH uzyskiwać ładunek dodatni, a w warunkach zasadowych, ładunek ujemny zgodnie z reakcjami (4) i (5):



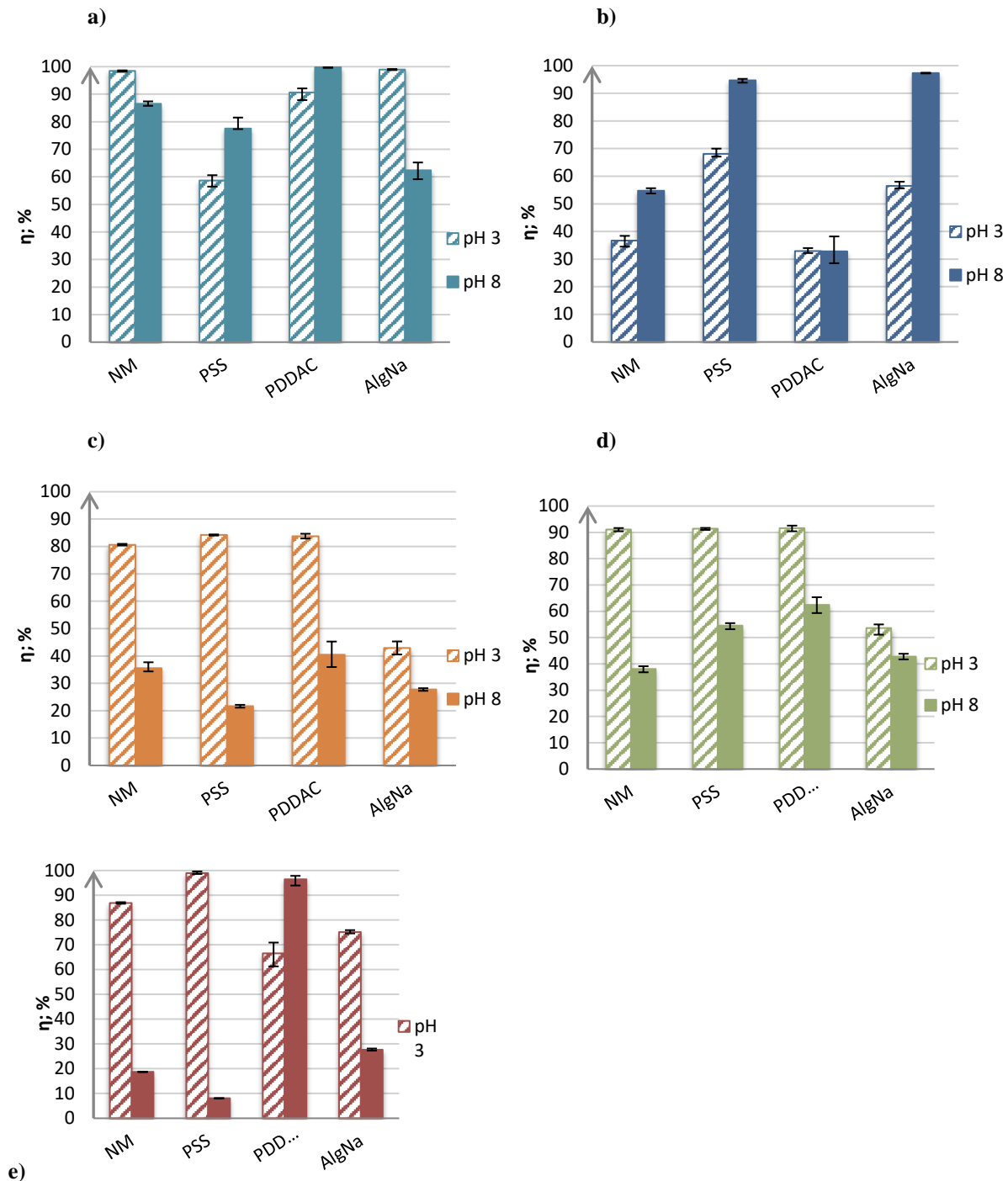
Miarą wypadkowego ładunku powierzchniowego nanocząstek magnetytu w roztworze, może być wartość potencjału zeta. Punktem charakterystycznym w ocenie tego ładunku jest punkt izoelektryczny, czyli pH przy którym potencjał zeta przyjmuje wartość zero (pH_{iep}). Podawana w literaturze wartość pH_{iep} dla magnetytów syntezowanych, zazwyczaj mieści się w zakresie od 6 do 6,6 [11], choć zdarzają się publikacje, w których autorzy wskazują na niższe ($\text{pH}_{\text{iep}}=5$ [11]) i wyższe ($\text{pH}_{\text{iep}}=8$ [12]) wartości. W warunkach $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}}$ wypadkowy ładunek powierzchniowy cząstek magnetytu jest dodatni, podczas gdy przy wartościach $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ na powierzchni adsorbentu przeważa ładunek ujemny. Ponadto, na położenie punktu izoelektrycznego magnetytu może mieć wpływ rodzaj zastosowanego modyfikatora. Odczyn roztworu będzie miał również duże znaczenie w odniesieniu do rodzaju adsorbowanych cząstek i grup funkcyjnych, które są zawarte w ich strukturze. W przypadku analizowanych barwników, grupami wrażliwymi na wartość pH, będą grupy sulfonowe i karboksylowe, zdolne do dysocjacji, a także grupy aminowe, które w warunkach kwasowych mogą ulegać protonowaniu. Wszystkie te czynniki sprawiają, że wartość pH jest istotnym parametrem decydującym o efektywności procesu adsorpcji barwników na magnetycie.

Uzyskane wartości adsorpcji dla błękitu metyloвого (rysunek 3a) nie określają jednoznacznie wpływu odczynu środowiska prowadzenia procesu na otrzymane wyniki. Można zaobserwować niewielkie różnice w wartościach efektywności dla procesów z wykorzystaniem danego typu magnetytu. Ponadto, dla tego barwnika nie obserwuje się ogólnej tendencji do wyższych wyników procesu oczyszczania przy danej wartości pH. Błękit metylovery posiada zarówno dodatnieugrupowanie amoniowe, jak i ujemne sulfonowe grupy funkcyjne. Ma to decydujący wpływ na wysoki stopień jego usuwania i brak drastycznych różnic w efektywności procesu dla danych adsorbentów przy różnych wartościach pH. W przypadku zastosowania magnetytu modyfikowanego PDDAC w warunkach pH 8, uzyskano najwyższą skuteczność procesu, wynoszącą 99,8%. Do takiego wyniku prawdopodobnie przyczyniło się oddziaływanie pomiędzy zdysocjowanymi w warunkach wysokiego pH, grupami sulfonowymi barwnika, a dodatnimi grupami modyfikatora.

Błękit metylenowy (rysunek. 3b) jestjedynym barwnikiem spośród badanych związków, zachowującym stałą tendencję do wyższych wartości efektywności procesu przy wyższej z dwóch stosowanych wartości pH (pH 8). Przyczyną tego, jest zapewne jego struktura chemiczna. Posiada on bowiem w swej cząsteczce grupę kationową o charakterze czwartorzędowej soli amoniowej. Wyjątkowo wysokie stopnie separacji barwnika, odnotowane dla magnetytu modyfikowanego PSS i AlgNa, mogą być wytłumaczone strukturą chemiczną modyfikatorów. Oprócz grup funkcyjnych magnetytu, zdolnych do wiązania wspomnianego kationu barwnika, w tak zmodyfikowanych adsorbentach obecne są grupy sulfonowe (w przypadku PSS) lub karboksylowe (przy zastosowaniu alginianu sodu), łatwo ulegające dysocjacji w warunkach zasadowych. Efektywność procesu z wykorzystaniem magnetytu modyfikowanego PDDAC jest znacznie niższa ze względu na kationowe własności polimeru.

Co widoczne, w przypadku takich barwników jak oranż metylovery (rysunek. 3c), Acid Green 16 (rysunek 3d) i Acid Red 18 (rysunek 3e), wartość pH determinuje stopień oczyszczenia roztworu. W przypadku trzech

wymienionych barwników, wartości uzyskanych wyników przy pH 3 są znacząco wyższe od tych otrzymanych przy pH 8. Wyjątek stanowi próba usunięcia barwnika Acid Red 18 z zastosowaniem magneytu modyfikowanego PDDAC. Uzyskane wyniki są bezpośrednio związane z obecnością sulfonowych grup funkcyjnych barwników, które oddziałują z dodatnimi grupami magneytów, dominującymi w warunkach niższych wartości pH ($pH < pH_{iep}$). Dodatkowo, w przypadku oranżu metylowego i Acid Green 16, można zauważyć, że wyniki uzyskane dla modyfikacji z PSS i PDDAC są zbliżone do tych, otrzymanych przy magnetycie niemodyfikowanym.



Rys. 3. Wykresy przedstawiające efektywność procesu adsorpcji przy kolejnych rodzajach magneytu dla barwników: **a.** błękit metylowy, **b.** błękit metylenowy, **c.** oranż metylowy, **d.** Acid Green 16, **e.** Acid Red 18.

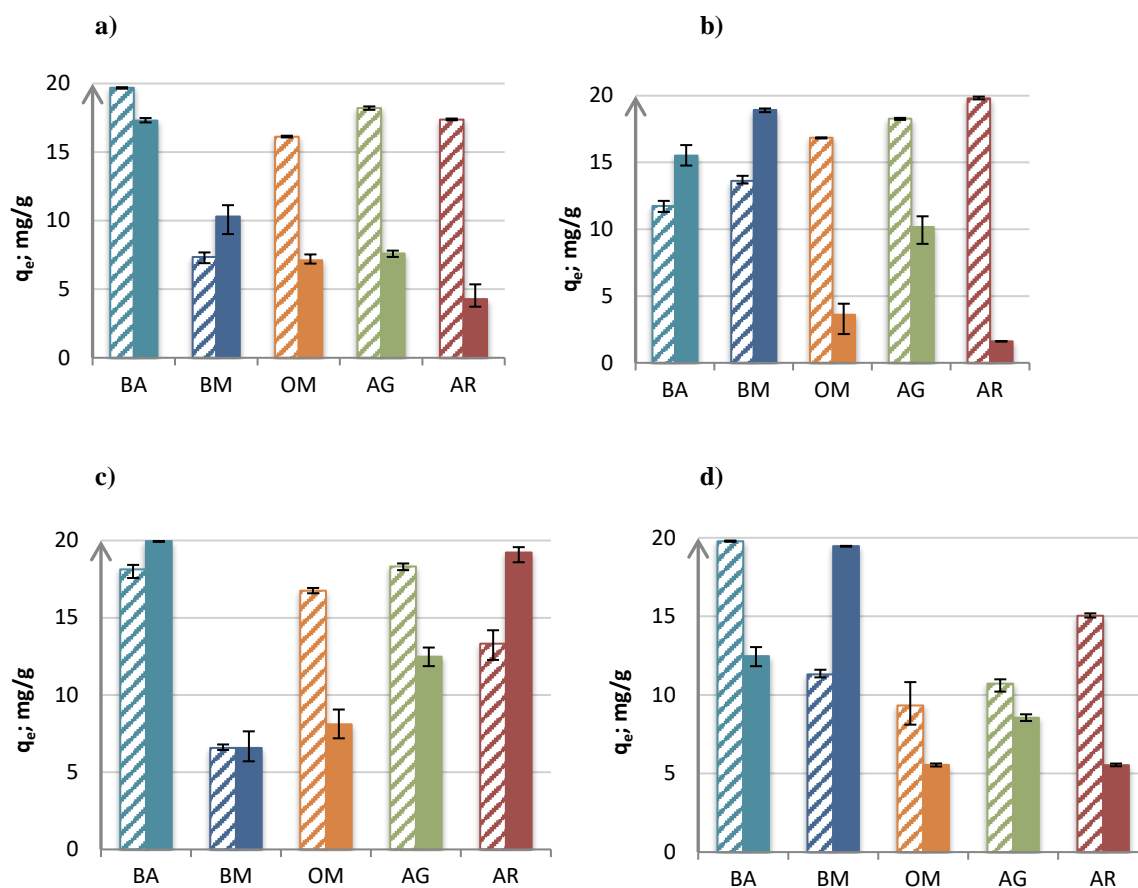
Na rysunku 4 zaprezentowano wykresy, przedstawiające zdolność sorpcyjną wszystkich magnetytów zastosowanych w badaniach. Zdolność ta odnosi się jedynie do badanych warunków procesowych, a jej wartości są wyraźnie zróżnicowane.

Magnetyt niemodyfikowany (rysunek 4a) miał najlepszą zdolność sorpcyjną w odniesieniu do błękitu metylowego, w przypadku którego, wartości dla zróżnicowanego pH były zbliżone. Wysokie wyniki otrzymano także dla oranżu metylowego, Acid Green 16 i Acid Red 18, jednak w tym przypadku, jedynie dla niższej wartości pH.

Magnetyt modyfikowany PSS (rysunek 4b) miał najlepsze zdolności sorpcyjne dla barwników OM, AG i AR w warunkach niskiego pH, a także dla błękitu metylenowego przy pH 8. W przypadku tej modyfikacji magnetytu, dla barwnika Acid Red 18, występuje największe zróżnicowanie wyników, wynikające z zastosowanego pH (wartość zdolności sorpcyjnej przy pH niższym jest ponad 12-krotnie większa niż wynik uzyskany dla wyższego pH). Ponadto, wartość q_e wyznaczona przy pH 3 jest wartością maksymalną odnotowaną w odniesieniu do tego barwnika.

W badanych warunkach, magnetyt modyfikowany PDDAC (rysunek 4c) uzyskał najwyższą odnotowaną zdolność sorpcyjną, równą 20 mg/g, w przypadku błękitu metylowego przy pH 3 oraz nieznacznie niższą dla pH 8. Z kolei w procesie adsorpcji błękitu metylenowego, zdolność sorpcyjnego sorbentu była niska i taka sama dla obydwu wartości pH.

Magnetyt modyfikowany alginianem sodu (rysunek 4d) wykazał najwyższe wartości zdolności sorpcyjnej w stosunku do błękitu metylowego przy niższej wartości pH oraz dla błękitu metylenowego w warunkach pH 8. W odniesieniu do pozostałych analizowanych barwników, uzyskano średnie wartości zdolności sorpcyjnej tego adsorbentu przy pH 3 i zdecydowanie gorsze rezultaty przy wyższej wartości pH.



Rys.4. Wykresy przedstawiające zdolność sorpcyjną kolejnych rodzajów magnetytu: **a.**NM, **b.**PSS, **c.**PDDAC, **d.**AlgNa.

4. Podsumowanie

W zaprezentowanej pracy przedstawiono możliwość zastosowania adsorbentów, uzyskanych na bazie magnetycznych tlenków żelaza, do procesu separacji barwników z roztworów wodnych.

Wykazano, że magnetyt syntezowany w warunkach laboratoryjnych metodą współstrącania z soli żelaza(II) i żelaza(III), a także jego modyfikacje przeprowadzone z wykorzystaniem poli(4-styrenosulfonianu sodu), poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) oraz alginianu sodu, mogą stanowić efektywne adsorbenty w odniesieniu do takich barwników jak: błękit metylowy, błękit metylenowy, oranż metylowy, Acid Green 16 i Acid Red 18.

Procesy adsorpcji, przeprowadzone przy 2 różnych wartościach pH (3 i 8), potwierdziły, że odczyn roztworu jest istotnym parametrem, wywierającym silny wpływ na efektywność procesu. Ponadto stwierdzono, że skuteczność separacji barwników zależna była od rodzaju zastosowanego adsorbentu.

W warunkach eksperymentu, najwyższe, ponad 90%, usunięcie poszczególnych barwników z roztworów uzyskano w układach:

- błękit metylowy – magnetyt niemodyfikowany (pH 3), magnetyt modyfikowany z zastosowaniem PDDAC (pH 8) oraz magnetyt modyfikowany alginianem sodu (pH 3),
- błękit metylenowy – magnetyt modyfikowany PSS (pH 8) i alginianem sodu (pH 8),
- Acid Green 16 – magnetyt niemodyfikowany, a także adsorbenty modyfikowane PSS i PDDAC (pH 3),
- Acid Red 18 – magnetyt modyfikowany PSS (pH 3) i PDDAC (pH 8).

Wyznaczone w warunkach eksperymentu, wartości zdolności sorpcyjnej magnetytów, były bardzo zróżnicowane i pozostawały w zakresie od 1,6 do 20 mg/g.

Obserwowane różnice w wartościach uzyskanych efektywności procesu wymagają dalszych analiz, w tym planowanych do wykonania w najbliższej przyszłości, badań dotyczących wyznaczenia ładunku powierzchniowego adsorbentów przy różnych wartościach pH.

Bibliografia

- [1] M. J. Mehta, K.K. Chorawala, Adsorptive Removal Of Dye From Industrial Dye Effluents Using Low-Cost Adsorbents: A Review; *Journal of Engineering Research and Applications*, 4(12), 40–44, 2014.
- [2] M.F. Abid, M.A. Zablouk, A.M. Abid-Alameer, Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration; *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 9:17, 2012.
- [3] B. Pieczykolan, I. Płonka, K. Barbusiński, M. Jędrys, M. Lesik, Discoloration of solutions containing Acid Green 16 using Fenton's reagent with sodium percarbonate; *Proceedings of ECOpole*, 11(1), 241-248, 2017.
- [4] L. Bilińska, K. Blus, St. Ledakowicz, Wpływ elektrokoagulacji na biodegradowalność ścieków włókienniczych; *Acta Scientiarum Polonorum, Biotechnologia*, 17(3), 59–68, 2018.
- [5] E. Bezak-Mazur, D. Adamczyk, Adsorption of mixture of two dyes on activated carbon; *Proceedings of ECOpole*, 4(2), 307-311, 2010.
- [6] A. Kopacz, W pogoni za sadzą; *Wiadomości Chemiczne*, 68, 9–10, (2014).
- [7] E. Okoniewska, Removal of the dye of Acid Bright Red 4R from water solutions on activated carbons; *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 19(3), 331–340, 2016.
- [8] E. Bruchajzer, B. Frydrych, J. Szymańska, Tlenki żelaza - w przeliczeniu na Fe; *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, 2(92), 51–87, 2017.

- [9] M. Gierszewska-Drużyńska, J. Ostrowska-Czubenko, Synteza i właściwości membran hydrożelowych na podstawie chitozanu oraz alginianu sodu; POLIMERY, 52, 7–8, 2007.
- [10] M. Bobik, I. Korus, L. Dudek, The effect of magnetite nanoparticles synthesis conditions on their ability to separate heavy metal ions; Archives of Environmental Protection, 43(2), 3–9, 2017.
- [11] M. Erdemöglü, M. Sarıkaya, Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite; Journal of Colloid and Interface Science, 300, 795–804, 2006.
- [12] E. Illés, E. Tombácz, The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles; Journal of Colloid and Interface Science, 295, 115–123, 2006.

Otrzymywanie zeolitów z popiołów lotnych

Popiela Agata¹, Czuma Natalia¹, Samojed Bogdan¹, Zarębska Katarzyna¹

¹Akademia Górniczo - Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, e-mail: agata.popiela@gmail.com

Streszczenie

W dzisiejszych czasach przemysł energetyczny w Polsce opiera się głównie na paliwach kopalnych. Efektem tego są powstające odpady energetyczne takie jak popioły lotne. Przemysł energetyczny szuka coraz to nowszych metod ich zagospodarowania ze względów ekonomicznych oraz ochrony środowiska. Popioły lotne w swojej strukturze posiadają duże ilości atomów glinu i krzemu dzięki czemu są dobrym substratem do syntezy zeolitów. Ze względu na dużą różnorodność popiołów lotnych znanych jest wiele metod otrzymywania zeolitów. W pracy opisana została jedna z nich.

Słowa kluczowe: popioły lotne, sorbenty, uboczne produkty spalania.

1. Wstęp

Obecnie na świecie ogranicza się wykorzystywanie paliw kopalnych ze względu na ochronę środowiska. Dzięki coraz większej świadomości społeczeństw, by zadbać o czyste środowisko dla przyszłych pokoleń poszukuje się nowych metod wykorzystania odpadów z przemysłu energetycznego. Ich źródłem są uboczne produkty spalania powstające podczas eksploatacji obiektów energetycznych, które spalają różnego rodzaju paliwa stałe, a także ze składowisk niezagospodarowanych ubocznych produktów spalania. Powodują one poważne problemy z zanieczyszczeniem w elektrowniach, ich otoczeniu oraz na obszarach składowisk. Światowa produkcja popiołu lotnego przekracza 750 milionów ton/rok. Przyczyną szerokiego wykorzystania ubocznych produktów spalania, przede wszystkim popiołów lotnych, jest dogłębne poznanie ich właściwości fizyko-chemicznych oraz umiejętność ich wykorzystania dla opracowania nowych rozwiązań technologicznych z ich udziałem. Popioły lotne charakteryzują się znaczną zawartością atomów krzemu i glinu, dzięki temu są dobrym substratem do syntezy zeolitów. Ze względu na ich ogromną różnorodność nie ma uniwersalnej metody ich przetwarzania w materiał zeolitowy. Również w Polsce dużym problemem jest zagospodarowanie popiołów lotnych, wytwarzanych podczas spalania paliw kopalnych. Co roku powstaje około 4,2 mln tych odpadów, natomiast ich wykorzystanie od kilku lat utrzymuje się na stałym poziomie ok. 90%.

2. Popioły lotne

2.1. Struktura

Skład ziarnowy popiołów lotnych zależy od rodzaju i stopnia zmielenia węgla oraz od typów kotłów w których jest spalany. Pod względem morfologicznym ziarna popiołów lotnych różnią się znacznie od siebie. Najgrubsze ziarna rzadko kiedy mają średnicę większą od 200 mikrometrów, najdrobniejsze nie przekraczają 1 mikrometra.

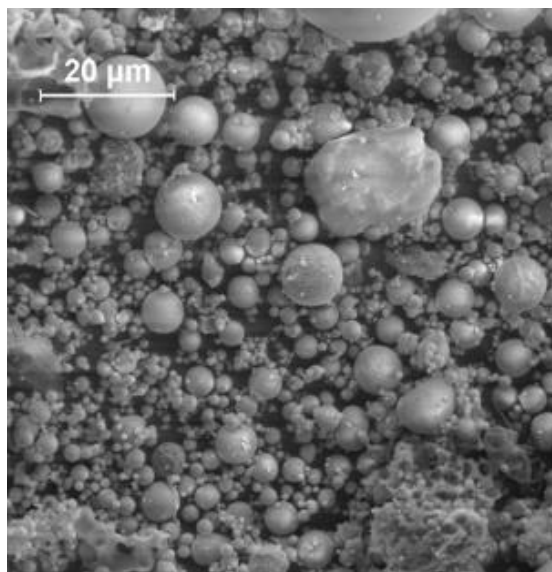
Istnieją różne typy ziaren kulistych otrzymywanych głównie z kotłów konwencjonalnych, których wymiary oscylują w granicach 0,01-350 mikrometrów (rys.1).

Pirosfery są to kuliste, wypełnione w środku ziarna, najczęściej są drobniejszą frakcją popiołu (rys.2).

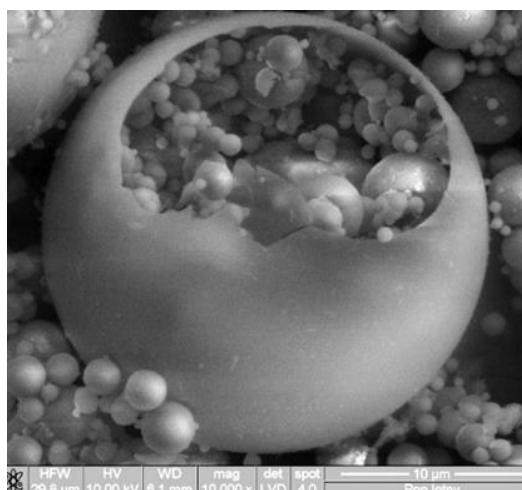
Cenosfery inaczej mikrosfery są to kuliste ziarna o pustych środkach, najczęściej są grubszą frakcją popiołu.

Plerosfery inaczej multisfery są to kuliste ziarna wypełnione mniejszymi.

Każdy z typów ziaren może występować pojedynczo jak i w postaci agregatów ziaren.

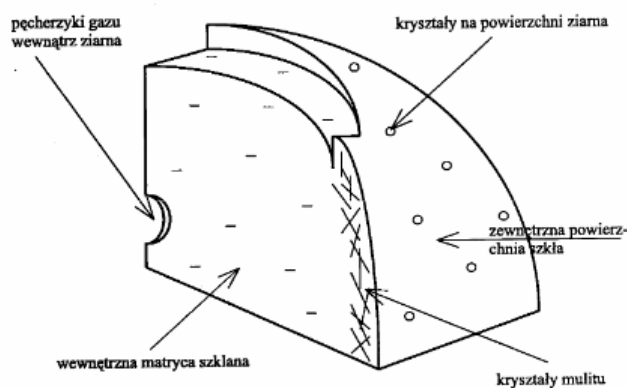


Rys. 1. Ziarno popiołu lotnego pochodzące z kotła konwencjonalnego[1]



Rys. 2. Pirosfera - kuliste wypełnione w środku ziarno [2]

Dudas i Warren zaproponowali model kulistej cząsteczki popiołu lotnego. Ziarno popiołu lotnego składa się z wewnętrznej szklanej matrycy wewnątrz której znajdują się pęcherzyki gazów. W warstwie przypowierzchniowej szkła znajdują się igielkowe kryształki mullitu i β -kwarcu. Powierzchnia ziarna modelowego pokryta jest w całości niewielkimi kryształkami minerałów popiołu lotnego. Cienka warstwa pyłu grafitowego, który osadził się elektrostatycznie zajmuje powierzchnię szklanych ziaren.



Rys. 3. Schemat ziarna popiołu lotnego zaproponowany przez Dudas'a i Warren'a [3]

2.2. Właściwości popiołów lotnych

Znajomość składu chemicznego oraz właściwości fizycznych popiołów lotnych i żużli pozwala na wielokierunkowe ich zagospodarowanie. Popiół lotny, który pochodzi ze spalania węgla kamiennego w kotłach konwencjonalnych spełnia wymogi i stosuje się go do produkcji cementu oraz spoiw, a także betonów i ceramiki. Jednak próba wydzielenia z popiołu konkretnych frakcji ziarnowych wysuwa na pierwszy plan poszczególne właściwości popiołów, dzięki temu pojawiają się nowe możliwości ich wykorzystywania. Popiół lotny to drobnoziarnisty proszek, który tworzy heterogeniczne mieszaniny cząstek różniące się rozmiarem i kształtem. Składa się z sferycznych cząstek szkła, nieregularnych agregatów a także kulek o pustym wnętrzu z bezbarwnego szkliwa żużlowego. Powstaje podczas elektrostatycznego lub mechanicznego strącania. Popioły lotne w swojej strukturze zawierają dużą ilość atomów krzemu i glinu, dzięki czego są dobrym substratem do syntezy zeolitów.

3. Zeolity

3.1. Struktura zeolitów

Są to krystaliczne glinokrzemiany metali 1 i 2 grupy układu okresowego, które w swojej strukturze posiadają dużą ilość porów. Istnieje wiele metod wykorzystania zeolitów syntezowanych z popiołów lotnych, można je stosować między innymi w ochronie i inżynierii środowiska, do oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych zawierające podwyższone stężenia jonów amonowych, do zmiękczenia wody, w procesach odżelaziania i odmanganiania oraz do usuwania lotnych związków chloroorganicznych.

Wzór chemiczny zeolitów ma postać:



Gdzie:

M - kation pozasieciowy,

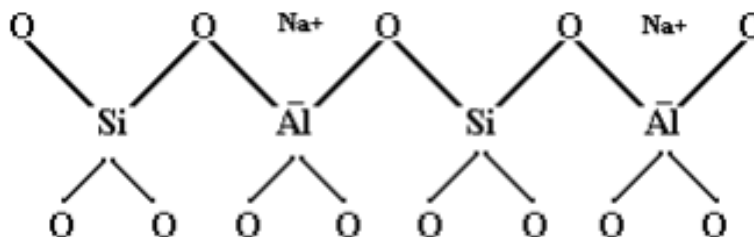
y - stosunek molowy SiO_2/Al_2O_3 ,

n - ładunek kationu pozasieciowego,

w - liczba cząstek wody.

Szkielet zeolitów zbudowany jest głównie z tetraedru glinu AlO_4 oraz tetraedru krzemu SiO_4 , które łączą się ze sobą poprzez wspólny atom tlenu, przez co tworzą trójwymiarową przestrzenną strukturę. Różnią się od siebie stosunkiem krzemu do glinu, a także budową konfiguracji wielościennych.

Zeolit w swojej strukturze w centrum tetraedru zawiera atomy glinu lub krzemu, które połączone są ze sobą atomami tlenu. Atomy tlenu tworzą ciągły szkielet poprzez połączenie się z dwoma sąsiednimi tetraedrami. Zmiana kationów krzemu na kationy glinu w tetraedrach nadaje ujemny ładunek sieci glinokrzemianowej, który musi być zrekompensowany przez ładunek jedno lub dwuwartościowy kationów. Kationy te znajdują się w kanałach struktury wraz z cząsteczkami wody, są one nazywane kationami wymiennymi. Natomiast atomy glinu i krzemu są nazywane atomami tetraedrycznymi lub szkieletowymi, ponieważ nie ulegają wymianie.



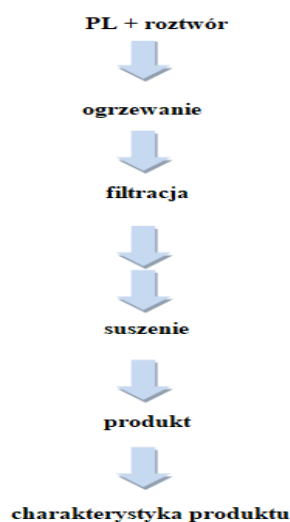
Rys. 4. Struktura zeolitu naturalnego[5]

4. Część eksperymentalna

4.1. Metoda hydrotermalna - przebieg procesu

Metoda hydrotermalna to jedna z najpopularniejszych metod syntezy zeolitów. Jest ona złożonym procesem fizykochemicznym, w którym biorą udział krystaliczne i amorficzne substancje stałe. Badania można wykonywać na dwa sposoby, pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod zwiększonym ciśnieniem. Różnicą jest wartość ciśnienia nad reagującą mieszaniną. Synteza jest przeprowadzana w fazie ciekłej w temperaturach 80-200°C. Proces przeprowadza się w środowisku alkalicznym, ponieważ jest on bardziej długotrwały przy niższym pH. Najważniejszymi parametrami podczas przeprowadzania syntezy jest stosunek popiołu lotnego do zasady, ciśnienie, temperatura i czas. Synteza może być przeprowadzona tylko w odpowiednich zakresach temperatur. Zadanie zbyt dużej wartości temperatury może doprowadzić do uszkodzenia struktur zeolitycznych. Metoda hydrotermalna jest procesem jednostopniowym.

Substratem procesu jest popiół lotny rozpuszczony w świeżo strąconym wodnym roztworze wodorotlenku sodu



lub potasu. Do procesu stosuje się popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego, ponieważ popioły lotne pochodzące ze spalania węgla brunatnego zawierają duże ilości związków wapnia, szczególnie CaO, który może zakłócić przebieg procesu. Kolejnym etapem jest poddanie próbki działaniu temperatury przez kilkanaście godzin. Następnie odbywa się filtracja zawiesiny reakcyjnej oraz kilkukrotne przemycie powstałego osadu wodą destylowaną w celu usunięcia nadmiaru zasady oraz innych soli. Następnie zostają usunięte cząstki wody, które zaadsorbowały się na powierzchni wewnętrznej zeolitów, poprzez kilkunasto godzinne suszenie. Na koniec powstały stały produkt jest ucierany i poddawany analizie XRD.

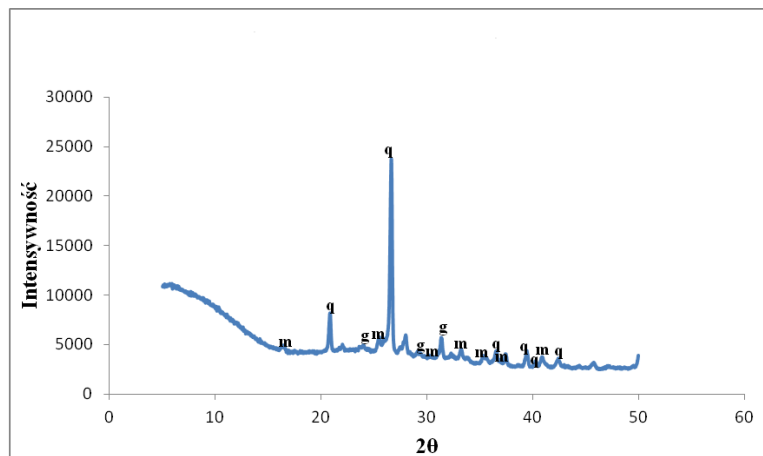
Rys. 5. Schemat hydrotermalnej syntezy zeolitów[6]

4.2. Charakterystyka substratów

Surowcem były dwa popioły lotne (z węgla brunatnego i węgla kamiennego) o składach przedstawionych poniżej (tabela 1 i 2). Składy obu popiołów są zbliżone, z wyjątkiem ilości CaO. W popiele z węgla brunatnego zawartość CaO jest znacznie wyższa. Celem było sprawdzenie czy oba popioły mogą być użyte do syntezy zeolitów.

Tab. 1. Skład popiołu ze spalania węgla brunatnego

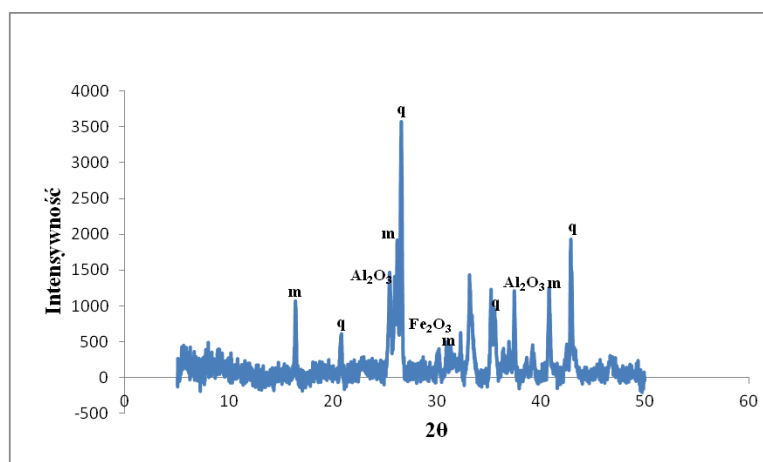
Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
Popiół	48%	17%	6,5%	20%	1%	1%	0,5%	4%	2%	0,5%



Rys.6. Dyfraktogram dla popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla brunatnego, gdzie: m-mullit, q-kwarc i g-gehlenit

Tab.2. Skład popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego

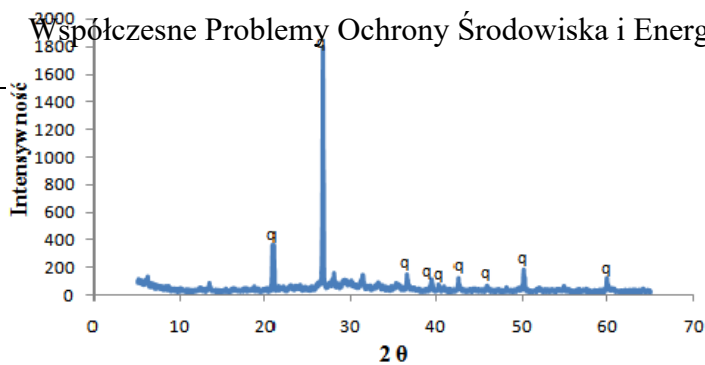
Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
Popiół	39%	20%	9%	8%	3%	3%	3%	2%	1%	1%



Rys.7. Dyfraktogram dla popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla kamiennego, gdzie: q- kwarc, m- mullit, Al₂O₃- tlenek glinu, Fe₂O₃- tlenek żelaza(III)

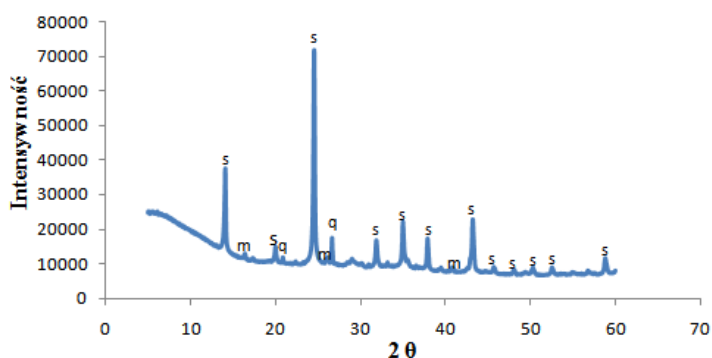
4.3. Uzyskane wyniki

Na dyfraktogramie popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla brunatnego zaobserwowano wyraźne refleksy pochodzące od kwarcu. Nie zaobserwowano natomiast refleksów pochodzących od faz zeolitowych co potwierdza brak obecności zeolitów w badanym materiale. Porównując dyfraktogram popiołu (rys.6) z dyfraktogramem po przeprowadzeniu syntezy obserwujemy zanik mullitu i gehlenitu.



Rys.8. Dyfraktogram popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla brunatnego po przeprowadzeniu syntezy

Na dyfraktogramie popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla kamiennego zaobserwowano charakterystyczne refleksy dla sodalitu, poza nimi nie zauważono innych refleksów pochodzących od faz zeolitowych. Porównując dyfraktogram popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla kamiennego po przeprowadzeniu syntezy, z dyfraktogramem popiołu lotnego przed syntezą (rys.7) zauważono zanik tlenu glinu i tlenku żelaza (III), a także wyraźne zmniejszenie intensywności refleksów kwarcu i mullitu.



Rys.9. Dyfraktogram popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla kamiennego po przeprowadzeniu syntezy

5. Wnioski

W metodzie hydrotermalnej wykorzystano dwa rodzaje popiołu lotnego. Zaobserwowano, że użycie popiołu z węgla brunatnego nie prowadzi do powstania struktur zeolitowych, jednak zastosowanie popiołu z węgla kamiennego przyczyniło się do uzyskania charakterystycznych refleksów sodalitu na dyfraktogramie. Metoda hydrotermalna jest najbardziej rozpowszechniona, cały proces zachodzi w roztworze i z technicznego punktu widzenia synteza ta jest łatwa do wykonania. Daje ona jednocześnie możliwość otrzymywania zeolitów na skalę przemysłową.

Podziękowanie

Składam serdeczne podziękowania opiekunom i członkom Koła Naukowego "Indygo" na Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie za pomoc w przeprowadzeniu badań, cenne wskazówki i poświęcony czas.

Bibliografia

- [1] Szponder D. K., Badania wybranych właściwości popiołów lotnych z zastosowaniem analizy obrazu rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków, 2012.
- [2] Żygadło M., Seweryn A., Woźniak M., Rozpoznanie możliwości użytkowych popiołów z elektrociepłowni miejskiej na tle doświadczeń zagranicznych, Structure and Enviroment No. 3/2010 vol.2, Wyd. Politechnika Świętokrzyska, str. 48-51, 2010.

-
- [3] Dudas M. J., Warren C.J., Submicroscopic structure and characteristics of intermediate – calcium fly ashes; Symposium Proceedings of Material Research Society vol.113, str. 309-316, 1988.
- [4] Łukarska M. H., Synteza i charakterystyka kompozytów zawierających barwniki organiczne uwięzione w sitach molekularnych, Wydział Chemii UAM, Poznań, 2015.
- [5] Ciciuszwił G. W. i in.: Zeolity naturalne, WNT, Warszawa, 1990.
- [6] Suchecki T. T., Zeolity z popiołów lotnych. Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska, Zakład Narodowy im. Ossolińskich-Wydawnictwo, Wrocław, 2005.
- [7] M.Wójcik, F.Stachowicz, A.Masłoń: Możliwość wykorzystania popiołów lotnych w celu poprawy odwadniania osadów ściekowych; Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury, s. 377-393, Rzeszów, 2017.
- [8] Pandey V.C., Singh N.: Impact of fly ash incorporation in soil systems; Agriculture, Ecosystems and Environment, 136, s.16-27, Uttar Pradesh, India, 2010.
- [9] Vassilev. S.V., Vassileva C.G.: A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin composition, properties, and behavior; Fuel, Vol. 86, s.1490-1512, Sofia, Bulgaria, 2007.
- [10] Pyssa, J.: Odpady z energetyki - przemysłowe zagospodarowanie odpadów z kotłów fluidalnych; Gospodarka surowcami mineralnymi, 21(3), s. 83-92, Kraków, 2005.
- [11] Jan J. Hycnar, dr inż. Tomasz Szczygielski, dr.Norbert Lysek, dr inż. Krystyna Rajczyk; Kierunki optymalizacji zagospodarowania ubocznych produktów spalania węgla; Piece Przemysłowe & Kotły, 2014.
- [12] Czuma Natalia, Baran Paweł, Franus Wojciech, Zabierowski Piotr, Zarębska Katarzyna, Synthesis of zeolites from fly ash with the use of modified two – step hydrothermal method and preliminary SO₂ sorption tests, Adsorption Science and Technology, publikacja w druku, Impact Factor 0.609, punktacja MNiSW: 20,0, 2018.

Analiza środowiskowa – narzędzie optymalizujące procesy decyzyjne w gospodarce odpadami

Mgr inż. Joanna Pasak¹, Dr hab. inż. Krzysztof Pikoń²

¹ Urząd Miejski w Pyskowicach, ul. Strzelców Bytomskich 3, 44-120 Pyskowice,

telefon: (+48) 603 726 157, e-mail: sowa_77@vp.pl,

² Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice,

telefon: (+48 32) 237 12 13, e-mail: krzysztof.pikon@polsl.pl.

Streszczenie

W artykule przedstawiono zagadnienia związane z analizą środowiskową. Zdefiniowano narzędzia oceny pełnego cyklu życia w odniesieniu do aspektów środowiskowych, społecznych i ekonomicznych.

Przedstawiona została kompleksowa analiza poszczególnych elementów systemu gospodarki odpadami, funkcjonującego przed i po nowelizacji prawodawstwa polskiego w zakresie gospodarki odpadami, na przykładzie Gminy Pyskowice.

Słowa kluczowe: gospodarka odpadami, ocena wpływu na środowisko, ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach

1. Wstęp

Podstawowa zasada zrównoważonego rozwoju to potrzeba jednoczesnego uwzględniania trzech aspektów – środowiskowego, społecznego i ekonomicznego. Niezależnie od założeń podstawowa idea jest niezmienna. Rozwój w systemach gospodarki odpadami jest istotny, ale sam rozwój, bez zrozumienia wszystkich elementów wpływających na dobrobyt, nie zapewni funkcjonalności wprowadzonych rozwiązań w sposób zrównoważony.

Zatem planowanie działań w gospodarce odpadami należy oprzeć na wynikach analiz, uwzględniających procesy środowiskowe, ekonomiczne i społeczne, jako całość i każde z osobna.

Analiza środowiskowa wspiera poszukiwania rozwiązań, które pozwolą na stworzenie systemu gospodarki odpadami zapewniając równowagę pomiędzy poszczególnymi aspektami zrównoważonego rozwoju – środowiskowym, społecznym i ekonomicznym tak, aby suma ich efektów była możliwie największa, a ponoszone koszty – najmniejsze.

Proces decyzyjny związany jest z ryzykiem i niepewnością. Dzięki przeprowadzeniu analizy środowiskowej możliwe jest szacowanie potencjalnych kosztów i korzyści, wynikających z funkcjonowania systemu gospodarki odpadami i zastosowanych rozwiązań, umożliwiając podążania w kierunku wdrażania gospodarki o obiegu zamkniętym.

2. Analizy środowiskowe

Analiza środowiskowa jest narzędziem zarządzania ochroną środowiska w procesach rozwoju i doskonalenia, wpisującym się w zasady zrównoważonego rozwoju. Powinna być wykorzystywana, w celu dostarczenia informacji, czy działania podejmowane przez człowieka ingerują w środowisko, czy zostały zaplanowane w sposób optymalny i czy korzyści wynikające z zaplanowanych działań zrekompensują starty w środowisku, w przypadku ich powstania. Pojęcie środowiska rozumiane jest tu nie tylko, jako środowisko przyrodnicze, ale również środowisko społeczne oraz sfera ekonomiczna.

Ze względu na różnorodność elementów składających się na środowisko naturalne, analiza środowiskowa powinna uwzględniać maksymalnie wiele elementów. Elementami, na które w szczególności powinna kłaść nacisk analiza środowiskowa będą [1]:

- życie i zdrowie człowieka wraz z kulturą duchową,

- fauna i flora,
- bogactwo zasobów naturalnych ziemi,
- systemy ekonomiczne i społeczne.

Celem przeprowadzania analiz środowiskowych jest przede wszystkim:

- dostarczenie informacji dotyczących potencjalnych zagrożeń planowanego przedsięwzięcia na środowisko przyrodnicze, społeczne i ekonomiczne, a także wzajemne powiązania pomiędzy tymi elementami,
- dostarczenie informacji o możliwościach oraz sposobach zapobiegania i łagodzenia oddziaływania na poszczególne elementy,
- dostarczenie informacji dotyczących potencjalnych pozytywnych skutkach realizacji planowanego projektu.

Pełna analiza środowiskowa, aby oddać pełen obraz wpływu przedsięwzięcia powinna opierać się na trzech zasadniczych filarach tj. środowiskowym, ekonomicznym i społecznym. Powinna zostać rozpoczęta na wstępnym etapie oceny wykonalności projektu, ukończona zaś na etapie projektu. Swoim zasięgiem objąć powinna drobiazgowo studia istniejących warunków przed rozpoczęciem planowanych działań oraz zawierać dokładny obraz środowiska wraz z sytuacją ekonomiczną i społeczną. Powinna być odpowiednio opisana, poparta stosownymi obliczeniami i oddana wraz z ostatecznym projektem.

2.1. Ocena aspektów środowiskowych

Podstawę współczesnego i nowoczesnego zarządzania środowiskiem stanowią narzędzia LCA (ang. Life Cycle Assessment – ocena cyklu życia), służące do szacowania rzeczywistego wpływu na środowisko poszczególnych elementów czy też całych systemów w kontekście zrównoważonego rozwoju [1].

Głównym założeniem tej techniki jest dążenie do uwzględniania wszystkich czynników na różnych etapach cyklu życia, które mogą mieć wpływ na środowisko, a związane są z danym systemem na każdym etapie cyklu życia. Zasady, strukturę, cel i zakres stosowania LCA ujęto w normach ISO z grupy 14040 i 14044, dotyczących zarządzania środowiskowego, w których opisano zasady prowadzenia badań techniką oceny cyklu życia [1], [2], [3].

Prowadzenie badań techniką LCA obejmuje zasadniczo cztery etapy (ISO 14040):

- Etap pierwszy dotyczy zdefiniowania celu i zakresu wykonywanej analizy oraz ustalenia funkcji przypisanej wytyczonemu celowi. Należy określić i zdefiniować system, a także jego granice wyznaczając przedział czasowy, obszar geograficzny i technologiczny oraz jednostki funkcjonalne biorąc pod uwagę ilościowy efekt systemu;
- Etap drugi to inwentaryzacja cyklu życia mająca na celu kompleksową ocenę procesu produkcyjnego, która powinna obejmować analizę procesu technologicznego, bilanse strumieni przepływu surowców, energii i materiałów pomocniczych oraz bilans wytwarzanych i usuwanych odpadów, a także identyfikację potencjalnych źródeł powstawania odpadów. Rozpoczyna się ją od sporządzania schematów przepływów materiałów i energii oraz bilansów materiałowych i energetycznych takich przepływów. Etap ten nazwany został LCI (z ang. *Life Cycle Inventory*) – inwentaryzacja cyklu życia;
- Etap trzeci polega na dokonaniu oceny wpływu na środowisko naturalne, która wiąże dane z inwentaryzacji ze wskaźnikami oceny wpływu danego procesu wytwórczego na środowisko naturalne przy użyciu kategorii wpływu na środowisko. Aby wyniki LCI można było przekształcić we wskaźniki w celu uzyskania ich wartości, należy przeprowadzić następujące działania: dokonać wyboru kategorii wpływu, wskaźników kategorii oraz modeli charakteryzowania, następnie przypisać wyniki LCI kategoriom wpływu aby w kolejnym etapie dokonać obliczeń wartości wskaźnika dla danej kategorii. Efektem tych obliczeń jest tzw. profil środowiskowy, który w dalszym etapie może być poddawany normalizacji, grupowaniu, ważeniu lub analizie jakości danych. Etap ten nazwany został LCIA (z ang. *Life Cycle Impact Assessment*) – ocena wpływu na środowisko;

- Etap czwarty to interpretacja cyklu życia obejmująca sformułowanie wniosków z przeprowadzonej analizy, zgodnie z wytyczonym na pierwszym etapie celem wraz z weryfikacją uzyskanych wyników i sposobu ich prezentacji.

Metoda LCA pozwala na ocenę systemu gospodarki odpadami począwszy od etapu wytworzenia przez mieszkańca odpadów, umieszczenia ich w pojemniku, poprzez proces odbierania, transportu i ich zagospodarowania, włączając ostateczne unieszkodliwienie. Analiza przeprowadzona przy użyciu LCA pozwoli wyeliminować czynniki szkodliwe dla środowiska, wskazując miejsca największego zużycia zasobów naturalnych, pozwalając udoskonalić produkt oraz przynieść oszczędności i większe zyski, motywując do wdrażania idei czystej produkcji [4].

2.2. Ocena aspektów ekonomicznych

Zadaniem ekonomicznego aspektu zrównoważonego rozwoju jest „poszukiwanie” najmniej kosztownych rozwiązań systemowych w gospodarowaniu odpadami, zapewniając uzyskanie dostatecznych przychodów, w celu prawidłowego ich funkcjonowania.

Jako narzędzie analityczne służące do oceny ekonomicznej wad i zalet decyzji inwestycyjnych wykorzystuje się analizę kosztów i korzyści CBA (z ang. *Cost-Benefit Analysis*). Analiza wskazuje wiele istotnych informacji, wyznaczając opcje najkorzystniejsze z punktu widzenia zainteresowanych stron.

W analizie CBA istotne jest spojrzenie z perspektywy społeczeństwa, uwzględniając wszystkie koszty i korzyści ponoszone przez społeczeństwo, w związku z realizacją danej inwestycji. Dzięki analizie kosztów i korzyści społecznych uzyskuje się informację, czy inwestycja poprawi dobrobyt społeczny, identyfikując wartości dóbr nie posiadających ceny rynkowej.

Procedura postępowania metodologii CBA polega na wyznaczeniu podstawowego kryterium decyzyjnego, służącego do oceny opłacalności przedsięwzięć inwestycyjnych tzw. wartości bieżącej netto NPV (z ang. *Net Present Value*). Wartość definiowana jest, jako wartość różnicy między sumą zdyskontowanych kosztem kapitału prognozowanych przepływów pieniężnych CF (z ang. *Cash Flow*) możliwych do osiągnięcia w przyszłych okresach eksploatacji inwestycji i wartości początkowej poniesionego nakładu inwestycyjnego (ekonomiczny cykl życia).

Procedura oceny projektu inwestycyjnego przy użyciu metody NPV jest następująca:

- należy oszacować początkowe nakłady inwestycyjne oraz przygotować prognozę przepływów pieniężnych jakie dane przedsięwzięcie wygeneruje w czasie swego trwania,
- należy ustalić stopę dyskontową, a więc wynagrodzenie jakie uzyskuje właściciel kapitału za jego zaangażowanie w przedsięwzięcie inwestycyjne (tzw. koszt kapitału) – powinna ona odzwierciedlać równowartość pieniądza w czasie jak i ryzyko związane z realizacją badanego przedsięwzięcia,
- należy przystąpić do realizacji przedsięwzięcia jeżeli jego wartość bieżąca netto jest większa lub równa zero ($NPV > 0$ lub $NPV = 0$), w założonym horyzoncie czasowym.

2.3. Ocena aspektów społecznych

Analiza społeczna ma na celu ocenę potencjalnych skutków społecznych, zarówno pozytywnych jak i negatywnych, które są konsekwencjami wpływów na społeczeństwo rozwiązań systemowych, w całym cyklu życia produktu (czyli od kołyski do grobu) [5], [6]. Metodologia umożliwiająca przedmiotową ocenę to technika S-LCA. Ramy metodologii oceny S-LCA oparte są na podejściu zgodnym z obowiązującą normą ISO 14040 i składają się z czterech etapów:

- Etap pierwszy dotyczy zdefiniowania celu i zakresu wykonywanej analizy tj. określenie przedmiotu badań, jego granic, jednostki funkcjonalnej oraz zidentyfikowania interesariuszy;
- Etap drugi to inwentaryzacja mająca na celu zidentyfikowanie procesów jednostkowych, które należy uwzględnić w trakcie oceny, a także zebranie szczegółowych danych niezbędnych do oceny. Etap ten nosi nazwę S-LCI (z ang. *Social – Life Cycle Inventory*);

- Etap trzeci polega na dokonaniu oceny wpływu na społeczeństwo, który wiąże dane z inwentaryzacji ze wskaźnikami przy użyciu kategorii oddziaływań. Aby wyniki S-LCI można było przekształcić we wskaźniki w celu uzyskania ich wartości należy dokonać wyboru kategorii oddziaływań, wskaźników kategorii oraz modelu łańcucha przyczynowo-skutkowy. Uzyskane wartości wskaźników można w kolejnym etapie poddać normalizacji, grupowaniu, ważeniu lub analizie jakości danych. Etap ten nazwany został S-LCIA (z ang. *Social – Life Cycle Assessment*);
- Etap czwarty to interpretacja wyników polegająca na zestawieniu uzyskanych wyników, umożliwiającą identyfikację napotkanych problemów i wyciągnięciu wniosków z przeprowadzonej analizy.

Dzięki zastosowaniu techniki S-LCA możliwa jest ocena użyteczność stosowanych rozwiązań wraz z analizą skutków społecznych, wywołanych zastosowaniem wybranych rozwiązań. Zadaniem oceny jest wykrywanie i identyfikacja stabilności społecznej, a także wspieranie poprawy warunków społecznych i ogólnej wydajności społeczno-ekonomicznej danego produktu w całym cyklu jego życia. Działania te pozwalają na zwiększenie wiedzy i dostarczenie informacji dla decydentów oraz promowania poprawy warunków socjalnych w całym cyklu życia produktów i usług, umożliwiając dobór optymalnych rozwiązań w myśl zasad zrównoważonego rozwoju.

3. Walidacja modelu gospodarki odpadami

Ocenie poddano system gospodarki odpadami funkcjonujący przed i po wprowadzeniu zmian w ustawie z dnia 13 września 1996 roku o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, na przykładzie Gminy Pyskowice. Celem przeprowadzonej analizy jest ich porównanie, w celu identyfikacji sprawności wprowadzonych rozwiązań podyktowanych zmianami aspektów prawnych.

Analizy poszczególnych wariantów dokonano, z uwzględnieniem aspektu środowiskowego, społecznego i ekonomicznego.

3.1. Ocena aspektów środowiskowych

Jako jednostkę funkcjonalną przyjęto 1 rok funkcjonowania systemu. Całkowity strumień odpadów wygenerowany w 2010 roku to 7615,75 Mg/rok, z czego 94% całkowitej masy zebranych odpadów zostało zdeponowane na składowisku, a pozostałe 6% poddano różnym procesom przetwarzania [7]. Natomiast w 2014 roku całkowity strumień wygenerowanych odpadów to 6005,90 Mg/rok, z czego 19% odpadów pochodzących z procesów przetwarzania odpadów komunalnych zmieszanych zostało zdeponowane na składowisku, a pozostałe 81% poddano różnym procesom przetwarzania [7].

Wyniki oceny analizowanych systemów gospodarki odpadami pod względem ich wpływu na środowisko zostały zestawione w tabeli 3.1.

Tab. 3.1 Wskaźniki charakteryzujące wpływ na środowisko analizowanych systemów gospodarki odpadami

Kategoria wpływu	System funkcjonujący w 2010 r.	System funkcjonujący w 2014 r.	jednostka
AD – wyczerpanie surowców mineralnych	3,04E+02	-1,42E+04	[kg Sb _{eq} /rok]
CC – zmiana klimatu	1,46E+05	-5,00E+04	[kg CO _{2eq} /rok]
HT – toksyczność dla ludzi	5,14E+04	-5,30E+05	[kg 1,4-DB _{eq} /rok]
POF – tworzenie fotoutleniaczy	-1,43E+02	-7,52E+02	[kg C ₂ H _{4eq} /rok]
AC - zakwaszenie	-4,30E+02	-1,81E+04	[kg SO _{2eq} /rok]
EU - eutrofizacja	6,10E+01	-4,34E+02	[kg PO ₄ ^{-eq} /rok]

Analizując dane przedstawione w tabeli 3.1 zauważyć można, iż system funkcjonujący w 2010 roku, w porównaniu do rozwiązań zastosowanych w gospodarce odpadami po procesie legislacyjnym był niekorzystny.

System funkcjonujący przed procesem legislacyjnym, a więc w 2010 roku, zakładał deponowanie 94% masy zebranych odpadów, 2,5% recyklingu oraz 3,5% kompostowania. Składowisko, na którym deponowane były odpady zlokalizowane było na terenie Gminy Pyskowice, pozostałe elementy systemu poza jej granicami. Co prawda zastosowany system pozyskiwał i energetycznie wykorzystywał biogaz oraz stosował recykling surowców zebranych selektywnie, co przyczyniło się do pozyskania ulgi środowiskowej w kategoriach AC i POF, to jednak wynik całościowy wskazuje na niekorzystny wpływ systemu.

System funkcjonujący po procesie legislacyjnym, a więc w 2014 roku, zakładał szerokie spektrum różnych metod zagospodarowania odpadów. Odpady zbierane selektywnie – 8,96% masy zebranych odpadów kierowane były do różnych procesów recyklingu, odpady ulegające biodegradacji – 8,8% masy zebranych odpadów poddawano procesom kompostowania, a odpady komunalne zmieszane trafiały na sortownię, z czego 24% jako pozostałości z procesów sortowania trafiło do deponowania, pozostały strumień skierowano do produkcji paliwa alternatywnego (RDF). W 2011 roku składowisko odpadów zlokalizowane w Pyskowicach przekształcono w Zakład Przetwarzania Odpadów Komunalnych i rozbudowano o kolejne elementy tj. sortownię odpadów oraz kompostownię przyzmową. Odpady zebrane z terenów gminy częściowo trafiały do zakładu zlokalizowanego na terenie Gminy Pyskowice, a częściowo do zakładu zlokalizowanego poza jej granicami. Rozwiązania wówczas zastosowane znacznie poprawiły pozytywny wpływ na środowisko naturalne, powodując spadek wartości poszczególnych kategorii wpływu, w stosunku do roku bazowego tj. 2010. Znaczny spadek wartości nastąpił w kategorii AD, AC oraz HT, na co wpływ miało pozyskiwanie gazu składowiskowego i przetworzenia go na energię elektryczną, zastępując w ten sposób metody jej tradycyjnego wytwarzania oraz recykling surowców. Na uwagę zasługują również kategorie EU, POF oraz CC, których wartości również znacznie się zmniejszyły. Powodem takiego stanu jest zmniejszenie ilości odpadów deponowanych na składowisku, co związane było ze zmniejszeniem emisji NO_x do atmosfery oraz metanu.

Słowem podsumowania można stwierdzić, iż zastosowane rozwiązania wpłynęły pozytywnie na środowisko naturalne.

3.2. Ocena aspektów ekonomicznych

Wyniki oceny analizowanych systemów gospodarki odpadami pod względem efektywności ekonomicznej zostały zestawione w tabeli 3.2.

Tab. 3.2 Efektywność ekonomiczna analizowanych systemów gospodarki odpadami

Wskaźnik	System funkcjonujący w 2010 r., tj. przed procesem legislacyjnym	System funkcjonujący w 2014 r., tj. po procesie legislacyjnym	jednostka
NPV	1,74E+06	2,47E-01	mln PLN/1 rok

Dane zawarte w tabeli 3.2 zawierają informację dotyczącą efektywności ekonomicznej analizowanych systemów gospodarki odpadami, w założonym 1 rocznym horyzoncie czasowym. W obydwu przypadkach wartość NPV jest większe od 0, co oznacza korzyści finansowe płynące z zastosowanych rozwiązań. Ponadto w obydwu przypadkach gmina uzyskała „efekt społeczny”, dzięki zorganizowaniu dla swoich mieszkańców odbioru i zagospodarowania odpadów.

System funkcjonujący przed procesem legislacyjnym generował do budżetu gminy znaczący dochód. Wynikało to głównie z lokalizacji składowiska odpadów, które znajdowało się na terenie gminy i korzyści z tym związanych. Dzięki składowaniu odpadów na wskazanym obiekcie do budżetu gminy rok rocznie wpływały znaczne kwoty, które zasilaty budżet. Dochód ten stanowił procent z wnoszonej przez firmę zarządzającą składowiskiem „opłaty marszałkowskiej”, z tytułu deponowania odpadów na tym obiekcie. Uzyskane dochody gmina mogła zatem przeznaczyć na finansowanie zbiórki odpadów selektywnie zbieranych od swoich mieszkańców, w celu „zaszczeplenia” prawidłowych postaw ekologicznych.

System funkcjonujący po procesie legislacyjnym również generował dochód gminie. Wynikało to głównie z lokalizacji Zakładu Przetwarzania Odpadów Komunalnych na terenie gminy oraz zastosowanych rozwiązań systemowych. Główne założenie ustawodawcy to „samofinansowanie się” systemu. Realizację tego założenia umożliwiło wprowadzenie nowego instrumentu ekonomicznego zwanego „quasi – podatkiem”, który nałożony został na mieszkańców. Wysokość podatku oparta została na rzeczywistych kosztach funkcjonowania systemu, pokrywając całkowite koszty odbioru, transportu, zbierania, odzysku i zagospodarowania odpadów wraz z tworzeniem i prowadzeniem punktu selektywnej zbiórki odpadów oraz obsługą administracyjną systemu.

3.3. Ocena aspektów społecznych

Wyniki oceny analizowanych systemów gospodarki odpadami pod względem wpływu na społeczeństwo zostały zestawione w tabeli 3.3.

Tab. 3.3 Zakres kwestii społecznych uwzględnionych w analizowanych systemach gospodarki odpadami wraz z wynikami oceny

Etap systemu gospodarki odpadami	Interesariusz	Kategorie oddziaływań	System funkcjonujący w 2010 r. [w jednostce badanego wskaźnika]	System funkcjonujący w 2014 r. [w jednostce badanego wskaźnika]
Zbieranie odpadów	„Lokalna społeczność”	Systemy prawne	0,00375	0,0012
Odbieranie i transport	„Lokalna społeczność”	Systemy prawne	0,0093	0,0012
	„Pracownik”	Ponadnormatywny czas pracy	0	0,25
Zagospodarowanie odpadów	„Lokalna społeczność”	Systemy prawne	0,00027	0,0014
	„Pracownik”	Prawo pracy	0	0,5

Wyniki oceny społecznej cyklu życia badanych systemów gospodarki odpadami przedstawione w tabeli 3.3 wskazują, iż rozwiązania systemowe zastosowane po procesie legislacyjnym niosły za sobą większe ryzyko wystąpienia problematyki społecznej, w badanych kwestiach. Uzyskane wyniki o wartości powyżej 0 wskazują na pojawienie się problemu w badanej tematyce, co oznacza, iż należałoby wprowadzić działania naprawcze, celem doprowadzenia do sytuacji kiedy wskaźnik przybrałby wartość równo 0, a więc sytuację najkorzystniejszą.

Oceny społecznej cyklu życia badanych systemów gospodarki odpadami dokonano w aspekcie dwóch grup społecznych: „Lokalnej społeczności” oraz „Pracownika”. Ocenę przeprowadzono przy pomocy zdefiniowanych dla tych grup wskaźników oceny skutków społecznych, uwzględniając zależności pomiędzy wybranymi grupami, a poszczególnymi etapami cyklu życia systemu gospodarki odpadami.

4. Podsumowanie

W ramach niniejszego artykułu zdefiniowano model analizy środowiskowej zbudowanej z narzędzi opartych na ocenie cyklu życia. Prezentowany model analizy, jako narzędzie całościowe umożliwia ocenę wpływu na system gospodarki odpadami, w wymiarze ekologicznym, ekonomicznym i społecznym, umożliwiając „stworzenie” systemu optymalnego w myśl zasad zrównoważonego rozwoju. Efektem przeprowadzonej oceny będzie poprawa procesów decyzyjnych umożliwiających wdrażanie zmian dla osiągnięcia optymalizacji systemów gospodarki odpadami w myśl zasad zrównoważonego rozwoju.

Bibliografia

- [1] Pikoń K. Model wielokryterialnej analizy środowiskowej złożonych układów technologicznych; Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2011. ISBN 978-83-7335-888-1.
- [2] Kulczycka J. Ekologiczna ocena cyklu życia produktu, procesu i systemu; ABRYŚ Sp. z o.o., Przegląd Komunalny nr 11(218)/2009, listopad 2009.
- [3] Pikoń K. LCA as a toll in sustainable development policy introduction; Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska. vol. 14, issue 3 (2012), s. 55-64, ISSN 1733-4381.
- [4] Den Boer E., Szpadt R. Ocena cyklu życia systemu gospodarki odpadami na przykładzie Wrocławia; Oddział Śląski: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Ochrona Środowiska, vol. 34, 2012.
- [5] Ramirez P., Petti L. Social life cycle assessment: methodological and implementation issues; The Annals of The "Stefan cel Mare" University of Suceava. Fascicle of The Faculty of Economics and Public Administration, vol. 11, no. 1(13), 2011.
- [6] Tkaczyk S., Kuzincow J. Prace naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu nr 377, Zarządzanie cyklem życia jako narzędzie zrównoważonego rozwoju; Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, 2015 r. ISSN 1899-3192.
- [7] Informacja z Urzędu Miejskiego w Pyskowicach.

Produkcja energii elektrycznej z wykorzystaniem istniejących kotłów wodnych

Tomasz Świątkowski¹

¹Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki,

ul. Konarskiego 20, 44-100 Gliwice,

e-mail: tomasz.swiatkowski@polsl.pl

Streszczenie

Prowadzenie badań i rozwijanie technologii energetycznych podnoszących sprawność wytwarzania energii elektrycznej oraz ciepła jest jednym z podstawowych celów stawianym obecnie jednostkom wytwórczym, producentom urządzeń i maszyn, projektantom oraz naukowcom. Proponowana modernizacja pozwalająca uzyskać energię elektryczną w obiegu ciepłowni tworzy warunki kogeneracji, które zapewniają możliwe najlepsze wykorzystanie energii paliwa podnosząc sprawność obiegu. W artykule przedstawiono zasadę działania układu po przystosowaniu istniejących wodnych kotłów do produkcji energii elektrycznej, omówiono niezbędne zmiany oraz pokazano najważniejsze parametry pracy. Określono także przewidywany wzrost sprawności i pozostałe efekty wdrożenia modernizacji.

Słowa kluczowe: kotły wodne, energia elektryczna, kogeneracja, modernizacja

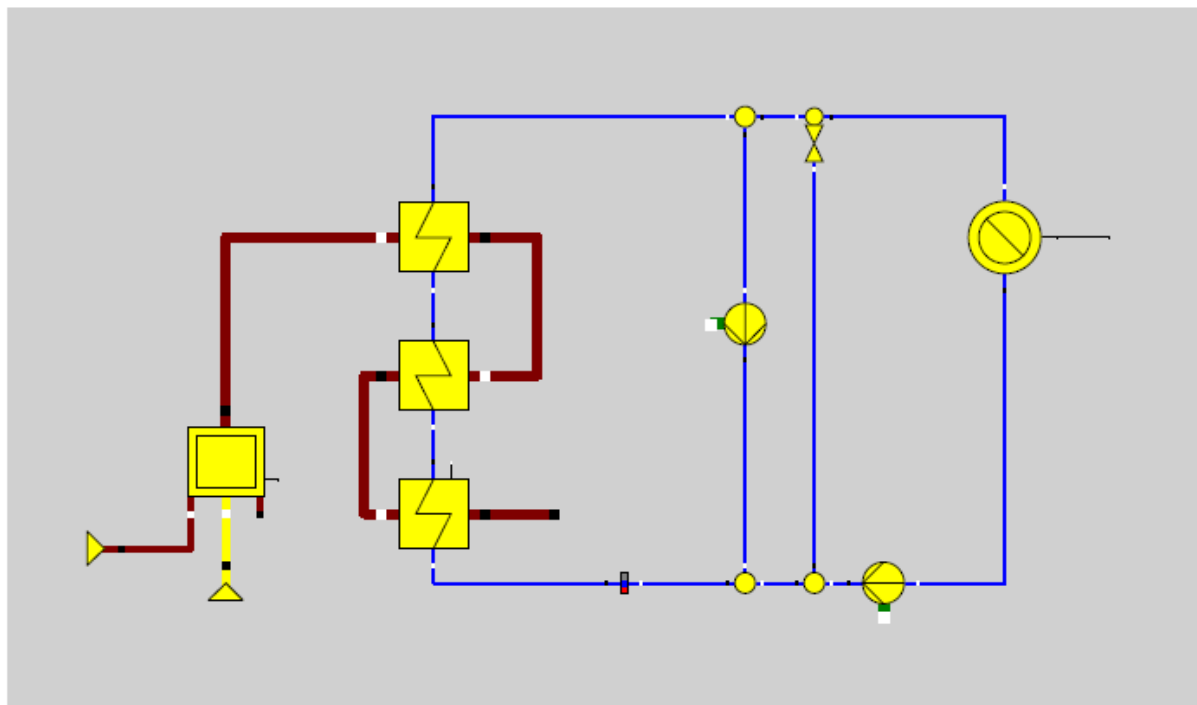
1. Wstęp

W obecnej energetyce kotły wodne stanowią jedno z podstawowych źródeł wytwarzania ciepła we wszelkiego rodzaju ciepłowniach i zakładach przemysłowych. W zdecydowanej większości są to urządzenia wiekowe, z długoletnim stażem pracy i wiele z nich zdążyło już przejść modernizację podnosząc ich pierwotne sprawności. Modernizacje te pozwoliły podnieść ich konkurencyjność i często przedłużyć okresy ich eksploatacji. Wykonanie modernizacji obiegu z kotłem wodnym poprzez przystosowanie do produkcji energii elektrycznej pozwoli podnieść całkowitą sprawność wykorzystania energii chemicznej paliwa. Poza podniesieniem sprawności i wynikającymi z tego efektami ekonomicznymi, zmodernizowane obiekty będą produkowały energię elektryczną na pokrycie potrzeb własnych lub na sprzedaż do sieci elektroenergetycznej.

2. Kotły wodne w obiegach

Obiegi typowych ciepłowni, z termodynamicznego punktu widzenia, nie są skomplikowane i w porównaniu do obiegów parowych są to układy zdecydowanie prostsze w budowie. Jest to w głównej mierze pochodną braku przemian fazowych w obiegu ciepłowni. Biorąc pod uwagę prostotę układów oraz niewystępowanie dodatkowych rozwiązań podnoszących sprawność można przyjąć, że sprawność takiego obiegu jest w przybliżeniu równa sprawności pracy kotła. Typowe kotły wodne przed modernizacjami cechują się sprawnością na poziomie ok. 78÷80%, a ich największą stratą jest strata wylotowa związana z wysoką temperaturą spalin trafiających do otoczenia. Jest to rezultat braku ekranów w technologii ścian szczelnych co przyczynia się do gorszej wymiany ciepła pomiędzy spalinami a wodą, skutkiem czego temperatura spalin wylotowych mieści się w zakresie 180 ÷ 230°C.

Wiele kotłów zostało już poddanych modernizacjom pozwalającym podnieść ich sprawność. Przede wszystkim zabiegiem najczęściej wykonywanym i przynoszącym najlepsze efekty była wymiana ekranów kotła na nowe, wykonane w technologii ścian szczelnych. To ulepszenie pozwala zdecydowanie poprawić warunki wymiany ciepła w kotle, co ostatecznie skutkuje lepszym wykorzystaniem energii zawartej w paliwie i obniżeniem temperatury spalin wylotowych do nawet 110°C.

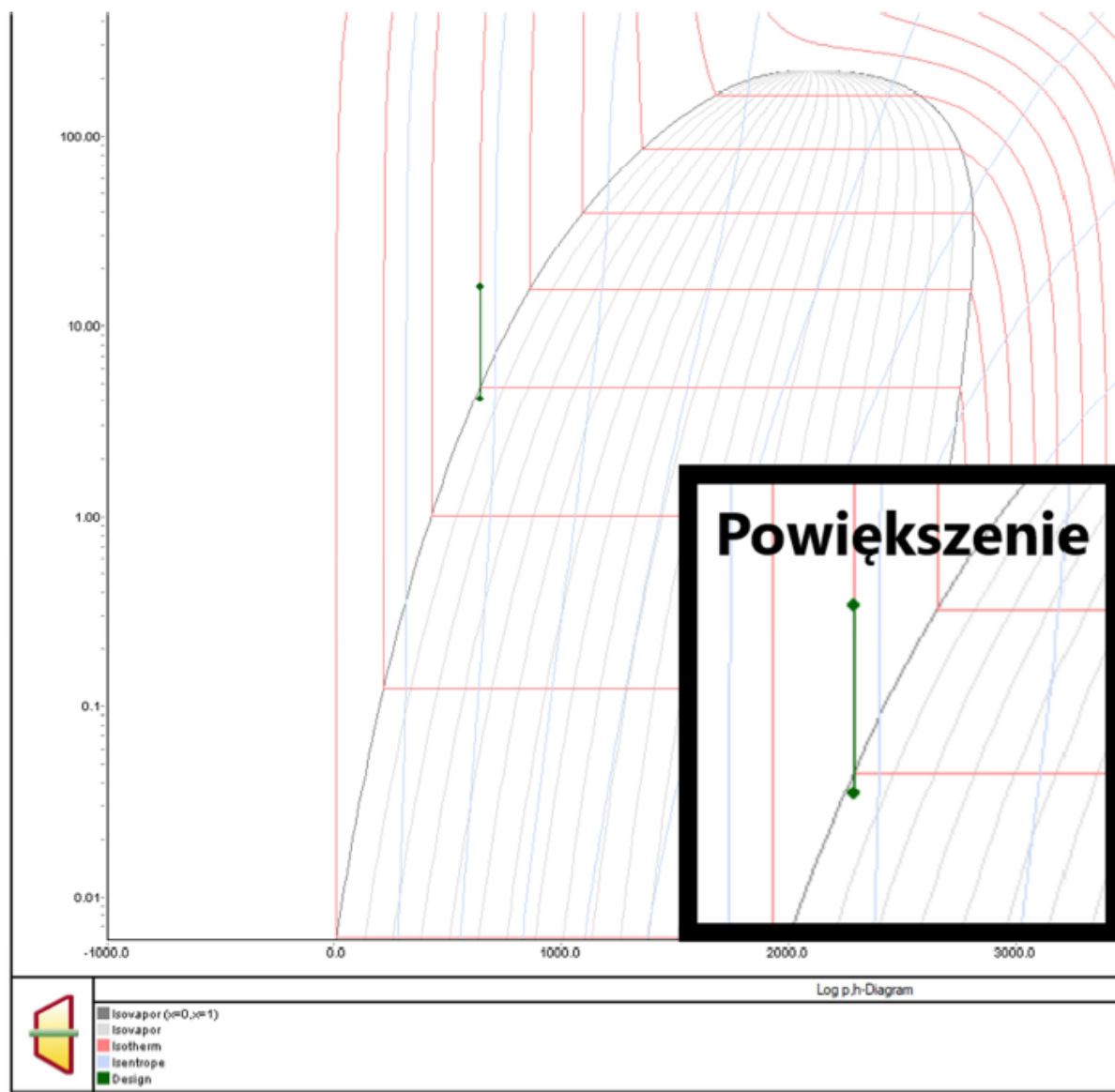


Rys. 2.1. Uproszczony obieg typowej ciepłowni.

Alternatywnym rozwiązaniem podniesienia sprawności obiegów wodnych jest modernizacja, w wyniku której uzyska się jednoczesną produkcję ciepła i energii elektrycznej. Podstawowym założeniem tej modernizacji jest, podobnie jak w przypadku wymiany ekranów, obniżenie temperatury spalin wylotowych. W odróżnieniu od typowych rozwiązań zysk znajduje się w ilości wyprodukowanej energii elektrycznej, a nie w ciepłe dostarczone do obiegu. Przy dostępnych obecnie technologiach do wytworzenia energii elektrycznej w obiegach wodnych niezbędna jest para napędzająca turbozespół, którą zgodnie z założeniami omawianego projektu, można w prosty sposób uzyskać w obiegu ciepłowni.

3. Opis modernizacji

Podstawowym celem w opisywanej modernizacji jest wytworzenie na obiekcie pary z istniejącej infrastruktury, a następnie uzyskanie jej właściwych parametrów i skierowanie do turbozespołu. Sposobem na uzyskanie pary w obiegu wodnym ciepłowni jest zdławienie ciśnienie strumienia wody za kotłem, co przy odpowiednich parametrach spowoduje odparowanie czynnika i częściową przemianę fazową wody w parę mokrą. Zdecydowana większość kotłów wodnych, rusztowych, może dostarczać wodę sieciową o temperaturze 150°C i ciśnieniu 16 bar(g), dla których woda przy takich parametrach jest o ok. 54°C poniżej linii nasycenia. Niezwykle istotnym parametrem w omawianej modernizacji jest ciśnienie nasycenia, które dla wody o wspomnianej temperaturze wynosi 4,76 bar(a). Obniżenie ciśnienia poniżej tej wartości spowoduje częściowe odparowanie czynnika i uzyskanie pary mokrej, bez dodatkowych nakładów energii. Stopień suchości pary uzyskanej w ten sposób będzie niewielki i przykładowo dla ciśnienia 4 bar(a) wynosi on 1,33%. Oczywiście wraz z dalszym obniżaniem ciśnienia ilość odparowanego czynnika będzie rosła, a razem z nią stopień suchości pary.



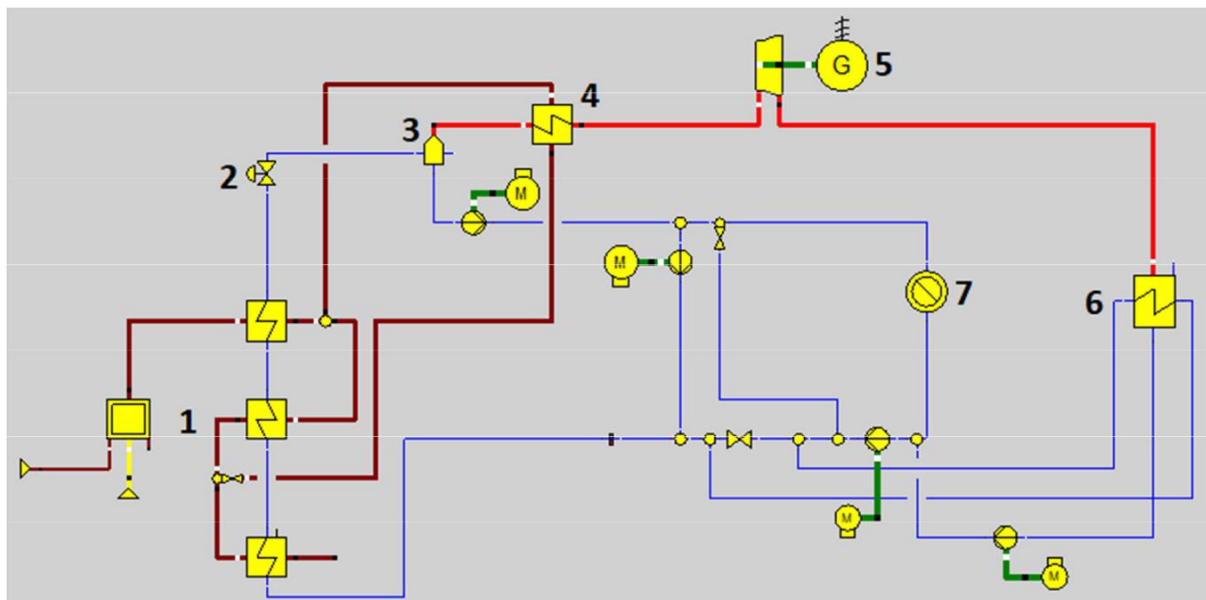
Rys. 3.1. Wykres $\log(p)=f(h)$ dławienia wody.

Tak powstałą mieszaninę pary suchej nasyconej i wody należy rozdzielić separując od siebie fazy o różnych stanach skupienia. Można to uzyskać w naczyniu podobnym do rozprężacza, gdzie faza ciekła będzie gromadzić się w jego dolnej części, a faza gazowa znajdzie ujście przez jego górny króciec. Niewielki strumień pary suchej odseparowany w rozprężaczu kierowany jest do wymiennika, który przegrzeje parę do temperatury wymaganej na wlocie do turbiny. Wymiennik ten zasilany jest spalinami z kotła, które bocznikują jego drugi ciąg. Spaliny te cechują się bardzo wysoką temperaturą przez co wystarczy ich niewielki strumień, aby przegrzać parę nasyconą suchą z rozprężacza. Za wymiennikiem spaliny te wracają do swojego pierwotnego obiegu, gdzie mieszają się z ich pierwotnym strumieniem. Ich dalsza droga pozostaje niezmienną.

Para przegrzana za dodatkowym wymiennikiem powinna mieć temperaturę na poziomie $200\div 350^{\circ}\text{C}$. Efektem rozprężenia pary w turbinie będzie moc mechaniczna na wale napędzającym generator, który ostatecznie wyprodukuje energię elektryczną. Należy pamiętać, że ilość wyprodukowanej energii elektrycznej jest zależna od: parametrów wlotowych pary, w tym strumienia pary zależnego od ciśnienia dławienia i temperatury wody za kotłem, oraz parametrów na wylocie z turbiny.

Parę po rozprężeniu w turbinie należy skroplić, aby móc zawrócić kondensat do pierwotnego obiegu ciepłowni. W związku z tym należy ją doprowadzić do skraplacza, który przy pomocy medium chłodzącego odbierze energię kondensacji doprowadzając do zmiany stanu skupienia czynnika. Dla rozważanego obiegu parowego

medium chłodzącym jest woda sieciowa pochodząca z powrotu sieci ciepłowniczej bądź technologicznej. W typowej ciepłowni temperatura powrotu przez cały rok waha się w granicach $45\pm 60^{\circ}\text{C}$. Jest to parametr o tyle istotny, że zależy od niego do jakiego ciśnienia będziemy rozprężać parę w turbinie. Tym samym im chłodniejsza woda z miasta doprowadzana do skraplacza, tym więcej energii elektrycznej można wyprodukować w turbozespolu. W przypadku zakładów przemysłowych zdarza się, że temperatura ta jest wyższa i sięga nawet 70°C . Oznacza to, że rozprężanie pary w turbinie należy zatrzymać dużo szybciej, co obniża ilość uzyskanej energii elektrycznej.



Rys. 3.2. Obieg ciepłowni z modernizacją.

- 1 – kocioł wodny
- 2 – zawór dławiący
- 3 – rozprężacz
- 4 – przegrzewacz
- 5 – turbospół parowy
- 6 – skraplacz
- 7 – odbiorca ciepła

Wprowadzenie modernizacji i praca części parowej powoduje zmiany w pierwotnym obiegu wodnym. Pierwszą zmianą jest niewielkie zmniejszenie strumienia wody sieciowej trafiającej do odbiorcy. W naczyniu separującym fazę ciekłą od fazy gazowej, strumień pary pochodzący z pierwotnego obiegu trafia do turbiny i „omija” sieć ciepłowniczą. Ponieważ strumień pary nasyconej suchej w stosunku do strumienia wody obiegowej w kotle jest niewielki, spadek ilości przekazywanego ciepła do sieci również jest nieznaczny i wynosi on ok. 4% pierwotnie przekazywanego ciepła. Jest to skutek uboczny wprowadzenia modernizacji, ale należy pamiętać, że ilość uzyskanej energii elektrycznej kształtuje się na poziomie nawet 8 p.% pierwotnej mocy kotła, co oznacza że ostateczna sumaryczna produkcja ciepła i energii elektrycznej w obiegu po modernizacji, dzięki wykorzystaniu odpadowego ciepła spalin, jest większa niż całkowita produkcja ciepła w obiegu przed modernizacją. Drugą zmianą jest obniżenie ciśnienia wody podczas dławienia jej na zaworze. W celu zapewnienia dyspozycyjnego ciśnienia sieci należy je podnieść za pomocą dodatkowych pomp. W zasadzie nie stanowi to dodatkowego

kosztu, ponieważ całkowite zapotrzebowanie energetyczne wspomnianych pomp jest niewielkie i pokrywane jest przez produkowaną energię elektryczną.

Najważniejszym efektem wprowadzenia modernizacji jest podniesienie sprawności. To o ile punktów procentowych ona wzrośnie zależy ściśle od obiektu, parametrów kotła oraz wymaganych parametrów sieci.

Można przyjąć, że dla optymalnych warunków sprawność całkowita kotłowni wzrośnie nawet o 4%. Omawiane rozwiązanie jest elastyczne i pozwala eksploatację obiektu prowadzić w dwojaki sposób. W pierwszym przypadku przy niezmienionym strumieniu paliwa ciepłownia może dostarczać minimalnie pomniejszony strumień ciepła do dystrybucji i dodatkowo produkować niewielki strumień energii elektrycznej na pokrycie potrzeb własnych zakładu. Drugim przypadkiem jest obniżenie ilości produkowanego ciepła o strumień niezbędny do produkcji energii elektrycznej. Sumarycznie ilość energii w ciepłe i prądzie jest tożsama z pierwotnym poziomem wytwarzania ciepłowni, ale odbywa się to przy zmniejszonym zapotrzebowaniu na paliwo.

4. Podsumowanie

Wprowadzenie modernizacji obiegu z kotłem wodnym pozwalającej produkować w nim energię elektryczną niesie ze sobą istotne oszczędności dla obiektu. Najważniejszym efektem jest podniesienie sprawności kotłowni o kilka punktów procentowych, a więc ograniczenie zużycia paliwa, emisji substancji szkodliwych i ograniczenie kosztów. Dodatkowo uzyskane zostaną warunki kogeneracji, które wspierane przez prawo stanowią drogę do dalszego rozwoju technologii konwencjonalnych. Obiekty te mogą więc występować o nadanie certyfikatów związanych z podniesieniem efektywności energetycznej przedsiębiorstwa. Ostatnim, niemniej istotnym efektem pracy omawianego układu jest możliwość samodzielnego pokrycia zapotrzebowania na energię elektryczną przez zakład. Produkcja energii elektrycznej w ciepłowni, nawet przy taki niewielkiej jej ilości, minimalizuje potrzebę jej zakupu z sieci elektroenergetycznej. Znacząco obniża to koszty ruchome obiektu, a jednocześnie umożliwia sprzedaż energii elektrycznej zewnętrznym odbiorcom, co stanowi dodatkowe źródło przychodów firmy.

Bibliografia

- [1] Szargut J. Termodynamika techniczna, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000r.
- [2] Zgłoszenie patentowe P.421821 Sposób i instalacja kogeneracji w ciepłowniach zwłaszcza wyposażonych w kotły wodnorurowe; N-ERGIA Sp. z o.o. Gliwice.
- [3] Patent Application EP18460032 Method and installation of cogeneration in heat plants, especially equipped with water-tube boilers ; N-ERGIA Sp. z o.o. Gliwice.
- [4] Commission Implementing Decision (EU) 2017/1442 of 31 July 2017 establishing best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council, for large combustion plants (notified under document C(2017) 5225).
- [5] Ustawa o efektywności energetycznej DU RP z 11.06.2016 poz. 832 (Act on energy efficiency - in Polish) DU RP of 11.06.2016 item 832.
- [6] Ostrowski P., Pronobis M.; Cogeneration cycle in water heating boilers. Kogenerační cykly ve vodotrubných kotlech; Walter de Gruyter, Inc. Technical University of Ostrava, Transactions of the VŠB – Mechanical Series No. 2,2017, vol.LXIII, article No. 2036, DOI: 10.22223/tr.2017-2/2036

Charakterystyka wybranych biocydów występujących w wodach powierzchniowych

Justyna Durak¹, Tomasz Rokoszak¹, Alicja Skiba², Katarzyna Styszko^{1*}

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Kraków, Polska, judurak@agh.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Zastosowań Fizyki Jądrowej

*K.Styszko, styszko@agh.edu.pl

Streszczenie

W dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 roku jako substancje priorytetowe uwzględniono cztery związki: cybutrynę, terbutrynę, diuron i izoproturon, należące do grupy biocydów. Są to substancje biobójcze, które mają za zadanie zwalczać szkodliwe organizmy. Związki te są przede wszystkim stosowane jako środki przeciwporostowe w żegludze i konstrukcjach wodnych oraz jako ochrona przed rozwojem grzybów i alg w inżynierii lądowej, jak również środki ochrony upraw dla zbóż, roślin strączkowych i drzew. Biocydy są transportowane do gleby, środowiska wodnego i stanowią zagrożenie dla roślin, zwierząt i ludzi. W artykule przyjrano się wybranym związkom z tej grupy. Opisano ich właściwości, wskazano dopuszczalne stężenia w wodach powierzchniowych zgodnie z Dyrektywą 2013/39/UE oraz dokonano przeglądu literatury pod kątem notowanych stężeń w wodach powierzchniowych.

Słowa kluczowe: biocydy, herbicydy, wody powierzchniowe

1. Wstęp

W każdym środowisku znajdują się mikroorganizmy, które muszą zostać usunięte. Celem takich zabiegów może być zdrowie, higiena, w innym przypadku - wysokie plony lub czysta woda. Stosuje się do tego substancje, które nazywają się biocydy [1]. Biocydy są to związki syntetyczne, m.in. pestycydy, zaprawy nasienne, oraz związki naturalne, np. wyciągi z ziół, mające za zadanie zwalczenie szkodliwych organizmów w rolnictwie, leśnictwie i przechowalnictwie. Nazwa „biocydy” wywodzi się od słów: gr. *Bio* oznaczając życie oraz łac. *-cida*, od *caedere*, czyli zabijać [2]. Podczas używania tych substancji należy mieć na uwadze, że są to związki, które nie działają selektywnie, lecz wpływają na wszystkie żyjące organizmy w danym środowisku.

Biocydy dostające się do środowiska gruntowo-wodnego mogą być silnie toksyczne dla organizmów wodnych, gromadzić się w ekosystemie, co w konsekwencji prowadzi do utraty siedlisk i różnorodności biologicznej, a także stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Ich intensywne dostarczanie do gleb i wód, zarówno powierzchniowych, jak i podziemnych związane jest z szybkim rozwojem industrialnym. W odpowiedzi na wspomniane problemy pojawiły się liczne ograniczenia środowiskowe i dyrektywy regulujące problemy związane z zanieczyszczeniem wód powierzchniowych [3]. W obecnie obowiązującej Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniającej dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.

We wspomnianej Dyrektywie z 2013 r. zostały ujęte następujące substancje biobójcze: izoproturon, diuron, terbutryna i cybutryna. Celem pracy jest charakterystyka tych związków, wskazanie źródeł, z których są uwalniane do środowiska, jak również zestawienie dotychczasowych wyników badań określających ich stężenie w wodach.

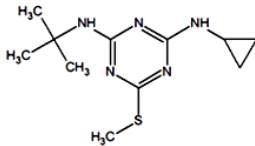
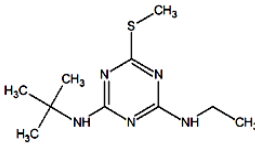
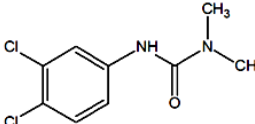
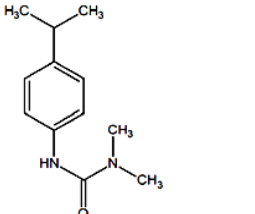
Biocydy mogą zostać sklasyfikowane na wiele sposobów biorąc pod uwagę różnorodność struktury chemicznej, zastosowanie, toksyczność i trwałość w środowisku. Jedną z najbardziej znanych klasyfikacji biocydów jest ta, która pokazuje podział oparty na zastosowaniu, który przedstawia cztery główne grupy zastosowań: środki dezynfekujące i ogólne produkty biobójcze, konserwanty, produkty biobójcze do zwalczania szkodników i inne produkty biobójcze. Ponadto każda grupa jest podzielona na kilka podgrup, które wskazują na konkretny cel aplikacji biobójczej. Najliczniejszą podgrupą są biocydy wykorzystywane do celów konserwatorskich [1].

2. Charakterystyka wybranych biocydów

Wspomniane biocydy są to związki należące do grupy, która nosi nazwę herbicydy. Są substancjami chemicznymi stosowanymi do selektywnego lub nieselektywnego usuwania chwastów w uprawach. Większość środków chwastobójczych ma działanie selektywne, czyli są w stanie zwalczyć określone grupy roślin bez niszczenia plonu. Herbicydy są związkami nieorganicznymi i organicznymi. Znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach życia, na przykład: w rolnictwie, sprzątaniu torów, autostrad, obiektów przemysłowych, w celach taktycznych i wojskowych. Niektóre z nich, mające zdolność stymulowania lub hamowania wzrostu roślin, są klasyfikowane jako regulatory wzrostu[4].

Cybutryna, terbutryna i izoproturon zostały ujęte w Dyrektywie 2013/39/UE jako substancje priorytetowe. Zostały one umieszczone na tej liście stosunkowo niedawno, stąd dokonano przeglądu literatury pod względem ich występowania w środowisku wodnym. Dopuszczalne stężenia w wodach powierzchniowych zamieszczono w Tab. 2.1 [3].

Tab. 2.1 Środowiskowe normy jakości dla wybranych biocydów[3, 5, 9, 12, 14]

Nazwa substancji	Wzór półstrukturalny	Wody powierzchniowe śródlądowe – średnia roczna (µg/L)	Inne wody powierzchniowe – średnia roczna (µg/L)	Wody powierzchniowe śródlądowe – maksymalne dopuszczalne stężenie (µg/L)	Inne wody powierzchniowe – maksymalne dopuszczalne stężenie (µg/L)
Cybutryna		0,0025	0,0025	0,016	0,016
Terbutryna		0,065	0,065	0,43	0,34
Diuron		0,2	0,2	1,8	1,8
Izoproturon		0,3	0,3	1,0	1,0

2.1. Cybutryna

Cybutryna(2-N-tert-butylo-4-N-cyklopropylo-6-metylosulfanylo-1,3,5-triazyno-2,4-diamina) jest związkiem chemicznym o ogólnym wzorze $C_{11}H_{19}N_5S$ (Rys.2.1). Jest ona herbicydem z grupy triazyn i należy do rodziny algicydów. W swojej czystej postaci jest najczęściej substancją występującą jako biały i żółty proszek[4].

Cybutryna pojawia się na rynku pod wieloma nazwami handlowymi: Cybutrin, Irgarol, Irgarol® 1051, Irgarol® 1071, Nuocide 1051, Cybutryne, Einecs 248-872-3, Irgaguard D 1071®, Irgaguard®, Fintryn. Herbicyd ten ma dwa podstawowe zastosowania. Pierwszym z nich jest użycie w żegludze i inżynierii wodnej jako dodatek do farb przeciwporostowych, aby zapobiec porostom na podwodnych częściach struktur wodnych i kałużach statków. Wśród wymienionych nazw handlowych oznaczona jest jako 1051[6]. Następnym zastosowaniem cybutryny jest ochrona zewnętrznych części budynków (fasady i dachy) i innych struktur przed wzrostem glonów i grzybów. Środki posiadające ją w składzie w nazwie mają liczbę 1071. Cybutryna ma niską rozpuszczalność w wodzie, wynosi 7 mg/L, mimo to w przypadku kontaktu materiału elewacyjnego lub materiału powlekającego z wodą deszczową, środki przeciwporostowe zostają wymyte. Przegląd literatury wykazał, że zjawisko wymywania biocydów jest szczególnie intensywne w pierwszym okresie po wybudowaniu lub renowacji fasady lub dachu, później stężenie stabilizowanych związków ustabilizuje się[6, 7, 23].

Cybutryna powoduje spowolnienie, bądź wręcz zahamowanie fotolizy. Jej zbyt duże stężenie powoduje zagrożenie dla wyższych roślin, mikrofitobentosu i fitoplanktonu, stąd wprowadzono normy jakościowe środowiska dla wód powierzchniowych (Tab. 2.1) [7,3].

2.2. Terbutryna

Terbutryna (2-N-tert-butylo-4-N-etylo-4-metylosulfanylo-1,3,5-triazyno-2,4-diamina) jest związkiem chemicznym o ogólnym wzorze $C_{10}H_{19}N_5S$ (Rys.2.2). Stosowana jako herbicyd z rodziny algobójczej i tym samym służy do zwalczania glonów, a więc należy do grupy triazyn. Występuje w postaci bezbarwnego lub białego proszku [8].

Terbutryn, podobnie jak cybutryna, sprzedawana jest pod wieloma nazwami. Przykładowe to: Clarosan, GS 14260, Igran, Prebane, Short-Stop, Terbuteryna, Terbutrex, Terbutrin, Terbutryn (ANSI), Plantonit, GesaprimCombi, Igrater 50WP, Athado, Senate [6]. Terbutryna jest selektywnym herbicydem i w latach 1995 – 2002 w Polsce była najczęściej stosowanym środkiem ochronnym upraw ziemniaków. Używana była również do ochrony upraw zbóż, roślin strączkowych i drzew owocowych oraz aby zapobiec zarastaniu wody roślinami pływającymi i podwodnymi. W 2003 roku terbutrynę wycofano z zastosowania z rolnictwie. Obecnie substancję tą dodaje się do materiałów budowlanych, w celu zapobieganiu porastaniu fasad i dachów oraz jako zabezpieczenie dla lakierów, farb emulsyjnych i tynków. Rozpuszczalność terbutryny w wodzie jest większa niż cybutryny i wynosi 25mg/L[10, 24]

Terbutryna jest uważana za neurotoksynę. W przypadku aplikacji bezpośredniej stanowi zagrożenie dla zdrowia, jak i życia ludzi i zwierząt, powodując drgawki, problemy z oddychaniem i z koncentracją. Bardzo szybko się wchłania do organizmu, lecz równie prędko zostaje usunięta z niego (80% jest wydalane w ciągu 24 godzin). Miejscem akumulacji biocydu jest tkanka tłuszczowa i mózg. Jednak substancja ta jest uważana za umiarkowanie toksyczną dla zwierząt i ryb. W przypadku roślin terbutrynę wchłaniają zarówno liście, jak i korzenie. Działanie herbicydu opiera się na hamowaniu fotosyntezy [10, 8].

Terbutryna bardzo łatwo adsorbuje na glebach o wysokiej zawartości substancji organicznej lub gliniek [11]. Jej aktywność w glebie waha się od 3 do 10 tygodni, a okres półtrwania waha się od 14 do 28 dni, natomiast głównym produktem degradacji jest hydroksy-terbutryna. Ta substancja jest znacznie bardziej mobilna i trwała oraz ma zdolność przenikania do wód gruntowych [10,11].

Stężenie terbutryny w wodach powierzchniowych musi być kontrolowane zgodnie z Dyrektywą 2013/39/UE, a jej dopuszczalne stężenia zawarto w Tab. 2.1[3].

2.3. Diuron

Diuron(3-(3,4-dichlorofenylo)-1,1-dimetylomocznik) jest organicznym związkiem chemicznym o wzorze $C_9H_{10}Cl_2N_2O$ (Rys.2.3). Diuron jest podstawionym herbicydem mocznikowym. Ten związek jest

zaklasyfikowany jako algicyd, czyli całkowity herbicyd, który niszczy wszystkie jednoliste i dwuliste rośliny oraz algi[4].

Substancja ta została wprowadzona w 1954 r. przez niemiecki koncern Bayer jako herbicyd pod nazwą handlową "Diuron". Obecnie pojawia się na rynku pod wieloma nazwami handlowymi: Diuron, Direx, DCMU, Dynex, Duran, Dichlorfenidim, Herbatox, Vonduron, Dailon, Karmex, Marmer, Di-on, Cekiuron, Crisuron, Lucenit. Głównymi zastosowaniami tego biocydu jest niszczenie alg w stawach ozdobnych, fontannach i akwariach. Używa się go jako dodatek do farb i lakierów w celu zapobiegania wzrostowi glonów na powierzchni budynków. Diuron znajduje się również w kleju i innych substancjach uszczelniających [13, 4].

Omawiany herbicyd jest bardzo czułym inhibitorem reakcji fotosyntezy. Diuron zrywa fotosyntetyczny łańcuch przepływu energii w procesie fotosyntezy, uniemożliwiając przekształcenie energii świetlnej w energię chemiczną. Wchłaniany jest głównie przez system korzeniowy rośliny, nieco mniej przez liście i łodygi [13, 11].

Diuron jest bardzo dobrze adsorbowany na glebach, szczególnie na tych o wysokiej zawartości substancji organicznej [11]. Substancja ta migruje w glebie, dostając się do wód, a jej metabolity są znacznie trudniejsze do wymycia. Jest to jednak bardzo trwała substancja w glebie i dobrze rozpuszczalna w substancjach organicznych, nieco gorzej w wodzie (42 mg/L). Za czynnik degradacji diuronu w wodzie uważane są drobnoustroje [13]. W tabeli 2.1 zestawiono maksymalne dopuszczalne stężenie tego biocydu w wodach powierzchniowych [3].

2.4. Izoproturon

Izoproturon (1,1-dimetylo-3-(4-propan-2-fenilo) mocznik) podobnie jak diuronizoproturon jest selektywnym herbicydem należącym do klasy fenylomocznika. Jest związkiem organicznym o wzorze $C_{12}H_{18}N_2O$ (Rys. 2.4).

Izoproturon najczęściej występuje jako bezbarwna i bezwonna łatwopalna substancja stała. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie. Rozkłada się podczas ogrzewania, ale jest bardzo odporna na światło, kwasy i zasady. Substancja ta zwalcza chwasty jednoliste i dwuliste, jest składnikiem preparatów stosowanych głównie w ochronie zbóż [15]. Pojawia się na rynku pod wieloma nazwami handlowymi: Isoproturon, Graminon, Tolkan, Arelon, Belgran, Nocilon, IPU Stefes, IP-Flo, Alon, Hytane 500L, DPX 6774, Protugan, Mocznik [4].

Izoproturon jest dobrze znanym środkiem ochrony roślin od lat siedemdziesiątych, a w 2003 roku został dopuszczony do stosowania w rolnictwie przez UE, jako herbicyd przez okres kilku lat (poza Danią i Finlandią). Niemniej badania nad jego wpływem na środowisko wciąż trwają, nie został jeszcze zatwierdzony i zarejestrowany w UE. Omawiana substancja nie wykazuje tendencji do adsorbowania na glebach, a zatem łatwo dostaje się do wód, pomimo jej stosunkowo niskiej rozpuszczalności w wodzie. W związku z tym prowadzono wytyczne określające jakość wód powierzchniowych pod względem zawartości izoproturonu (Tab. 2.1) [3]. Jego okres półtrwania w wodzie wynosi 30 dni, podczas gdy w glebach to 40 dni. Ostatnie badania wykazały bardzo toksyczny wpływ izoproturonu na glony i ostrygi [4].

3. Występowanie biocydów w wodach powierzchniowych

Stężenie biocydów w wodach powierzchniowych w różnych regionach świata wynosi od kilkudziesięciu ng/L do kilkudziesięciu µg/L. Najczęściej wykrywanymi biocydami są cybutryna, jak i diuron. W Japonii w latach 2014-2015 przeprowadzono badania dotyczące wpływu rolnictwa i działalności miejskiej na zanieczyszczenie biocydami w rzece Kurose (Higashi-Hiroshima). W badanych wodach zidentyfikowano diuron o maksymalnym stężeniu na poziomie 4620 ng/L oraz cybutrynę – 50 ng/L. Diuron wykryto we wszystkich punktach, z których pobrano próbki, podczas gdy cybutrynę wykryto tylko w Izumi – gęstym obszarze miejskim i przemysłowym, w którym odnotowano również najwyższe stężenie obu biocydów. Obecność diuronu okazała się ściśle związana z rolniczą aktywnością człowieka, co zostało potwierdzone przez fakt, że stężenie diuronu było skorelowane z danymi na temat stosowania związków biobójczych w prefekturze Hiroszima. Farby, używane do malowania fasad budynków, zawierające biocydy zostały uznane za źródło cybutryny [16].

Na północy Grecji przebadano wody Strymonas i Nestos. Badania te wykazały obecność izoproturonu w obu rzekach o następujących stężeniach: Strymonas – 10 ng/L i Nestos – 339 ng/L, natomiast diuron wykryto tylko w Styminas, ale poniżej LOQ [17]. W 2017 r. przeprowadzono badania we Włoszech, gdzie badano wody przybrzeżne zarówno na południu kraju (zatoka Napoli), jak i na północy (Zatoka La Spezia). Cybutrynę wykryto w Zatoce Neapolitańskiej w stężeniach od 0,8 ng/L do 135,5 ng/L, podczas gdy stężenie diuronu wahało

się od 1,6 do 34,8ng/L. Wyniki analiz z rejonu Zatoki La Spezia, dla diuronu, mieściły się w przedziale 1,0-28,2ng/L, a dlacybutryny - 0,2 i 9,7ng/L, czyli o wiele niższe niż na południu kraju. Ponadto zaobserwowano głównie w Zatoce Neapolitańskiej, że poziom środków biobójczych wzrósł od zimy do lata [18]. W wodach w rzekach Republiki Czeskiej przetestowano obecność terbutryny. Znacznie wyższe stężenia biocydu, na poziomie 200ng/L, stwierdzono w Wełtawie [19, 20]. Po przeanalizowaniu danych literaturowych stwierdzono, że ilość biocydów w wodach wpływa zarówno na wielkość upraw rolnych, jak i aglomeracji miejskich. Porównując dane literaturowe z wynikami analiz można stwierdzić, że badane środowisko wodne jest skażone biocydami, ale ich stężenie nie jest alarmujące. W wielkiej Brytanii w kilku rzekach wykryto cybutrynę o stężeniu od kilku do kilkudziesięciu ng/L. W rzece Ebro, w Hiszpanii stężenie terbutryny odnotowano na poziomie 500ng/L [21]. W duńskim porcie w Kopenhadze oznaczono cybutrynę, która uwalniana była do wody z cumujących statków, na poziomie 13 ng/L [21].

Wspomniane substancje są najczęściej oznaczanymi biocydami. Związane jest z tym iż te związki stosowane są nie tylko w rolnictwie, czy żegludze, ale również dodawane są do ochrony fasad i dachów. Za główne źródło substancji biobójczych w wodach powierzchniowych uważa się materiały budowlane, z których są wymywane do środowiska. W wyniku czego stężenia takich związków jak cybutryny, terbutryny i diuronu w wodach powierzchniowych są znacznie wyższe niż stężenia izoproturonu. Dodatkowo isoproturon bardzo słabo się rozpuszcza w wodzie i dobrze adsorbuje na glebie, stąd praktycznie nie jest oznaczany w wodach.

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury, można stwierdzić, że środowisko wodne jest zagrożone zbyt wysokimi stężeniami omawianych biocydów. Z pośród wielu związków należących do tej grupy bliżej przyjrano się cybutrynie, terbutrynie, diuronowi i izoproturonowi. Wszystkie zaliczane są do substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej (Dyrektywa 2013/39/UE) od niedawna. Ich stężenia w wodach powierzchniowych na świecie są zróżnicowane, lecz przekraczają dopuszczalne przez prawo Unii Europejskiej progi.

W wodach rzeki japońskiej udokumentowano najwyższą zawartość diurinu, która ponad 2,5 razy przekroczyła wytyczne zawarte w Dyrektywie, natomiast w przypadku cybutryny we Włoszech próg ten został przekroczony nawet dziesięciokrotnie. Tak wysokie stężenia biocydów w środowisku wodnym związane są z ich zastosowaniem. Używane są w rolnictwie, inżynierii wodnej i lądowej. W przypadku wód powierzchniowych głównym źródłem, z którego pochodzą biocydy, oprócz użytkowania ich przez rolników, są fasady i dachy budynków, z których ulegają wymyciu poprzez opady atmosferyczne. W związku z powyższym poziomy stężenia substancji biobójczych wahają się w ciągu roku i w okresie jesienno-zimowym wykazują zdecydowanie niższe wartości, w porównaniu do tych z okresu wiosny i lata.

Bibliografia

- [1] Galwas-Zakrzewska M., Biocydy w środowisku pracy, Bezpieczeństwo pracy; 11, 2004
- [2] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Biocydy>; dostęp 01.12.2018
- [3] Dyrektywa Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej
- [4] Wawrzyński A., Na czym polega specyfika działania herbicydów, Świat nauki, 2012
- [5] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cybutryne#section=2D-Structure>, dostęp 01.12.2018
- [6] Brzezińska A., Zawilski M., Bandzierz D., Sakson G., Wielkość emisji zanieczyszczeń z przelewów burzowych kanalizacji ogólnospławnej na przykładzie Łodzi, Czasopismo inżynierii lądowej, środowiska i architektury, 2014
- [7] Dyrektywa 98/8/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 lutego 1998 r. dotycząca wprowadzania do obrotu produktów biobójczych

-
- [8] Muir D., Yarechewski A., Degradation of terbutryn in sediments and water under various redox conditions, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 2008
- [9] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13450>
- [10] BrandhorstDaho M., Ecotoxicological evaluation of the herbicide terbutryn, Projektrapportfråutbildningen i EKOTOXIKOLOGI Ekotoxikologiskaavdelningen Nr 107
- [11] <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/pyrethrins-ziram/terbutryn-ext.html>
- [12] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3120>
- [13] Moncada A. Environmental fate of diuron, Environmental Monitoring Branch Department of Pesticide Regulation 1001 I Street Sacramento, CA 95812-4015
- [14] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/36679>
- [15] <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/izoproturon;3916018.html>
- [16] Kaonga C.C., Takeda K., Sakugawa H., Diuron, Irgarol 1051 and Fenitrothion contamination for a river passing through an agricultural and urban area in Higashi Hiroshima City, Japan, Science of The Total Environmental, 2015
- [17] Papadakisa E.-N., Tsaboulaa A., Vryzasb Z., Kotopouloua A., Kintzikogloua K., EuphemiaPapadopoulou-Mourkidoua, Pesticides in the rivers and streams of two river basins in northern Greece, Science of The Total Environmental, 2018
- [18] Ansanelli G., Manzo S., Parrella L., Massanisso P., Chiavarini S., Di Landa G., UbaldiC., Cannarsa S., Cremisini C., Antifouling biocides (Irgarol, Diuron and dichlofluanid) along the Italian Tyrrhenian coast: Temporal, seasonal and spatial threats, Environmental Technology, 2017
- [19] Biziuk M.,-praca zbiorowa pod redakcją Buziuk M. (Hupka J., Wardencki W., Zygmunt B., Siłowiecki A., Żelechowska A., Dąbrowski Ł., Wiergowski M., Zaleska A., Tyszkiewicz H.), Pestycydy: występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001
- [20] Amanatidis G.T., Angelitti G., Barceló D., Environmental analysis of pesticides and their conversion products in the aquatic environment : Barcelona, 20-21 June 1994, European Commision, Luxembourg 1995
- [21] Ormad M.P., Miguel N., Claver A., Matesanz J.M., Ovelleiro J.L., Pesticides removal in the process of drinking water production, Chemosphere vol. 71, 2008
- [22] Kułakowski P. Charakterystyka i występowanie cybutryny i terbutryny w wodach i ściekach, czasopismo inżynierii lądowej, środowiska i architektury, 2015
- [23] Styszko K., Bollmann U.E, Wangler T.P., Bester K., Desorption of biocides from renders modified with acrylate and silicone, Chemosphere, 2014
- [24] Styszko K., Bollmann U.E, Bester K., Leaching of biocides from polymer renders under wet/dry cycles - Ratesand mechanisms, Chemosphere, 2015

Występowanie mikrozanieczyszczeń organicznych w środowisku wody basenowej - przegląd literatury

Anna Lempart¹, Edytka Kudlek², Mariusz Dudziak³

¹Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, anna.lempart@polsl.pl

²Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, edyta.kudlek@polsl.pl

³Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, mariusz.dudziak@polsl.pl

Streszczenie

Występowanie mikrozanieczyszczeń w środowisku człowieka to aktualnie wiodący problem inżynierii środowiska, a ich obecność w wodzie basenowej budzi szczególny niepokój. Użytkownicy basenu narażeni są na kontakt z obecnymi w wodzie substancjami aż trzema drogami: pokarmową, oddechową oraz przez skórę. Obecność w wodzie aktywnych biologicznie mikrozanieczyszczeń organicznych stanowi współcześnie zidentyfikowany problem systemów basenowych. Stosowane klasyczne systemy obiegu i oczyszczania wody basenowej nie eliminują tego typu zanieczyszczeń. W niniejszej pracy zebrano wyniki badań prowadzonych na całym świecie dotyczących występowania mikrozanieczyszczeń organicznych z grupy EOCs (z ang. emerging organic contaminants) w środowisku wody basenowej.

Słowa kluczowe:

1. Wstęp

Wzrost zachorowań na otyłość, czy powiązane z nią powikłania sercowo-naczyniowe, oddechowe, neurologiczne, żołądkowo-jelitowe i wątrobowe przyczyniają się do propagowania różnego rodzaju aktywności fizycznej. Coraz częściej podejmowane są działania mające na celu zachęcanie do zdrowego stylu życia, między innymi poprzez budowę nowej infrastruktury sportowej. Jednymi z nowopowstających obiektów sportowych są pływalnie i baseny. Cieszą się one dużym zainteresowaniem bowiem zapewniają dbałość o kondycję i stanowią jednocześnie przyjemną formę wypoczynku i rekreacji.

Niestety, najnowsze badania naukowe stawiają wątpliwość, czy woda w basenach publicznych jest odpowiednia do kąpieli. W rozumieniu przepisów [1-6], właściwości wody basenowej powinny być takie, aby nie stanowiła ona zagrożenia dla zdrowia użytkowników. Tymczasem na całym świecie pojawia się coraz więcej publikacji wskazujących na występowanie w wodzie basenowej mikrozanieczyszczeń organicznych określanych jako grupa pozostałości substancji chemicznych (EOCs, z ang. emerging organic contaminants), takich jak pestycydy, aktywne składniki farmaceutyków i środków kosmetycznych (PPCPs, z ang. Pharmaceuticals and Personal Care Products) oraz środki zmniejszające palność (FRs, z ang. Flame Retardants). Pomimo, że większość tych substancji występuje w bardzo niskich stężeniach to są one dużym zagrożeniem, gdyż cechują się aktywnością biologiczną. W wyniku długotrwałego narażenia, związki te mogą powodować zaburzenia hormonalne, zaburzenia płodności i rozwoju, a nawet nowotwory [7, 8].

Obecność EOCs w wodzie basenowej, przyczynia się też do wzrostu zawartości ogólnej materii organicznej, która stanowi źródło powstawania ubocznych produktów dezynfekcji (DBP, z ang. Disinfection By Products). Dezynfekcja wody basenowej jest konieczna do zniszczenia wszelkich żywych i przetrwalnikowych form organizmów patogennych oraz zapobiegania ich wtórnemu rozwojowi. Najbardziej rozpowszechnioną metodą dezynfekcji jest chlorowanie. Podczas reakcji chloru ze związkami organicznymi, cząsteczka chloru może zostać przyłączona do cząsteczki związku lub zadziałać utleniająco. W wyniku tych reakcji powstają szkodliwe dla zdrowia, często kancerogenne, produkty uboczne takie jak: trihalometany, kwasy halogenoocetowe, halogenoetony, halogenonitryle, trichlorobenzeny, trichlorofenole, hydroksyfurany [9].

2. Badania nad występowaniem EOCs w basenach

Tematykę występowania mikrozanieczyszczeń organicznych w obiektach basenowych poruszają liczne badania prowadzone na całym świecie [8, 10-27]. W tabeli 2.1 zestawiono dotychczasowe publikacje na temat występowania EOCs w porządku chronologicznym. Dokumentują one obecność w wodzie basenowej farmaceutyków (m.in. niesteroidowych substancji przeciwzapalnych, stymulantów, środków psychotropowych, antybiotyków, β -blokerów), składników kosmetyków o zdolności absorbowania promieniowania UV (m.in. BP3, 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.

Tab. 2.1. Lista przeprowadzonych badań dotyczących występowania i przemian mikrozanieczyszczeń organicznych w wodzie basenowej

Autor	Rok publikacji	Badane związki	Grupa związków	Kraj	Źródło
Lambropoulou i in.	2002	BP-3, OD-PABA	PPCPs (Filtry UV)	Grecja	[10]
Giokas i in.	2004	BP-3, 4-MBC, OMC, BMDBM	PPCPs (Filtry UV)	Grecja	[11]
Giokas i in.	2005	BP-3, OD-PABA, 4-MBC, OMC, BMDBM	PPCPs (Filtry UV)	Grecja	[12]
Cuderman i Heath	2007	BP-3, 4-MBC, OMC, BMDBM, OCR, HMS, chlorofen, triklosan	PPCPs (Filtry UV)	Słowenia	[13]
Zwiener i in.	2007	BP-3, 4-MBC, OMC, OCR, PBS	PPCPs (Filtry UV)	Niemcy	[8]
Vidal i in.	2010	BP-3, OD-PABA, 4-MBC, OCR, IMC	PPCPs	Hiszpania	[14]
Weng i in.	2014	Kofeina, TCEP, DEET, naproksen, ibuprofen, kofeina, acetaminofen	FRs, PPCPs	USA	[15]
Teo	2015	TNBP, TCEP, TCIPP, TDCIPP, TPHP, NDMA, NDEA, N-Mor	FRs, N-nitrozaminy	USA	[16]
Teo i in.	2016	Ibuprofen, kofeina	PPCPs	USA	[17]
Li i in.	2015	MeP, EtP, PrP, BuP, PeP, HeP, BzP, OcP, 3,5-2Cl-MeP, 3-Cl-EtP, 3,5-2Cl-EtP, PHBA	PPCPs (PHB i produkty ich rozkładu)	Chiny	[18]
Ekowati i in.	2017	Atenolol, karbamazepina, hydrochlorotiazyd, metronidazol, ofloksacyna, sulfametoksazol, acetaminofen, ibuprofen, ketoprofen i fenazon, BP1, BP2, BP3, BP8, THB, 4DHB, 4MBC, OD-PABA, 1HBT, MeBT i DMeBT	PPCPs	Hiszpania	[19]
Suppers i in.	2017	Acetaminofen, atenolol, atorwastatyna, atrazyna, kofeina, karbamazepina,	FRs, PCPs	USA	[20]

		cefaleksyna, TCEP, DEET, ciprofloksacyna, klarytromycyna, kotynina, diklofenak, erytromycyna-H ₂ O, fluoksetyna, gemfibrozi, ibuprofen, lewofloksacyna, metoprolol, naproksen, paroksetyna, roksytromycyna, Sulfametoksazol, trimetoprim, omeprazol, bisfenol A, nonylofenol, , triklosan, tonalid (ATHN)			
Lempart i in.	2018	Kofeina, ibuprofen, BP-3	PPCPs	Polska	[21]
Lempart i in.	2018	BP-3, BP-8, BHT	PPCPs	Polska	[22]
Lempart i in.	2018	BP-3, kofeina, karbamazepina	PPCPs	Polska	[23]
Lempart i in.	2018	Kofeina, karbamazepina, benzokaina	PPCPs	Polska	[24]
Lempart i in.	2018	NP, OP, PCP, BPA	Domieszki przemysłowe	Polska	[25]
Lempart i in.	2018	BP-3, BP-8	PPCPs	Polska	[26]
Fantuzzi i in.	2018	kokaina, opioidy, amfetaminy i pochodne konopi indyjskich, karbamazepina ketoprofen ibuprofenwalsartan atenolol, enalapril, paracetamol, hydrochlorotiazyd, irbesartan i dehydro-erytromycyna	PPCPs	Włochy	[27]

Pierwsze prowadzone badania skupiały się nad opracowaniem metodyki jakościowo-ilościowego oznaczania związków w środowisku wodnym, a ocena ich zawartości w wodzie basenowej miała przede wszystkim na celu wypróbowanie przedmiotowej metodyki dla rzeczywistej próbki środowiskowej. Zespół naukowców pod kierownictwem Lambropoulou [10], biorąc pod uwagę działania Unii Europejskiej na rzecz aktualizacji dyrektywy 76/160/EWG dotyczącej jakości wody w kąpieliskach i basenach, podjął jako pierwszy w 2002 r. wstępną próbę opracowania narzędzi analitycznych do badania pozostałości środków ochrony przeciwsłonecznej w kąpieliskach. Praca ta dotyczyła oznaczania śladowych ilości dwóch powszechnie stosowanych składników kremów przeciwsłonecznych w próbkach wody: 2-hydroksy-4-metoksybenzofenonu (BP-3) i kwasu oktylodimetylo-p-aminobenzoesowego (OD-PABA). Szczególne zainteresowanie filtrami UV wynikało z ich aktywności estrogennej [28-30] i antyandrogennej [31-33] wykazanej w analizach in vitro i in vivo. Metoda opracowana przez Lambropoulou i in. [10], wykorzystywała mikroekstrakcję do fazy stałej i chromatografię gazową z jonizacją płomienia i wykrywaniem masy spektrometrycznie (SPME-GC-MS-FID). Przeprowadzona analiza rzeczywistych próbek środowiskowych mająca na celu sprawdzenie przydatności opracowanej metodyki, obejmowała badanie próbek wody basenowej z dwóch obiektów. W jednym z basenów występował BP3 w stężeniu 2,4 µg/dm³, natomiast OD-PABA nie wykryto powyżej granicy oznaczalności (LOQ=0,87 µg/dm³). W drugim obiekcie zidentyfikowano obydwa badane związki, ich stężenia wynosiły 3,3 µg/dm³ dla BP3 oraz 2,1 µg/dm³ dla OD-PABA. Zespół kontynuował swoje badania pod kierownictwem Giokas'a [11]. W 2004 r. rozszerzono zakres badanych związków o trzy kolejne filtry UV: 4-metylobenzylideno-kamfora (4-MBC), metoksycynamonian oktylu (OMC), metoksy dibenzoilometan butylu (BMDBM) oraz zastosowano nową metodę badań. Wykorzystano ekstrakcję do fazy stałej połączoną z chromatografią ciecząową i detekcją matrycy fotodiodowej (LC-UV-DAD) oraz chromatografię gazową ze spektrometrią masową (GC-MS). Analizom środowiskowym poddano m.in. próbki wody z dwóch basenów. Wykazano obecność trzech spośród badanych związków: BP3 (4,2÷5,7 ng/dm³), 4-MBP (5,4÷6,9 ng/dm³) oraz OMC (3,0÷4,5 ng/dm³). Granica oznaczalności BMDBM była w tym badaniu stosunkowo wysoka i wynosiła 24,0 ng/dm³. W 2005 r. [12] tą samą metodę z powodzeniem zastosowano w ocenie jakości kąpieliska z wodą morską. Spośród pięciu badanych związków, OD-PABA i BMDBM nie zostały wykryte, przy granicy detekcji wynoszącej odpowiednio: 0,30 µg/dm³ i 1,27 µg/dm³. Zidentyfikowano trzy pozostałe związki w zakresie

stężeń: 6,5÷8,2 ng/dm³dla BP3, 13,1÷19,7ng/dm³dla 4-MBC oraz 7,4÷10,7 ng/dm³dla OMC. Próbkę wody w tym badaniu pobierano dwa razy w ciągu dnia (godz. 12.00 i 15.00), co pozwoliło wykazać, że zwiększenie aktywności słońca w późniejszych godzinach popołudniowych skutkuje wyższymi stężeniami badanych związków w wodzie basenowej.

Cuderman i Heath[13] w 2007 r. opisały jeszcze inną metodykę badań dotyczącą jakościowo-ilościowego oznaczania PPCPs w środowisku wodnym, która obejmowała procedurę izolacji, a następnie oznaczania związków powszechnie stosowanych jako składniki produktów higieny osobistej, w tym sześciu filtrów UV (BP3, 4-MBC, OMC, BMDBM, oraz oktokrylen OCR i homosalat HMS) i dwóch środków przeciwdrobnoustrojowych: chlorofen i triklosan. Próbkę wody były filtrowane, zakwaszane i ekstrahowane do fazy stałej. Analizę za pomocą GC-MS poprzedzała derywatyzacja wyekstrahowanych związków. Wykorzystując opracowaną metodykę analizy, oceniono zanieczyszczenie wody basenowej w dwóch słoweńskich miastach: Kodeljevo i Portorož. W obydwu badanych basenach wykazano obecność BP3 w zakresie stężeń od 103 ng/dm³ do 400 ng/dm³. W Portorož powyżej LOD oznaczono również 4-MBC (330 ng/dm³) i BMDBM (17 ng/dm³), natomiast w Kodeljevo występował OCR (15 ng/dm³).

Zwiener i in. [8] w 2007 r. zastosowali metodę LC/MS/MS-ESI do identyfikacji pięciu filtrów UV w trzech różnych basenach: BP3, OMC, OCR, 4-MBC oraz kwasu 2-fenyl-1H-benzimidazolo-5-sulfonowego (PBS). Stężenia filtrów przeciwsłonecznych w wodach basenowych istotnie różniły się w zależności od obciążenia basenów. Najwyższe stężenia związków stwierdzono w basenie dla dzieci o największym obciążeniu użytkownikami, a niemal dziesięć razy niższe stężenia zmierzono w basenach dla dorosłych (o stosunkowo mniejszych obciążeniach). Zakres stężeń badanych związków wynosił: 1,2 µg/dm³ dla BP3, 0,6÷10,0µg/dm³ dla 4-MBC, 1,8÷7,0 µg/dm³ dla OMC, 7,0÷25,0µg/dm³ dla OCR, 0,7÷16,0 µg/dm³dla PBS.

Hiszpański zespół pod kierownictwem Vidal'a [14] w 2010 r. opracował procedurę z zastosowaniem mikroekstrakcji z użyciem kropli jonowej (IL-SDME)w celu wstępnego zateżenia śladowych ilości sześciu typowych filtrów UV z próbek wody powierzchniowej przed analizą za pomocą chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrofotometrią w ultrafioletcie (LC-UV). Zaproponowaną metodę wykorzystano do analizy różnych próbek wody pobieranych m.in. z dwóch basenów (publicznego w Alicante i prywatnego w Walencji). Spośród badanych związków, woda z basenu w Alicante zawierała wykrywalne stężenia tylko dwóch związków: metoksycynamonianu izoamylu, IMC (700 ng/dm³) oraz 4-MBC. Stężenie 4-MBC było jednak poniżej granicy oznaczalności wynoszącej 0,2 ng/dm³.

Szeroki zakres badań dotyczących występowania mikrozanieczyszczeń z grupy PPCPs w wodzie basenowej przeprowadził międzynarodowy zespół z Purdue University, Georgia Institute of Technology oraz Chinese Academy of Sciences pod kierownictwem ShihChi Weng'a w 2014 r. [15].Celem było określenie występowania i transportu 32 związków z grupy PPCPs w trzech basenach w stanach Indiana i Georgia. Spośród badanych związków, w pobranych próbkach stwierdzono obecność tylko trzech: N,N-dietylo-m-toluamidu (DEET), kofeiny i tri-(2-chloroetylo)-fosforanu (TCEP).Dwa z nich wydają się być szczególnie niepokojące: środek zmniejszający palność TCEP, który u zwierząt laboratoryjnych powodował nowotwory, zaburzenia płodności i rozwoju [34] oraz środek odstraszcający owady DEET, który jest uważany za toksycznie działający na układ nerwowy człowieka. Jest on szczególnie groźny w połączeniu z innymi związkami chemicznymi [35], a takie właśnie połączenie wielu różnych substancji chemicznych występuje w nieckach basenowych. W kolejnym etapie [15], zespół określił kinetykę rozkładu pięciu PPCPs zakwalifikowanych jako najbardziej podatne na gromadzenie się w basenach (naproksen, ibuprofen, kofeina, DEET i acetaminofen). Wykazano, że acetaminofen i naproksen nie są odporne na stosowane w basenach chlorowanie - ponad 90% obu związków zostało zdegradowane w ciągu pierwszych 6 godzin ekspozycji na chlor. DEET, kofeina i ibuprofen przereagowały znacznie wolniej - ponad 80% tych trzech związków pozostało w wodzie po chlorowaniu nawet przez 24 godziny. Wyniki te wyjaśniają brak podatnych na chlor PPCPs (np. acetaminofen i naproksen) w próbkach wody basenowej. Narażenie na działanie chloru i nieokreślony czas tej ekspozycji prawdopodobnie uniemożliwił zidentyfikowanie tych związków. Zwrócono jednak szczególną uwagę na fakt, iż degradacja PPCPs w wyniku reakcji z chlorem, może powodować powstawanie produktów ubocznych rozkładu, silniej toksycznych niż ich związki macierzyste.

Tematykę występowania związków z grupy PPCPs w basenach podjęta została przez Teo i in. [17]. Celem tych badań było zbadanie obecności i codziennej zmienności stężeń produktów farmaceutycznych oraz środków higieny osobistej w 15 basenach publicznych różnego rodzaju. Próbki pobierano z basenów krytych i odkrytych, wypełnionych wodą słodką i morską oraz sportowych i rekreacyjnych basenów spa. Próbki wody analizowano pod kątem występowania 30 PPCPs. W dwunastu basenach wykryto kofeinę w zakresie stężeń $16 \div 1540 \text{ ng/L}$, w ośmiu obecny był ibuprofen w zakresie stężeń $16 \div 83 \text{ ng/dm}^3$. W żadnej z próbek wody źródłowej nie wykryto powyższych związków, co jednoznacznie wskazuje na wprowadzenie tych substancji chemicznych do basenów przez ich użytkowników. Nie wykryto żadnego z badanych związków w basenach z wodą morską. Przeprowadzony sześciodniowy monitoring zawartości kofeiny w basenach wykazał, że stężenie tego związku znacząco zmienia się w ciągu dnia. Na zmienny poziom zanieczyszczenia chemicznego basenów wpływ ma wiele czynników, m.in. rodzaj basenu, obciążenie użytkownikami, ekspozycja na światło słoneczne, czy rodzaj stosowanej metody dezynfekcji.

Teo [16] badała nie tylko PPCPs, ale również środki zmniejszające palność (FRs) oraz N-nitrozoaminy. Wykazała obecność pięciu związków z tej grupy w badanych basenach: fosforanu tributylu (TNBP), tris-(2-chloroetylo)fosforanu (TCEP), fosforanu tris-(1-chloro-2-propylu) (TCIPP), fosforanu tris-(1,3-dichloro-2-propylu) (TDCIPP) oraz fosforanu trifenylo (TPHP). Maksymalne odnotowane stężenia wynosiły odpowiednio: 27 ng/dm^3 dla TNBP, 293 ng/dm^3 dla TCEP, 1180 ng/dm^3 dla TCIPP, 670 ng/dm^3 dla TDCIPP i 132 ng/dm^3 dla TPHP. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że FRs są wypłukiwane ze strojów kąpielowych i desek do pływania. Zjawisko to sugeruje, że sprzęt pływacki może być jednym z wielu potencjalnych źródeł skażenia basenów FRs. Niektóre związki z tej grupy mogą potencjalnie powodować zaburzenia endokrynologiczne i stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi. Na przykład Meekeri Stapleton [36], wykazali powiązanie narażenia na FRs z zaburzeniami pracy tarczycy oraz zmniejszoną jakością nasienia u mężczyzn. Natomiast Camarasa i Serra-Baldrich [37] zaobserwowały przypadki zapalenia skóry spowodowane narażeniem na działanie fosforanu trifenylowego (TPHP). W basenach odkrytych wykryte zostały również trzy N-nitrozoaminy: NDMA (N-nitrozodimetyloamina), NDEA (N-nitrozodietyletoamina) i NMor (N-nitrozomorfolina) [16]. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska w 2012 r. wymieniła NDMA i NDEA jako prawdopodobne czynniki rakotwórcze dla ludzi. Na podstawie badań prowadzonych na zwierzętach wykazano dowody ich rakotwórczości [38, 39]. W żadnym z badanych basenów zewnętrznych nie wykryto obecności N-nitrozoamin. Przyczyną tego może być ich szybka degradacja zachodząca pod wpływem światła słonecznego [40].

W Chinach w 2015 r. [18] zbadano jakość wody w 39 pekińskich basenach pod kątem obecności ośmiu parabenów, czterech produktów ich chlorowania oraz popularnego produktu hydrolizy, kwasu p-hydroksybenzoesowego (PHBA). Badania epidemiologiczne Meeker i in. [41] oraz Savage i in. [42] wykazały związek między narażeniem ludzi na działanie parabenów a niekorzystnymi skutkami zdrowotnymi. Według Piao i in. [43] oraz Tavares i in. [44], parabeny i ich pochodne chlorowane wykazują właściwości zaburzające gospodarkę hormonalną, a w efekcie czego mogą zakłócać pracę całego układu hormonalnego. Paraben propylu i paraben butylu są wymienione na liście substancji priorytetowych UE ze względu na ich działanie zaburzające gospodarkę hormonalną. Butyloparaben został sklasyfikowany przez Danish Advisory List for Self-Classification jako N: R50/53 (ostra i przewlekła toksyczność wodna), a propyloparaben jako N: R/50 (ostra toksyczność w środowisku wodnym). W badanych przez Li [18] basenach, dominującymi spośród badanych związków były paraben propylu i paraben metylu (oba te związki występowały we wszystkich próbkach). Ich najwyższe stężenia wynosiły odpowiednio: $85,7 \text{ ng/dm}^3$ i $18,4 \text{ ng/dm}^3$. Średnie stężenia parabenów butylu, etylu, benzylu i oktylu wynosiły odpowiednio tylko $2,02 \text{ ng/dm}^3$, $6,59 \text{ ng/dm}^3$, $1,16 \text{ ng/dm}^3$ i $0,18 \text{ ng/dm}^3$. Jednak związki te występowały w próbkach wody basenowej bardzo często (46-72%). Zaobserwowano kilka czynników wpływających na poziomy stężeń badanych związków. Stężenia parabenów i ich pochodnych chlorowanych w basenach wewnętrznych (144 ng/dm^3) były około 20-krotnie wyższe niż w basenach odkrytych ($6,78 \text{ ng/dm}^3$). Ponadto, baseny hotelowe prezentowały znacznie wyższy poziom stężeń (361 ng/dm^3) niż baseny w klubach fitness (228 ng/dm^3), baseny miejskie (130 ng/dm^3), szkolne ($75,6 \text{ ng/dm}^3$), czy prywatne ($63,0 \text{ ng/dm}^3$). Stężenia badanych związków podczas weekendów (174 ng/L) były znacznie wyższe niż w dni powszednie ($52,3 \text{ ng/dm}^3$). Dodatkowo stwierdzono, iż wpływ obecności badanych związków w wodzie basenowej na dorosły organizm ludzki jest raczej znikomy, jednakże może stanowić duże zagrożenie dla młodych organizmów dziecięcych.

Ekowati i in. [19] w 2017 r. określili występowanie 32 farmaceutyków i 14 filtrów przeciwsłonecznych w basenach i salonach SPA w Hiszpanii. Z siedemnastu basenów zlokalizowanych w ośrodkach sportowych i hotelach w Katalonii pobrano 51 próbek wody. Próbki analizowano za pomocą spektrometrii masowej z wykorzystaniem chromatografu cieczowego. Udokumentowano występowanie w basenach 10 środków farmaceutycznych powyżej granicy oznaczalności: atenolol, karbamazepina, hydrochlorotiazyd, metronidazol, ofloksacyna, sulfametoksazol, acetaminofen, ibuprofen, ketoprofen i fenazon oraz 11 filtrów przeciwsłonecznych: BP1, BP2, BP3, BP8, THB, 4DHB, 4MBC, OD-PABA, 1HBT, MeBT i DMeBT. Najczęściej wykrywanym farmaceutykiem była karbamazepina, a jej obecność zaobserwowano w ponad połowie wszystkich badanych próbek wody (27/51). Najwyższe stężenie spośród farmaceutyków zmierzono dla diuretyku - hydrochlorotiazidu (904 ng/dm³). Najczęściej występującym filtrem przeciwsłonecznym był 1HBT (30/51), a najwyższe stężenie spośród filtrów UV wynosiło 69,3 ng/dm³ dla 4MBC. Analiza porównująca różne rodzaje technologii oczyszczania wody wykazała, że najniższa częstotliwość wykrywania środków farmaceutycznych występowała dla basenów stosujących filtry piaskowe, a następnie dezynfekcję podchlorynem sodu, podczas gdy najniższą częstotliwość występowania filtrów przeciwsłonecznych stwierdzono w basenach stosujących po koagulacji i filtry piaskowe, dezynfekcję z wykorzystaniem elektrolizy soli wspomaganej promieniowaniem lampą UV.

Suppes i in. [20] zwrócili uwagę, że wprawdzie powszechnie uważa się, że produkty farmaceutyczne i środki higieny osobistej (PPCPs) w wodzie basenowej mogą pochodzić z wody uzupełniającej i źródeł antropogenicznych, jednakże brakuje badań jednoznacznie wskazujących na źródło pochodzenia PPCPs w basenach. Przeanalizowano więc 31 basenów publicznych w stanach Wisconsin i Minnesota pod kątem występowania 24 reprezentatywnych związków z grupy PPCPs w próbkach wody pobranej z basenów oraz w próbkach tzw. wody źródłowej, stosowanej do uzupełniania wody w obiegach technologicznych badanych obiektów. 20 spośród badanych związków zidentyfikowano w próbkach wody co najmniej jeden raz. Nie potwierdzono obecności w basenach czterech spośród badanych PPCPs. Były to atenolol, klatromycyna, roksytromycyna i triklosan. Za wyjątkiem triklosanu, który był obecny w 4% badanych próbek wody uzupełniającej, każdy PPCPs zidentyfikowany w wodzie źródłowej, był również wykryty w basenach. Jedynym związkiem występującym w wodzie basenowej (częstotliwość występowania 26%), a niezidentyfikowanym ani razu w próbkach wody wodociągowej był składnik leków antydepresyjnych, fluoksetyna. Badania potwierdziły więc hipotezę, że PPCPs mogą być wprowadzane do basenów zarówno wraz z wodą źródłową, jak i poprzez samych użytkowników. Środek zmniejszający palność (TCEP) występował w basenach o 48% częściej niż w wodzie stosowanej do napełniania, co sugeruje, że TCEP jest wprowadzany głównie przez powierzchnie ciała lub stroje kąpielowe. Wyniki przeprowadzonej ankiety wśród zarządców i użytkowników basenów wskazały, że 88% użytkowników badanych basenów nie korzysta z prysznicza przed pływaniem. Zaskakującym wynikiem była częstotliwość wykrywania DEET (100%) i składników kosmetyków przeciwsłonecznych (32% dla BP3 oraz 52% dla AHTN), bowiem badania prowadzono w miesiącach zimowych, w trakcie których nie są one powszechnie użytkowane. Wskazuje to na możliwość gromadzenia się mikrozanieczyszczeń w obiegu wody basenowej. Związki wprowadzone w miesiącach letnich prawdopodobnie pozostały w basenach aż do czasu przeprowadzanej zimą badania.

Badania prowadzone od 2017 r. w Instytucie Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej [21-26] potwierdziły zasugerowaną przez Suppes i in. [20] możliwość kumulacji zanieczyszczeń w systemie cyrkulacji wody basenowej [21]. Wskaźniki ogólne zanieczyszczenia materią organiczną, tj. absorbancja i zawartość węgla organicznego OWO, wzrosły na przełomie sześciu miesięcy prowadzonych badań niemal dwukrotnie. W wyniku analiz chromatograficznych wykazano wzrost stężenia we wszystkich punktach instalacji wody basenowej trzech badanych małowcząsteczkowych mikrozanieczyszczeń organicznych (kofeiny, Ibuprofenu oraz benzofenonu-3) na przełomie 8 dni. W okresie tym najbardziej wzrosło stężenie benzofenonu-3. Stwierdzono również, że miejscem największej kumulacji badanych farmaceutyków (kofeina, Ibuprofen) w układzie oczyszczania wody basenowej jest zbiornik przelewowy, natomiast filtr UV benzofenonu-3, gromadził się głównie w niecce basenowej. Zjawisko gromadzenia się mikrozanieczyszczeń w basenach spowodowane jest stosowaniem systemu cyrkulacji wody w obiegu zamkniętym, dzięki któremu woda w basenach może być niewymieniana nawet do 1 roku [4]. Stosowane instalacje oczyszczania wody basenowej pozwalają spełnić wymagania jakościowe określone w przepisach [1-6]. Stosowane klasyczne metody nie usuwają jednak z wody

mikrozanieczyszczeń organicznych, które regularnie wprowadzane do basenu różnymi drogami, gromadzą się w nim aż do pełnej wymiany wody. Zanieczyszczenie polskich basenów mikrozanieczyszczeniami organicznymi z grupy PPCPs opisano w pracach [21-26]. Do badań wybrano dwa filtry UV: BP3 (oksybenzon), BP8 (dioksybenzon), jeden przeciwutleniacz BTH (dibutylohydroksytoluen), trzy farmaceutyki: karbamazepinę (CBZ), ibuprofen (IBU) i benzokainę (BZC) oraz jeden stymulant, kofeinę - będącą zarówno składnikiem wielu leków, jak i produktów kosmetycznych. Zakres stężeń wynosił 1,86÷1178,6 ng/dm³ dla BP3, 0,8÷226,9 ng/dm³ dla BP8, 3,8÷5,5 ng/dm³dla BHT, 3,67÷51,44 ng/dm³dla CBZ, 137,23÷149,39 ng/dm³ dla IBU 0,81÷3,68 ng/dm³dla BZC oraz 1,03÷16,40 ng/dm³dla CAF. Praca [25] opisuje występowanie w polskich basenach czterech fenolowych mikrozanieczyszczeń: nonylofenolu, oktylofenolu, pentachlorofenolu i bisfenolu A (NP, OP, PCP, BPA).PO, NP i PCP zostały sklasyfikowane przez Parlament Europejski i Radę jako substancje priorytetowe w dziedzinie polityki wodnej. Obecność pentachlorofenolumogła wynikać z jego tworzenia się jako produkt uboczny podczas chlorowania wody [44, 45]. Wykonana została również analiza porównawcza jakości wody w basenach krytych i odkrytych [26], która wykazała, że częstotliwość występowania i stężenia dwóch poddanych porównaniu filtrów przeciwsłonecznych (BP3 i BP8) są wyższe w basenach wewnętrznych niż w pływalniach odkrytych. Wynik ten jest nieco zaskakujący, biorąc pod uwagę, że stosowanie filtrów przeciwsłonecznych jest bardziej popularne wśród użytkowników korzystających z basenów zewnętrznych ze względu na ekspozycję ciała na słońce. Ponadto wyniki podobnych badań w Hiszpanii [19] wykazały odwrotną zależność. Jednak należy zwrócić uwagę na dwa ważne aspekty:

- testowane w pracy [26] baseny różniły się rodzajem złoża filtracyjnego stosowanego w systemach uzdatniania wody (wielowarstwowe złoża żwirowo-piaskowy-hydroantracytowe w krytych basenach i ziemia okrzemkowa w basenach odkrytych). Uzyskane wyniki mogą zatem sugerować, że nowoczesne złożo wypełnione ziemią okrzemkową jest bardziej skuteczne w usuwaniu PCP z wody niż tradycyjne wielowarstwowe złożo filtracyjne, jednak potwierdzenie tego wymaga dalszych, rozszerzonych badań.

- w Polsce baseny zewnętrzne mogą działać tylko kilka miesięcy w roku, latem (po tym okresie są ponownie opróżniane i ponownie napełniane w przyszłym roku), a pływalnie kryte działają przez cały rok. Niewątpliwie czas pracy basenu, rozumiany jako częstotliwość pełnej wymiany wody, znacząco wpływa na jakość wody. W Hiszpanii, w przeciwieństwie do Polski, zarówno baseny odkryte, jak i kryte są otwarte przez cały rok z pełną wymianą wody tylko jeden raz w roku.

Włoski zespół naukowców pod kierownictwem Fantuzzi G. [27] przeprowadzili badanie dotyczące występowania nielegalnych narkotyków (kokaina, opioidy, amfetaminy i pochodne konopi indyjskich), niektórych ich metabolitów oraz 48 farmaceutyków w dziesięciu włoskich basenach krytych. Próbkę analizowano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej ze spektrometrią masową (HPLC-MS / MS), po ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Kokainę i jej metabolity znaleziono w dziewięciu basenach, w stężeniach 0,3÷4,2 ng/dm³dla kokainy, 1,1÷ 48,7ng/dm³dla norkokainy, 0,7÷21,4ng/dm³dla benzoilogoniny oraz 0,1÷ 7,3 ng/dm³dla norbenzoiloeogoniny. Nie wykryto opioidów, amfetamin i pochodnych konopi. Najczęściej występującymi lekami były niesteroidowe leki przeciwzapalne: ibuprofen występował we wszystkich pobranych próbkach, (najwyższe zmierzone stężenie 197ng /L), ketoprofen wykryto w 9/10 próbkach (maksymalne stężenie 127ng/dm³). Bardzo często (8/10 próbek) w basenach występował środek przeciwdrgawkowy, karbamazepina i jej metabolit, 10,11-dihydro 10,11dihydroksykarbamazepina w stężeniach do 62ng/dm³ oraz walsartan (stosowany w leczeniu układu sercowo-naczyniowego), ale ten ostatni już w znacznie mniejszych stężeniach (do 9ng/dm³). Inne leki (atenolol, enalapril, paracetamol, hydrochlorotiazyd, irbesartan i dehydro-erytromycyna) były wykrywane sporadycznie i w niższych stężeniach. Wszystkie te chemikalia były obecne w wodzie w wyniku wprowadzania przez pływaków wraz z wydzielinami ludzkiego ciała (tj. potu, moczu, kału, śluzu, czy cząsteczek skóry), ponieważ w wodzie źródłowej badane związki występowały w znacznie mniejszych stężeniach (tylko w kilku próbkach) lub nie występowały wcale. W przeprowadzonym badaniu, bardzo interesujące było odnotowanie wyższych stężeń norkokainy niż innych metabolitów, jak i samej kokainy. Wynik ten jest zaskakujący gdyż norkokaina zwykle znajduje się w ściekach (w wyniku wydalania przez człowieka) na znacznie niższym poziomie niż inne metabolity. González-Mariño i in. [46] wykazali w badaniach laboratoryjnych, że chlor obecny w wodzie może reagować z kokainą, w wyniku czego powstaje ten właśnie metabolit, więc przeprowadzone przez Fantuzzi G. i in. badanie potwierdziło te doniesienia w rzeczywistych warunkach środowiskowych.

3. Podsumowanie

Zapewnianie bezpieczeństwa zdrowotnego osób pływających powinno być priorytetem dla wszystkich podmiotów prowadzących działalność w tym zakresie. Zarządcy obiektów basenowych dążą więc do zapewnienia jak najlepszej jakości wody oraz dokonywania jej odpowiedniej kontroli. Z punktu widzenia wymagań, jakim powinna odpowiadać woda na pływalniach, większość pracujących instalacji basenowych skutecznie oczyszcza wodę. Niezbędne są jednak rozszerzone badania nad jakością wody, prowadzone w szerszym zakresie niż stanowią wymagania formalnoprawne. Potrzeba ta wynika z dynamicznego rozwoju technik analitycznych, które współcześnie umożliwiają identyfikację obecnych w środowisku wodnym mikrozanieczyszczeń o niewielkich stężeniach. Obecność w wodzie basenowej aktywnych biologicznie mikrozanieczyszczeń organicznych, tzw. pozostałości substancji chemicznych (EOCs), stanowi współcześnie zidentyfikowany problem systemów basenowych. Wprawdzie występują one w śladowych ilościach (ng/dm^3 , $\mu\text{g/dm}^3$), jednak mimo to stwarzają poważne zagrożenie dla organizmów żywych, w tym człowieka. W efekcie występowania takich związków w środowisku wodnym, pojawia się zagrożenie zaburzenia gospodarki hormonalnej, związane m.in. z występowaniem chorób układu rozrodczego, endokrynologicznego, a nawet nowotworów. Stosowane obecnie systemy obiegu i oczyszczania wody basenowej nie eliminują tego typu zanieczyszczeń. Istnieje więc potrzeba identyfikacji rangi zagrożenia oraz ewentualna propozycja modernizacji istniejących instalacji układów oczyszczania.

Przeprowadzono już wiele badań nad występowaniem EOCs w basenach, jednak są one nadal w fazie początkowej, a ilość dostępnych danych jest ograniczona. Prawdopodobnie, w basenach występuje znacznie więcej związków niż wykazano do tej pory. Powinny one zostać zidentyfikowane i wzięte pod uwagę. Konieczne są również dalsze badania mające na celu poznanie powstających produktów degradacji tych związków w procesach zachodzących w systemach oczyszczania wody basenowej oraz określenie, które związki wykazują toksyczność. Istotna wydaje się być również ocena ryzyka narażenia pływaków na EOCs i uboczne produkty ich rozkładu. Należy wdrażać środki zapobiegawcze pomagające obniżyć poziom zarówno ubocznych produktów dezynfekcji (DBPs), jak i innych chemikaliów występujących w basenach. W skutecznym ograniczeniu poziomu zanieczyszczeń chemicznych może pomóc zwiększenie świadomości publicznej i poprawa higieny pływaków (regularne korzystanie z prysznicy przed wejściem do basenu). Należy również prowadzić badania nad alternatywnymi metodami oczyszczania wody basenowej pozwalającymi na poprawę jakości wody w basenach.

Podziękowanie

Pracę sfinansowano ze środków przyznanych dla Instytutu Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej na badania kierunkowe młodych naukowców BKM w 2018 roku.

Bibliografia

- [1] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2017 poz. 2294)
- [2] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 9.11.2015 r. w sprawie wymagań jakim powinna odpowiadać woda na pływalniach (Dz. U. 2015 poz. 2016)
- [3] Uzdatanie wody w basenach kąpielowych i na pływalniach (DIN 19643, 2012)
- [4] Sokołowski Cz., Wymagania sanitarno-higieniczne dla krytych pływalni MZiOS, Departament Zdrowia Publicznego, PZiTSnr arch. 760, Warszawa 1998
- [5] Wytoczne Głównego Inspektoratu Sanitarnego w sprawie wymagań jakości wody oraz warunków sanitarno-higienicznych na pływalniach, GIS departament Bezpieczeństwa Zdrowotnego Wody, Warszawa, 2014
- [6] Zalecenia Zakładu Higieny Komunalnej 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, PZH, 2012
- [7] 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 ONE10(3), 2015

-
- [8] 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.* 41, 2007
- [9] E. Zbieć, J. Dojlido, Uboczne produkty dezynfekcji wody, *Ochrona Środowiska* 3(74), 1999
- [10] 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* 967, 2002
- [11] 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*, 1026, 2004
- [12] D. L., Giokas, V. A Sakkas., T. A. Albanis, D. A. Lambropoulou, Determination of UVfilter residues in bathing waters by liquid chromatography UV-diode array and gas chromatography–mass spectrometry after micelle mediated extraction-solvent back extraction. *J. Chromatogr. A* 1077 (1), 2005
- [13] P. Cuderman, E. Heath, Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples. *Anal Bioanal. Chem.* 387, 2007
- [14] 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* 81, 2010
- [15] 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.* 12, 2014
- [16] 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
- [17] 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. Int.* 23, 2016
- [18] W. Li, Y. Shi, L. Gao, J. Liu, J. Y. Cai, Occurrence and human exposure of parabens and their chlorinated derivatives in swimming pools, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 2015
- [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.* 23, 2016
- [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* 15, 2017
- [21] A. Lempart, E. Kudlek, M. Dudziak, A. Szyguła, Ocena wpływu systemu cyrkulacji na poziom stężeń mikrozanieczyszczeń w układzie oczyszczania wody basenowej, *Inż. Ekol.* 19(2), 2018
- [22] A. Lempart, E. Kudlek, M. Lempart, M. Dudziak, The presence of compounds from the personal care products group in swimming pool water, *J. Ecol. Eng.* 19(3), 2018
- [23] A. Lempart, E. Kudlek, M. Dudziak, Determination of micropollutants in water samples from swimming pool systems, *Water* 10(8), 2018
- [24] A. Lempart, E. Kudlek, M. Dudziak, Concentration levels of selected pharmaceuticals in swimming pool water, *Desalin. Water Treat.* 117, 2018
- [25] A. Lempart, E. Kudlek, M. Dudziak, Nanofiltration treatment of swimming pool water in the aspect of the phenolic micropollutants elimination, *Desalin. Water Treat.* 128, 2018
- [26] A. Lempart, E. Kudlek, M. Dudziak, Concentration profiles of Personal Care Products in swimming pools, *E3S Web of Conferences* 44, 2018
- [27] G. Fantuzzi, G. Aggazzotti, E. Righi, G. Predieri, S. Castiglioni, F. Riva, E. Zuccato, Illicit drugs and pharmaceuticals in swimming pool waters, *Sci. Total Environ.* 635, 2018

-
- [28] M., Schlumpf, B. Cotton, M. Conscience, V. Haller, B. Steinmann, W. Lichtensteiger, In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens. *Environ. Health Perspect.* 109 (3), 2001
- [29] K. Morohoshi, H. Yamamoto, R. Kamata, F. Shiraishi, T. Koda, M. Morita, Estrogenic activity of 37 components of commercial sunscreen lotions evaluated by in vitro assays, *Toxicol. in Vitro* 19 (4), 2005
- [30] P.Y. Kunz, H. F. Galicia, K. Fent, Comparison of in vitro and in vivo estrogenic activity of UV filters in fish. *Toxicol. Sci.* 90 (2), 2006
- [31] R. Ma, B. Cotton, W. Lichtensteiger, M. Schlumpf, UV filters with antagonistic action at androgen receptors in the MDA-kb2 cell transcriptional-activation assay. *Toxicol. Sci.* 74 (1), 2003
- [32] T. Suzuki, S. Kitamura, R. Khota, K. Sugihara, N. Fujimoto, S. Ohta, S., Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 203 (1), 2005
- [33] P.Y. Kunz, K. Fent, Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of in vivo and in vitro estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish. *Aquat. Toxicol.* 79 (4), 2006
- [34] E. Bruchajzer, B. Frydrych, J. A. Szymańska, Organophosphorus flame retardants – Toxicity and influence on human health, *Medycyna Pracy* 66, 2007
- [35] V. Corbel, M. Stankiewicz, C. Pennetier, D. Fournier, J. Stojan, E. Girard, M. Dimitrov J. Molgó, J. M. Hougard, B. Lapied B., Evidence for inhibition of cholinesterases in insect and mammalian nervous systems by the insect repellent DEET, *BMC Biol.* 7, 2009
- [36] J. D. Meeker, H. M. Stapleton, House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters, *Environmental Health Perspectives* 118 (3), 2010
- [37] J. G. Camarasa, E. Serra, E. Baldrich, Allergic contact dermatitis from triphenyl phosphate. *Contact dermatitis* 26(4), 1992
- [38] S. Richardson, New disinfection by-product issues: emerging DBPs and alternative routes of exposure, *Global Nest J* 7 (1), 2005
- [39] S. D. Richardson, M. J. Plewa, E. D. Wagner, R. Schoeny, D. M. DeMarini, Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection byproducts in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* 636, 2005
- [40] M. I. Stefan, J. R. Bolton JR., UV direct photolysis of N-nitrosodimethylamine (NDMA): Kinetic and product study. *Helvetica Chimica Acta* 85, 2002
- [41] J. D. Meeker, T. Yang, X. Y. Ye, A. M. Calafat, R. Hauser R, Urinary concentrations of parabens and serum hormone levels, semen quality parameters, and sperm DNA damage. *Environ Health Perspect* 119, 2011
- [42] J. H. Savage, E. C. Matsui, R. A. Wood, C. A. Keet, Urinary levels of triclosan and parabens are associated with aeroallergen and food sensitization, *J Allergy Clin Immunol* 130, 2012
- [43] C. Piao, L. Chen, Y. Wang, A review of the extraction and chromatographic determination methods for the analysis of parabens. *J Chromatogr B* 969, 2014
- [44] R. S. Tavares, F. C. Martins, P. J. Oliveira, J. Ramalho-Santos, F. P. Peixoto, Parabens in male infertility-Is there a mitochondrial connection? *Reprod Toxicol* 27, 2009
- [45] M. Czaplicka, Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment, *Sci. Total Environ.* 322, 2004
- [46] World Health Organization, Pentachlorophenol in Drinking-water, 2002
- [47] I. González-Mariño, J. B. Quintana, I. Rodríguez, N. Sánchez-Méndez, R. Cel, Transformation of cocaine during water chlorination, *Anal. Bioanal. Chem.* 404(10), 2012

Badanie produktów gazowych pirolizy wybranych odpadów wielomateriałowych metodą GC-MS

M. Jadwiński¹, K. Klejnowska²

¹*Instytut Metali Nieżelaznych, Zakład Chemii Analitycznej, michalj@imn.gliwice.pl,*

²*Instytut Metali Nieżelaznych, Zakład Hutnictwa, katarzynak@imn.gliwice.pl*

Streszczenie

W artykule zaprezentowano informacje dotyczące badania produktów gazowych pirolizy wybranej grupy odpadów wielomateriałowych metodą GC-MS. Przedstawiona została charakterystyka opakowań typu Tetra-Pak. Opisano stanowisko badawcze wykorzystane do przeprowadzenia procesu pirolizy wybranego materiału w dwóch temperaturach - 550°C oraz 700°C. Gazy pirolityczne wytworzone podczas procesu zostały poddane analizie chemicznej z wykorzystaniem technik GC-MS.

Słowa kluczowe: Tetra-Pak, piroliza, odpady wielomateriałowe, analiza chemiczna, GC-MS

1. Wstęp

Wraz z rozwojem gospodarki wzrasta ilość wytwarzanych odpadów. W Europie od kilkunastu lat obserwuje się ciągły wzrost ilości odpadów komunalnych wytwarzanych w gospodarstwach domowych. Zgodnie z obowiązującymi wymogami, do 2020 roku Polska zobowiązana jest zwiększyć stopień recyklingu odpadów do 60%, natomiast do roku 2030 zobowiązani jesteśmy poddać procesom odzysku przynajmniej 70% generowanych odpadów [1]. Pomimo szeregu obowiązujących wymogów dotyczących gospodarki odpadami, w dalszym ciągu niektóre grupy odpadów nie są przetwarzane w odpowiedni sposób. Jedną z takich grup odpadów są odpady wielomateriałowe. W niniejszym opracowaniu skupiono się na jednej, znacznej grupie odpadów wielomateriałowych – opakowaniach typu Tetra-Pak, wykorzystywanych do przechowywania płynnych produktów spożywczych, takich jak mleko, soki czy przecier pomidorowy.

2. Odpady komunalne i wielomateriałowe

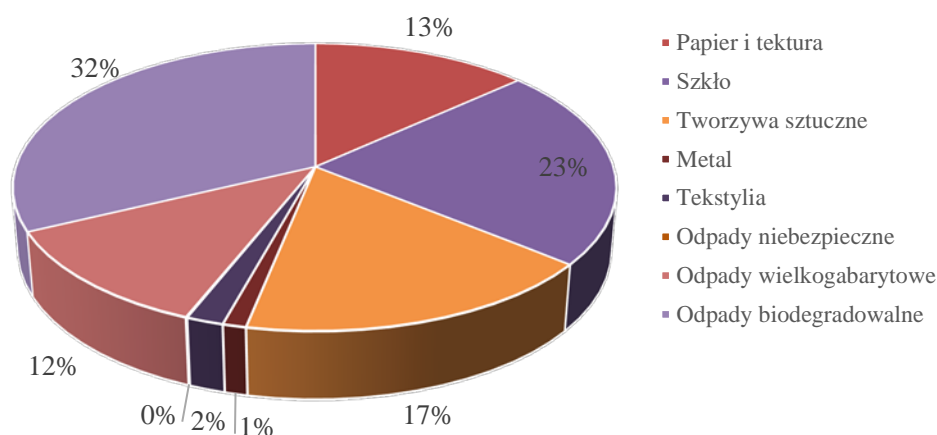
Nazwą odpady komunalne określa się grupę odpadów wytwarzanych w gospodarstwach domowych oraz pochodzące z innych źródeł pod warunkiem, że nie zawierają one substancji niebezpiecznych. Odpady te różnią się pod względem składu zarówno w zależności od lokalizacji (inne wytwarzane są na obszarach mocno zurbanizowanych, a inne w obszarach wiejskich) ale również od pory roku [5].

W 2014 roku, większość odpadów odebranych w Polsce to odpady biodegradowalne (32%), następnie szkło (23%), tworzywa sztuczne (17%), papier i tektura (13%), odpady wielkogabarytowe (12%), tekstylia (2%), metale (1%) i odpady niebezpieczne (mniej niż 1%). Jedynie około 10% całkowitej ilości tych odpadów zostało w tym roku poddane procesowi recyklingu. Najczęściej procesom odzysku poddawane były frakcje takie jak papier i tektura, szkło i tworzywa sztuczne [1]. Na rysunku 1 zaprezentowano strukturę odpadów komunalnych wytworzonych w Polsce w roku 2014.

Według danych Europejskiej Agencji Ochrony Środowiska [3] całkowita ilość odpadów komunalnych wytworzonych w Polsce per capita wynosiła w 2014 roku 272kg, i była prawie najniższa w Europie. Mniej odpadów komunalnych wyprodukowała jedynie Rumunia (249kg per capita). Największą ilość odpadów wygenerowano w tym roku w krajach takich jak Dania (aż 758kg per capita), Szwajcaria (730kg) oraz Niemcy (618kg). Średnio, w 2016 roku wyprodukowano w Europie 483kg odpadów komunalnych per capita, z czego jedynie 141kg zostało poddanych recyklingowi [4].

Odpady wielomateriałowe są to odpady składające się z przynajmniej dwóch różnych materiałów, których rozdzielanie za pomocą klasycznych metod mechanicznych jest niemożliwe. Zgodnie z obowiązującą Ustawą z dnia 13 czerwca 2013r. o gospodarce opakowaniami i odpadami opakowaniowymi, na potrzeby segregacji, odpady wielomateriałowe traktowane są w taki sposób, jakby składały się z materiału w nich dominującego [2].

W tabeli 1 zaprezentowano podział odpadów wielomateriałowych odebranych na terenie Polski w latach 2011-2013, z uwzględnieniem materiału dominującego [6].



Rys. 1. Struktura odpadów komunalnych w Polsce w 2014 roku [1].

Tab. 1. Podział odpadów wielomateriałowych odebranych w latach 2011-2013 [6].

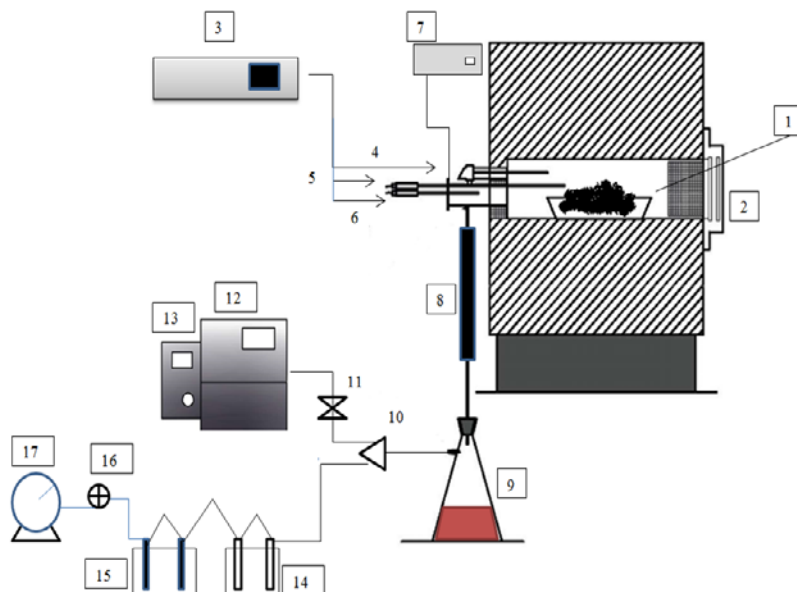
Materiał dominujący:	2011	2012	2013
Tworzywa sztuczne [Mg]	832	1803	4708
Aluminium [Mg]	793	683	528
Stal [Mg]	209	354	604
Papier i tektura [Mg]	4904	8890	12945
Szkło [Mg]	2	2,8	1,1
Materiały naturalne (drewno, tekstylia) [Mg]	58	88	57

Jak wynika z powyższej tabeli, zdecydowana większość odebranych odpadów wielomateriałowych to odpady, których głównym składnikiem jest papier lub tektura. Opakowania Tetra-Pak zaliczają się do tej grupy, ponieważ w około 70% składają się z papieru, 25% z polietylenu, i około 5% aluminium.

3. Piroliza odpadów opakowań Tetra-Pak

Aby wykonać badania składu gazów konieczne było przeprowadzenie procesu pirolizy. W tym celu wykorzystano reaktor o złożu stałym w skali laboratoryjnej, wyposażony w dwa elektryczne moduły grzewcze o mocy 1,9kW. Komora reakcyjna o wymiarach 550x200x150mm zaizolowana została wysokotemperaturowymi panelami izolacyjnymi grubości 15cm. Próbkę materiału rozdrobnionego do wielkości <2cm o masie około 100g umieszczane były w zimnym piecu. Po zamknięciu komory reakcyjnej i uszczelnieniu jej wysokotemperaturowym silikonem, przestrzeń robocza pieca wypełniana była argonem, aby zapewnić beztlenową atmosferę. Przez cały czas trwania procesu do reaktora dostarczany był argon w ilości 200l/h. Po upewnieniu się, że stężenie tlenu wewnątrz pieca wynosi nie więcej niż 0,5% piec był uruchamiany. Badania prowadzone były w temperaturze 550°C i 700°C. Zawartość tlenu podczas procesu kontrolowana była za pomocą analizatora gazów firmy Siemens. Temperatury wewnątrz pieca, w próbce oraz temperaturę gazów za chłodnicą wodną analizowano za pomocą analizatora Metronic MPI-CL. Po schłodzeniu gazy oraz frakcja olejowa kierowane były do szklanej kolby, gdzie następowało odkładanie się frakcji olejowej, natomiast gazy pompowane były przez płuczki oraz rurki absorpcyjne do badań chromatograficznych. Schemat stanowiska badawczego zaprezentowano na rysunku 2. Proces prowadzony był przez 2 godziny. Po tym czasie nie

obserwowano już wydzielania się gazów procesowych. Na rysunku 3 zaprezentowano zdjęcie materiału przed i po procesie.



Rys. 2. Schemat układu pomiarowego: 1 – komora reakcyjna, 2 – zamknięcie pieca, 3 – analizator temperatur Metronic MPI-CL, 4, 5, 6 – termopary, 7 – nadciśnienie mierzone za pomocą U-rurki, 8 – chłodziła, 9 – naczynie do gromadzenia oleju, 10 – separator gazu, 11 – płuczki, 12, 13 – analizator gazów, 14 – płuczki do analizy Cl, Br i F, 15 – rurki absorpcyjne do chromatografii, 16 – pompa, 17 – gazomierz.



Rys. 3. Zdjęcie materiału przed i po procesie pirolizy.

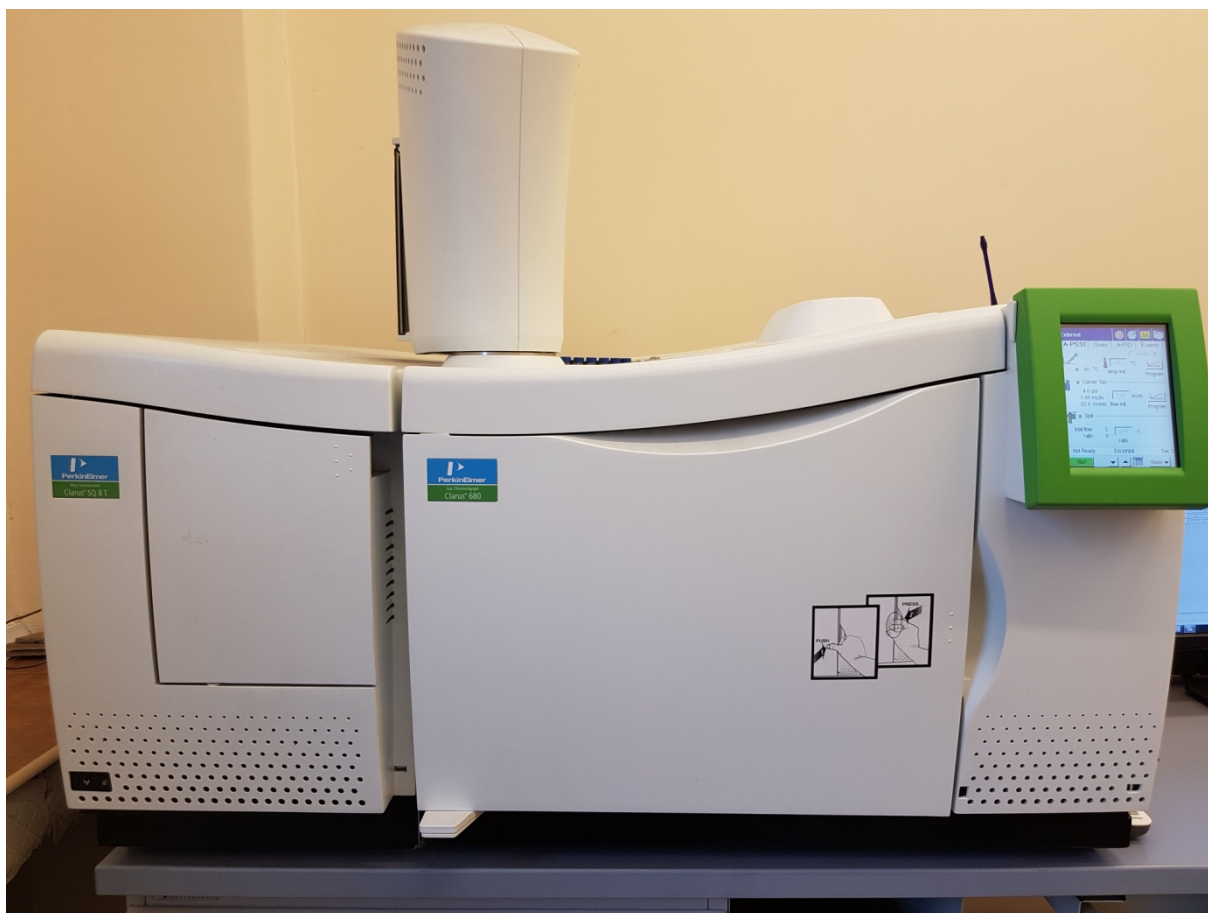
4. Przygotowanie próbek gazowych do analizy chromatograficznej

Analiza gazów powstających w procesie pirolizy pod kątem zawartości związków organicznych wymagała zastosowania odpowiedniego adsorbentu, a także odpowiedniego sposobu poboru próbek. Próbki gazów były adsorbowane na dwóch typach adsorbentów umieszczonych w rurkach szklanych. Jako adsorbenty wybrano węgiel aktywny i polimer XAD2 (kopolimer styrenowo-diwinylbenzenowy). Ocena ilościowa i jakościowa

składu produktów gazowych wymagała odpowiedniego przygotowania tak otrzymanych próbek. Próbki zaadsorbowane na węglu aktywnym przygotowano poprzez ekstrakcję disiarczkiem węgla zgodnie z metodą opisaną przez M. Madej i A. Jeżewską⁷. Próbki zaadsorbowane na polimerze XAD2 przygotowano poprzez ekstrakcję ciągłą metodą Soxhleta z wykorzystaniem mieszaniny heksan:chlork metylenu (1:1; V:V) zgodnie z metodą opisaną przez Peng Chi Tsai wraz z zespołem⁸.

5. Analiza próbek gazowych metodą chromatografii gazowej sprzężonej z spektrometrią mas

Do analizy chromatograficznej próbek gazowych wykorzystano chromatograf gazowy firmy Perkin-Elmer model Clarus 680 sprzężony ze spektrometrem mas Perkin-Elmer SQ8-T (rysunek 4). Opracowano dwie metody rozdzielania chromatograficznego w zależności od użytego do przygotowania próbek rozpuszczalnika organicznego. Metoda 1 dla próbek, w których jako rozpuszczalnik zastosowano disiarczek węgla, oraz metoda 2 dla próbek gdzie rozpuszczalnikiem była mieszanina heksan i chlorku metylenu. Poniżej w tabeli 1 zamieszczono szczegóły opracowanych metod chromatograficznych. Oznaczanie ilościowe zostało przeprowadzone metodą dodatku wzorca wewnętrznego. Dla próbek analizowanych metodą 1 jako wzorec wewnętrzny wykorzystano toluen. Dla próbek analizowanych metodą 2 jako wzorec wewnętrzny wykorzystano naftalen. Zawartości zidentyfikowanych grup związków obliczono poprzez porównanie odpowiedzi detektora MS dla nieznanego związku i jej proporcjonalne przeliczenie w stosunku do zawartości wzorca wewnętrznego, po wcześniejszym odjęciu odpowiedzi detektora dla związków wzorcowych obecnych w ślepej próbce. Oznaczone związki zidentyfikowano poprzez porównanie widm MS pików otrzymanych w analizie poszczególnych próbek z wzorcowymi widmami MS zawartymi w komercyjnej bazie NIST MS Search 2. Przykładowe wyniki dla dwóch serii próbek powstałych w wyniku pirolizy przedstawiono w tabeli 2.



Rys. 4. Chromatograf gazowy Perkin Elmer Clarus 680/Clarus SQ8T

Tab. 2. Zestawienie parametrów metod chromatograficznych

	Metoda 1	Metoda 2
Kolumna	Agilent DB-5ms; 15m, 0,25mm, 1µm	Agilent DB-5ms; 15m, 0,25mm, 1µm
Gaz nośny	He 6.0	He 6.0
Przepływ gazu nośnego	1,0 ml/min	1,0 ml/min
Objętość nastrzyku	1µl	1µl
Temperatura iniektora	250°C	350°C
Tryb nastrzyku	50:1	splitless
Program temperaturowy termostatu	30°C (5 min) → (10°C /min) → 200°C (0 min) → (40°C /min) → 300°C (0,5 min)	40°C (2 min) → (11°C /min) → 320°C (7,5 min)
Temperatura linii transferowej	280°C	280°C
Źródło jonów	EI (70eV)	EI (70eV)
Temperatura źródła	230°C	230°C
Zakres skanowania	50 m/z – 680 m/z	50 m/z – 680 m/z

Tab. 3 Zestawienie zawartości głównych grup związków w poszczególnych próbkach

Grupa związków	PTp3 Cakt	PTp2.3 Cakt	PTp3 XAD2	PTp2.3 XAD2
Węglowodory alifatyczne nasycone	30	21	3	11
Węglowodory alifatyczne nienasycone	28	39	30	85
Węglowodory cykliczne	3	2	5	1
Węglowodory aromatyczne	35	43	210	297
Alkohole	2	1	ND	ND
Kwasy karboksylowe	ND	ND	8	ND
Ketony	ND	ND	2	1

ND – niewykryto (*ang. not detected*)

6. Podsumowanie

Zestawienie zawartości głównych grup związków zawartych w poszczególnych typach próbek pokazuje, że w trakcie procesu pirolizy powstaje zróżnicowana gama związków organicznych niezależnie od rodzaju badanej próbki. Wszystkie z tych związków mogą mieć negatywny wpływ na środowisko. Szczególną uwagę należy zwrócić na zawartość węglowodorów aromatycznych – przede wszystkim wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (tzw. WWA) i pochodnych fenoli. Związki z grupy WWA wykazują silne właściwości genotoksyczne, mutagenne oraz kancerogenne. Z kolei pochodne fenoli są związkami toksycznymi, podejrzewa się je także o działanie mutagenne. Szeroko pojęta szkodliwość części związków organicznych powstających w procesie pirolizy wymaga oznaczania ich zawartości w produktach procesu, a także określenia

bezpiecznych sposobów ich utylizacji. Analiza chromatograficzna jest najlepszym narzędziem do określania składu utylizowanego materiału.

Podziękowanie

Badania zostały przeprowadzone w ramach dotacji statutowej.

Bibliografia

- [1] A. Wojciechowski, K. Pietrzak, T. Babul, A. Doliński, M. Wołosiak, Materialrecovery from multi-component waste by thermolysis, *Inżynieria Powierzchni* nr 2 – 2016
- [2] Ustawa z dnia 13 czerwca 2013 r. o gospodarce opakowaniami i odpadami opakowaniowymi
- [3] <https://www.eea.europa.eu/themes/waste/municipal-waste>, dostęp 24.08.2018
- [4] Eurostat: <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>, dostęp 24.08.2018
- [5] C. Rosik-Dulewska, *Podstawy gospodarki odpadami*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007
- [6] W. Piontek, S. Jarzębowski, *Analiza warunków przetwarzania odpadów opakowaniowych po środkach niebezpiecznych oraz odpadów po opakowaniach wielomateriałowych w Polsce*, Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Warszawa, 2015
- [7] Madej M., Jeżewska A., *Benzen – metody oznaczania, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, 2000, 3(25), 16, 41 - 45.
- [8] Tsai P.-J., et al., Health-risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry, *the Science of the Total Environment*, 2001, 278, 137 - 150

Porównanie podstawowych właściwości fizykochemicznych wybranych piasków oraz gruzu

Monika Czop¹, Nikolina Poranek,¹ Adrian Czajkowski¹

¹Przynależność: Politechnika Śląska/Inżynieria Środowiska i Energetyka, adres email: monika.czop@polsl.pl, nikolina.poranek@gmail.com, adriczaj@gmail.com.

Streszczenie

Piasek jest niezbędnym surowcem naturalnym do wytworzenia betonu, jednak jego zasoby są ograniczone. Dzisiejszym światowym trendem jest Gospodarka Obiegu Zamkniętego (GOZ), gdzie mówi się o korzystaniu z wytworzonych dotychczas materiałów. Porównanie właściwości fizykochemicznych zmielonego betonu z piaskami ma na celu określenie w jakim stopniu budownictwo jest w stanie zastąpić piasek lub wykorzystać ponownie gruz do stworzenia mieszanki betonowej. Nadmierne wydobywanie piasku powoduje obniżanie jakości wielu miejsc wypoczynkowych oraz niszczenie ekosystemu, pozostawiając pustki powydobywcze, czy osuwiska terenów. Istnieje wiele rodzajów piasków, które różnią się składem petrograficznym. Piaski można spotkać w każdym miejscu na Ziemi, różnią się one barwą oraz ziarnistością, a zależy to od ich pochodzenia i czynników wiekowogenetycznych. W artykule zaprezentowane zostaną cztery rodzaje piasków, które różnią się pochodzeniem. Przeanalizowane piaski stanowią bazę porównawczą dla kruszywa recyklingowego, jakim w tym przypadku jest przemielony gruz pochodzący z rozbiórki budynków.

Słowa kluczowe: piasek, beton, recykling, gruz

1. Wstęp

Piasek jest surowcem naturalnym, łatwym do wydobycia, występującym powszechnie na obszarze całego świata, ale nie równomiernie rozłożonym z powodu czynników wiekowogenetycznych. Piaski wykorzystywane są w przemyśle oraz gospodarce, m.in. w budownictwie, drogownictwie, a także energetyce. Około 98% złóż piasku szacuje się na wiek czwartorzędowy. Piasek składa się głównie z ziaren kwarcu luźnej skały o średnicy poniżej 4 mm. Udokumentowane zasoby kopaliny w 2007r. w Polsce przekraczały 15 mld Mg, a ilość złóż wynosiła 6 029 w tym samym roku. Największe masy frakcji piaszczystej odnotowano w części centralno-wschodniej kraju. Złoże piaszczyste jest łatwiej znaleźć i udokumentować niż złoże żwirowe, dlatego też w ostatnich latach wydobycie kruszyw piaszczystych zwiększyło się. Poprzez nadmierne wydobycie następuje niszczenie ekosystemu, różnorodności biologicznej, siedlisk roślin i zwierząt, mają miejsce pustki powydobywcze oraz osuwiska terenu. Prawo reguluje poziom wydobycia w celu ochrony przyrody, jednak są to obszary nieliczne, które są szczególnie wrażliwe [1,2,10,13].

Duże zasoby piasku wykorzystywane są w budownictwie ponieważ powstanie betonu powszechnie nierozzerwalnie łączy się z zastosowaniem kruszyw, które dzieli się m.in.:

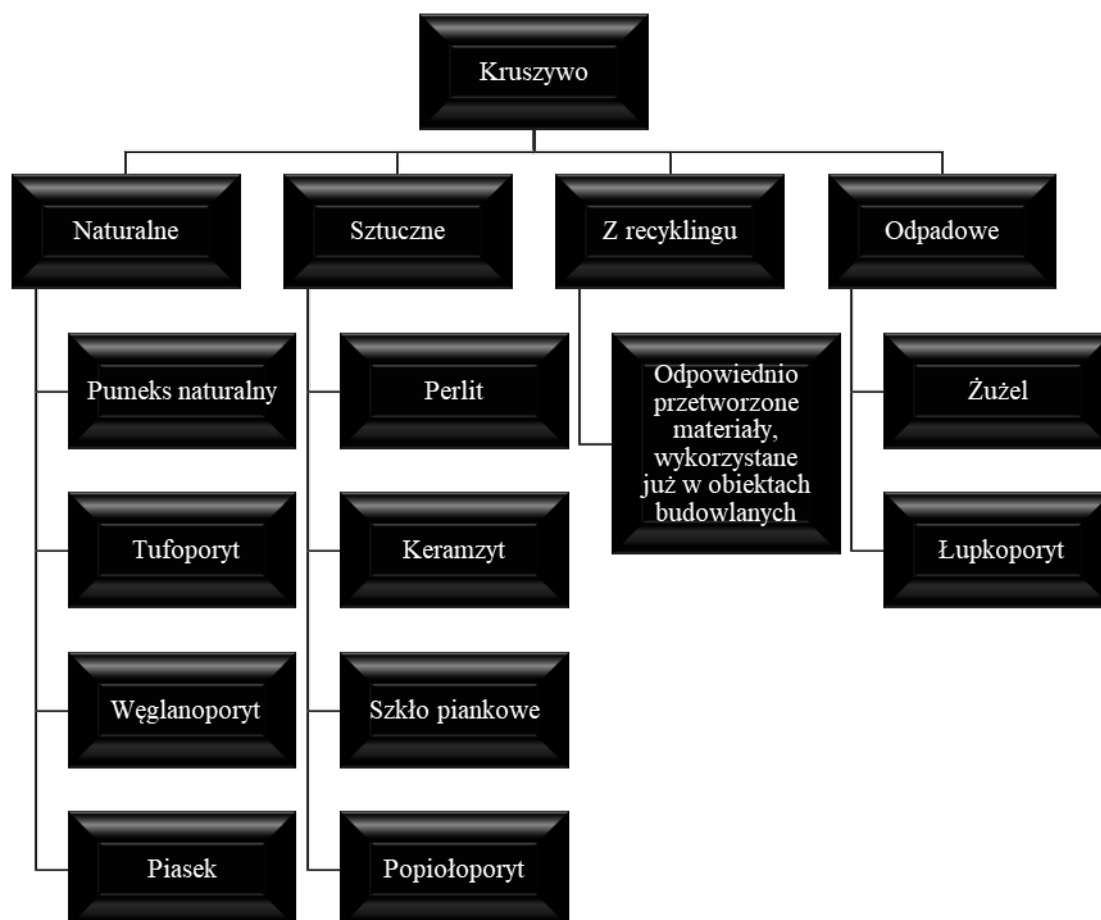
- ze względu na pochodzenie: naturalne, pochodzenia sztucznego lub z recyklingu,
- ze względu na uziarnienie: drobne, grube lub wypełniacze.

Istnieje ryzyko uszkodzenie każdego kruszywa poprzez kontakt z wodą morską lub solami odladzającymi.

Na rysunku 1.1 przedstawiono podział kruszyw z uwzględnieniem coraz częściej propagowanej gospodarki o obiegu zamkniętym [3].

Kruszywo z recyklingu to materiał nieorganiczny poddany obróbce, który był zastosowany poprzednio w budownictwie. Takie kruszywa, które odpowiadają wszystkim wymaganiom mogą charakteryzować się innymi cechami [4]. Charakter takiego kruszywa będzie wówczas zależał od klasy betonu oraz ilości zaprawy w ziarnach z którego powstał gruz [5]. Badania dowodzą, że istnieje możliwość wykonania fibrokompozytu na bazie piasków odpadowych. Wyrobiska powstałe po hydroklasyfikacji powinny być rekultywowane, ale zamiast tego można wykorzystać piasek odpadowy jako surowiec budowlany [6]. Analogicznie jest w wypadku gruzu, który jest odpadem obojętnym dla środowiska. Recykling i odzysk betonu staje się coraz bardziej popularną metodą zagospodarowania. Odzysk betonu może polegać m.in. na wypełnianiu ubytków

wydobywczym bądź uzupełnianiu warstw przy budowie dróg. Recykling betonu jest procesem energochłonnym, który im bardziej zaawansowany tym bardziej efektywny. Jedną z możliwości jego zagospodarowania jest po uprzedniej przeróbce przez maszyny kruszące i sortujące, dodaniu do mieszanki budowlanej.



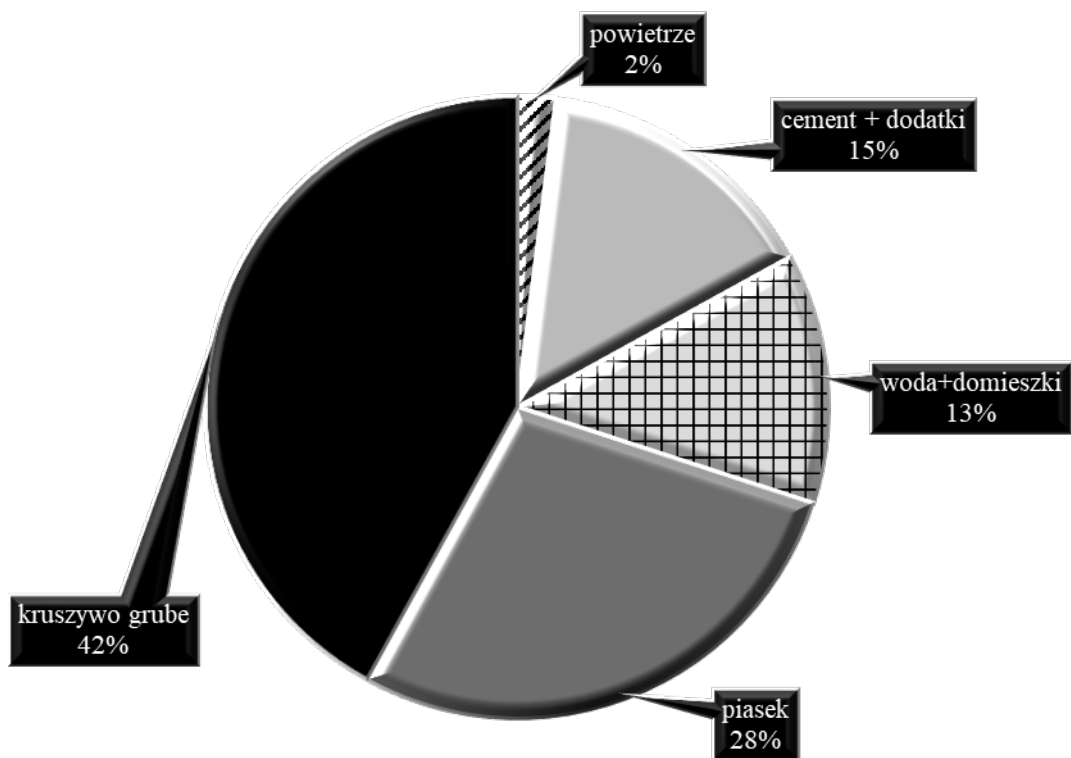
Rys. 1.1. Podział kruszyw [3].

W Polsce odpad betonowy w 78-95% jest stosowany na podbudowę dróg, reszta trafia na składowiska bądź jako materiał wypełniający. Odpad z demontażu i remontu obiektów budowlanych oraz z rozbiórki dróg należy przetworzyć na kruszywo, aby mógł stanowić surowiec (kruszywo recyklingowe bądź wtórne). Jakość kruszywa betonowego zależy od gruzu, który zostanie skruszony oraz stopnia zaawansowania technologii jaka zostanie wykorzystana do obróbki. Dzięki nowym technologiom możliwe jest impregnowanie powierzchniowo kruszywa recyklingowego oraz ścieranie zaczynu z ziaren, co pozwala na zbliżenie właściwości kruszywa recyklingowego do naturalnego.

Gospodarka o obiegu zamkniętym jest światowym trendem, który wyklucza składowanie. Ponowne wykorzystanie gruzu minimalizuje ilości odpadów na składowiskach oraz nie narusza naturalnych zasobów i ekosystemu [7,8,9,11].

Kruszywo z recyklingu może w znacznym stopniu zastąpić kruszywo naturalne.

Na rysunku 1.2 przedstawiono objętościowy skład betonu [3].

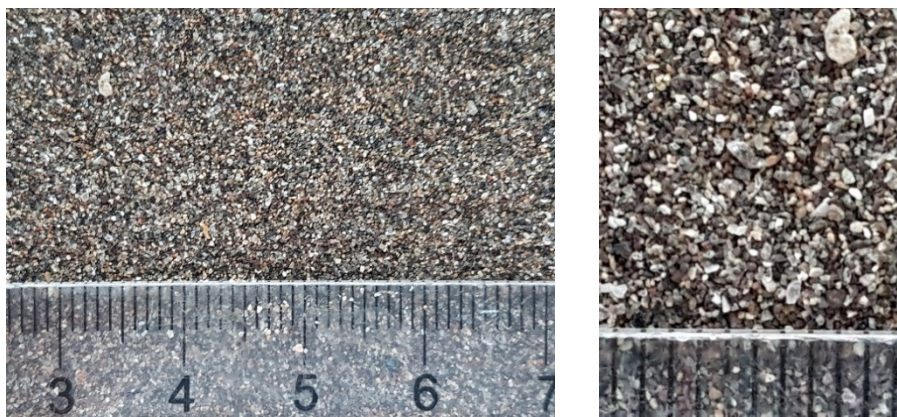


Rys. 1.2. Objętościowy skład betonu [3].

Beton jest mieszanką cementu, wody, kruszywa i domieszek lub dodatków. Różne proporcje składników tworzą różną jakość i właściwość betonu. Kruszywo stanowi ok. 70-80% całkowitej objętości betonu, zaś ilość piasku (kruszywa drobnego) to ok. 30% kruszywa (np. 2,65 kg/l) [10].

2. Charakterystyka piasków

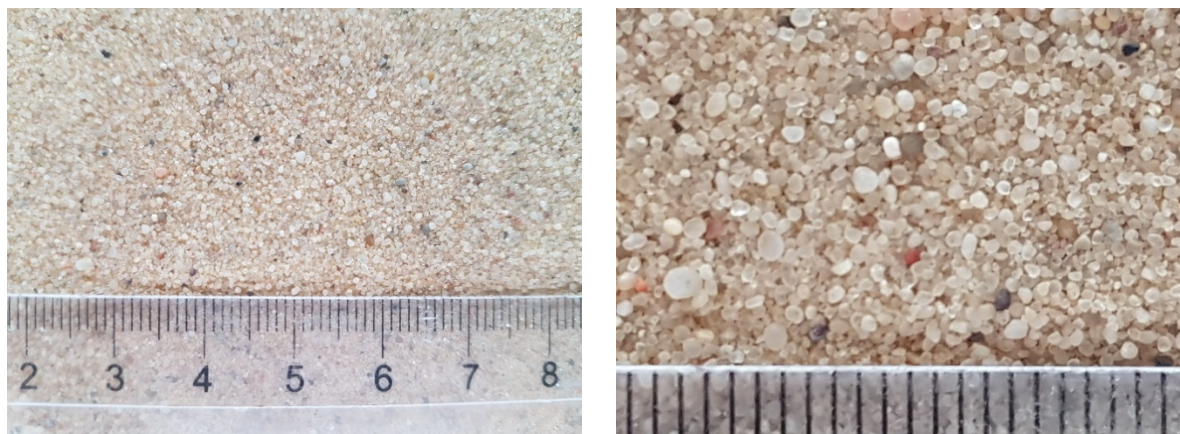
Na rysunku 2.1 przedstawiono piasek powulkaniczny.



Rys. 2.1. Piasek powulkaniczny.

Piasek wulkaniczny posiada kolor ciemnoszary, jest bez zapachu. Ziarna zmatowione mają barwę, pojedyncze ziarna przezroczyste. Ziarna o niesymetrycznym, różnorodnym kształcie, średnica większości ziaren nie przekracza 1/5 mm, średnica pojedynczych ziaren, których udział nie przekracza 1% dochodzi do 1 mm. Główny składnik to pył i popiół wulkaniczny.

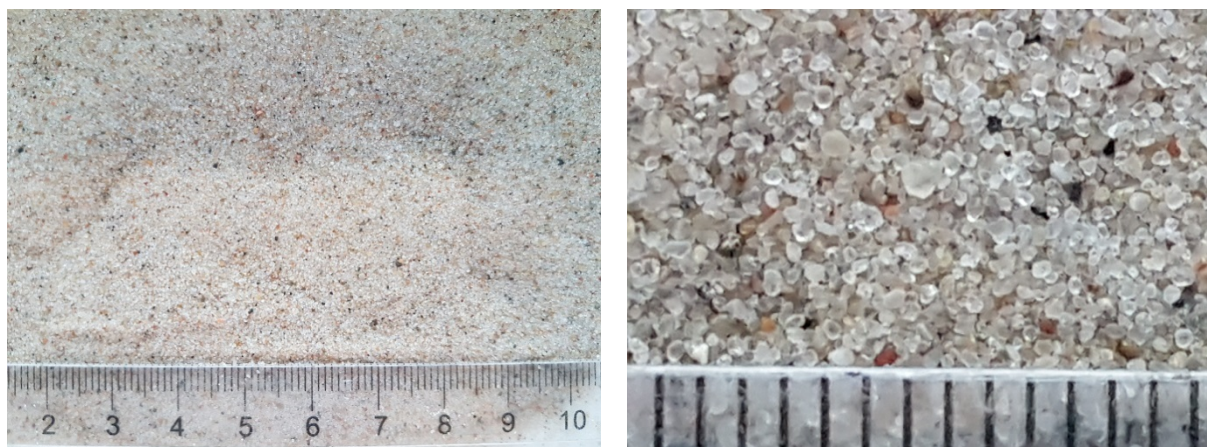
Na rysunku 2.2 przedstawiono piasek rzeczny.



Rys. 2.2. Piasek rzeczny.

Piasek rzeczny posiada barwę jasnożółtą, jest bez zapachu. Ziarna zmatowione posiadają barwę. Pojedyncze ziarna są przezroczyste. Ziarna średnio obtoczone, luźnej skały osadowej. Głównym składnikiem jest kwarc. Ziarna w większości owalne o zróżnicowanej wielkości. Średnica ziaren w większości ok. 0,7 mm, natomiast pojedyncze ziarna przekraczają średnicę 1mm. Gładka charakterystyka powierzchni. Wyróżnia się dwie dominujące frakcje, gładką (jedwabistą) oraz pylistą .

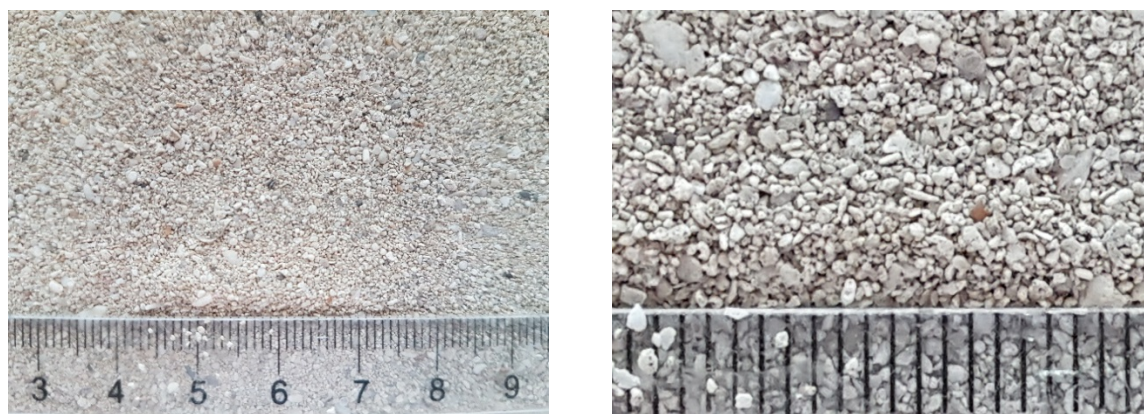
Na rysunku 2.3 przedstawiono piasek morski.



Rys. 2.3. Piasek znad Morza Bałtyckiego.

Ziarna piasku morskiego posiadają barwę jasnożółtą, podobną do piasku rzeczny. Piasek morski ziarna zlepiają się w stanie wilgotnym. Piasek jest bez dużego udziału grubszych ziaren. Gładka charakterystyka powierzchni. Ziarna obtoczone, luźnej skały osadowej. Piasek przy przesypywaniu kruszy się. Dominuje frakcja gładka (jedwabista).

Na rysunku 2.4 przedstawiono piasek z Florydy.



Rys. 2.4. Piasek z Florydy.

Piasek z Florydy ma barwę szaro – białą, dominują ziarna zmatowione. Ziarna średnio obtoczone, gładka charakterystyka powierzchni. Kształt ziaren zróżnicowany do 2mm. Ziarna nie zlepiają się w stanie mokrym.

3. Charakterystyka gruzu

Gruz pochodzi z rozbiórki budowlanej. Po przeróbce takiego gruzu otrzymuje się kruszywo recyklingowe czyli wtórne, które zastosowanie znajduje głównie betonach konstrukcyjnych krępych elementów ściskanych oraz elementach mniej odpowiedzialnych zginanych z powodu większego skurczu i pełzania.

Na rysunku 3.1 przedstawiono gruz z rozbiórki budowlanej.

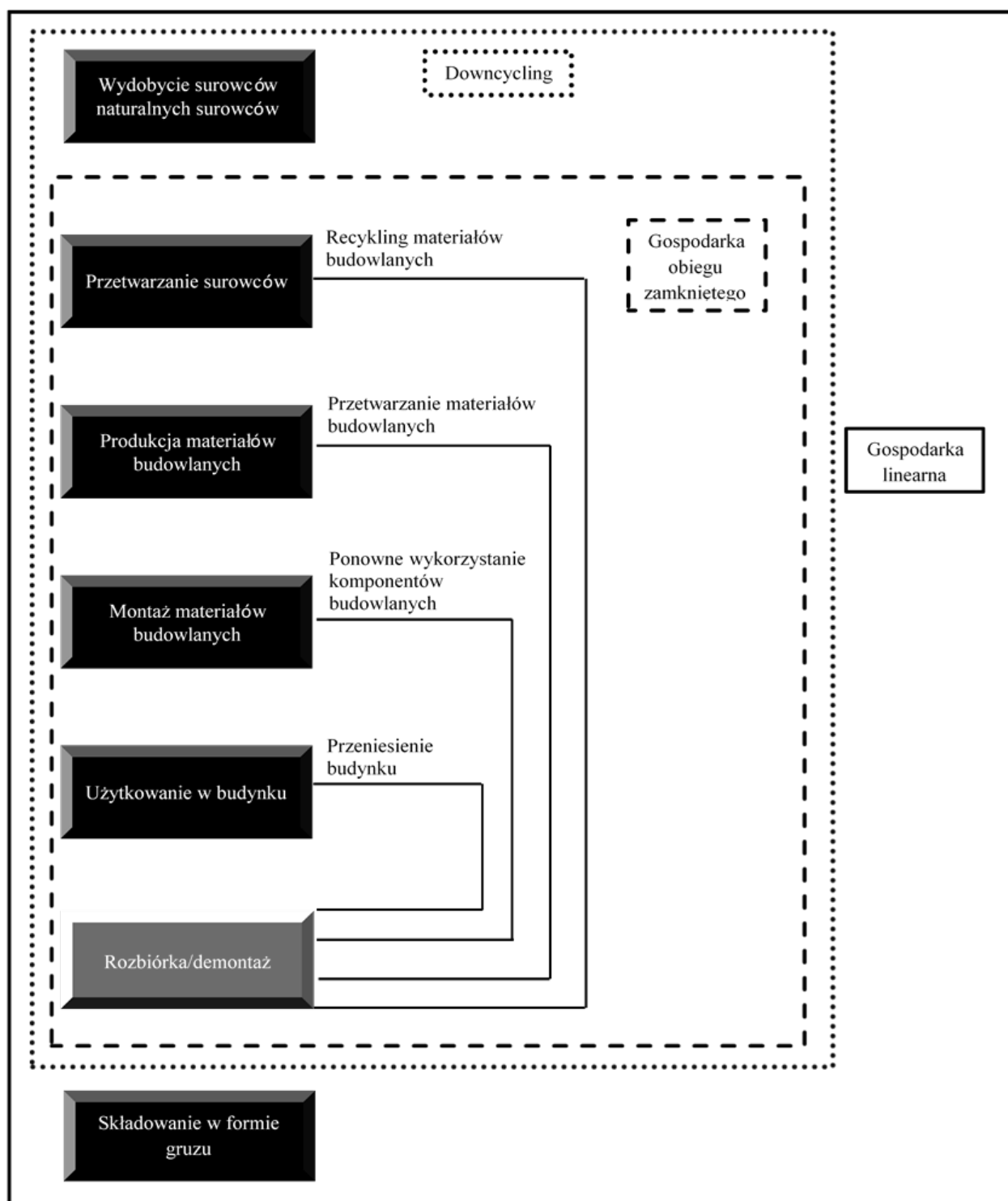


Rys. 3.1. Gruz z rozbiórki budowlanej.

Gruz przed obróbką jest materiałem stałym. Bryły mają wielkość ok. 6 cm. Szorstka, ostrokrawędzista charakterystyka powierzchni. Gruz posiada ciemną barwę, w niektórych miejscach widoczne inne kolory, tj. biały, ciemny pomarańcz, czerni. Gruz jest mało wilgotny, nie pozostawia mokrego śladu na papierze [11-12].

4. Cykl biegu materiałów budowlanych

Na rysunku 4.1 przedstawiono przykładowy obieg materiałów budowlanych w gospodarce linearnej, gospodarce obiegu zamkniętego oraz downcydingu.



Rys. 4.1. Przykładowy obieg materiałów budowlanych dla gospodarki obiegu zamkniętego, downcydingu oraz gospodarki linearnej [12].

5. Metodyka badań

Badania zostały przeprowadzone zgodnie z obowiązującymi normami. W tabeli 5.1 zaprezentowano oznaczenia oraz normy, które były przedmiotem badań.

Tab. 5.1. Normy według których przeprowadzono analizy.

Oznaczenia	Jednostka	Norma
Oznaczenie gęstości nasypowej	kg/m ³	BN-79-6048-02-06
Oznaczenie wilgotności całkowitej	%	PN-Z-15008-02:1993P
Oznaczenie: pH, zawartości substancji organicznej, węgla organicznego, azotu, fosforu i potasu	%	PN-Z-15011-03:2001
Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla	%	PN-G-04523:1992P
Oznaczenie chlorków - metoda Mohra	g/dm ³	PN-ISO 9297:1994P
Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej	μS	PN-EN 27888:1999
Odczyn (pH) - Metoda potencjometryczna	-	PN-EN ISO 10523:2012
Oznaczanie zawartości tlenku disodu (Na ₂ O) i tlenku dipotasu (K ₂ O)	%	PN-G-04528-10:1998
Oznaczenie siarczanów metodą wagową	%	PN-ISO 11048:2002
Twardość ogólna (Wapń i magnez -zawartość sumaryczna) Metoda miareczkowa	mval/dm ³	PN-ISO 6059:1999

6. Wyniki badań

W tabeli 6.1 przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych wybranych materiałów.

Tab. 6.1. Wyniki badań fizykochemicznych wybranych materiałów.

Parametr	Symbol	Jednostka	Badane materiały				
			Piasek wulkaniczny	Piasek rzeczny	Piasek z Florydy	Piasek znad Morza Bałtyckiego	Gruz
Wilgotność całkowita	W _c	%	1,11	0,33	1,43	3,49	2,35
Gęstość nasypowa	ρ	kg/m ³	1,38	1,59	1,34	1,63	1,08
Substancje organiczne	SO	%	2,60	0,38	5,68	0,35	4,28
Substancje mineralne	SM	%	97,40	99,62	94,32	99,65	95,72
Rozkładalne substancje organiczne	RSO	%	0,00	0,23	2,94	0,59	3,87
Nierozkładalne substancje organiczne	NSO	%	2,60	0,16	2,74	p.o.	0,42
Twardość ogólna	T _{og}	mval/dm ³	42,39	2,00	45,25	2,20	46,09
Zasadowość mineralna	Z _m	mval/dm ³	2,50	1,00	4,00	1,00	2,50
Kwasowość ogólna	K _{og}	mval/dm ³	0,50	0,50	0,50	0,05	0,50
Przewodność elektrolityczna	κ	μS	1873,33	147,88	297,67	141,00	623,67
Reakcja redox	E	mV	120,15	307,53	111,60	223,37	59,20

*poniżej progu oznaczalności

Największą wilgotnością odznacza się piasek znad Morza Bałtyckiego (3,49%), a najmniejszą piasek rzeczny (0,33%). NSO jest poniżej progu oznaczalności w przypadku piasku znad Morza Bałtyckiego. Zasadowość mineralna wynosi 1 mval/dm³ zarówno dla piasku znad Morza Bałtyckiego jak i rzeczny, a dla piasku z Florydy wynosi 4 mval/dm³ i jest to wartość największa. Piasek wulkaniczny ma zdecydowanie największą przewodność elektrolityczną wynoszącą 1873,33 μS. Najniższa przewodność elektrolityczna wynosi 141 μS dla piasku znad Morza Bałtyckiego, który posiada najwyższą reakcję redox (223,37 mV). Piasek wulkaniczny nie posiada RSO, których najwięcej ma gruz (3,87%). Istnieje duża różnica pomiędzy twardością ogólną w piasku rzeczny (2 mval/dm³), a gruzem (46,09 mval/dm³). Wszystkie piaski mają powyżej 90% substancji mineralnych, ich największą ilość znajduje się w piasku rzeczny, aż 99,62%, natomiast najmniej w piasku z Florydy (94,32%). Odwrotnie jest w przypadku substancji organicznych. Najmniej jest ich w piasku rzeczny (0,38%), a najwięcej w gruzie (4,28%). Piasek rzeczny ma największą gęstość nasypową (1,59 kg/m³), zaś najmniejszą gruz (1,08 kg/m³).

W tabeli 6.2 przedstawiono zawartość pierwiastków oraz substancji w wybranych materiałach.

Tab. 6.2. Zawartość pierwiastków oraz substancji w wybranych materiałach.

Makroelementy	Symbol	Jednostka	Badane materiały				
			Piasek wulkaniczny	Piasek rzeczny	Piasek z Florydy	Piasek znad Morza Bałtyckiego	Gruz
Węgiel organiczny	TOC	%	p.o.	0,11	1,38	0,28	1,82
Azot	N	%	0,12	0,06	0,15	0,09	0,15
Potas	K	%	0,16	0,01	0,01	0,01	0,14
Wapń	Ca	%	0,50	0,01	3,08	0,12	3,13
Wapń	Ca	mg/dm ³	52,10	17,03	64,12	20,04	106,21
Bar	Ba	%	0,09	0,02	0,21	0,02	0,35
Lit	Li	%	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01
Sód	Na	%	0,51	0,01	0,32	0,01	0,05
Ortofosforany	P ₂ O ₅	%	0,20	0,16	0,17	0,20	0,06
Chlorki	Cl	gCl/dm ³	0,59	0,10	0,14	0,10	0,12
Siarczany	SO ₄	mg/dm ³ _{SO₄}	0,07	0,06	0,05	0,05	0,14
Stosunek węgla do azotu	TOC/N	-	p.o.	1,72	9,19	3,08	12,31

*poniżej progu oznaczalności

Analizując powyższą tabelę można zauważyć, że jedynie w piasku wulkanicznym węgiel organiczny oraz stosunek węgla organicznego do azotu jest poniżej progu oznaczalności. Największa ilość węgla organicznego oraz stosunku węgla organicznego do azotu występuje w gruzie. Piasek wulkaniczny cechuje się największą ilością potasu (0,16%), sodu (0,51%) oraz chlorków (0,59 gCl/dm³). Największą zawartość siarczanów (0,14 mg/dm³_{SO₄}), baru (0,35%), wapnia (106,21 mg/dm³, 3,13%) i azotu (0,15%) posiada gruz. Piasek z Florydy cechuje się największą ilością litu (0,02%). Najwięcej przebadanych pierwiastków oraz substancji znajduje się w gruzie.

Najmniejsza ilość azotu (0,06%), wapnia (4,33 mg/dm³, 0,01 %), baru (0,02%), sodu (0,01%) oraz chlorków (0,10 gCl/dm³) znajduje się w piasku rzeczonym. Jest to najbardziej „ubogi” z przebadanych piasków. Pierwiastki i substancje są prawdopodobnie wymyte przez wodę.

Najmniej ortofosforanów występuje w gruzie (0,06%), a najwięcej w piasku z morza Bałtyckiego i wulkanicznego (0,20%). Siarczanów najmniej znajduje się w piasku z Florydy oraz Morza Bałtyckiego (0,05 mg/dm³_{SO₄}). Najmniejszą ilość potasu posiada piasek z Florydy (1,34%). Lit nie występuje w piasku wulkanicznym, rzeczonym oraz znad Morza Bałtyckiego. Stosunek węgla do azotu jest największy w przypadku piasku z Florydy (9,19 TOC/N).

Największa różnica w składzie występuje pomiędzy gruzem oraz piaskiem rzeczonym.

7. Podsumowanie

Rabunkowa eksploatacja surowców zaburza funkcjonowanie ekosystemu. Powszechna inercja i rozrzutny model gospodarczy zmusza do wprowadzania reform i tworzenia nowych trendów globalnych, jakim jest GOZ. System gospodarowania odpadami budowlanymi należy ująć na etapie początkowym, gdyż jest możliwa strategia projektowania do demontażu, aby usprawnić recykling po rozbiórce budowlanej [12].

Z badań wynika, iż gruz w wielu przypadkach może częściowo lub znacznie zastępować drobne kruszywo naturalne po uprzedniej przeróbce. Parametry gruzu z rozbiórki budowlanej są dobre i nadaje się do ponownego użycia pod względem chemicznym. Z gruzu nie wymywają się toksyczne dla środowiska związki ponieważ jest odpadem obojętnym dlatego może być stosowany nawet w konstrukcjach budowlanych zewnętrznych. Parametry takie jak nośność, ścisnienie, zginanie i inne potrzebne betonom wykorzystywanym w konstrukcjach nośnych należy dodatkowo przebadać.

Bibliografia

- [1] Stelmasiak J., Kruk E., Lubeńczuk G. (2018). Ochrona prawna zasobów naturalnych. ISBN 978-83-227-9064-9
- [2] Piotrowska A., Złoza naturalnych piasków i żwirów. Zasoby, wydobywanie, obrót międzynarodowy. Państwowy Instytut Geologiczny, Surowce i Maszyny Budowlane 4/2009, s.8-12 online: http://www.m.m.m.kieruneksurowce.pl/Resources/art/2207/bmp_4a88fb23dd10a.pdf, dostęp w Internecie: 25.11.2018r.
- [3] Kruszywa w składzie betonu, online: www.gorazdze.pl, dostęp w Internecie: 25.11.2018r.
- [4] PN-EN 12620. Kruszywa do betonu
- [5] Iżykowska-Kujawa M. (2013). Zagospodarowanie odpadów budowlanych – technologie z których korzystamy. Inżynieria Ekologiczna Nr 33.
- [6] Głodkowska W., Joanna Laskowska-Bury J.(2015). Piaski odpadowe jako wartościowe kruszywo do wytwarzania fibrokompozytów. Środkowo-pomorskie towarzystwo naukowe ochrony środowiska.
- [7] PN-EN 13139. Kruszywa do zaprawy
- [8] Statistical theme Environment on waste. Online: <http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Category:Waste>, dostęp w Internecie: 25.11.2018r.
- [9] Adameczyk J., R. Dylewski R. (2010). Recykling odpadów budowlanych w kontekście budownictwa zrównoważonego, Problemy Ekorozwoju,, 5(2), 125-131.
- [10] Kępyś W. (2010). Kruszywo z drobnoziarnistych odpadów niebezpiecznych, Inżynieria Ekologiczna, 23.
- [11] Zajac B., Gołębiowska I. (2010). Ewolucja technologii recyklingu betonu, Inż. Ap. Chem., 49, 5, 134-135.
- [12] Golański M. (2011). Recykling materiałów budowlanych, biuro architektoniczne Modular Studio, Przegląd Budowlany, 46-51.
- [13] Europejska Sieć Ekologiczna Natura 2000, online: natura2000.gdos.gov.pl/cele-tworzenia-obszarow-przedmiot-ochrony, dostęp w Internecie: 25.11.2018r.

Ogniwa litowo-jonowe typu NCM

Potempa M.¹, Lewandowski D.¹, Gawliczek M.¹, Mikłasz W.¹, Myćka L.¹, Sojka D.¹

¹Institut Metali Nieżelaznych, 44-100 Gliwice ul Sowińskiego 5, tel. 032 238 04 47, e-mail: martyna.potempa@imn.gliwice.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono podstawowe informacje na temat stosowanych ogniw litowo-jonowych, w szczególności ogniw z katodą NCM (NMC). Ogniwa NCM należą do szeroko stosowanych ogniw w elektronarzędziach, pojazdach rowerowych typu e-bike ale także w samochodach elektrycznych. W części badawczej przedstawiono bilanse materiałowe wraz z analizami chemicznymi dla materiałów elektrodowych pochodzących z wybranych ogniw litowo-jonowych typu NCM. Celem podjętej tematyki jest przybliżenie informacji na temat budowy ogniw, które w przyszłości w znacznej ilości zaczną pojawiać się w strumieniu odpadów.

Słowa kluczowe: ogniwa litowo-jonowe, ogniwa NMC, elektromobilność

1. Baterie litowo-jonowe

Baterie wtórne litowo-jonowe należą do najpowszechniej stosowanych baterii w różnych dziedzinach przemysłu jak i na szeroką skalę na rynku konsumenckim. Technologie bateryjne litowo-jonowe mają kluczowe znaczenie dla osiągnięcia znacznych postępów w wielu gałęziach przemysłu, od telefonów komórkowych przez pojazdy elektryczne po energię odnawialną. Wzrost produkcji w branży doprowadził do ogromnego boomu inwestycyjnego firm, które starają się zbudować kluczową pozycję na rynku [1]. Pod koniec 2016 roku na świecie było ponad 2 miliony samochodów elektrycznych. Było to mniej niż 0,2% światowej floty samochodowej, ale ten poziom osiągnięto w ciągu około sześciu lat (sprzedaż pojazdów elektrycznych przed 2010 r. - uważana jest za nieistotną). W 2016 r. zarejestrowano ponad 780 000 nowych samochodów elektrycznych na całym świecie (w tym 62% pojazdów o napędzie akumulatorowym) [2]. Rosnące uzależnienie od wysokowydajnych baterii wtórnych powoduje ogromne zapotrzebowanie na ogniwa litowo-jonowe. Szacuje się, że rynek akumulatorów w 2015 roku osiągnął wartość 25 miliardów dolarów, a w 2025 roku powinien stać się rynkiem o wartości około 60-70 miliardów dolarów. Rosnąca podaż oraz popyt na baterie wtórne litowo-jonowe wpływa na szybki rozwój istniejących i nowych uczestników rynku. Liczba zgłoszeń patentowych w obrębie tej branży wzrosła trzykrotnie od 2010 r. - szczególnie w dziedzinie wspólnych zgłoszeń, często pomiędzy organizacjami w bardzo różnych sektorach. Przykłady obejmują instytucje badawcze, firmy opracowujące technologie akumulatorowe oraz firmy korzystające z technologii bateryjnych w aplikacjach, takich jak motoryzacja, urządzenia elektroniczne i narzędzia [1]. Od materiału katodowego zależą właściwości elektryczne jak i chemiczne ogniw, co również wpływa na bezpieczeństwo użytkowania ogniw. Katoda (elektroda dodatnia) składa się z aluminiowego kolektora prądu pokrytego materiałem katodowym. Materiał katodowy składa się z materiału aktywnego, spoiwa polimerowego (zwykle difluorku poliwinylidenu) i dodatku przewodzącego (sadza). Anoda (elektroda ujemna) składa się z miedzianego kolektora prądu pokrytego materiałem anodowym. W przypadku baterii trakcyjnych materiał anodowy składa się z grafitu, który jest aktywnym materiałem anodowym oraz środków wiążących (np. metyloceluloza węglowa, kwas poliakrylowy i kauczuk butadienowo-styrenowy). W tabeli Tabela 1.1. zestawiono rodzaje materiałów katodowych i ich najczęstsze zastosowanie. LCO (ogniwalitowo-kobaltowe) jest najlepiej sprawdzonym materiałem katodowym. Ogniwa LCO umożliwiły komercjalizację bateryjnej technologii litowo-jonowej. Ogniwa te, zapewniają największą gęstość energii wolumetrycznej, ale posiadają wadę niskiej gęstości mocy i niskiej sprawności cyklicznej. Koszt okazuje się coraz większym problemem, ponieważ katoda jest w całości wykonana z kobaltu. Pomimo tego, ogniwa te będą miały zastosowanie w małogabarytowych urządzeniach konsumenckich typu telefony komórkowe, czy tablety [1].

LFP (ogniwalitowo-fosforanowe) to katoda, która jest wykonana z fosforanu żelaza. Wykonana jest z taniego surowca co prowadzi do obniżenia kosztów produkcji. Jednakże ogniwa te mają niską gęstość energii ze względu na niskie napięcie i niską pojemność, co ostatecznie czyni go droższym ogniwek przy pomiarze na podstawie kosztu / kWh. Materiał katodowy jest stosowany ze względu na niezwykle wysoką moc i wysoką

żywołność cyklu. Technologia ta, jest już bardzo bliska swojej maksymalnej wydajności teoretycznej, pozostawiając niewiele miejsca na dalsze ulepszenia, oprócz obniżania kosztów. Ewolują inne technologie bateryjne litowo-jonowe, materiały o wyższej jakości stopniowo zastępują LFP w zastosowaniach takich jak napędy pojazdów elektrycznych. Jednakże wysokowydajny LFP, zwykle wytwarzany metodami hydrotermalnymi, utrzyma silną pozycję w zastosowaniach wymagających dużej mocy (np. HEV i elektronarzędzia) [1].

Tab.1.1. Typy ogniw wraz z możliwościami zastosowania [4]

Nazwa ogniw	Wzór chemiczny	Oznaczenie	Katoda	Anoda	Zastosowanie
litowo-kobaltowe	LiCoO_2	LCO	LiCoO_2 (60 % Co)	grafit	Telefony komórkowe, tablety, laptopy, kamery
litowo-manganowe	LiMn_2O_4	LMO	LiMn_2O_4	grafit	Zabawki elektroniczne, urządzenia medyczne, układy napędowe
niklowo-manganowo-kobaltowe	LiNiMnCoO_2	NMC lub NCM	LiNiMnCoO_2	grafit	Rowery elektryczne, urządzenia medyczne, pojazdy elektryczne, przemysł
litowo-fosforanowe	LiFePO_4	LFP	LiFePO_4	grafit	Urządzenia przenośne i stacjonarne wymagające dużej mocy
litowo-aluminiowe	LiNiCoAlO_2	NCA	LiNiCoAlO_2 (9% Co)	grafit	Urządzenia medyczne, przemysł, układy napędowe Tesla
litowo-tytanowe	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LTO	LiNiCoAlO_2 lub LiMn_2O_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	UPS, układy napędowe (Mitsubishi i-MiEV, Honda Fit EV), solarne oświetlenie ulic

NCA (ogniwa litowo-aluminiowe) jest wysokoenergetycznym materiałem katodowym. Obecnie firmy koncentrują się na dalszym zwiększaniu zawartości niklu, co skutkuje wyższą gęstością energii i jednocześnie zmniejsza zużycie kobaltu, skutecznie obniżając koszt / kWh. Materiał NCA jest używany przede wszystkim przez Teslę, podczas gdy wszyscy inni producenci samochodów elektrycznych (EV) korzystają z ogniw z katodą niklowo-kobaltowo-manganową (NCM). Ogniwa NCA zostały zastosowane w 2005 r przez firmę Tesla podczas produkcji Roadster (2005). Ogniwa te zastosowano z powodu dużej gęstości energii. W tym momencie jedynym rozwiązaniem była technologia NCA, ponieważ NCM nie została jeszcze skomercjalizowana (nastąpiło to od 2010 r) [1]. Tesla najprawdopodobniej nadal będzie używała NCA w swoim obecnym cyklu rozwoju, ponieważ jest przyzwyczajona do używania go w dostarczonej formie cylindrycznej komórki dostarczonej przez firmę Panasonic. Firma Tesla już przeszła na technologię NCM w aplikacjach do magazynowania energii, dając do zrozumienia, że wkrótce może nastąpić zmiana również w technologii pojazdów elektrycznych [1].

LMO (ogniwa litowo-manganowe) materiał ten jest podobny do LFP, ponieważ może dostarczać dużej mocy i nie ma gęstości energii, ale jest dwa do trzech razy tańszy. Głównym problemem, który uniemożliwia masowe

zastosowanie, w technologiach samochodowych jest jego niska stabilność, o czym świadczy niedawne odejście Nissana od korzystania z tej technologii ze względu na ciągłe awarie baterii wtórnej z ogniwami tego typu.

Ten krótki przegląd nie jest wyczerpujący. Poza wymienionymi powyżej technologiami, różni producenci badają i testują inne rozwiązania, takie jak katody z czystego nikielu LNO (litowo-niklowe), bogate w mangan NCM i wiele katodowych materiałów 5 V, w tym LNMO (spinel typu litowo-niklowego tlenku manganu) [1].

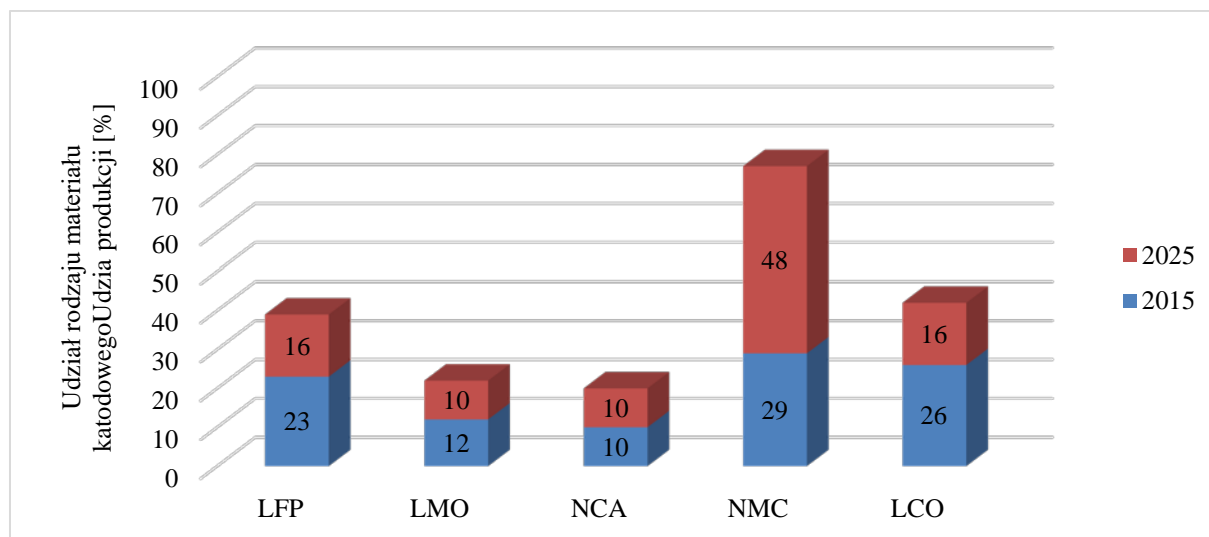
W tabeli 1.2. zestawiono najważniejsze parametry opisujące właściwości zastosowanych katod.

Tab. 1.2. Właściwości ogniw litowo-jonowych [4] [7]

Katoda	LCO	NCA	NMC	LMO	LFP	LTO
Napięcie nominalne [V]	3,6	3,6	3,6	3,7	3,2	2,4
Napięcie maksymalne [V]	4,2	4,2	4,2 – 4,3	4,2	3,65	2,85
Napięcie odcięcia [V]	2,5	3,0	2,5	2,5	2,0	1,8
Gęstość energii [Wh/kg]	150-100	200-300	150-220	100-150	90-120	50-80
Prąd ładowania [C]	0,7-1C	0,7C	0,7-1C	0,7-1C(3C max)	1C	1C (5C max)
Prąd rozładowania [C]	1C	1C	1C – 2 C	1C	1C	10C
Cykliczność [-]	500-1000	500	1000-2000	300-700	2000-4000	3000-7000
Temperatura reakcji Thermal Runaway [°C]	150	150	210	250	270	bd

2. Ogniwa NCM – $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$

Jak wynika ze sporządzonego raportu [3] spodziewany jest wzrost produkcji ogniw z katodą $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. W 2025 roku ma ona stanowić 48 % produkcji materiałów aktywnych stosowanych w akumulatorach [3]. Na rysunku rys. 2.1. Przedstawiono udziały poszczególnych materiałów katodowych w 2025 roku.



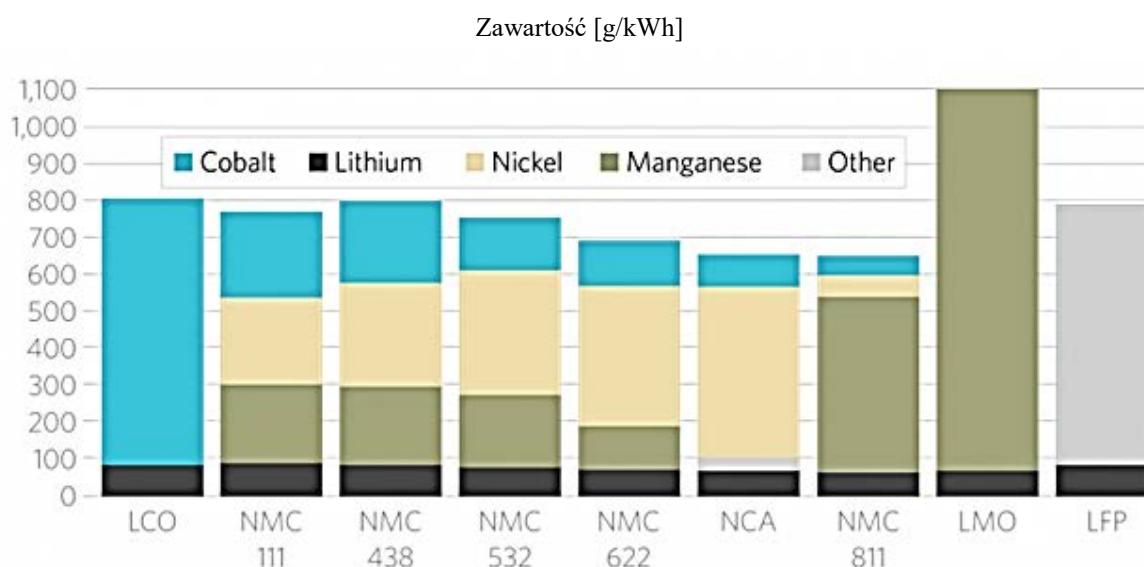
Rys. 2.1. Udziały poszczególnych materiałów katodowych na rynku baterijnym w roku 2015 i perspektywie w 2025 roku (na podstawie [3])

Jak pokazano na rysunku rys.2.1. w 2015 roku znaczny udział w rynku bateryjnym miały materiały katodowe oparte na technologii NMC (NCM), LCO, i LFP wynoszące odpowiednio 29 %, 26 % oraz 23 %. W roku 2025 spodziewany jest wzrost udziału materiałów katodowych opartych na technologii NCM do 48 % [3].

Ogniwa NCM są materiałem różnorodnym zależnym od równowagi stechiometrycznej pomiędzy niklem, kobaltem i manganem. Wśród tych ogniw można wyróżnić generacje, które różnią się stosunkiem zawartości metali w materiale katodowym. Wraz ze wzrostem zawartości Ni w materiałach NMC, zawartość energii rośnie, ale zwykle kosztem stabilności. Materiały o wysokiej zawartości Ni mają również tendencję do ponoszenia dodatkowych kosztów przetwarzania. Najbardziej rozpowszechnionymi ogniwami są ogniwa NMC-111, które są dobrze ugruntowane na rynku (od 2010 r). Nowszymi ogniwami są ogniwa typu NMC-622 (od 2015 roku). Najnowszym typem ogniw są ogniwa o małej zawartości kobaltu NMC-811 (patrz rysunek rys. 2.2). Równomierny stosunek zawartości metali (dla NCM 1-1-1) jest odpowiedni dla aplikacji o wysokiej mocy, podczas gdy wyższa zawartość niklu (np. w NCM 6-2-2) zapewnia wyższą gęstość energii i jednocześnie zmniejsza zależność od kobaltu. Są to dwa ważne powody, dla których przemysł stara się skomercjalizować również ogniwa NCM 8-1-1 bogate w nikiel [1]. Jednakże istnieją obawy, że ogniwa NMC-811 mimo posiadania dużej zawartości energii, nie trafią do seryjnej produkcji ogniw stosowanych w przemyśle motoryzacyjnym, ze względu na znacznych spadków wydajności i zagrożenia bezpieczeństwa [5].

NCM pozostanie materiałem katodowym pierwszego wyboru dla prawie wszystkich producentów pojazdów elektrycznych (oprócz Tesli), dopóki nie zostaną zastosowane materiały katodowe o lepszej jakości. Nawet wtedy materiał katodowy NCM będzie nadal używany przez kolejne pięć do siedmiu lat ze względu na długi i konserwatywny cykl rozwoju przemysłu motoryzacyjnego. NCM będzie także okazjonalnym wyborem w innych zastosowaniach, takich jak magazynowanie energii, HEV i e-autobusy [1].

Na rysunku rys.2.2. [6] przedstawiono przykładowe zestawienie zawartości metali kobaltu (Co), litu (Li), niklu (Ni), manganu (Mn) w materiałach katodowych stosowanych w ogniwach litowo-jonowych (dla różnych generacji NCM).



Rys. 2.2. Zestawienie udziałów metali w ogniwach litowo-jonowych w [g/kWh] [6]

3. Część doświadczalna

3.1. Demontaż ogniw NCM

Do demontażu ręcznego przeznaczono 6 sprawnych ogniw typu NCM firm oznaczonych jako F1, F2, F3. Głównym celem demontażu było wypreparowanie dwóch elektrod: folii aluminiowej (katody) oraz miedzianej (anody). Wszystkie ogniwa osiągały napięcie rzędu 3,55 V, dlatego przed demontażem rozładowano ogniwa poprzez przebicie (dwa ogniwa) oraz poprzez kontrolowane rozładowanie elektryczne pod zadaniem obciążeniem.

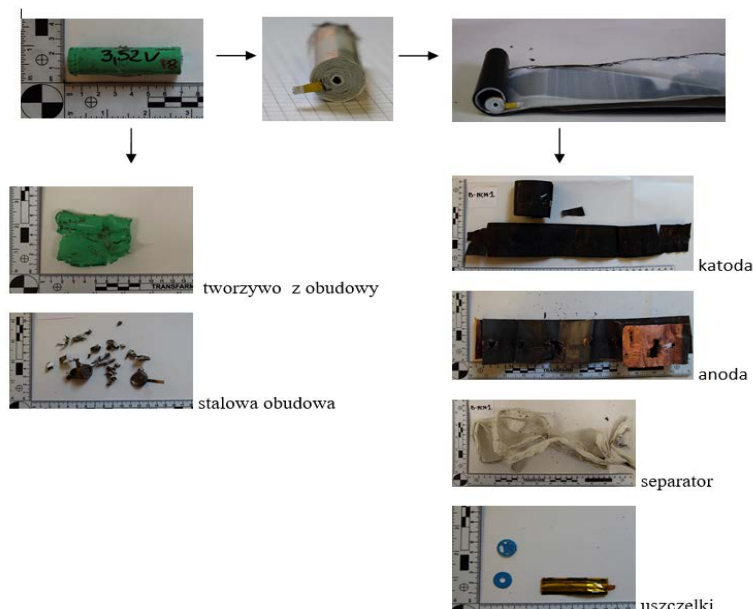
W tabeli Tabela 3.1. przedstawiono bilanse materiałowe dla demontowanych ogniw.

Tab. 3.1. Bilans materiałowy dla demontowanych ogniw

Oznaczenie	B-NCM 1	B-NCM 2	B-NCM 3	B-NCM 4	B-NCM 5	B-NCM 6
Firma	F1	F1	F2	F3	F2	F3
Fracja	Masa [g]	Masa [g]	Masa [g]	Masa [g]	Masa [g]	Masa [g]
Przed rozładowaniem	44,14	44,08	45,92	41,15	44,16	42,43
po rozładowaniu	43,10	41,79	45,92	41,05	44,12	40,64
separator	2,07	0,66	1,66	1,34	1,61	1,71
obudowa stalowa	7,49	7,27	6,85	7,86	6,83	6,95
elektroda Al	16,98	18,99	17,12	17,20	17,03	15,44
elektroda Cu	13,76	11,61	11,78	12,19	14,80	11,07
tworzywo z obudowy	0,38	0,39	0,85	0,42	0,37	0,43
reszta	0,35	0,35	5,58	0,11	0,48	2,87
uszczelki	0,29	0,20	0,25	0,30	0,31	0,14
stalowy kolektor	-	-	0,37	-	0,47	-
Suma	41,33	39,47	44,46	39,41	41,91	38,61
straty	1,77	2,32	1,46	1,63	2,21	2,04

Największy udział masowy w demontowanych ogniwach miała elektroda składająca się z folii aluminiowej (wraz z materiałem katodowym), jej udział osiągał poziom od 37,0 % do 45,5 %. Mniejszy udział miała elektroda składająca się z folii miedzianej (wraz z materiałem anodowym), jej udział osiągał poziom od 26,0 % do 34,0 %. Pozostałymi elementami składowymi były: obudowa stalowa, folia tworzywowa z obudowy, uszczelki, separator oraz elementy łączące elektrody (tzw. binder). Wszystkie demontowane ogniwa miały podobną budowę, jedynie w przypadku dwóch ogniw zanotowano obecność kolektora stalowego, na którego nawinięte były elektrody (ogniwa firmy F3).

Na rysunku rys 3.1. przedstawiono schemat otrzymania głównych elementów budowy demontowanych ogniw.



Rys. 3.1. Schemat demontażu ogniw litowo-jonowych

3.2. Analiza chemiczna ilościowa elektrod ogniw NCM

Do analizy chemicznej ilościowej przekazano odseparowane w trakcie demontażu elektrody: katodę i anodę. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelach 3.2. oraz 3.3. odpowiednio dla katod i anod z ogniw NCM.

Tab. 3.2. Analiza ilościowa otrzymana dla katod wyseparowanych w trakcie demontażu

Nr próbki	B-NCM 1	B-NCM 2	B-NCM 3	B-NCM 4	B-NCM 5	B-NCM 6
Firma	F1	F1	F2	F3	F2	F3
Pierwiastek	Zawartość [%]					
Ni	40,70	39,00	50,80	28,80	46,00	27,30
Mn	6,51	6,35	0,11	16,60	0,02	18,40
Co	7,87	7,66	5,00	12,60	7,88	10,10
Li	6,70	5,87	5,25	6,99	6,17	6,14
O	29,20	29,30	30,32	29,40	29,30	29,00
Al	5,87	6,80	4,18	1,93	5,97	3,11
C	2,28	4,43	3,47	3,04	3,93	5,44
P	0,27	0,22	0,59	0,30	0,49	0,35
Ba	0,21	0,17	-	-	-	-
Si	0,17	0,08	0,07	0,06	0,04	0,04
S	0,13	0,13	0,15	0,15	0,12	0,10
Cu	0,05	-	-	-	-	-
Fe	0,04	0,05	0,05	0,04	0,08	0,05
Cl	-	-	-	-	0,04	-

Dla ogniw B-NCM1 oraz B-NCM2 odnotowano zawartość Ni od 39,00 % do 40,70 %, Mn od 6,35 % do 6,51 % oraz Co od 7,66 % do 7,87 %.

Dla ogniw B-NCM3 oraz B-NCM5 odnotowano zawartość Ni od 46,00 do 50,80 %, Mn od 0,02 % do 0,11 % oraz Co od 5,00 % do 7,88 %.

Dla ogniw B-NCM4 oraz B-NCM6 odnotowano zawartość Ni od 27,30 % do 28,80 %, Mn od 16,60 % do 18,40 % oraz Co od 10,10 % do 12,60 %.

Z kart charakterystyki produktu wynika, że wszystkie ogniwa wykonane są w technologii NCM. Wykonane analizy wykazały podobieństwa w zakresie zawartości bazowych pierwiastków (nikiel, mangan, kobalt) tylko w obszarze tej samej firmy.

Z uzyskanych wyników można wywnioskować, że ogniwa firmy F2 mogą należeć do najnowszych generacji ogniw ze względu na największą spośród analizowanych ogniw zawartością niklu (Ni-ok 50%). Wysoką zawartość niklu zanotowano w przypadku ogniw firmy F1, tutaj zawartość wynosi ok 40 % przy znacznie większej zawartości manganu (Mn > 6 %).

W przypadku ogniw firmy F3 analiza wykazała koncentrację manganu na znacznie wyższym poziomie, niż w przypadku dwóch pozostałych firm. Może to wskazywać, że materiał katodowy to wariant mieszany NCM (LiNiMnCoO_2) i LMO (LiMn_2O_4).

Tab.3.3. Analiza ilościowa otrzymana dla anod wyseparowanych w trakcie demontażu

Nr próbki	B-NCM 1	B-NCM 2	B-NCM 3	B-NCM 4	B-NCM 5	B-NCM 6
Firma	1	1	2	3	2	3
Pierwiastek	Zawartość [%]					
C	53,70	41,60	46,60	64,30	63,00	64,60
Cu	31,10	44,70	36,53	24,93	26,05	27,37
Li	0,23	0,39	0,85	0,54	0,66	0,50
O	7,41	4,64	4,19	4,74	4,03	4,03
F	3,64	4,23	3,64	2,96	4,16	1,72
Si	2,16	2,60	5,85	0,03	-	0,03
P	1,45	1,47	2,24	1,89	1,83	1,34
Na	0,14	0,16	-	0,12	0,15	-
S	0,04	0,05	0,07	0,43	0,05	0,31
Zr	0,03	0,02	-	-	-	-
Ni	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,02
Cl	0,01	-	-	-	-	-
K	0,01	-	-	0,01	0,01	0,01
Cr	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01
Mn	0,01	0,01	-	0,00	-	0,01
Fe	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Co	0,01	0,01	-	-	-	-
Al	-	0,03	0,04	0,01	0,01	0,03
Ca	-	-	-	0,01	0,01	0,01

Obecność Cu wynika z tego, że anoda jest wykonana z folii Cu, na który nanoszony jest materiał anodowy. Zawartość Cu dla analizowanych anod wynosiła od 24,93 % do 44,70 %.

Zawartość węgla C wynika z obecności materiału przewodzącego jakim jest grafit. Poziom węgla C w analizowanym materiale anodowym wynosił od 41,60 % do 64,60 %.

Odnotowano również obecność Li jego poziom wyniósł od 0,23 % do 0,85 %. Tak mała koncentracja litu może wskazywać, że większość jonów litu interkalowało na katodzie w trakcie rozładowania.

Zawartość F wyniosła od 1,72 % do 4,23 %. Jego obecność może wynikać z pozostałości soli litu np. heksafluorofosforan litu LiPF_6 , która wchodzi w skład elektrolitu oraz spoiwa (np. polifluorek winylidenu PVDF).

4. Wnioski

Ogniwa NCM należą obecnie do najczęściej wybieranych typów ogniw w różnych branżach przemysłu, w szczególności przez firmy motoryzacyjne. Największy udział w budowie ogniw w każdym przypadku zajmowały elektrody (katoda- od 37,0 % do 45,5 %; anoda- od 26,0 % do 34,0 %). Analiza wykazała we wszystkich przypadkach wysoką koncentrację niklu, znacznie mniejszy udział manganu i kobaltu. W tabeli 4.1. oraz 4.2. zestawiono uśrednione wyniki dla analizowanych elektrod (anoda i katoda).

Tab. 4.1. Zestawienie uśrednionych wyników uzyskanych w trakcie demontażu i analizy półilościowej wyseparowanych katod

Nr próbki	Masa katody [g]	Udział pierwiastków w katodzie[%]			Masa pierwiastków z katody[g]		
		Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn
1	16,98	40,70	7,87	6,51	6,91	1,34	1,11
2	18,99	39,00	7,66	6,35	6,62	1,30	1,08
3	17,12	50,80	5,00	0,11	8,63	0,85	0,02
4	17,2	28,80	12,60	16,6	4,89	2,14	2,82
5	17,03	46,00	7,88	0,02	7,81	1,34	0,00
6	15,44	27,30	10,10	18,4	4,64	1,71	3,12
Średnia	17,13	38,77	8,52	8,00	6,58	1,45	1,36

Tab. 4.2. Zestawienie uśrednionych wyników uzyskanych w trakcie demontażu i analizy półilościowej wyseparowanych anod

Nr próbki	Masa anody [g]	Udział pierwiastków w anodzie[%]			Masa pierwiastków z anody [g]		
		C	Cu	Li	C	Cu	Li
1	13,76	53,70	31,10	0,23	7,39	4,28	0,03
2	11,61	41,60	44,70	0,39	5,72	6,15	0,05
3	11,78	46,60	36,53	0,85	6,41	5,03	0,12
4	12,19	64,30	24,93	0,54	8,85	3,43	0,07
5	14,80	63,00	26,05	0,66	8,67	3,58	0,09
6	11,07	64,60	27,37	0,5	8,89	3,77	0,07
Średnia	12,54	55,63	31,78	0,53	7,66	4,37	0,07

Podziękowanie

Badania realizowane w ramach dotacji statutowej 25/G/S/2018 „Opracowanie linii badawczej do bezpiecznego przetwarzania baterii wtórnych Li-Ion obejmującej proces rozładowania elektrycznego” Instytut Metali Nieżelaznych

Bibliografia

- [1] K. Baes, M. Kolk, F. Carlot, A. Merhaba, Y. Ito, Future of batteries. Winner Takes all?, Arthur D. Little, Luxembourg S.A., 2018
- [2] International Energy Agency, Global EV outlook 2017 Two million and counting, OECD/IEA, 2017; dostęp <https://webstore.iea.org/global-ev-outlook-2017>, 10/11/2018

-
- [3] N. Lebedeva, F. Di Persio, L. Boon-Brett, Lithium ion battery value chain and related opportunities for Europe, European Commission, Petten, 2016
- [4] Types of Lithium-ion, Battery University,
dostęp: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion= 10/10/2016
- [5] Paul Homewood, How Battery Chemistry Assumptions Distort Nickel And Cobalt Demand Forecasts,
dostęp
- [6] <https://notalotofpeopleknowthat.wordpress.com/2018/06/19/how-battery-chemistry-assumptions-distort-nickel-and-cobalt-demand-forecasts/>, 10/11/2018
- [7] Udział metali w bateriach wtórnych,
dostęp: https://www.stratfor.com/sites/default/files/styles/wv_small/public/cobalt-battery-composition.png?itok=Z61VHON1, 10/11/2018
- [8] Skład chemiczny baterii, dostęp <https://reliionbattery.com/technology/why-choose-lithium>, 10/11/2018

Podstawowe właściwości fizykochemiczne wybranych wód w zależności od ich roli w środowisku

Anna Morawiec¹, Adrianna Organ¹, Lilianna Piec¹, dr inż. Monika Czop², dr inż. Małgorzata Kajda – Szczesniak²

¹Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, ul. Konarskiego 18, 44-101 Gliwice,

a.morawiec95@gmail.com, adrorgan@gmail.com, liliannapiec@gmail.com

²Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, ul. Konarskiego 18, 44-101 Gliwice, monika.czop@polsl.pl, Malgorzata.Kajda-Szczesniak@polsl.pl

Streszczenie

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań podstawowych właściwości fizykochemicznych dla poszczególnych rodzajów wód powierzchniowych – wody morskiej, deszczowej oraz wodociągowej, pod kątem ich jakości oraz przeznaczenia do spożycia przez ludzi. Organizm do prawidłowego funkcjonowania potrzebuje odpowiedniej ilości wody. Zapotrzebowanie człowieka na wodę wynosi ok. 2 l/dobę. Woda przeznaczona do picia powinna być bezpieczna dla zdrowia, zatem musi posiadać odpowiednią jakość. Do oceny jakości wód służą wskaźniki pochodzące z grup: biologiczne, hydromorfologiczne oraz fizykochemiczne. Oceny jakości wody wodociągowej dokonano w oparciu o Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Słowa kluczowe: jakość wód, woda pitna, właściwości wód

1. Wstęp

Woda będąca jednym z podstawowych budulców do życia wszystkich organizmów w ekosystemie, może stanowić ponad 80% ich składu. Z uwagi na to, że woda w przyrodzie nie występuje w idealnie czystym chemicznie środowisku, a nieustający rozwój przemysłu powoduje globalne zanieczyszczenie wód, dochodzi do ciągłych zmian jej właściwości. W składzie chemicznym oprócz naturalnych składników oraz domieszek, coraz częściej można znaleźć syntetyczne związki chemiczne, wolne rodniki bądź metale ciężkie, co wpływa na pogorszenie jej jakości oraz negatywne oddziaływanie na organizmy żywe. Pod kątem fizycznej budowy, nie występują pojedyncze cząsteczki, tylko łączą się one w różne grupy, w zależności od wielkości. Ze względu na możliwość osiągania bardzo dużych ich rozmiarów, przenikanie wody w głąb komórek jest ograniczone oraz utrudnione [1].

Zanieczyszczenia wód występują, gdy w ich składzie znajdują się podwyższone ilości substancji chemicznych, bakterii oraz mikroorganizmów, niebędące jej naturalnymi składnikami. Dzielą się one na zanieczyszczenia naturalne oraz sztuczne. Jeżeli woda zawiera roztwory domieszek soli, gazów, drobnoustrojów oraz substancji organicznych, mówi się o zanieczyszczeniach naturalnych. Najmniejszą ich ilość zawiera woda opadowa, natomiast najwięcej – woda morska oraz wody podziemne, które są zanieczyszczone złożami naturalnymi [2].

Źródłami zanieczyszczeń sztucznych są ścieki, spływy rolnicze oraz składowiska odpadów komunalnych. Dzielą się na biologiczne (wirusy, grzyby, glony, bakterie) oraz chemiczne (ropa naftowa, smary, nawozy sztuczne itp.). Około jedna trzecia zanieczyszczeń wód pochodzi z atmosfery. Absorbowane pyły i gazy pochodzące z wód opadowych, znajdują się w powietrzu oraz bezpośrednio przenikają do gleby.

Zanieczyszczenia z opadów atmosferycznych przenikające do wód gruntowych, przedostawać się mogą również do wód powierzchniowych. Lądowe źródła stanowią 44% zanieczyszczeń trafiających do morza. Przemysł wydobywczy ropy naftowej wraz z transportem morskim wpływa na skażenie mórz oraz oceanów, stanowiąc 12% całkowitych zanieczyszczeń wód. Odpady powstałe w wyniku tych czynników usuwane są bezpośrednio do wody [2].

Badania wody na etapie laboratoryjnym w zakresie jej potencjalnej toksyczności są czynnościami priorytetowymi, mającymi wpływ na uniknięcie wprowadzenia substancji szkodliwych do środowiska. Jednocześnie nie ponosi się żadnych kosztów wynikających z usuwania ich z ekosystemu. Prace badawcze prowadzone są na szeroką skalę obejmując wody, osady, ścieki oraz glebę. Przeprowadzając analizy dotyczące omawianej tematyki należy pamiętać, że magazynem akumulującym wszystkie substancje jest gleba, będąca bezpośrednim nośnikiem związków chemicznych. Zaabsorbowane przez koloidy glebowe mogą one zostać pobrane przez organizmy glebowe oraz rośliny, wpływając tym samym na jakość i wielkość plonów roślin uprawnych [3].

Celem niniejszej pracy jest ocena jakości badanych wód powierzchniowych pod względem zawartości fosforu, ortofosforanów (V), azotu amonowego i azotanowego, chlorków i siarczanów (VI), a także przewodności elektrolitycznej, twardości i zasadowości ogólnej w wodach powierzchniowych przeznaczonych do zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia. Badania obejmują również test fitotoksyczności, wykonanego w celu określenia toksycznego oddziaływania na środowisko naturalne.

2. Jakość wód w Polsce

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych oraz zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne, jakość wód w Polsce określa się, przyporządkowując ją według odpowiednich parametrów do jednej z pięciu klas. Klasa I oznacza wody najlepszej jakości, natomiast klasa V – wody o najgorszej jakości. Podział ten obowiązuje w Polsce od 2005 r. oraz jest zgodny z Ramową Dyrektywą Wodną z dnia 23 października 2000 r. (2000/60/WE) – dokumentem obowiązującym dla wszystkich państw członkowskich Unii Europejskiej. Dana klasa wody determinuje również jej stan ekologiczny lub potencjał ekologiczny (dla wód sztucznych lub silnie zmienionych). Dla każdej klasy przyporządkowano również kolor, dla ułatwienia graficznych prezentacji, na przykład na mapach. W poniższej tabeli zawarto aktualnie obowiązujący podział klas [4].

Tab. 2.1. Klasy jakości wód obowiązujące w Polsce

Klasa jakości	Stan ekologiczny	Potencjał ekologiczny	Kolor
I	bardzo dobry	maksymalny	niebieski
II	dobry	dobry	zielony
III	umiarkowany	umiarkowany	żółty
IV	słaby	słaby	pomarańczowy
V	zły	zły	czerwony

Aby zaklasyfikować wodę do danej klasy jakości, musi ona spełnić szereg parametrów. Dzieli się one na trzy główne elementy – biologiczne, hydromorfologiczne oraz fizykochemiczne. W skład każdej z tych grup wchodzi poszczególne wskaźniki, zależne od typu (np. ciek, jezioro, sztuczny zbiornik wodny, woda przybrzeżna) wód powierzchniowych. Informacje na temat wymaganych wartości wskaźników oraz sposobu klasyfikacji, wykonywania pomiarów, prezentacji wyników znajdują się w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych.

Wspomniana powyżej Ramowa Dyrektywa Wodna jest dokumentem – bazą do tworzenia krajowego prawodawstwa dotyczącego ochrony wód. Jej zapisy obowiązują bezwzględnie dla wszystkich państw członkowskich Unii Europejskiej, musiały zostać uwzględnione przy tworzeniu nowego prawa w kraju. Jej głównym celem było osiągnięcie w całej wspólnotie dobrego stanu wszystkich wód do 2015 roku. Państwa takie jak Polska, które przystąpiły do Wspólnoty później oraz miały dużo większe zaniedbania na polu ochrony zasobów wodnych, dostały więcej czasu na spełnienie wymagań – ostateczny termin został wyznaczony na 2027 rok. W dyrektywie tej zostały określone sposoby działań, które poskutkują poprawą stanu wód oraz zostały

zapewnione środki finansowe na realizację tego celu. Główne działania, które mają przynieść poprawę stanu wód i wynikają z zasady zrównoważonego rozwoju to [5]:

- zaspokojenie zapotrzebowania na wodę ludności, rolnictwa i przemysłu,
- promowanie zrównoważonego korzystania z wód,
- ochrona wód i ekosystemów znajdujących się w dobrym stanie ekologicznym,
- poprawa jakości wód i stanu ekosystemów zdegradowanych działalnością człowieka,
- zmniejszenie zanieczyszczenia wód podziemnych,
- zmniejszenie skutków powodzi i suszy.

Pomimo prowadzenia działań na rzecz ochrony środowiska wodnego i wód, jest jeszcze wiele do zrobienia. Świadczą o tym najnowsze, tegoroczne raporty zarówno Najwyższej Izby Kontroli (NIK), jak i European Environment Agency (EEA). NIK zwraca uwagę na to, że błędy pojawiają się już na etapie planowania działań przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska. Zbyt mało obszarów zagrożonych nieosiągnięciem dobrego stanu była objęta monitoringiem, a przez co nie było możliwe podjęcie działań na tym obszarze – w planach na lata 2016-2020 jest nieuwzględnione 601 obszarów, co daje prawie 30% całości zagrożonych. Oceniono również jakość rzek.

W skontrolowanych przez NIK w latach 2010-2015 rzekach jedynie 10,9% z nich posiada dobry stan [6]. Najnowsze badania przeprowadzone przez EEA również ukazują, że większość rzek wraz z dorzeczami posiada stan lub potencjał ekologiczny umiarkowany lub niższy. Najgorzej sytuacja wygląda dla elementów biologicznych. W przypadku statusu chemicznego jest sporo lepiej – ponad połowa wód ma status co najmniej dobry [7]. Nie zmienia to jednak faktu, że nie jest dobrze, a założone cele wydają się coraz trudniejsze do osiągnięcia, i to w całej Europie.

3. Wpływ jakości wód na organizm człowieka

Parametry wody w wodociągach muszą być ściśle przestrzegane oraz zgodne z określonymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [8]. W poniższej tabeli zawarto wybrane wartości, które powinna spełniać woda wodociągowa.

Tab. 3.1. Wybrane wymagania dla wód wodociągowych

Parametr	Wartość parametryczna	Jednostka
azotany	50	mg/dm ³
azotyny	0,50	mg/dm ³
pH	6,5-9,5	-
siarczany	250	mg/dm ³
twardość	60-500	mg/dm ³
chlorki	250	mg/dm ³
sód	200	mg/dm ³
przewodność elektryczna	2 500	μS/cm

Dla organizmu ludzkiego woda ma szczególne znaczenie. Jest jego podstawowym budulcem (45-75% masy ciała), powinna być również podstawowym składnikiem codziennej diety dla każdej osoby. Ilość wody spożywanej na co dzień jest zależna od wielu czynników – wieku, płci, okresu ciąży (dla kobiet), wykonywanej aktywności, temperatury otoczenia. Przyjmuje się jednak, że zdrowy dorosły człowiek powinien spożywać ok. 2litrów wody dziennie. Organizm potrzebuje utrzymywać stan wody na mniej więcej tym samym poziomie, więc niezwykle ważne jest regularne nawadnianie. Z wodą z organizmu usuwają się wszelkie szkodliwe

substancje oraz produkty przemiany materii, także woda wydzielająca się jako pot reguluje temperaturę ciała. Coraz to kolejne badania potwierdzają współzależność między spożywaniem wody a wieloma chorobami, ilość wypijanej dziennie wody ma nawet wpływ na wahania samopoczucia i nastroju. Nie jest jednak obojętne, jaką wodę się pije. Ważne jest, aby wraz z wodą dostarczać do organizmu również składniki mineralne – nie powinno się więc pić wody destylowanej bądź demineralizowanej. Najważniejsze składniki mineralne, które powinna dostarczać woda to: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Stanowią one ponad 90% składu mineralnego wód naturalnych. Wymienione jony pełnią bardzo istotną rolę w funkcjonowaniu organizmu, dlatego przy wybieraniu wody do picia ważne jest zwracanie uwagi na jej skład mineralny [9].

4. Charakterystyka badanych wód powierzchniowych

W celu wykonania badań właściwości fizykochemicznych pobrano próbki wody morskiej, deszczowej oraz wodociągowej do butelek ze szczelnym korkiem o pojemności nieprzekraczającej 1 dm³. Naczynia wykonane były z tworzywa sztucznego, niewpływającego na zmianę właściwości chemicznych wody. Pojemniki użyte do magazynowania wody zostały dokładnie sprawdzone pod kątem zanieczyszczeń. Wszystkie naczynia z pobranymi próbkami wód zostały oznakowane w czytelny i trwały sposób. Wody zostały pobrane w miesiącu czerwcu, co może wpływać na ich wartości w porównaniu do innych miesięcy roku. Analizy fizykochemiczne wód przeprowadzono w miesiącu ich pobrania. Wody przechowywano w lodówce w celu zapobiegania zmianom ich właściwości.

Analizie fizykochemicznej poddano wody:

- deszczową, pochodzącą z okolic Mikołowa,
- morską z Bałtyku,
- wodociągową, pochodzącą z Gliwic (dzielnica Politechnika).

Powyższe wody nie wykazywały żadnych szczególnych właściwości wizualnych – były przejrzyste, bez widocznych zanieczyszczeń w nich pływających. Ponadto woda wodociągowa nie posiadała żadnego smaku ani zapachu.

5. Metodyka badań

W celu określenia podstawowych właściwości fizykochemicznych badanych wód - morskiej, deszczowej oraz wodociągowej przeprowadzono szereg oznaczeń. Wszystkie oznaczenia przeprowadzono zgodnie z wymogami norm, przedstawionymi w tabeli 5.1.

W ramach badań wykonano test fitotoksyczności z zastosowaniem roślin z trzech kategorii sugerowanych przez OECD [10]:

- jednoliściennych – pszenica (kategoria 1),
- dwuliściennych – gorczyca (kategoria 2),
- dwuliściennych – rzeżucha (kategoria 3).

Badania fitotoksyczności z zastosowaniem ww. nasion roślin przeprowadzono zgodnie z obowiązującą normą [11]. Test fitotoksyczności przeprowadzono dwukrotnie. Dla pierwszej próby czas wegetacji nasion wynosił 168 h, natomiast dla drugiej 72 h. W przypadku próby przechowywanej przez 168 h zasiano po 25 ziaren rzeżuchy i gorczycy oraz 10 nasion pszenicy na podłożu analizowanych wód. Dla prób rosnących 72h zasiano po 10 nasion każdej z roślin. W obydwóch przypadkach użyto wykiełkowanych nasion. Równoległe z testami właściwymi wykonano próby kontrolne.

Tab. 5.1. Wykaz norm zastosowanych w analizie fizykochemicznej wybranych wód powierzchniowych.

Oznaczenie	Norma
Oznaczanie zasadowości mineralnej (Z_p) i zasadowości ogólnej (Z_m) w wyciągu wodnym z odpadów	PN-EN ISO 9963-1:2001. Jakość wody. Oznaczanie zasadowości. Część 1: Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny.
Oznaczanie twardości ogólnej w wyciągu wodnym z odpadów	PN-EN ISO 7218:2008/Ap1:2010P. Mikrobiologia żywności i pasz. Wymagania ogólne i zasady badań mikrobiologicznych.
Oznaczanie kwasowości ogólnej (K_p) i mineralnej (K_m) w wyciągu wodnym z odpadów	PN-EN ISO 9963-1:2001. Jakość wody. Oznaczanie zasadowości. Część 1: Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny.
Oznaczanie zawartości azotu amonowego w odpadach	PN-ISO 5664:2002. Jakość wody. Oznaczanie azotu amonowego. Metoda destylacyjna z miareczkowaniem.
Oznaczanie zawartości chlorków w wyciągu wodnym z odpadów	PN-ISO 9297:1994. Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
Oznaczanie zawartości fosforu w odpadach	PN-EN ISO 6878:2006/Ap2:2010P. Jakość wody. Oznaczanie fosforu. Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu.
Oznaczanie zawartości potasu, sodu, wapnia i litu metodą fotometrii płomieniowej w wyciągu wodnym	PN-Z-15011-3:2001. Kompost z odpadów komunalnych. Oznaczanie: pH, zawartości substancji organicznej, węgla organicznego, azotu, fosforu i potasu.
Oznaczenie pH wyciągu z odpadów	PN-EN ISO 10523:2012. Jakość wody. Oznaczanie pH.
Oznaczanie zawartości siarczanów (VI) w wyciągu wodnym z odpadów	PN-ISO 9280:2002. Jakość wody. Oznaczanie siarczanów(VI). Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru.
Oznaczanie suchej pozostałości	PN-EN 15934:2013-02. Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady, gleba oraz odpady. Oznaczanie suchej masy poprzez oznaczanie zawartości suchej pozostałości lub zawartości wody.
Oznaczanie przewodności elektrolitycznej	PN-EN 27888:1999. Jakość wody. Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej.

6. Wyniki badań

W tabeli 6.1 znajdują się średnie wartości wyznaczanych zawartości pierwiastków.

Tab. 6.1. Zawartość poszczególnych pierwiastków w badanych wodach

Oznaczenie	Woda deszczowa	Woda wodociągowa	Woda morska	Jednostka
zawartość magnezu	0,030	0,310	1,730	mg/dm ³
chlorki	9,220	57,60	5184,000	mg _{Cl} /dm ³
azot amonowy	0,653	0,747	11,760	mg _{NNH₄} /dm ³
azot azotanowy	0,002	0,015	0,002	mg _{NO₃} /dm ³
siarczany	0,027	0,067	0,497	mg _{SO₄} /dm ³
zawartość Na	0,630	22,77	2630,500	mg/dm ³
zawartość Li	0,090	0,220	16,250	mg/dm ³
zawartość K	0,860	2,400	121,250	mg/dm ³
zawartość Ca	1,860	36,93	1201,750	mg/dm ³
zawartość Ba	2,170	3,210	275,500	mg/dm ³
ortofosforany (V)	2,573	2,280	1,053	mg _{PO₄} /dm ³
fosfor (P)	0,841	0,745	0,344	mg _P /dm ³

Porównując wartości znajdujące się w tabeli 3.1., z wynikami analiz zawartymi w tabeli 6.1., można stwierdzić, że badana woda wodociągowa spełnia normy jakościowe zawarte w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [8]. Oznacza to, że woda ta nadaje się do spożywania przez ludzi, jest całkowicie bezpieczna dla zdrowia i życia. Pijąc wodę wodociągową dostarczamy organizmowi niezbędnych do jego funkcjonowania minerałów. Woda deszczowa poza zawartością ortofosforanów (V) i fosforu posiada niższe wartości w porównaniu do wody wodociągowej. Jednocześnie duża zawartość ortofosforanów (V) i fosforu może powodować, że woda ta trafiając do zbiorników naturalnych, znacznie zwiększy poziom eutrofizacji. Niska zawartość związków siarki i azotu może być związana z miesiącem poboru wody – w czerwcu nie panuje okres grzewczy, przez co do powietrza trafia znacznie mniej zanieczyszczeń mogących wpłynąć na jakość i skład wody opadowej. Zawartość pierwiastków w wodzie deszczowej jest poniżej poziomów maksymalnych dla ścieków przemysłowych ustalonych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [12]. Tym samym woda deszczowa, trafiając do kanalizacji ogólnospławnej nie spowoduje większych zakłóceń w pracy oczyszczalni ścieków, która przyjmuje ścieki przemysłowe, mające podwyższone wartości tych parametrów. Natomiast wartości pierwiastków w wodzie morskiej znacznie się różnią. Ilość ortofosforanów (V) i fosforu jest znacznie niższa niż w przypadku dwóch wcześniej analizowanych wód, co oznacza, że procesy eutrofizacyjne nie będą zachodzić w szybkim tempie. Bałtyk jest morzem silnie zasolonym, o czym świadczy ponad 100-krotnie większa zawartość sodu w wodzie morskiej w porównaniu do wody wodociągowej. Znacznie większe ilości występują także w przypadku baru, potasu, wapnia, litu, chlorków, magnezu. Skutkiem będzie dużo większa twardość wody morskiej niż wody wodociągowej i wody deszczowej. Więcej jest również azotu amonowego.

W tabeli 6.2 przedstawiono wyniki pozostałych analizowanych parametrów wód.

Tab. 6.2. Wartości pozostałych wskaźników dla badanych wód

Oznaczenie	Woda deszczowa	Woda wodociągowa	Woda morska	Jednostka
twardość ogólna	0,050	0,390	2,670	mg/dm ³

pH	5,660	6,900	6,240	-
kwasowość ogólna	0,730	0,600	0,530	mval/dm ³
zasadowość ogólna	0,470	4,570	2,200	mval/dm ³
sucha pozostałość	4,182	4,688	14,948	mg/dm ³
pozostałość po prażeniu	0,102	0,136	6,150	mg/dm ³
straty przy prażeniu	4,080	4,552	8,798	mg/dm ³
przewodność elektrolityczna	29,070	657,330	10 546,670	μS/cm

W przypadku zawartych w powyższej tabeli parametrów, wartości dla wody wodociągowej spełniają wymagania Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [8]. Dla każdej wody najpierw mierzono jej odczyn pH, by na jego podstawie określić, jaka w wodzie będzie występować kwasowość lub zasadowość. W przypadku wszystkich badanych wód zmierzone pH pozwoliło wykluczyć kwasowość mineralną oraz zasadowość mineralną, i przeprowadzić analizę tylko dla jednego, występującego przypadku. Jak można było wywnioskować na podstawie zawartości pierwiastków powodujących twardość wód, przedstawionej w tabeli 6.1., twardość wody morskiej jest większa niż twardość pozostałych badanych wód. Analogicznie z większą twardością wody morskiej występuje również większa masa suchej pozostałości – większa o ponad 10 mg niż dla pozostałych badanych wód. Natomiast stosunek strat przy prażeniu do pozostałości przy prażeniu jest porównywalny dla wody deszczowej i wodociągowej – po prażeniu pozostałość jest w śladowych ilościach, ok 2% suchej pozostałości. Może to oznaczać, że w tych wodach znajdowała się spora część substancji organicznych, które uległy rozkładowi. W przypadku wody morskiej pozostałość po prażeniu przekracza 40% suchej pozostałości. Przewodność elektrolityczna jest związana bezpośrednio z zawartością wapnia i magnezu, rozpuszczonymi w wodzie solami oraz z twardością wody. Zmierzone wartości przewodności potwierdzają te zależności – największą wartość przewodności ma woda morska.

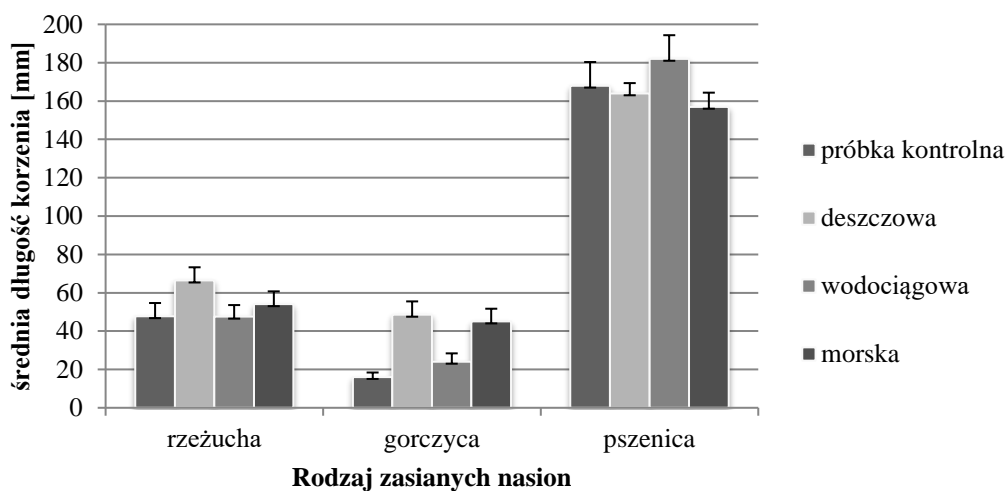
W ramach badań wykonano również test fitotoksyczności na analizowanych próbkach wód: deszczowej, wodociągowej oraz morskiej. Do testu zakwalifikowano nasiona, których zdolność kiełkowania przekroczyła 90%. Oznaczenie przeprowadzono z zastosowaniem nasion rzeżuchy ogrodowej, gorczycy oraz pszenicy. Równocześnie z testami właściwymi wykonano próby kontrolne.

Test został zrealizowany dwukrotnie dla każdej badanej próbki wody. W przypadku pierwszej okres wegetacji trwał 168 h, w drugiej 72 h.

Po zadanych czasie zmierzono długość korzenia oraz pędu dwóch prób oraz sporządzono ocenę stymulującego/inhibicyjnego wpływu analizowanej wody. Inhibicję/stymulację określono na podstawie pomiaru wzrostu korzeni i pędów, które z kolei odniesiono do prób kontrolnych.

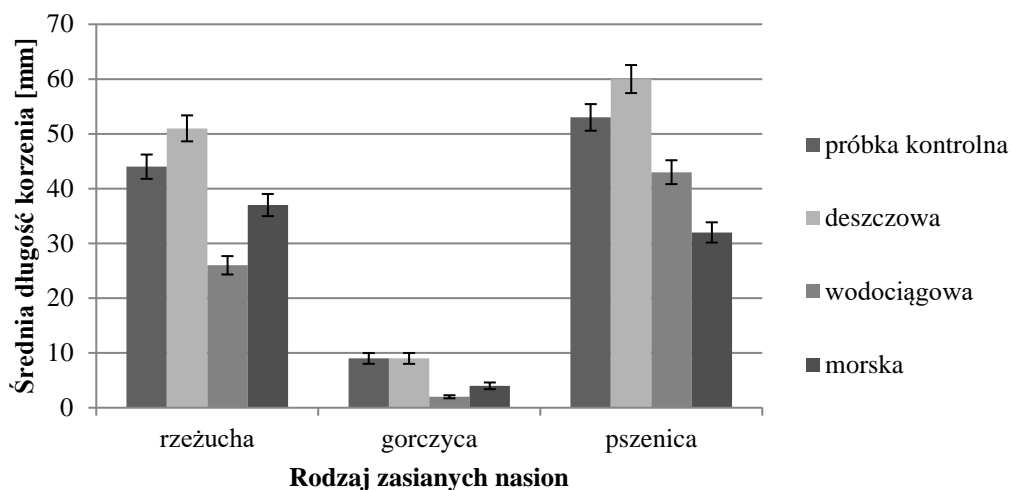
Na rysunkach 6.1 i 6.2 przedstawiono wyniki pomiarowe średnich długości korzeni rzeżuchy, gorczycy oraz pszenicy po 168 h wegetacji oraz 72 h na badanych wodach powierzchniowych.

W pierwszym przypadku (po czasie 168 h) zauważono, że najdłuższe korzenie na badanych wodach uzyskano w oparciu o wysianą pszenicę, dużo mniejszy przyrost odnotowano na rzeżusze ogrodowej oraz gorczycy (Rys. 6.1).



Rys. 6.1 Porównanie średniej długości korzeni w zależności od rodzaju badanej wody po 168 h, źródło własne

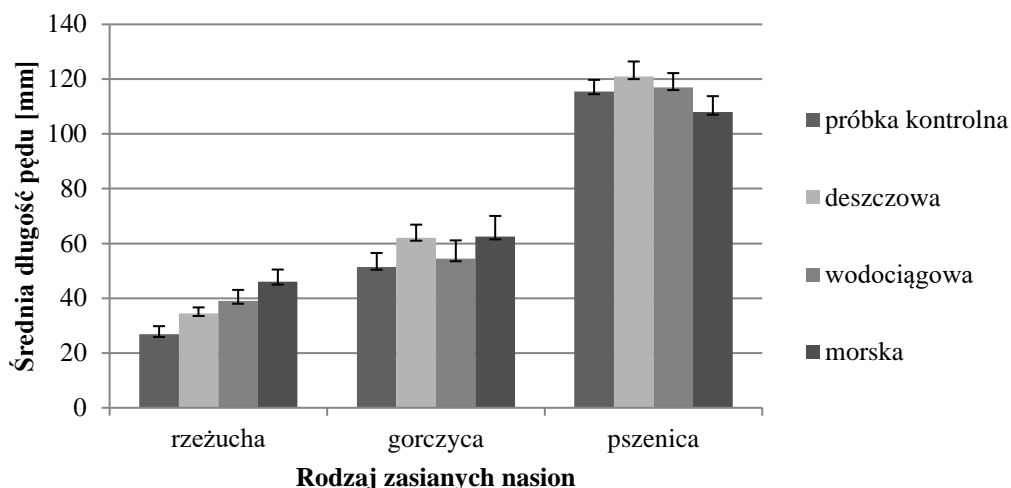
W przypadku drugiej próby po 72 h zaobserwowano wzrost średniej długości korzenia rzeżuchy, gorczycy oraz pszenicy na wodzie deszczowej (Rys. 6.2). Łatwo zauważyć ułomność nasion gorczycy w analizowanych próbach na podłożu badanych wód.



Rys. 6.2 Porównanie średniej długości korzeni w zależności od rodzaju badanej wody po 72 h, źródło własne

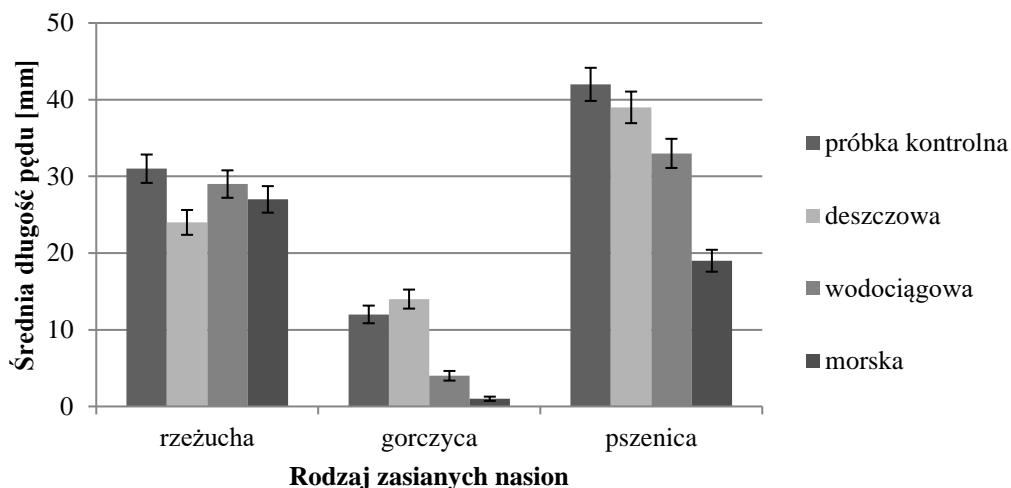
Na rysunkach 6.3 i 6.4 przedstawiono zależności średnich długości pędów po 168 h oraz 72 h.

W tym przypadku również zauważono po 168 h wzrost pędu pszenicy na badanych wodach, lecz nasiona gorczycy lepiej zareagowały z analizowanym, wodnym podłożem (Rys. 6.3).



Rys. 6.3 Porównanie średniej długości pędów w zależności od rodzaju badanej wody po 168 h, źródło własne

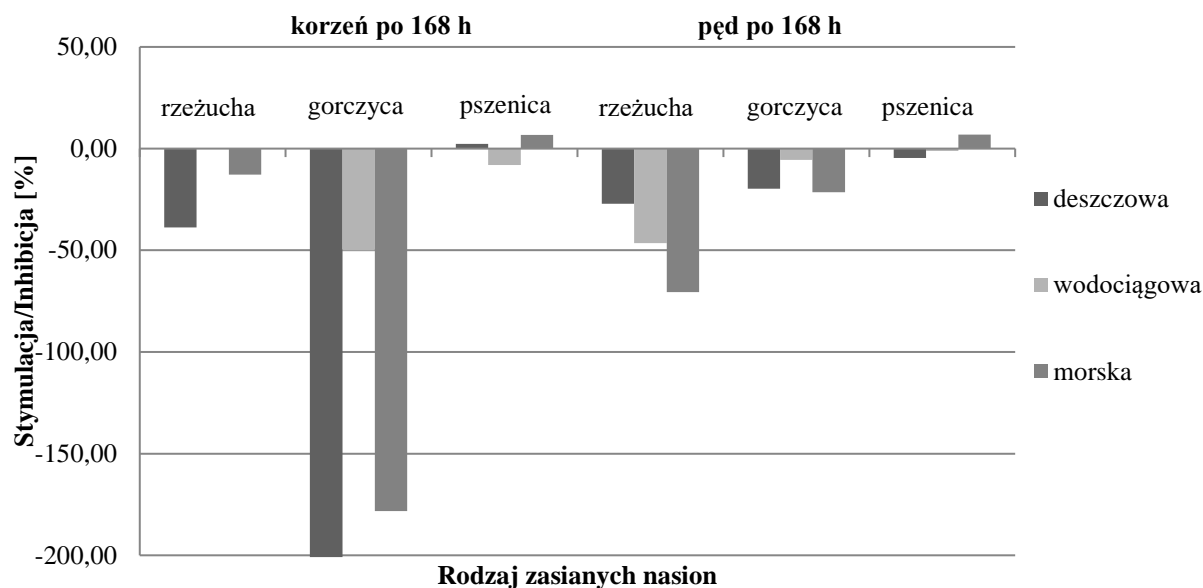
Zauważono spadek średnich długości pędów po 72 h (Rys. 6.4) w przypadku wody morskiej. Najmniejszy wzrost pędu zaobserwowano dla gorczycy, porównywalnie do średnich długości korzenia po 168 h.



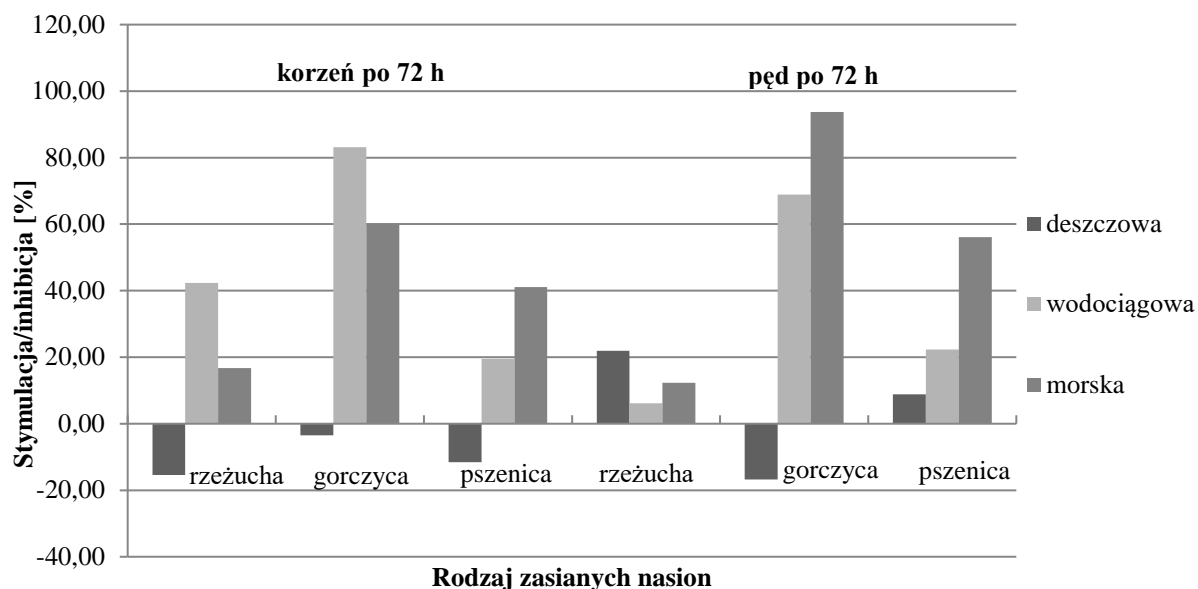
Rys. 6.4 Porównanie średniej długości pędów w zależności od rodzaju badanej wody po 72 h, źródło własne

Test fitotoksyczności po 168 h wskazał działanie stymulujące korzeni oraz w mniejszym stopniu pędu na podłożu analizowanych wód - deszczowej, wodociągowej oraz morskiej (Rys. 6.5). W przypadku wody morskiej można zaobserwować niewielkie działanie inhibicyjne na wysianych ziarnach pszenicy.

Test fitotoksyczności po 72 h wskazał działanie inhibicyjne roślin na podłożu analizowanych wód lecz właściwości stymulujące przejawiały się również po 72 h od wysiania. Nastąpił powolny rozrost roślin, który jednak w miarę upływu czasu ulegał przyspieszeniu. Pomimo wysokich wartości współczynników inhibicyjnych, badana próbka wykazywać może właściwości sprzyjające wzrostowi roślin (Rys. 6.6).



Rys. 6.5 Zależności stymulujące/inhibycyjne korzeni oraz pędów dla badanych wód, źródło własne



Rys. 6.6 Porównanie wartości współczynnika stymulacji/inhibicji roślin po 72 h wegetacji, źródło własne

7. Podsumowanie

Podstawowym budulcem ludzkiego organizmu jest woda, która powinna być ważnym składnikiem codziennej diety. Ilość wody jaką należy spożywać zależy od wielu czynników, indywidualnych dla każdego człowieka, uzależnionych między innymi od wieku czy też wykonywanej aktywności. Jednak żeby woda mogła być określona jako zdatna do spożycia powinna spełniać określone normy. Przeprowadzone oznaczenia pozwoliły ustalić zdatność określonych wód powierzchniowych do spożycia przez człowieka. Zauważono, że woda wodociągowa pochodząca z Gliwic (dzielnica Politechnika) swoim składem i wykazywanymi właściwościami spełnia wymagania stawiane wodom wodociągowym w Polsce według Rozporządzenia Ministra Zdrowia. Oznacza to, że może być ona bezpiecznie spożywana bez powodowania uszczerbku na zdrowiu. Wykonując identyczne oznaczenia dla wody morskiej stwierdzono, że podwyższona zawartość pierwiastków może negatywnie wpłynąć na zdrowie człowieka zaburzając funkcjonowanie organizmu.

Zdecydowanie odradza się picie wody morskiej, gdyż spożywanie wody zawierającej duże ilości sodu może prowadzić do poważnych chorób i zaburzeń w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu. Dla odpowiedniego

funkcjonowania gospodarki wodnej u człowieka istotnymi pierwiastkami są sód i potas, których w wodzie morskiej jest za dużo, natomiast w wodzie deszczowej pobranej w Mikołowie zdecydowanie za mało, aby mogła być ona odpowiednia do spożywania przez człowieka. Dlatego też zdecydowanie bardziej zaleca się wykorzystywanie wody deszczowej gromadzonej w odpowiednich, przeznaczonych do tego celu zbiornikach do podlewania roślin, którym nie powinna ona zaszkodzić, a wręcz przeciwnie. Dodatkową korzyścią takiego rozwiązania jest oszczędność zasobów wody pitnej oraz pieniędzy. Przeprowadzony test fitotoksyczności wykazał, że we wszystkich trzech rodzajach wód nie występują szkodliwe substancje, które mogłyby przyczynić się do zahamowania wzrostu roślin. Można zauważyć, że ziarna pszenicy wykazują się największą tolerancją na różne warunki zależne od danego rodzaju analizowanej wody.

Podziękowanie

Podziękowania składamy na rzecz Katedry Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, działającej na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej.

Bibliografia

- [1] Traczewska T. M., Sitarska M., Badanie toksyczności wody wodociągowej poddanej działaniu plazmy niskotemperaturowej, str. 2.
- [2] Zanieczyszczenia wód, skąd się biorą ścieki, <http://zwickstrzelin.pl/zanieczyszczenia-wod,26.html>, z dnia 27.06.2018 r.
- [3] Pawłowska B., Bachowska B., Bałczewski P., Biczak R., Badania fitotoksyczności fosfonowych cieczy jonowych, t. II, str. 239-251, 2014 r.
- [4] Dz. U. 2011 poz. 1549, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych.
- [5] Ramowa Dyrektywa Wodna, <http://kzgw.gov.pl/files/do-pobrania/Ramowa-Dyrektyw-Wodna.pdf>, z dnia 5.11.2018 r.
- [6] Departament Środowiska NIK, Informacja o wynikach kontroli, działania Inspekcji ochrony środowiska na rzecz poprawy jakości wód w rzekach, <https://www.nik.gov.pl/plik/id,15708,vp,18193.pdf>, z dnia 5.11.2018 r.
- [7] European Environmental Agency, European waters Assessment of status and pressures 2018, EEA Report no. 7/2018.
- [8] Dz. U. 2017 poz. 2294, Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [9] Derkowska-Sitarz M., Adamczyk-Lorenc A., Wpływ składników mineralnych rozpuszczonych w wodzie pitnej na organizm człowieka, Prace Naukowe Instytutu Górniczego Politechniki Wrocławskiej tom 123, nr 34, str. 39-48.
- [10] OECD. 2006. Guideline for the testing of chemicals: Proposal for a new Guideline 227. Terrestrial Plant Test: Vegetative Vigour Test.
- [11] PN-EN ISO 11269-2:2013-06. Jakość gleby. Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową. Część 2: Wpływ zanieczyszczonej gleby na wschody i wczesny wzrost roślin wyższych.
- [12] Dz.U. 2014 poz. 1800, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

Wpływ dopływu rzeki Kortówki na występowanie zjawiska lekooporności bakterii w rzece Łynie

Piotr Jachimowicz¹

¹Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Nauk o Środowisku, Naukowe Koło Mikrobiologów Molekularnych "Coccus", ul. Prawocheńskiego 1, Olsztyn,

adres email: piotr.jachimowicz@student.uwm.edu.pl

Streszczenie

Antybiotyki od lat stanowią narzędzie pozwalające na ochronę zdrowia publicznego oraz utrzymanie odpowiedniej jakości życia społeczeństwa. Występowanie bakterii opornych na antybiotyki jest jednym z największych zagrożeń dla zdrowia człowieka, gdyż zmniejsza skuteczność leczenia chorób bakteryjnych oraz zwiększa śmiertelność związaną z wywoływanymi przez nie chorobami. Celem przeprowadzonych badań była analiza występowania bakterii lekoopornych na odcinku rzeki Łyny oraz jej dopływu (Kortówki). W wyniku badań zauważono nieznaczne zwiększenie się ogólnej liczby bakterii w 37°C z 1050 do 1250 jtk/ml wody. Procentowy udział bakterii opornych w ogólnej liczbie bakterii nie zmieniał się znacząco pod wpływem dopływu wody z Kortówki. W przypadku bakterii opornych na amplicylinę oscylował na poziomie 10%, zarówno przed jej i za dopływem rzeki Kortówki. Udział bakterii opornych na chloramfenikol wzrósł o 4%, a na doksycylinę spadł o 0,1% na stanowisku za dopływem Kortówki do Łyny. Nie stwierdzono wpływu dopływu rzeki Kortówki na występowanie zjawiska lekooporności bakterii w rzece Łynie.

Słowa kluczowe: lekooporność bakterii, rzeka, wody powierzchniowe, Kortówka, Łyna

1. Antybiotyki w środowisku wodnym

Antybiotyki są niezbędne do utrzymania odpowiedniego zdrowia publicznego i jakości życia społeczeństwa. Tysiące różnych związków aktywnych jest obecnie stosowanych w dużych ilościach w celu leczenia lub zapobiegania chorob ludzi i zwierząt. Stężenie antybiotyków w środowisku naturalnym może wahać się od kilku do kilkuset nanogramów na litr wody[1]. Najwyższe ilości występują zwykle na obszarach z silną presją antropologiczną tj. miejsca zrzutów ścieków, miejscach gdzie gleba podawana jest nawożeniu obornikiem czy otoczeniu akwakultury itp.[2]. W badaniach prowadzonych przez Yang i in. wykazano, że na terenie chronionym źródła rzeki pozbawionym antropopresji nie stwierdzono występowania antybiotyków w cieku. Natomiast na obszarze zurbanizowanym odnotowano stężenie demeklocykliny i tetracykliny na poziomie od 0,06 do 0,32 µg/L. W dalszej części biegu rzeki (część użytkowana rolniczo) dodatkowo zaobserwowano występowanie takich antybiotyków jak oksytetracyklina, doksycyliny oraz chlortetracyklina na poziomie od 0,07 do 0,31µg/L[3].

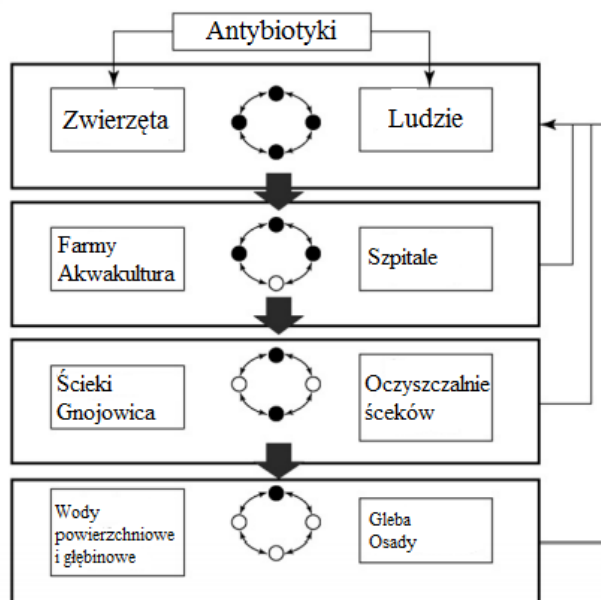
Stężenie antybiotyków w środowisku nie tylko zależy od ciągłości ich uwalniania ale także ich trwałości. Antybiotyki można podzielić na dwie grupy: łatwo rozkładające oraz długo rozkładające się. Do tych nielicznych szybko rozkładających się zaliczyć możemy penicyliny. Natomiast do drugiej grupy antybiotyków zaliczymy fluorochinolony, makrolidy czy tetracykliny, które znacznie dłużej pozostają w środowisku wodnym oraz kumulują się w wyższych stężeniach. Do najczęściej występujących w środowisku wodnym antybiotyków zaliczamy chinolony i sulfonamidy, co ściśle związane jest z ich zużyciem w leczeniu ludzi i zwierząt[4].

Antybiotyki, które nie są lub były tylko częściowo usunięte w procesie oczyszczania ścieków trafiają do wód powierzchniowych, gdzie mogą wpływać na organizmy na różnych poziomach troficznych odbiornika. Do takich zmian zaliczyć możemy: zmniejszenie liczebności i aktywności bakterii nityfikacyjnych, zachwianie równowagi w populacji glonów, działanie ekotoksyczne substancji przeciwbakteryjnych na *Chlorella sp.*, zaburzenia szlaków metabolicznych mikroorganizmów, wpływ na zmiany rozwoju makrofitów, wpływa na zdolności rozrodcze i wylęg organizmów wodnych[5].

2. Lekooporność bakterii

Oporność bakterii na antybiotyki, czy inne środki przeciwdrobnoustrojowe jest jednym z największych zagrożeń dla zdrowia człowieka. Znacznie zmniejsza to prawdopodobieństwo skutecznego leczenia zakażeń, zwiększa zachorowalność oraz śmiertelność związaną z powszechnością występujących chorób o podłożu bakteryjnym [6].

Na zwiększenie się liczby bakterii lekoopornych w środowisku wpływ ma ilość stosowanych środków przeciwdrobnoustrojowych u ludzi, zwierząt i w rolnictwie (Rys.1). Problem spowodowany jest głównie tym, iż antybiotyki metabolizowane są w niewielkim stopniu w organizmie ludzkim. Pozostałości, które nie zostały wykorzystane, wydalane są wraz z moczem i kałem [7]. Te trafiają następnie do oczyszczalni ścieków i nie są w pełni usuwane, przez co migrują dalej do środowiska naturalnego. Innym problemem stanowią antybiotyki, które dostają się do oczyszczalni ścieków generując zjawisko lekooporności w bytującej tam biocenozie nawet przy zachodzącej redukcji bakterii na poziomie 99% w całym systemie[8]. W badaniach przeprowadzonych przez Harnisz (2013) stwierdzono, że zrzut ścieków wypływających z systemu Miejskiej Oczyszczalni Ścieków "Łyna" miała znaczny wpływ na liczebność mikroorganizmów lekoopornych w rzece Łynie. W przypadku lekooporności na takie antybiotyki jak oksytetracyklina, norfloksacyna, roksytromycyna czy erytromycyna odnotowano wzrost od 6- 42% (względem ogólnej liczby bakterii heterotroficznych) między odcinkiem przed miejscem zrzutu ścieków a za miejscem zrzutu. Zrzut ścieków oczyszczonych nie wpłynął na liczebność bakterii opornych naamoksycylinę, doksycylinę czy enflofloksacynę [9].



Rys.1 Źródła i dystrybucja antybiotyków i lekooporności bakterii w środowisku [2]

Oporność bakterii można podzielić na naturalną (wrodzoną) lub nabytą. Oporność wrodzona jest naturalną cechą szczepu lub gatunku i nie stanowi ryzyka w przenoszeniu oporności na inne bakterie [10]. Przykładem oporności wrodzonej jest niewrażliwość pałeczek Gram-ujemnych na działanie makrolidów oraz penicyliny G czy oporność bakterii beztlenowych na aminoglikozydy [11]. Oporność wrodzona nie oznacza jednak całkowitego braku reakcji na dany antybiotyk. Oporność nabyta występuje u organizmów, które początkowo były wrażliwe na dany antybiotyk, ale na skutek zmian zachodzących w genomie, głównie w wyniku mutacji spontanicznych, nabyły cech oporności [12]. Geny warunkujące oporność, w procesach koniugacji, transdukcji i transformacji, mogą zostać przekazane antybiotykowrażliwym szczepom. Do mobilnych elementów zawierających geny oporności należą plazmidy, integrony i transpozony. Wertykalne przenoszenie genów oznacza dziedziczenie niewrażliwości przez potomne klony bakterii [13].

3. Cel

Celem pracy była ocena wpływu dopływu rzeki Kortówki na występowanie zjawiska lekooporności bakterii w rzece Łynie na antybiotyki takie jak ampicylina, chloramfenikol czy doksycylina.

4. Materiały i metody

Miejszem poboru prób była rzeka Łyna oraz jej dopływ jakim jest rzeka Kortówka. Łyna płynie przez centralną część województwa warmińsko-mazurskiego. Całkowita powierzchnia zlewni to 7126 km². Zlewnia rzeki jest głównie zagospodarowana na cele leśne i rolnicze. Obszary zurbanizowane występują głównie w północnej części rzeki. Źródła rzeki zlokalizowane są w rezerwacie "Źródła Łyny" w okolicy wsi Orłowo i Łyna. Kończąc swój bieg Łyna wpada do Pregoty na terenie obwodu kalingradzkiego, która następnie wpływa do Zalewu Wiślanego. Całkowita długość rzeki to 264 km, z czego 190 km przepływa przez terytorium Polski. Ma liczne dopływy, a największe z nich to: Marózka, Kwieła, Elma czy Wadąg. W swym górnym biegu rzeka przepływa przez wiele jezior tj. Krzyżówko, Brzezinek, Brzeźno, Morze, Kiernoz Mały, Kiernoz Wielki, Łańskie czy Ustrych [14,15].

Natomiast rzeka Kortówka wypływa z poddawanego wieloletniej rekultywacji jeziora Kortowskiego, którego jest głównym dopływem. Rzeka swój początek bierze z Jeziora Ukiel, następnie wpływa do Jeziora Kortowskiego w części północno-wschodniej, wypływa w części południowej i dalej w odległości ok 1,2 km uchodzi do Łyny. Na odpływie z jeziora (tuż nad dnem) w zastawce umieszczony jest wylot rurociągu służącego do rekultywacji Jeziora Kortowskiego. Kortówka ma długość 1,6 km, a jej zlewnia o powierzchni 25,88 km² jest największą zlewnią cząstkową Jeziora Kortowskiego [16]. W ramach badań wyznaczone zostały 3 miejsca poboru prób (Rys.2). Pierwszy z nich został zlokalizowany na wypływie rzeki Kortówki z jeziora Kortowskiego(A), następny na rzece Łynie 200 m przed dopływem rzeki Kortówki(B) a ostatni 200m za dopływem (C).



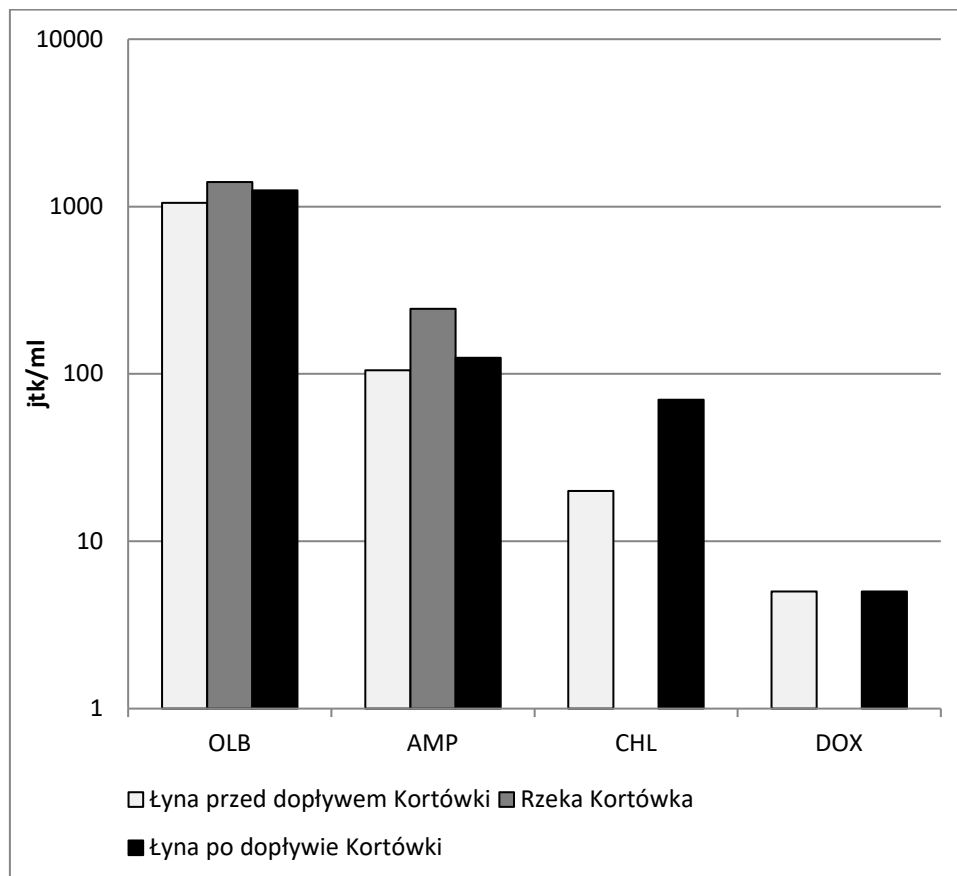
Rys.2 Miejsce poboru prób: A- rzeka Kortówka przy wypływie z hypolimnionujeziora Kortowskiego, B - rzeka Łyna przed dopływem rzeki Kortówki, C - rzeka Łyna po dopływie rzeki Kortówki

Próbki wody z wyżej wymienionych stanowisk pobrane zostały w okresie letnim (czerwiec 2018) do jałowych butelek, a następnie dostarczone do laboratorium. Odpowiednie rozcieńczenia próbek wody wysiewano na płytki

Petriego z podłożem odżywczym TSA (Tryptic Soy Agar) oraz podłożem TSA z dodatkiem odpowiednich antybiotyków tj. amplicyliny, doksycyliny oraz chloramfenikol. Następnie próbki inkubowano w temperaturze 37°C przez 48h. Hodowane kolonie policzono, a wyniki zostały wyrażone w jtk (jednostki tworzące kolonie) na ml wody.

5. Wyniki

Najwyższą liczebność ogólnej liczby bakterii wyhodowanych w 37°C (OLB) stwierdzono w próbce wody z rzeki Kortówki z jeziora Kortowskiego (1400 jtk/ml). W punkcie zlokalizowanym przed dopływem (B) Kortówki do Łyny liczebność bakterii oscylowała na poziomie 1050 jtk/ml, natomiast za dopływem (C) wartość ta zwiększyła się do 1250 jtk/ml badanej próbki wody (rys.3).



Rys.3 Udział bakterii opornych na badane klasy antybiotyków na różnych miejscach poboru prób. OLB - ogólna liczba bakterii w 37°C; AMP - liczba bakterii wykazująca oporność na amplicylinę; CHL - liczba bakterii wykazująca oporność na chloramfenikol; DOX - liczba bakterii wykazująca oporność na doksycylinę.

Największą liczbą bakterii wykazujących oporność na amplicylinę (AMP) odnotowano w rzece Kortówce (245 jtk/ml). W przypadku punktu zlokalizowanego przed dopływem wartość ta wynosiła 105 jtk/ml, a w punkcie C (zlokalizowanym za dopływem) wartość ta wzrosła do 125 jtk/ml. Przeprowadzone badania wykazały także, że bakterie antybiotykooporne na amplicylinę stanowiły od 10 do 17,5% ogólnej liczby bakterii we wszystkich analizowanych próbach wody rzecznej.

W przypadku bakterii lekoopornych na chloramfenikol (CHL) nie stwierdzono występowania mikroorganizmów opornych na tą substancję w rzece Kortówce. W pozostałych dwóch punktach ich liczebność wahała się od 20 do 70 jtk/ml, odpowiednio przed i za dopływem rzeki Kortówki. Liczebność bakterii opornych na chloramfenikol w stosunku do ogólnej liczby bakterii w badanych punktach wynosiła od 2 do 6%.

Bakterie odporne na doksycylinę (DOX) stanowiły od 0,4 do 0,5% ogólnej liczby bakterii. Nie stwierdzono występowania bakterii opornych na ten antybiotyk na wypływie rzeki Kortówki z jeziora Kortowskiego. W punkcie poboru prób zlokalizowanym przed i po dopływem liczebność bakterii lekoopornych wyniosła 5 jtk/ml.

6. Dyskusja i wnioski

Wpływ na ogólną liczbę bakterii w wodach rzecznych ma szereg parametrów fizyko-chemicznych tj. temperatura, światło, odczyn, zawartość tlenu, wapnia, żelaza, fosforu, azotu, węgla, substancji organicznych, co prowadzi do zmian żyzności ekosystemu oraz w populacji mikroorganizmów. W badaniach przeprowadzonych przez Augustynowicz i innych (2015) wykazano silną korelację między ogólną liczbą tlenowych drobnoustrojów saprofitycznych, ogólną liczbą grzybów i najbardziej prawdopodobną liczbą (NPL) bakterii amonifikacyjnych a temperaturą wody oraz wzrostem zawartości węgla organicznego w poszczególnych odcinkach rzeki Wisły [17]. Natomiast w badaniach prowadzonych na rzece Biebrzy przez Frąk (2010) stwierdzono, że zwiększona liczebność mikroorganizmów związana jest z występującymi zanieczyszczeniami pochodzącymi z terenów miejskich i wiejskich [18].

Zjawisko lekooporności wywoływane jest najczęściej występowaniem antybiotyków w środowisku wodnym [19]. Antybiotyki, które dostają się do rzek zazwyczaj kumulowane są w osadach dennych lub degradują z czasem w środowisku wodnym [20]. W badaniach przeprowadzonych przez Hirsh (1999) badano rozkład antybiotyku (erytromycyny) w środowisku wodnym. W miejscu zrzutu ścieków z oczyszczalni ścieków do rzeki odnotowano koncentracje na poziomie 1,76 µg/L, w dalszym odcinku cieku oddalonym o 4,5 km koncentracja erytromycyny spadła do 0,32 µg/L. Natomiast w ostatnim punkcie poboru prób (oddalonym o 507 km od oczyszczalni) wartość ta wynosiła 0,08 µg/L. Korelacja między koncentracji antybiotyków a zjawiskiem lekooporności u bakterii nie jest do końca określona [21]. W badaniach prowadzonych przez Zheng i innych (2011) odnotowano wysokie stężenie antybiotyków w dolnym biegu rzeki Jiulong. Wśród szczepów wyizolowanych z tego punktu poboru aż 97,1% byłowieloopornych. W opracowaniu tym skorelowano częstość występowania zjawiska lekooporności z wysokim stężeniem antybiotyków w wodzie rzecznej [22]. Inne wnioski otrzymali natomiast Pei i inni (2006), którzy badali koncentracje antybiotyków oraz zjawiska lekooporności w różnych formach zagospodarowania terenu. Stwierdzili oni, że ilość antybiotyków zawartych w osadach dennych nie wpływa na zjawisko lekooporności mikroorganizmów [23]. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na lekooporność może być także występowanie metali w wodach rzecznych. Udowodniono silne korelacje między poziomem zanieczyszczeń metalami ciężkimi a występowaniem zjawiska lekooporności na antybiotyki [24]. W różnych publikacjach wskazuje się wspólne dla antybiotyków i metali mechanizmy oporności. Przykładowo mechanizm wyrzutu substancji z komórki może być aktywowany podwplywem miedzi, kobaltu, cynku, kadmu, niklu czy arsenu oraz antybiotyków tj. tetracyklina czy chloramfenikol [25,26].

Występowanie w środowisku wodnym bakterii lekoopornych może powodować zagrożenie zdrowia u ludzi wykorzystujących dany ciek do celów gospodarczych czy rekreacyjnych. Przedostawanie się bakterii opornych do środowiska wodnego spowodowane jest tym, że rzeki zazwyczaj są odbieralnikami ścieków oczyszczonych z oczyszczalni ścieków, co może stanowić potencjalną drogę styczności ludzi z opornymi na antybiotyki mikroorganizmami [27]. W badaniach prowadzonych przez Ajonina i innych (2015) stwierdzono emisje do środowiska wodnego wielu patogenów pochodzenia fekalnego tj. *Escherichia coli* czy *Clostridium perfringens*. [28] W innych badaniach stwierdzono występowanie genów odpowiedzialnych za lekoopornośćna tetracyklinęna poziomie 41,4% u wszystkich analizowanych szczepów w punktach poboru prób wody znajdujących się za oczyszczalnią ścieków [29]. Styczność ludzi z patogenami występującymi w środowisku wodnym, które posiadają zdolność do oporności na antybiotyki tworzy zagrożenie dla zdrowia człowieka oraz jego prawidłowej hospitalizacji [30].

7. Podsumowanie

Nie można jednoznacznie stwierdzić wpływu rzeki Kortówki na zwiększenie się ogólnej liczby bakterii oraz liczby bakterii lekoopornych w rzece Łynie.

Podziękowanie

Podziękowania dla Pani dr hab, inż. Moniki Harnisz, prof. UWM, za wsparcie merytoryczne oraz edytorskie przy pisaniu powyższego artykułu naukowego.

Bibliografia

- [1] Martinez, J. L., Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental Pollution*, 2893–2902. (2009).
- [2] Baquero, F., Martínez, J.-L., Cantón, R., Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current Opinion in Biotechnology*, 19(3), 260–265.(2008).
- [3] Yang, S., & Carlson, K. (2003). Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes. *Water Research*, 37(19), 4645–4656.
- [4] Grenni, P., Ancona, V., Caracciolo, A. B. (2018). Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. *Microchemical Journal*, 136, 25-39.
- [5] Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, 75(4), 417–434.
- [6] Alekshun, M. N., Levy, S. B. (2007). Molecular mechanisms of antibacterial multidrug resistance. *Cell*, 128(6), 1037-1050.
- [7] Mortensen, E. M., Restrepo, M. I., Anzueto, A., Pugh, J. (2005). The impact of empiric antimicrobial therapy with a β -lactam and fluoroquinolone on mortality for patients hospitalized with severe pneumonia. *Critical Care*, 10(1),
- [8] Bouki, C., Venieri, D., Diamadopoulos, E. (2013). Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 91, 1-9.
- [9] Harnisz, M. (2013). Total resistance of native bacteria as an indicator of changes in the water environment. *Environmental Pollution*, 174, 85–92.
- [10] Lupo, A., Coyne, S., Berendonk, T. U. (2012). Origin and evolution of antibiotic resistance: the common mechanisms of emergence and spread in water bodies. *Frontiers in microbiology*, 3, 18.
- [11] Jałowiecki, Ł., Chojniak, J., Płaza, G. (2016). Analiza antybiotykooporności w bakteryjnych szczepach środowiskowych. *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*. 7.
- [12] Chojecka, A., Jakubiec, K., Jakimiak, B., Röhm-Rodowald, E., Kanclerski, K. (2012). Znaczenie zjawiska efflux jako mechanizmu oporności bakterii na substancje czynne środków dezynfekcyjnych. *Przegląd Epidemiologiczny*, 66, 39-44.
- [13] Wasążnik, A., Grinholc, M., Bielawski, K. P. (2009). Czynne usuwanie leku z komórki jako jeden z mechanizmów oporności bakterii na środki przeciwdrobnoustrojowe i metody jego zwalczania. *Postępy Hig. Med. Dośw*, 63, 123-133.
- [14] Glińska-Lewczuk, K. (2006). Effect of Land Use and Lake Presence on Chemical Diversity of the Łyna River System. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(2).
- [15] Gadomska, W. (2008). Rzeka Łyna i tereny nadrzeczne miejscem rekreacji, turystyki i sportu. *Nauka Przyroda Technologie*, 2(4), 36.
- [16] Wysocka, I., Brudniak, A., Kowalczyk, J. (2014). Uciążliwość zapachowa związana z rekultywacją Jeziora Kortowskiego metodą selektywnego odprowadzania wody z hypolimnionu. *Ochrona Środowiska*, 36(4), 29-32.
- [17] Augustynowicz, J., Nierebiński, M., Zawada, M., Zielonka, D., Russel, S. (2015). Wpływ podstawowych parametrów fizykochemicznych na mikrobiologiczną jakość wody na wybranym odcinku Wisły. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, 15.
- [18] Frąk, M. (2010). Zanieczyszczenia bakteriologiczne w ocenie jakości wód Biebrzy. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, 10, 73-82.
- [19] Munir, M., Wong, K., Xagorarakis, I. (2011). Release of antibiotic resistant bacteria and genes in the effluent and biosolids of five wastewater utilities in Michigan. *Water research*, 45(2), 681-693.

-
- [20] Zhou, L. J., Ying, G. G., Zhao, J. L., Yang, J. F., Wang, L., Yang, B., Liu, S. (2011). Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China. *Environmental Pollution*, 159(7), 1877-1885.
- [21] Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total environment*, 225(1-2), 109-118.
- [22] Zheng, S., Qiu, X., Chen, B., Yu, X., Liu, Z., Zhong, G., Freestone, D. (2011). Antibiotics pollution in Jiulong River estuary: Source, distribution and bacterial resistance. *Chemosphere*, 84(11), 1677-1685.
- [23] Pei, R., Kim, S. C., Carlson, K. H., Pruden, A. (2006). Effect of river landscape on the sediment concentrations of antibiotics and corresponding antibiotic resistance genes (ARG). *Water research*, 40(12), 2427-2435.
- [24] Baker-Austin, C., Wright, M. S., Stepanauskas, R., McArthur, J. V. (2006). Co-selection of antibiotic and metal resistance. *Trends in microbiology*, 14(4), 176-182.
- [25] Wright, G. D. (2005). Bacterial resistance to antibiotics: enzymatic degradation and modification. *Advanced drug delivery reviews*, 57(10), 1451-1470.
- [26] Nies, D. H. (2003). Efflux-mediated heavy metal resistance in prokaryotes. *FEMS microbiology reviews*, 27(2-3), 313-339.
- [27] Pruden, A. (2013). Balancing water sustainability and public health goals in the face of growing concerns about antibiotic resistance.
- [28] Ajonina, C., Buzie, C., Rubiandini, R. H., Otterpohl, R. (2015). Microbial pathogens in wastewater treatment plants (WWTP) in Hamburg. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 78(6), 381-387.
- [29] Osińska, A., Harnisz, M., Korzeniewska, E. (2016). Prevalence of plasmid-mediated multidrug resistance determinants in fluoroquinolone-resistant bacteria isolated from sewage and surface water. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(11), 10818-10831.
- [30] Ashbolt, N. J., Amézquita, A., Backhaus, T., Borriello, P., Brandt, K. K., Collignon, P., Lawrence, J. R. (2013). Human health risk assessment (HHRA) for environmental development and transfer of antibiotic resistance. *Environmental Health Perspectives*, 121(9), 993-1001.

Recykling baterii wtórnych litowo-jonowych

Lewandowski D¹, Gajowski P², Potempa M¹, Gawliczek M¹ W., Sojka D¹., Myćka Ł.¹

Institut Metali Nieżelaznych, 44-100 Gliwice ul Sowińskiego 5, tel. 032 238 04 07, e-mail: dariusz.lewandowski@imn.gliwice.pl

PTH Technika sp. z o.o. p.gajowski@technika.gliwice.pl

Streszczenie

W publikacji przedstawiono problematykę zagospodarowania baterii wtórnych litowo-jonowych w Polsce i na świecie. W szczególności przedstawiono materiały uzyskane z procesu mechanicznego przetwarzania wraz z bilansami i analizami chemicznymi. Wskazano na zagrożenia podczas procesu przetwarzania baterii wtórnych litowo-jonowych. Zaprezentowano i omówiono produkty końcowe procesu recyklingu baterii litowo-jonowych w postaci przedstopów metali.

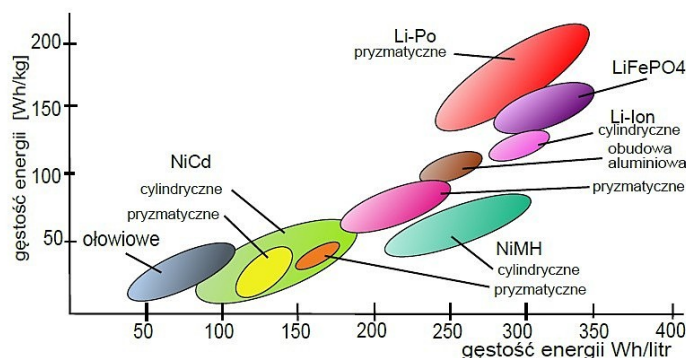
Słowa kluczowe: baterie wtórne litowo-jonowe, recykling, stopy

1. Wprowadzenie

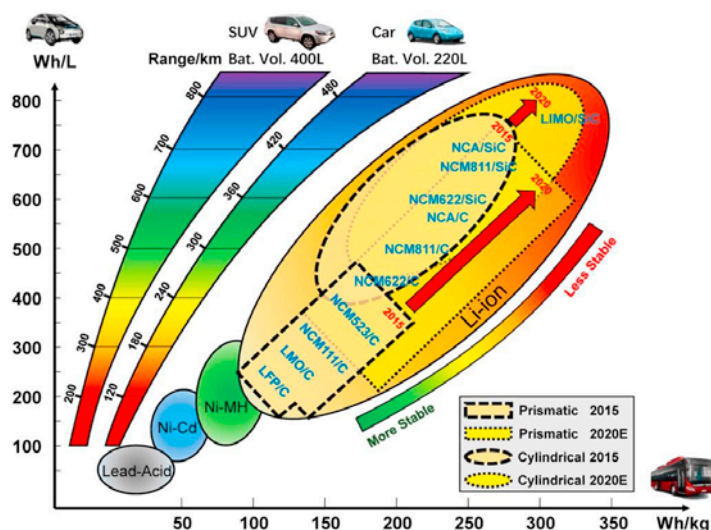
Baterie wtórne litowo-jonowe -BWLJ są aktualnie najpopularniejszym źródłem zasilania dla aplikacji mobilnych. Pierwsza komercyjna bateria tego typu została wyprodukowana przez japońską firmę Sony w 1991 roku. BWLJ zasilają wszelkiego rodzaju urządzenia elektroniczne i elektryczne od telefonów komórkowych przez komputery przenośne, a kończąc na urządzeniach konsumenckich takich jak e-rowery, elektronarzędzia, czy sprzęt AGD. Coraz częściej BWLJ znajdują zastosowanie w pojazdach hybrydowych osobowych i ciężarowych oraz w pojazdach całkowicie elektrycznych. Sukces rynkowy BWLJ gwarantuje stosunek gęstości energii do masy. Wartość gęstości energii dla poszczególnych baterii wtórnych występujących na rynku - tabela 1.1 oraz rysunek 1.1 i 1.2 [1,2]

Tab. 1.1 Baterie wtórne przybliżona gęstość energii

Rodzaj baterii wtórnej	Gęstość energii [Wh/kg]
Litowo-jonowa	150-350
Niklowo-wodorkowa	60-120
Kwasowo-ołowiowa	10- 50
Niklowo-kadmowa	40-60



Rys . 1.1 Baterie wtórne przybliżona gęstość energii[1]



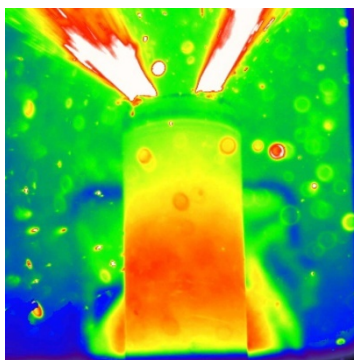
Rys. 1.2 Gęstość energii BWLJ w perspektywie do 2020 r.[2]

Istnieją niewielkie rozbieżności między firmami badającymi rynek baterii co do wielkości rynku światowego BWLJ. Według firmy Variant Market Research światowy rynek BWLJ osiągnie wartość 56 mld USD w 2024 r. - tempo wzrostu szacowane jest na 10,6% w okresie od roku 2016 do roku 2024 [3]. Globalna wartość rynku BWLJ według IHS Markit szacowana jest na 53,7 mld USD już w roku 2020 r., przy wartości rynku w roku 2010 r. na poziomie 11,8 mld USD.[4] Ilość baterii wtórnych litowo-jonowych wprowadzanych na rynek znacząco wzrasta. W 2016 wprowadzono na rynek niemiecki około 10.000 Mg rok wcześniej około 8700 ton, we wszystkich państwach unii (UE28) w roku 2016 wprowadzono na rynek około 40 000 Mg. Badania firmy Accurec wskazują, że średni czas życia BWLJ wynosi około 6 lat.[5,6]. Wielkość polskiego rynku w zakresie odpadu baterii wtórnych litowo-jonowych jest trudna do oszacowania. Wynika to stąd, że w żadnych zestawieniach nie są wymienione one z nazwy (Li-Ion – ang. lub litowo-jonowe – pl.). Wszyscy zbierający i przetwarzający baterie wtórne litowo-jonowe, są jednakże zgodni, że ilość tej grupy bateryjnej rośnie rok do roku. Recupyl Polska z siedzibą w Gorzowie Wielkopolskim szacuje, że ilość zbieranych BWLJ na rynku polskim może wahać się między 100-150 ton (2015r.), co może stanowić od około 2 do 3 % wszystkich zebranych baterii przenośnych. Firma szacuje, że ilość BWLJ wzrosła z 0,5 % w 2011 do ok 3% w 2015 roku[7]

2. Problem bezpieczeństwa baterii wtórnych litowo-jonowych

W ostatnich latach problem bezpiecznego użytkowania BWLJ zarówno nowych, jak i frakcji odpadowych stał się powszechnie znany. W bateriach występuje zjawisko samozapłonu ogniwa, a w skrajnych wypadkach ich wybuchu. Istnieją dwie główne przyczyny tych zjawisk. Pierwsza z przyczyn to specyficzna budowa ogniwa, w szczególności skład jego niektórych elementów. Elementami ogniwa stwarzającymi szczególne zagrożenie samozapłonu są łatwopalny elektrolit, tlen pochodzący z katody i węgiel anody. Niektórzy autorzy wskazują w tym wypadku na typowy trójkąt spalania (paliwo, tlen i inicjator procesu zapłonu). Na przykład elektrolit w baterii wtórnej litowo-jonowej składa się z rozpuszczalnika organicznego (węgiel etylenowy EC [8], węgiel propylenowy PC [9,10], węgiel dimetylu DMC [11], węgiel dietylu DEC [12] i ewentualnie ich mieszaniny) i soli nieorganicznej najczęściej LiPF_6 [13]. Taki skład elektrolitu ma niską stabilność termiczną i stanowi jedną z przyczyn inicjacji samozapłonu.[14]

Drugiej z przyczyn należy upatrywać w błędach konstrukcyjnych lub eksploatacyjnych BWLJ. Błędy prowadzą do zjawiska podwyższania się temperatury ogniwa co w konsekwencji prowadzi do zjawiska thermal runaway rys. 2.1 [15]. Nie ma jednej rozpoznanej przyczyny zjawiska samozapłonu ale jako przykładowe jednostkowe przyczyny zdarzeń należy wymienić -zwarcie wewnętrzne ogniwa spowodowane przyczyną zewnętrzną lub wewnętrzną oraz nieprawidłowe działanie systemu BMS (battery management system- elektronicznego systemu zarządzania baterią). W zakresie poprawy bezpieczeństwa w obszarze recyklingu BWLJ należy wskazać na rozwój technologii szczególnie w transporcie [16] rys 2.2i magazynowaniu[17] rys 2.3.



Rys. 2.1. Reakcja niekontrolowanego wzrostu temperatury w ogniwie litowo-jonowy w zapisie kamery termowizyjnej[15]



Rys. 2.2 Pojemniki RETRON do przechowywania i transportu baterii wtórnych litowo-jonowych—odporne na wysoką temperaturę i zmienne ciśnienie. [16]



Rys. 2.3 Magazyn regałowy RFP do przechowywania baterii wtórnych litowo-jonowych- ochrona przeciwpożarowa do 120 min (REI 120) od środka i z zewnątrz. [17]

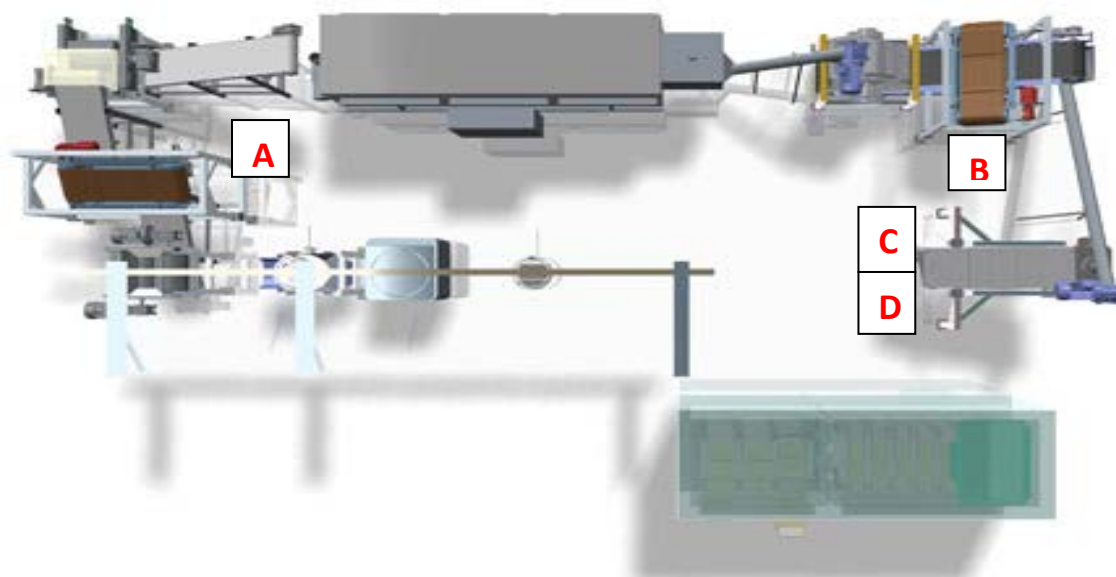
3. Recykling baterii wtórnych litowo-jonowych - badania własne

Typowa bateria wtórna litowo-jonowa - (BWLJ) do celów recyklingowych składa się z dwóch frakcji materiałowych: Obudowy polimerowej z systemem sterującym (płytką PCB ze złączami) i ogniw, które zawierają (frakcję stalową, masę elektrodową i folię Cu/Al.). Szczególnie cennym materiałem handlowym jest masa elektrodowa - wymieszany materiał anodowy (głównie węgiel w postaci grafitu) i katodowy (tlenki metali w szczególności kobalt). Kobalt należy do metali, których wytwarzanie z surowców pierwotnych jest energochłonne, skomplikowane technicznie i uciążliwe dla środowiska, a zasoby złóż rud Co, których eksploatacja jest opłacalna, jest ograniczone. Złom baterii litowo-jonowych o istotnej zawartości tego pierwiastka metalicznego (5÷40%) stanowi atrakcyjny surowiec wtórny. Zagospodarowanie pozwala ograniczyć koszty wytwarzania oraz negatywny wpływ na środowisko i warunki bhp w procesach produkcji kobaltu[18]. Wartość handlową posiadają również pozostałe frakcje ogniw: folia glinowo - miedziana stanowiąca podbudowę mas

elektrodowych oraz zewnętrzne niklowane obudowy ogniw. Cennym materiałem szczególnie do procesów energetycznych – (paliw RDF) są zewnętrzne polimerowe obudowy ogniw - tabela 3.1. O opłacalności technologii recyklingowej BWLJ decyduje głównie skuteczny rozdział poszczególnych frakcji przetwarzanych ogniw litowo-jonowych. Najważniejszym elementem w akumulatorze litowo-jonowym są ogniwa, w aplikacjach konsumenckich w przeważającej większości cylindryczne. Aktualny strumień odpadowy BWLJ składa się głównie z dwóch rodzajów BWLJ tzw. grupy kobaltowej gdzie katoda zbudowana jest z tlenku litu i kobaltu - LiCoO_2 - oznaczona jako LCO. Akumulatory z kobaltem mają bardzo dobrą zdolność magazynowania energii, jednak w praktyce dość istotnym problemem praktycznym są wysokie ceny kobaltu. Z uwagi na koszt wytwarzania, BWLJ o katodzie z (LiCoO_2) stosowane są w sprzęcie o małych rozmiarach, jest to sprzęt elektroniczny wysokiej jakości (telefony komórkowe, przenośne urządzenia elektroniczne). Drugi rodzaj najbardziej rozpowszechnionych BWLJ to baterie tzw. manganowe o katodzie z tlenku litu i manganu LiMn_2O_4 - oznaczona jako LMO.

Tab. 3.1 Baterie wtórne litowo-jonowe typ LCO średni rozdział masowy frakcji materiałowych dla 10 baterii. Przeliczenie frakcji na 1Mg

BWLJ typ LCO	Masa średnia [g]	Udział średni[%]	Masa przeliczona [kg]
Ogniwa	296,0	78,91	785,10
Obudowy	62,24	16,51	165,10
PCB	11,68	3,10	31,0
Tworzywo sztuczne i stal	6,88	1,82	18,20
Straty	0,21	0,06	0,6
Średnia masa 10 sztuk baterii	359,86	100,00	1000



Rys. 3.1 Rzut z góry na zaprojektowaną linię do przetwarzania baterii wtórnych litowo-jonowych. Zaznaczono punkty odbioru materiału A) Tworzywa sztuczne B) Frakcja stalowa C) Masa elektrodowa D) Frakcja Cu/Al

Do prób mechanicznego przetwarzania **BWLJ** typ LCO (katoda kobaltowa LiCoO_2) przygotowano 520 kg baterijnego materiału z komputerów przenośnych. Materiał został przetworzony na linii zaprojektowanej w ramach projektu „Zakup usługi polegającej na opracowaniu bezodpadowej technologii recyklingu baterii wtórnych do urządzeń i pojazdów elektrycznych” dla firmy Technika. Na uproszczonym schemacie linii wskazano literowo miejsca pozyskania frakcji materiałowych rys. 3.1. W tabeli 3.2 przedstawiono bilans masowy próby przetwarzania BWLJ typ LCO (520 kg). Na rysunkach 3.2, 3.3, 3.4 i 3.5 pokazano frakcje otrzymane w wyniku przetwarzania

Tab. 3.2 Rozdział masowy produktów procesu przetwarzania BWLJ oraz przeliczenie produktów na 1Mg

Strefa odbioru materiału	Frakcja materiał	Udział masowy [kg]	Udział [%]	Przeliczenie na 1 Mg [kg]
A	Tworzywa sztuczne, płytki PCB	59,80	11,50	115
B	Stal magnetyczna	53,00	10,19	101,9
C	Masa elektrodowa	222,20	42,73	427,3
D	Frakcja CuAl	71,20	13,69	136,97
	Straty procesowe	113,80	21,88	218,83
	Suma	520,00	100,00	1000



Rys. 3.2A) Frakcja tworzywowa z baterii wtórnych litowo-jonowych typu LCO



Rys. 3.3B) Frakcja stalowa z baterii wtórnych litowo-jonowych typu LCO



Rys. 3.4C) Frakcja Cu/Al. z baterii wtórnych litowo-jonowych typu LCO



Rys. 3.5 D) Frakcja elektrodowa z baterii wtórnych litowo-jonowych typu LCO

Materiał elektrodowy pozyskany w wyniku mechanicznego przetwarzania poddano procesowi przetopu w piecu łukowym. Próby przetopu mas elektrodowych baterii wtórnych przeprowadzono na prototypowym piecu łukowym należącym do Zakładu Hutnictwa Instytutu Metali Nieżelaznych. Łukowy piec elektryczny jest urządzeniem zamieniającym w łuku elektrycznym energię elektryczną w ciepłą. W przestrzeni roboczej pieca można osiągać bardzo wysokie temperatury do 2000°C. Łukowy piec elektryczny na którym przeprowadzono próby przetopu frakcji z BWLJ składa się, z podstawy tzw. garczka rys.3.6, w którym topiony jest wsad. „Garczek” przykryty jest sklepieniem, które chłodzone jest wodą. W sklepieniu znajdują się dwa otwory służące wprowadzaniu elektrod grafitowych (w próbach stosowano elektrody $\varnothing 38$ mm) do przestrzeni roboczej pieca (pomiędzy elektrodami wytwarza się łuk elektryczny) oraz otwór na którym zamocowany jest system odciągowy transportujący gazy i pyły poreakcyjne do układu odpylania (filtr workowy).

Każda z prób przetopu rozpoczynała się od stopienia mieszanki rozruchowej o składzie $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ w proporcjach 2:2:1), chyba że, nastąpił spust metalu wtedy nowa próba była wsadowana do żużla, który pozostał w piecu. Podczas prób przetopu nie prowadzono żadnych procesów rafinacyjnych. Stopione frakcje baterii wtórnych litowo-jonowych były spuszczone odpowiednio metal do tygla grafitowego umieszczonego w żeliwnej wlewnicy zasypanej SiO_2 – rys. 3.7, oraz żużel do żeliwnej skrzyni wyłożonej SiO_2 - rys 3.8. Podczas spustu metalu pobierano próbkę metalu do grafitowego tygla celem przeprowadzenia analizy metalu.

1	Masa elektrodowa LCO Klasa ziarnowa < 1 mm	04:05	11	21	109	1591	1,55	3,76	6,5
2	Masa elektrodowa LCO Klasa ziarnowa < 1 mm	03:00	5	13	75	1585	9,75	9	6,3
3	Masa elektrodowa LCO Klasa ziarnowa < 3 mm	06:55	13	23	196	1601	11,1	12,5	4,7
4	Masa elektrodowa LCO Klasa ziarnowa < 3 mm	01:10	0	6	34	1587	6,3	8	0

W tabelach 3.4,3.5,3.6 i 3.7 przedstawiono skrócone analizy ilościowe materiału wejściowego do prób oraz analizy wlewków metalicznych uzyskanych z przetopów

Tab. 3.4 Skrócona analiza ilościowa materiału wejściowego oraz stopu próby numer 1

Pierwiastki materiału elektrodowego	Zaw. %	Pierwiastki stopu	Zaw. %
Co	28,7	Co	61,25
Ni	3,54	Ni	12,57
Mn	2,35	Mn	6,16
Cu	0,92	Cu	2,98

Tab. 3.5 Skrócona analiza ilościowa materiału wejściowego oraz stopu próby numer 2

Pierwiastki materiału elektrodowego	Zaw. %	Pierwiastki stopu	Zaw. %
Co	28,7	Co	63,97
Ni	3,54	Ni	12,98
Cu	2,35	Cu	2,76
Mn	0,92	Mn	6,02

Tab. 3.6 Skrócona analiza ilościowa materiału wejściowego oraz stopu próby numer 3

Pierwiastki materiału elektrodowego	Zaw. %	Pierwiastki stopu	Zaw. %
Co	26	Co	51,86
Ni	2,78	Ni	9,05
Cu	1,97	Cu	6,98
Mn	2,66	Mn	6,31

Tab. 3.7 Skrócona analiza ilościowa materiału wejściowego oraz stopu próby numer 4

Pierwiastki materiału elektrodowego	Zaw. %	Pierwiastki stopu	Zaw. %
Co	26,0	Co	50,98
Ni	2,78	Ni	8,99
Cu	1,97	Cu	6,03
Mn	2,66	Mn	6,77

Na rysunkach 3.9 i 3.10 przedstawiono odlane wlewki z prób 2 i 3



Rys. 3.9 Stop kobaltowy z próby przetopu frakcji elektrodowej BWLJ klasa ziarnowa < 1 mm -próba 2



Rys. 3.10 Stop kobaltowy z próby przetopu frakcji elektrodowej BWLJ klasa ziarnowa próba 3

4. Podsumowanie

Z prognoz rynkowych wynika, że w najbliższych latach BWLJ będą dominującym źródłem prądu stałego dla aplikacji w elektronice użytkowej, sprzęcie elektrycznym oraz w pojazdach hybrydowych i elektrycznych. Problem bezpiecznego użytkowania i recyklingu BWLJ jest priorytetowym problemem stojącym przed producentami i recyklerami tego typu baterii. Odpad baterii wtórnych litowo-jonowych jak i baterii litowych pierwotnych należy do grupy najmniejbezpiecznych baterii w recyklingu.

W wyniku przetwarzania mechanicznego BWLJ uzyskano cztery frakcje handlowe tworzywa, masę elektrodową, stal oraz frakcję Cu/Al. Badania wykazały że przetop frakcji elektrodowej typu LCO prowadzi do wzrostu koncentracji Co z poziomu 28,7 % - do poziomu powyżej 61%- próby 1 i 2, oraz z poziomu 26%- do poziomu powyżej 50 % w próbach 3 i 4.

5. Podziękowanie

Praca zrealizowana z projektu w ramach poddziałania 2.3.2 Bony na innowacje, Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020. Tytuł: „Zakup usługi polegającej na opracowaniu bezodpadowej technologii recyklingu baterii wtórnych do urządzeń i pojazdów elektrycznych”. Cel projektu: Opracowanie efektywnej ekonomicznie i środowiskowo technologii przetwarzania odpadowych baterii Li-Ion. Praca zrealizowana przez Instytut Metali Nieżelaznych dla PTH Technika sp. z o.o.

Bibliografia

- [1] https://ep.com.pl/artykuly/10300-Akumulatory_i_nie_tylko.html (03.12.2018)
- [2] X. Feng a b Minggao Ouyang a Xiang Liu a Languang Lu a Yong Xia a Xiangming He - Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review - Energy Storage Materials
- [3] Volume 10, January 2018, Pages 246-267
- [4] <https://www.variantmarketresearch.com/report-categories/semiconductor-electronics/lithium-ion-battery-market> (03/12/2018).
- [5] <https://technology.ihs.com/389363/lithium-ion-battery-market-set-for-boom-courtesy-of-hybrid-and-electric-> (03/12/2018).
- [6] http://www.grsbatterien.com/fileadmin/user_upload/Download/Englisch/Erfolgskontrolle/GRS_Annual_Report_2016_WebPDF.pdf (03.03.2018)
- [7] The Advanced Rechargeable & Lithium Batteries Association- The Batteries Report 2018 Gemeinsames Rucknahme System 2015
- [8] Lewandowski D, Badania frakcji materiałowych wydzielonych z akumulatorów i ogniw Li-Ion Sprawozdanie nr 7453/16 Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice 2016
- [9] Węglan etylenu Karta charakterystyki zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006 Aktualizacja 15.04.2015 Wersja 1.1- www.merckmillipore.com/ (03.12.2018)
- [10] Węglan propylenu $\geq 99,7$ % - karta charakterystyki zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH), zmienionej 2015/830/-www.carlroth.com/downloads/sdb/pl/5/SDB_5022_PL_PL.pdf (03.12.2018)
- [11] http://www.merckmillipore.com/PL/pl/product/Propylene-carbonate,MDA_CHEM-807051 (03.12.2018).
- [12] Dimethyl carbonate- karta charakterystyki zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006 Wersja 4.6 Aktualizacja 03.10.2017 <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Dimethyl+carbonate> (03.12.2018)
- [13] Węglan dietylu karta charakterystyki -http://www.merckmillipore.com/PL/pl/product/Diethyl-carbonate,MDA_CHEM-802898 (03.12.2018)

-
- [14] S.S Zhanga T.R Jow K Amine G.L Henriksenb - LiPF₆-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery- Journal of Power Sources Volume 107, Issue 1, 20 April 2002, Pages 18-23
- [15] QINGSONG WANG, JINHUA SUN, and GUANQUAN CHU - Lithium Ion Battery Fire and Explosion State Key Laboratory of Fire Science University of Science and Technology of China- https://www.iafss.org/publications/fss/8/375/view/fss_8-375.pdf -(03.12.2018)
- [16] Finegan D. University College London - <https://phys.org/news/2015-04-tracking-lithium-ion-batteries-real-time-video.html> (03.12.2018)
- [17] <http://www.retron.world/en/products/> -(03.12.2018)
- [18] <https://www.denios.pl/dopasowane-rozwiazania/bezpieczne-pomieszczenia-techniczne/pomieszczenia-do-testowania-i-przechowywania-akumulatorow-litowo-jonowych/magazyny-do-akumulatorow-litowych/>-(03.12.2018)
- [19] Becker, K. Chmielarz, A. Szolomicki, Z. Gotfryd, L. Piwowońska, J. Pietek, G. Pokora, M. Hydrometalurgiczny recykling akumulatorów Ni-MH i Li-ion Rudy i Metale Nieżelazne; Recykling numer 6 str. 235-243

Kryzys klimatyczny czy gospodarczy – jak wybrać mniejsze zło?

Szymon Kurpas

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Streszczenie

Artykuł przedstawia globalny problem zależności gospodarki światowej od ropy naftowej. Obrazuje jak zachowuje się nasz system gospodarczy, gdy ceny ropy rosną lub maleją i co może się stać jeśli dostępne złoża surowca zostaną wyczerpane. W informacjach zawartych w tym artykule znajdziemy między innymi odpowiedzi na pytania, jak powstała ropa i dlaczego większość jej rezerw światowych znajduje się pod powierzchnią państw bliskiego wschodu. Artykuł przybliży przyczyny oraz skutki kryzysu gospodarczego z 2008 roku. Wskazuje na znaczącą rolę jaką odegrała w nim ropa naftowa i pokazuje jak zależeć może od niej przyszłość i poziom życia społeczeństwa światowego.

Słowa kluczowe: energetyka, ropa naftowa, system gospodarczy, kryzys klimatyczny, kryzys gospodarczy

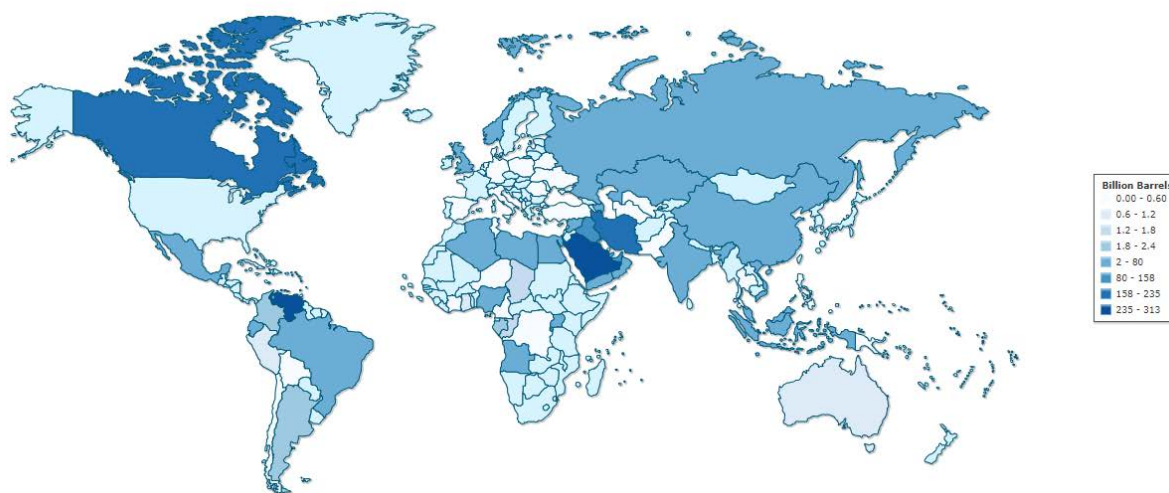
1. Wstęp - skąd wzięła się ropa i dlaczego jest jej tak dużo?

O wydobyciu ropy usłyszano pierwszy raz w Pensylwanii w roku 1859 w miejscowości znanej jako OilCreek. Miejscowi używali ropy jako lekarstwa ale bardzo szybko znalazło się dla niej lepsze zastosowanie, a mianowicie możliwość dawania światła. Stało się tak z powodu odkrycia zawartości nafty w uzyskiwanym z OilCreek brązowym płynie. Dopiero po wynalezieniu przez Henry'ego Forda silnika spalinowego ropa zaczęła się stawać powoli nieodłącznym elementem naszej gospodarki.

Większość ropy naftowej powstało za sprawą przetworzenia światła słonecznego. Pośrednikiem w tym działaniu był plankton a konkretnie fitoplankton.[1] (Lawton Graham, „Początki (prawie) wszystkiego”) Te mikroskopijne organizmy roślinne żywią się za sprawą fotosyntezy przetwarzając energię słoneczną na cząsteczki organiczne. W momencie obumarcia plankton opada na dno oceanu gdzie ze względu na brak dostępu do tlenu nie jest w stanie się rozłożyć. Z czasem cząstek na dnie jest tak dużo, że tworzą gęstą powłokę mułu organicznego, która miesza się z innymi substancjami nieorganicznymi m.in. pyłem i piaskiem. Po milionach lat nakładania na siebie warstw odpadów organicznych i nieorganicznych, gdy grubość tej warstwy wyniosła 3 km, ciśnienie hydrostatyczne wywierane przez osad i wodę oraz temperatura pochodząca z wnętrza ziemi sprawiły rozkładanie się cząstek planktonu. Pierwszym etapem rozpadu była gęsta substancja o nazwie karogen, która z czasem rozpadła się na ciekłe i gazowe związki węglowodorów, które dzisiaj nazywamy ropą naftową i metanem - głównym składnikiem gazu ziemnego.

Jeśli nasze czasy możemy nazwać złotym wiekiem ropy to złotym wiekiem jej powstawania był okres Jury datowany od 200 do 145 mln lat wstecz. Z tego okresu datowane jest pochodzenie ogromnych ilości ropy powstałych w prehistorycznym Oceanie Tetydy. Podczas wędrówki kontynentów Tetyda została zamknięta na skutek kolizji Afryki i Arabii oraz Indii z Eurazją. Do relikwów tego okresu należą Morze Śródziemne, Czarne i Kaspjskie oraz Jezioro Aralskie. Najważniejszą pozostałością jaka przetrwała do naszych czasów są złoża ropy naftowej, która na skutek wędrówki kontynentów znalazła się w tej chwili pod większością krajów Bliskiego Wschodu, które obecnie zaopatrują świat w 2/3 ilości tego surowca.

Te niezależne od ludzkości zjawisko tektoniczne sprzed 200 mln lat ma ogromny wpływ na dzisiejszą gospodarkę świata. Od energii pochodzącej z ropy naftowej uzależniła się większość planety ale nie wszyscy są w stanie ją sami wydobywać. Do złóż mają dostęp jednak tylko niektóre państwa, które łącząc się w stowarzyszenia są w stanie kontrolować dużą część światowych ilości tego surowca. Do jednej z takich organizacji należy OPEC (*Organization of the Petroleum Exporting Countries*), której celem jest ujednoczenie polityki wydobycia oraz poziomu cen ropy na rynku. Organizacja kontroluje w tym momencie 40% światowego wydobycie oraz 80% znanych na świecie rezerw (Rys. 1.1.).



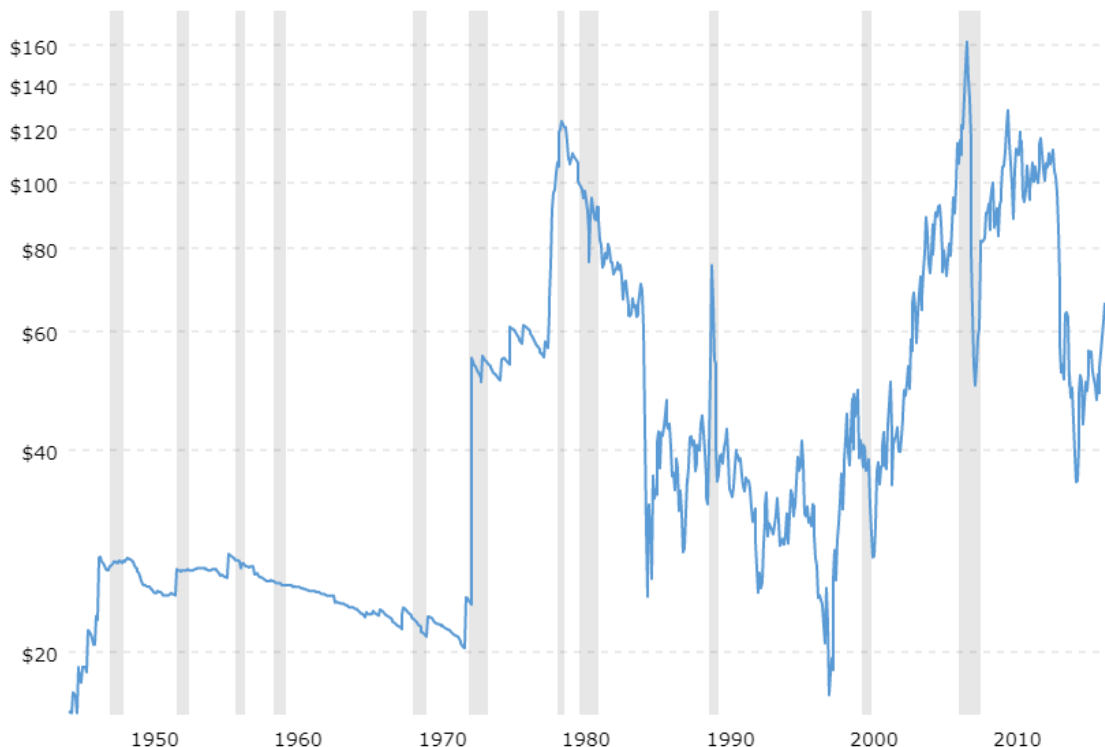
Rys. 1.1. Udokumentowane rezerwy ropy na świecie. W czołówce Wenezuela – 303,8 mld; Arabia Saudyjska – 266,5 mld i Kanada 170 mld baryłek ropy.

2. Ropa naftowa a gospodarka – zależność obustronna

Podstawowym założeniem gospodarki światowej i zwykłych konsumentów jest nieograniczony dostęp do surowca i względnie stały koszt. To co może się wydarzyć kiedy to się zmieni a cena energii diametralnie wzrośnie, może mieć poważne konsekwencje. Najlepszym odzwierciedleniem tego co dzieje się z gospodarką pod wpływem dostaw energii i jej ceny są kryzysy naftowe i załamania rynkowe, które miały miejsce w ostatnich 50 latach. Do pierwszego kryzysu naftowego doszło w latach 70 XX wieku. [2](Marcin Popkiewicz, „*Rewolucja energetyczna. Ale po co?*”) W 1973 ceny ropy wzrosły w wyniku wprowadzania przez Organizację Arabskich Krajów Eksportujących Ropę Naftową (w skrócie OAPEC) embarga na kraje wspierające Izrael w wojnie z Egiptem tzn. USA i kraje Europy Zachodniej. Zmniejszenie podaży i idący za tym wzrost cen baryłki ropy wpędzało gospodarkę w recesję natomiast z drugiej strony miało wpływ na wzrost cen dużej ilości dóbr (zjawisko inflacji). Wpędziło to gospodarkę w stagflację (połączenie się zjawiska recesji i inflacji) co zmusiło banki centralne to podjęcia decyzji pomiędzy zmniejszeniem stóp procentowych (co na dłuższą metę byłoby jeszcze gorsze w skutkach), lub podniesieniem stóp procentowych doprowadzając do kolejnych bankructw. Przez parę lat udawało się żyć z inflacją do czasu gdy w 1979ceny baryłki ropy skoczyły o 600%. Bank Centralny podjął wtedy politykę podniesienia stóp procentowych, co zahamowało konsumpcjonizm oraz gwałtowny spadek budownictwa oraz poczynania jakichkolwiek inwestycji. Trwało to aż do roku 1986, gdy ceny ropy odnotowały najwyższy spadek od 1973. Jednocześnie wykreował się nowy system ustalania cen ropy naftowej nastawiony na większy zysk. Decyzja ta uderzyła mocno w kraje uzależnione od dostaw na trasie Arabia - USA takie jak Japonia czy Europa Zachodnia. Oznaczało to definitywny koniec beztróskiej konsumpcji kupowanej dotychczas za grosze ropy naftowej.

Do podobnych epizodów dochodziło jeszcze kilkukrotnie pod wpływem działań wojennych prowadzonych w Iraku, Kuwejcie czy Palestynie. Ostatnia i jak dotąd najbardziej spektakularna sytuacja miała miejsce w 2008 w USA. Za początek pęcznienia bańki uważa się rok 2002, w którym reakcją ludności i przedsiębiorstw na inflację wynikającą z niedawno pękniętej bańki internetowej (2001) była chęć inwestycji swojego majątku, by uchronić go przed dekapitalizacją. Taką inwestycją okazał się rynek nieruchomości. Stało się tak z powodu działań socjalistycznych prezydenta Billa Clintona z końca lat 90' XX wieku kiedy to prezydent Stanów Zjednoczonych uważał, że każdy obywatel ma prawo do swojego domu. W myśl tej idei przeznaczył państwowe środki na wsparcie przedsiębiorstw (FannieMae i FreddieMac) gwarantującym udzielanie kredytów hipotecznych. Doprowadziło to do zwiększonego popytu na nieruchomości, co zaskutkowało wzrostem ich cen. To z kolei napędzało do kolejnych inwestycji, często na kredyt z myślą o gwarantowanej wysokiej i szybkiej stopie ze względu na wciąż rosnące ceny rynkowe. Wiele rodzin w tamtych czasach kupiło domy na kredyt, na który w rzeczywistości nie było ich stać. Z kolei przyczyną pęknięcia bańki pompowanej przez rynek nieruchomości, były rosnące od 2002 ceny ropy o 30% w skali roku. Trend ten przekładał się również na inne nośniki energii jak na przykład gaz ziemny tyle, że z kilkumiesięcznym opóźnieniem. Ceny ropy rosły tak

drastycznie, że pomiędzy rokiem 2007 a połową 2008 wzrost był dwukrotny (Rys.2.1.). Kiedy w ciągu roku cena benzyny na stacjach wzrosła z 1\$ do 4\$ za galon zaczęła napędzać się spirala recesji.



Rys. 2.1. Zmiana cen ropy na przestrzeni 70 lat.

Przy 4 krotnym wzroście kosztów za dojazdy do pracy z terenów podmiejskich, ludzie zaczęli mieć problem z godzeniem tego z dotychczasowym trybem życia. [3] (James D. Hamilton, „*Causes and Consequences of OilShock of 2007-08*”) Oznaczało to wiele wyrzeczeń finansowych związanych z rozrywką. Na skutek tego w bardzo szybkim czasie domy położone daleko od centrum miast, zaczęły tracić na wartości. Wzrost kosztów paliwa odbił się na każdym sektorze gospodarki, tworząc swojego rodzaju reakcję przyczynowo skutkową. W efekcie wzrostu cen, podróżował transport międzynarodowy. Na trasie Szanghaj – Wschodnie wybrzeże, koszt transportu wzrósł z 3 do 8 tys. USD. Konsekwencją były droższe surowce z importu, co przełożyło się na koszty produkcji żywności i innych towarów codziennego użytku. Wszystko to było prostą drogą prowadzącą do inflacji. Rezerwy Federalne zareagowały podniesieniem stóp procentowych, co w rezultacie miało przełożenie na wyższe raty kredytów, a kredyty mieli wtedy niemal wszyscy. W tym momencie pęka bańka nieruchomości ciesząca się nieustanną euforią od 6 lat. Obywatelstwo zaczyna oszczędzać, odmawia sobie przyjemności, które nie są w tej chwili konieczne takich jak zakup nowego telewizora czy samochodu. Spada popyt, spadają więc zyski, firmy ograniczają produkcję i zwalniają nadmiar pracowników. Koło się zamyka. Osoba bezrobotna nie kupi sobie wycieczki na wakacje lub obiadu w restauracji. Kryzys zaczyna dusić gospodarkę na każdym poziomie. Liczba bezrobotnych rośnie a ludzie mają do spłacenia raty kredytu nie wspominając o stałych kosztach życia codziennego. Banki zaczynają zabierać ludziom domy z chęcią ich sprzedaży za małe pieniądze w celu odzyskania choć części pieniędzy. Liczba takich domów jest coraz większa, a ludzi chętnych na zbyt brakuje. W konsekwencji ceny nieruchomości spadają pionowo w dół, aż wreszcie rynek załamuje się. W pewnym momencie domy brane pod hipotekę są dużo mniej warte niż suma wziętego kredytu, więc ludziom bardziej opłaca się oddać bankowi dom i uwolnić się od długu.

W tym momencie okazuje się, że z powodu niewypłacalności kredytobiorców i spadających cen nieruchomości, na które nie ma podaży, bilanse wielu przedsiębiorstw finansowych są ujemne. [4](Tomasz Adamowicz, „*Przyczyny i skutki I fazy kryzysu finansowego lat 2007-2009 w wybranych krajach na świecie*”) Dużo papierów wartościowych stworzonych metodami inżynierii finansowej opartej na gospodarce wzrostu, okazały się mocno śmieciowe i zaczęły działać na niekorzyść ich posiadaczy. Z rynku nagle wyparowały ogromne sumy wirtualnych pieniędzy, a ich suma nie jest wystarczająca dla wszystkich.

Kryzys udało się zażegnać dzięki pomocy Amerykańskiego rządu, który by ratować instytucje „zbyt duże by upaść” wykupił je wraz z ich długami i wątpliwymi instrumentami finansowymi. W wielu krajach rozwiniętych typu Japonia czy Grecja, banki by ratować kraje przed upadkiem, sztucznie utrzymywały niskie stopy procentowe bo sama obsługa odsetek od długów była by matematycznie niemożliwa.

Pojawia się pytanie, czy to wszystko było skutkiem wzrostu cen ropy? Było to bardziej połączenie 2 czynników. Jeśli ceny ropy nie wzrosły by tak gwałtownie, bańka nieruchomości jeszcze jakiś czas miałyby się dobrze, ale prędzej czy później i tak najslabsze ogniwo musiało by pęknąć.[2](Marcin Popkiewicz, „*Rewolucja energetyczna. Ale po co?*”) Obrazuje to jednak jak bardzo nasza gospodarka oparta jest na założeniu ciągłego wzrostu PKB, do którego nieprzerwany strumień wydobywania ropy jest konieczny. Skutkiem kryzysu, który odczuwalny jest do dzisiaj, jest stagnacja i porzucenie planowanych inwestycji. By stymulować rynek i wzrost gospodarki, banki podjęły działania z jakich znane były tylko słabe politycznie, niestabilne państwa. Takie operacje, jak masowe dodrukowywanie pieniędzy i obniżanie poziomu stóp procentowych, na taką skalę, jakiej nie znała historia świata, dzisiaj jest już normą. Kryzys został zamieciony pod dywan. Operacje finansowe nastawione na wygenerowanie jeszcze większego długu, poprzez zaciąganie nowych kredytów przez inwestorów w ramach stymulacji rynkowej. Konsumpcjonizm jest dzisiejszą gwarancją stabilności gospodarczej. Instytucje „zbyt wielkie by upaść” urosły o prawie 50 %. Dług globalny w porównaniu do 2007 roku wzrósł o 40 %. Znowu hodujemy kolejną bańkę, tylko tym razem jest ona znacznie większa. Można by powiedzieć, że jest matką poprzednich baniek, z uwagi na to, że gdy pęknie nie będziemy mogli użyć tych samych metod co w 2008 roku. Przyczyną jest to, że już teraz to robimy. Masowo dodrukowujemy pieniądze a stopy procentowe coraz częściej sięgają poniżej zera.

W tej chwili rynek ropy naftowej, stymulowany polityką łatwego do pozyskania pod inwestycje pieniądza, nie radzi już sobie tak dobrze z tą całą sytuacją. O ile w przypadku konwencjonalnych złóż opłacalność wydobywania ma bilans dodatni, o tyle szeroko pojęta inżynieria naftowa włączając w to ropę łupkową i piaski roponośne, nie są według dużych koncernów opłacalne poniżej ceny 100 \$ za baryłkę (159 litrów). Z kolei niskie ceny ropy są podstawą napędu systemu gospodarczego. Jeśli jednak niskie ceny ropy utrzymają się przez dłuższy okres 3-5 lat będzie to oznaczać nieopłacalność wydobywania, wywindowanie cen ropy i w efekcie kolejne zduszenie gospodarki

3. Podsumowanie

Próbny Jeśli w szybkim czasie nie uda nam się wyrwać z sprzężenia zwrotnego pomiędzy ceną ropy, a stanem gospodarki, szybko zostaniemy w sytuacji bez wyjścia. Wzrost gospodarczy gwarantujący nam stabilność systemu jaki znamy, oparty był na wzroście wydobywania co w tym momencie jest nierealne, nie tylko ze względów geologicznych i technologicznych ale również ekonomicznych. Gospodarka oparta na ropie to już przeszłość więc jak wygląda nasza przyszłość. Rozważane przez naukowców wszystkie kwestie ekonomiczne, środowiskowe a nawet moralne, dały nam obraz trzech scenariuszy tego jak będzie wyglądał nasz świat za parędziesiąt lat:

Scenariusz 1: Kryzys gospodarczo-naftowy przez brak opłacalności wydobywania. Świat nie wymyślił dobrego zamiennika dla ropy, a szczyt popytu dusi globalnie gospodarkę przez brak wystarczających ilości surowca na rynku. Gospodarki kolejnych krajów upadają a pozostałe toczą wojny o ostatnie złoża ropy. Zaczyna się koniec znanego nam współcześnie świata.

Scenariusz 2: Kryzys klimatyczny przy zwiększeniu wydobywania. Świat nie wymyślił dobrego zamiennika dla ropy ale za to inwestuje pieniądze w nowe technologie jej wydobywania. Wydobywanie rośnie a dzięki utrzymywaniu niskim ceną surowca, gospodarka się rozwija tak długo na ile starczy ropy. Później i tak czeka nas Scenariusz 1 z tą różnicą, że wcześniej do końca zniszczymy naszą planetę zwiększeniem efektu globalnego ocieplenia i dewastowaniem ostatnich niezajętych przez człowieka obszarów na rzecz poszukiwania złóż. Dla socjopaty nie sięgającego wyobraźnią dalej i mającego gdzieś kolejne pokolenia, scenariusz całkiem do zaakceptowania.

Scenariusz 3: Rewolucja energetyczna i jak najszybsze odejście od paliw kopalnych. Świat świadomy zagrożenia i jego konsekwencji znajduje substytut ropy. Zwiększenie efektywności energetycznej i podjęcie elektryfikacji transportu, zmniejsza generowanie dwutlenku węgla i innych gazów cieplarnianych. Gospodarka

rozwija się i uniezależnia od ropy a kraje rozwijające się przeskakują etap dzisiejszych standardów, budując swoje systemy gospodarcze w nowy sposób.

Każdy z przytoczonych scenariuszy implikuje ogromne zmiany w obecnie znanych realiach energetycznych, społecznych i politycznych, ale pewne jest to, że zmian nie unikniemy. Tylko od naszego globalnego społeczeństwa i jego świadomości zależy czy zapłacimy za czekające nas zmiany akceptowalną cenę, czy czekać nas będą lata ubóstwa niepokoju i konfliktów.

Bibliografia

- [1] Lawton Graham, Początki (prawie) wszystkiego; Wydawnictwo: Insignis; 60-67 Kraków 2018
- [2] Marcin Popkiewicz, Rewolucja energetyczna. Ale po co?; Wydawnictwo: Sonia Draga; 90-106; Katowice 2015
- [3] James D. Hamilton, Causes and Consequences of OilShock of 2007-08; https://www.brookings.edu/wp-content/uploads/2009/03/2009a_bpea_hamilton.pdf, 2009
- [4] Tomasz Adamowicz, Przyczyny i skutki I fazy kryzysu finansowego lat 2007-2009 w wybranych krajach na świecie; <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.ekon-element-000171302677>
- [5] Źródło ilustracji 1.1: indexmundi; <https://www.indexmundi.com/energy/?product=oil&graph=reserves&display=map>
- [6] Źródło ilustracji 2.1: macrotrends; <https://www.macrotrends.net/1369/crude-oil-price-history-chart>

Wpływ jakości powietrza na organizm ludzki w okresie grzewczym podczas aktywności fizycznej

Monika Czop¹, Nikolina Poranek,¹ Julia Korzuch², Adrian Czajkowski¹

¹Politechnika Śląska/Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, adres email: monika.czop@polsl.pl, nikolina.poranek@gmail.com, adriczaj@gmail.com.

²Uniwersytet Śląski/Instytut Chemii, adres email: jul.korzuch95@gmail.com.

Streszczenie

Każdego roku w Polsce w okresie grzewczym zdrowie ludzkie narażone jest na niebezpieczeństwo, niemożliwe do uniknięcia. Powietrze, czynnik niezbędny do życia staje się jednocześnie trucicielem. Powodem tego stanu rzeczy w głównej mierze jest niska emisja. Stosowanie niewłaściwych paliw i odpadów w celach grzewczych, a do tego wykorzystywanie instalacji niespełniających obowiązujących norm prowadzi do emitowania śmiertelnie niebezpiecznych substancji do atmosfery, które przy niekorzystnych warunkach pogodowych tworzą smog. Sytuacja jest na tyle poważna, że zawodowi sportowcy oraz amatorzy wysiłku fizycznego na zewnątrz skłaniani są ku zaprzestaniu pasji powszechnie uważanej za korzystną dla zdrowia ze względu na wdychanie gigantycznych ilości chorobotwórczych związków. Walkę ze smogiem utrudnia błędne przekonanie społeczne, jakoby to energetyka zawodowa odpowiadała za to zjawisko. Problemem jest, także wysoki koszt transformacji energetyki komunalnej jaki należy ponieść w celu poprawy jakości powietrza w polskich miastach.

Słowa kluczowe: smog, zanieczyszczenie powietrza, ochrona środowiska

1. Wstęp

Wzorzec „czystego powietrza” jest definiowany zawartością objętościową w składzie 78,06% azotu, 20,98% tlenu, 0,93% argonu oraz 0,03% innych gazów. Wszelkie odchylenia od normy wskazują na zanieczyszczenie powietrza. O pierwszych krokach podjętych w strategicznej ochronie środowiska usłyszano podczas XXIV sesji Zgromadzenia Ogólnego Narodów Zjednoczonych w 1969, które zostały ujęte w raporcie pt. „Człowiek i jego środowisko”. Sekretarz Generalny Organizacji Narodów Zjednoczonych U'Thant przedstawił, iż jednym z priorytetów współczesnych czasów jest zapobieganie zatrutowaniu i zanieczyszczeniu środowiska [1].

Jednym z podstawowych praw człowieka według założeń zrównoważonego rozwoju jest prawo do środowiska, a w tym do czystego powietrza. Jest to jeden z głównych czynników niezbędnych ludziom do zdrowego i szczęśliwego życia. Rozwój gospodarczy oraz technologiczny powinien być prowadzony w taki sposób, by nie odbierać podstawowych dóbr jakim niewątpliwie jest powietrze pozbawione zanieczyszczeń [49]. W wielu przypadkach zanieczyszczone powietrze jest wyczuwalne przy samym oddechu. Zanieczyszczone powietrze powoduje dyskomfort, trudności w oddychaniu, sypka oddech oraz pogarsza nasze samopoczucie. Jest ono odpowiedzialne za wiele chorób w tym układu oddechowego i krążenia. Zanieczyszczone powietrze, ma także mniej oczywiste skutki takie jak zmniejszenie atrakcyjności turystycznej, co wpływa nawet na pogorszenie statusu ekonomicznego danego miejsca. Warstwy zanieczyszczonego powietrza są często widoczne po wzniesieniu się nad powierzchnię ziemi [49].

Smog [ang. (sm)oke-dym, f(og) – mgła] jest nienaturalnym zjawiskiem występującym w wielu miejscach na świecie. Rozróżnia się smog fotochemiczny (typu Los Angeles) o charakterystycznej brunatnej barwie, który występuje latem oraz smog londyński, zwany potocznie smogiem zimowym, występującym w okresie grzewczym. Sprzyjające warunki naturalne, w których powstaje smog to bezwietrzna pogoda połączona z zamgleniem [48].

Jakość powietrza w Polsce jest jedną z najgorszych w Europie, wiele polskich miast znajduje miejsce w niechlubnych rankingach miejsc z największą ilością szkodliwych substancji w atmosferze. Przez wiele lat sądzono, że głównym winowajcą emisji zanieczyszczeń powietrza jest energetyka zawodowa, gdzie dominującym paliwem jest węgiel kamienny. Szereg badań oraz cykliczne występowanie smogu w Polsce

pozwołyły zrozumieć, że stosowanie nowoczesnych technologii oczyszczania spalin w elektrowniach oraz elektrociepłowniach zapobiega znaczącemu zanieczyszczeniu powietrza [48].

Temat smogu w Polsce niestety nie jest stały, podobnie jak smog powraca cyklicznie, w momencie kiedy wskaźniki zanieczyszczeń powietrza biją na alarm. Smog w Polsce w głównej mierze spowodowany jest niską emisją. Nieumiejętne, niewłaściwe oraz nielegalne stosowanie surowców do celów grzewczych w gospodarstwach domowych jest podstawową przyczyną złej jakości powietrza w naszym kraju. Niestety stosowanie złej jakości paliw i odpadów do celów grzewczych oraz korzystanie z przestarzałych kotłów to skomplikowany temat często pomijany przez władze lokalne w celu uniknięcia dezaprobaty w opinii publicznej [49].

Województwo Śląskie jako jedno z pierwszych wprowadziło uchwałę antysmogową mającą na celu poprawienie bardzo złego stanu jakości powietrza w regionie. Reguluje ona wykorzystanie paliw stałych do celów grzewczych jedynie w instalacjach spełniających standard 5 klasy pod względem granicznych wartości zanieczyszczeń oraz zakazuje stosowania węgla brunatnego, paliw stałych produkowanych z wykorzystaniem tego węgla, mułów i flotokonzentratów węglowych oraz mieszanek produkowanych z ich wykorzystaniem, a także paliw, w których udział masowy węgla kamiennego o uziarnieniu poniżej 3 mm wynosi więcej niż 15%, ponadto biomasy stałej, której wilgotność w stanie roboczym przekracza 20%. Szczegółowe daty dostosowania instalacji do obowiązujących przepisów zamieszczono w uchwale antysmogowej województwa śląskiego [3].

Podobne kroki w celu poprawienia jakości powietrza podjęło Województwo Małopolskie. Wprowadziło własną uchwałę antysmogową. Jej założenia nakazują wymianę kotłów na węgiel lub drewno niespełniających żadnych norm emisyjnych do końca 2022 roku. Konieczna, także będzie wymiana kotłów spełniających 3 i 4 klasę norm emisyjnych do końca 2026 roku. Kotły spełniające 5 klasę norm emisyjnych, których eksploatacja rozpoczęła się przed wejściem w życie Uchwały, mogą być użytkowane do końca swojej żywotności. Wprowadzona uchwała zakazuje wykorzystywania mułów i flotów węglowych oraz drewna i biomasy o wilgotności powyżej 20%. Łamanie przepisów uchwały karane będzie mandatem od 500 do 5000zł [4].

Miasto Kraków wprowadziło uchwałę, która dodatkowo zaostrza przepisy o zakaz używania jakichkolwiek paliw stałych na terenie miasta Krakowa do 31 sierpnia 2019 roku [47].

Oba województwa prowadzą w ostatnim czasie szereg kampanii społecznych oraz dotacji na szeroko pojętą modernizację energetyczne świadczące o walce ze smogiem w regionach łamiąc przy tym panujące standardy polityczne [3-4]

Celem artykułu jest przedstawienie wpływu złej jakości powietrza występującego w okresie grzewczym (smog londyński) na organizm człowieka. Analizie poddano negatywne skutki niesione poprzez wzmożoną aktywność fizyczną podczas występowania wysokich wskaźników zanieczyszczeń powietrza.

2. Charakterystyka smogu

Smog w głównej mierze składa się z różnych frakcji pyłu zawieszonego (PM_{2,5} i PM₁₀), ditlenku azotu NO₂, ditlenku siarki SO₂, ozonu O₃, formaldehydu HCHO, kwasu siarkowego (VI) H₂SO₄, kwasu azotowego (V) HNO₃, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA oraz tlenku węgla CO. Do uciążliwych i szkodliwych dla człowieka zalicza się: pyłzawieszony oraz benzo(a)piren. Głównym źródłem zanieczyszczeń powietrza w Polsce jest niska emisja, spowodowana wykorzystaniem odpadów oraz złej jakości paliw jako surowców energetycznych w paleniskach domowych. Według Polskiego Alarmu Smogowego polskie powietrze każdego roku zabija 45000 osób, co świadczy o jednym z największych zanieczyszczeń powietrza w Unii Europejskiej. Przyczyną tego stanu rzeczy jest niewłaściwa organizacja procesu spalania, np. zbyt duża ilość warstw paliwa stałego rozpalana od dołu, co uniemożliwia zapalenie opału, a powoduje uwalnianie ogromnych ilości gazów, a także wybór paliw złej jakości, niespełniających norm emisyjnych oraz odpadów, w tym tworzyw sztucznych. Nielegalne i niekontrolowane spalanie tworzyw sztucznych jest przyczyną bardzo toksycznego powietrza.

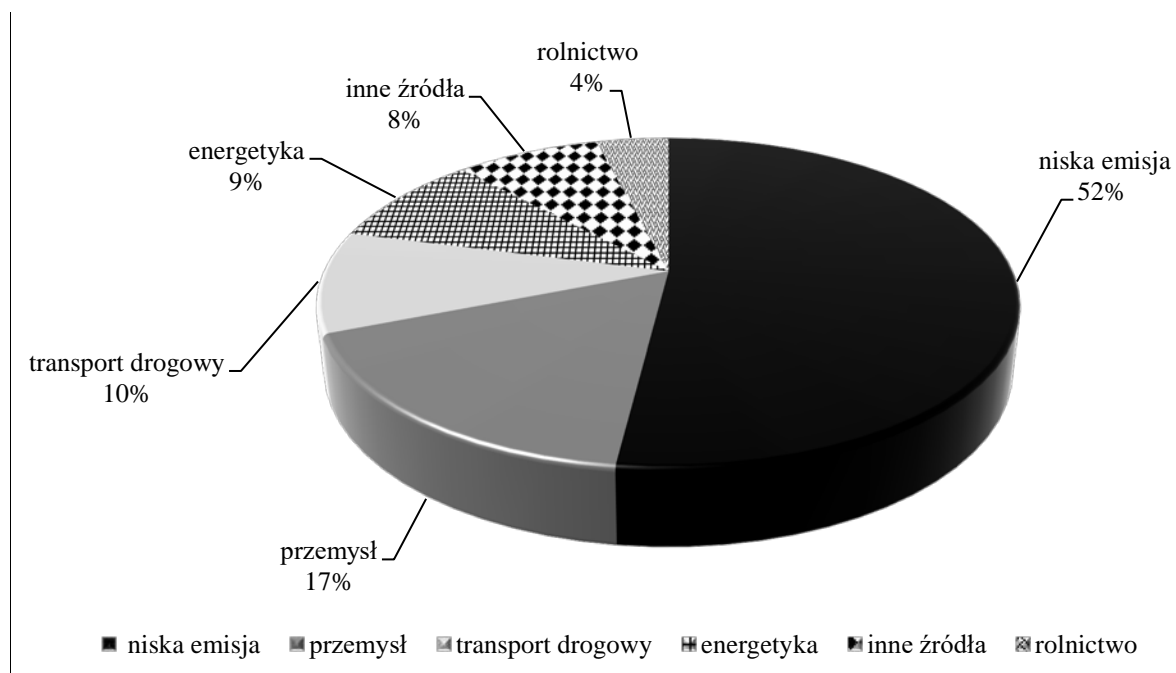
Przez złą jakość powietrza cierpi całe społeczeństwo, w tym nienarodzone dzieci. Tabela 2.1 przedstawia ilość benzo(a)pirenu wdychaną w ciągu roku, zakładając jednogodzinne przebywanie w zanieczyszczonym powietrzu każdego dnia przeliczając ją na ilość wypalonych wyrobów tytoniowych [2].

Tab. 2.1. Ilość benzo(a)pirenu wdychana w ciągu roku, zakładając jednogodzinne przebywanie w zanieczyszczonym powietrzu każdego dnia przeliczona na ilość wypalonych wyrobów tytoniowych dla miast Polski [2].

Miasto (Województwo)	Benzo(a)piren przeliczony na ilość wypalonych wyrobów tytoniowych w ciągu roku
Kraków (Małopolskie)	1986
Łódź (Łódzkie)	1947
Katowice (Śląskie)	1630
Kielce (Świętokrzyskie)	1332
Opole (Opolskie)	1298
Wrocław (Dolnośląskie)	1062
Rzeszów (Podkarpackie)	957
Warszawa (Mazowieckie)	733
Zielona Góra (Lubuskie)	709
Poznań (Wielkopolskie)	694
Szczecin (Zachodnio-Pomorskie)	679
Olsztyn (Warmińsko-Mazurskie)	671
Gdańsk (Pomorskie)	617
Białystok (Podlaskie)	474
Zamość (Lubelskie)	296
Toruń (Kujawsko-Pomorskie)	265

Najbardziej zanieczyszczonym wojewódzkim miastem w Polsce jest Kraków, przeliczając ilość wdychanego benzo(a)pirenu rocznie mieszkaniec stolicy Małopolski przebywając średnio jedną godzinę dziennie na zewnątrz wypala średnio 1986 papierosów. Najmniej, ale również sporą ilość 265 papierosów biorąc pod uwagę przeanalizowaną statystykę wypala mieszkaniec Torunia [2].

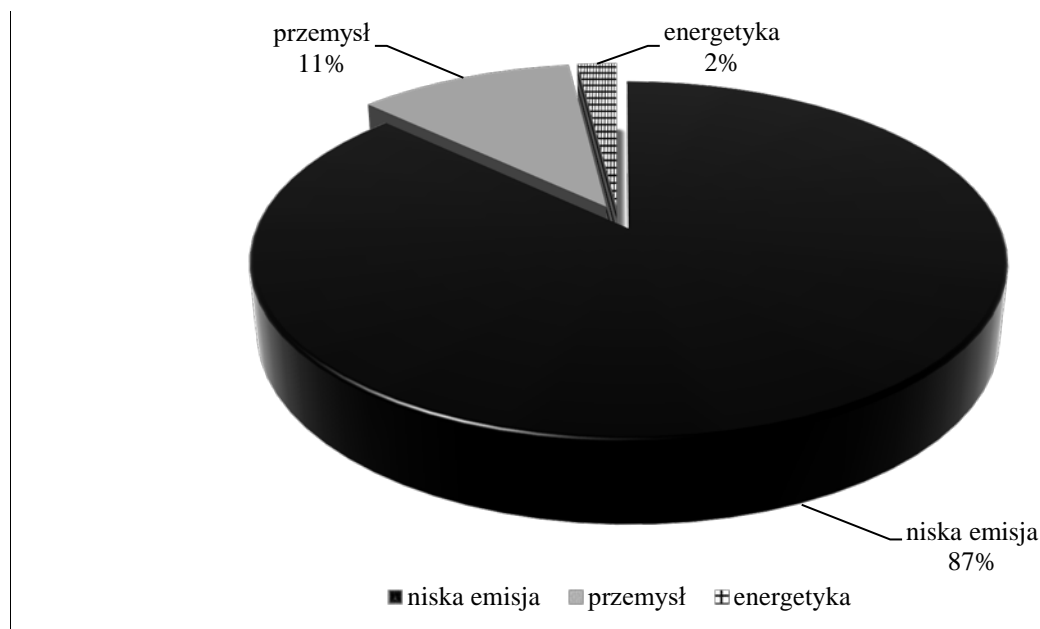
Na rysunku 2.1 przedstawiono źródła emisji pyłu PM10 w Polsce [2].



Rys. 2.1 Źródła emisji pyłu PM10 w 2013 roku [2].

Główną przyczyną emisji pyłu PM10 w Polsce jest niska emisja (52%). Udział energetyki, przez wielu uważanej za główne źródło emisji zanieczyszczeń to jedynie 9%. Z wymienionych źródeł emisji, najmniej szkodliwe jest rolnictwo (4%) [2].

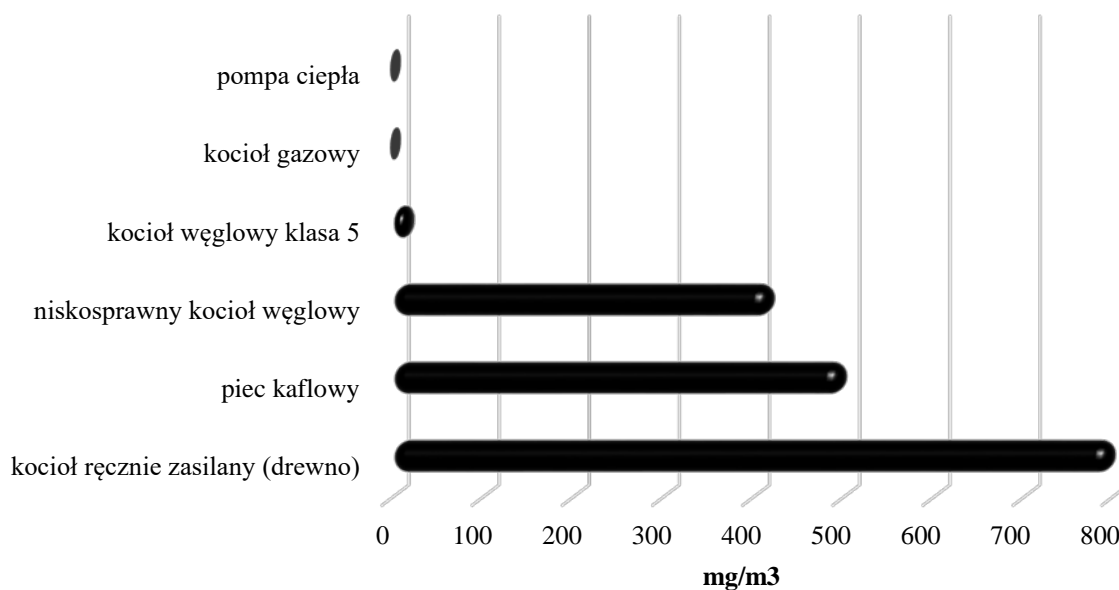
Na rysunku 2.2 przedstawiono źródła emisji benzo(a)pirenu w Polsce [2].



Rys.2.2 Źródła emisji benzo(a)pirenu w 2013 roku[2].

Największe ilości rakotwórczego benzo(a)pirenu w powietrzu spowodowane są niską emisją, która odpowiada za 87% udziału tego czynnika w atmosferze. 2% to udział energetyki jako źródła emisji benzo(a)pirenuobecnego w powietrzu [2].

Na rysunku 2.3. przedstawiono stężenie pyłu zawieszonego emitowanego przez wybrane urządzenia grzewcze wykorzystywane w gospodarstwach domowych [2].



Rys. 2.3. Ilość pyłów zawieszonych emitowanych przez wybrane urządzenia grzewcze wykorzystywane w gospodarstwach domowych [2].

Najmniej ekologicznym urządzeniem grzewczym jest kocioł ręcznie zasilany drewnem, którego emisja pyłów wynosi prawie 800mg/m³. Dla porównania pompa ciepła, która nie wykorzystuje paliw konwencjonalnych, nie emituje szkodliwych pyłów do atmosfery [2].

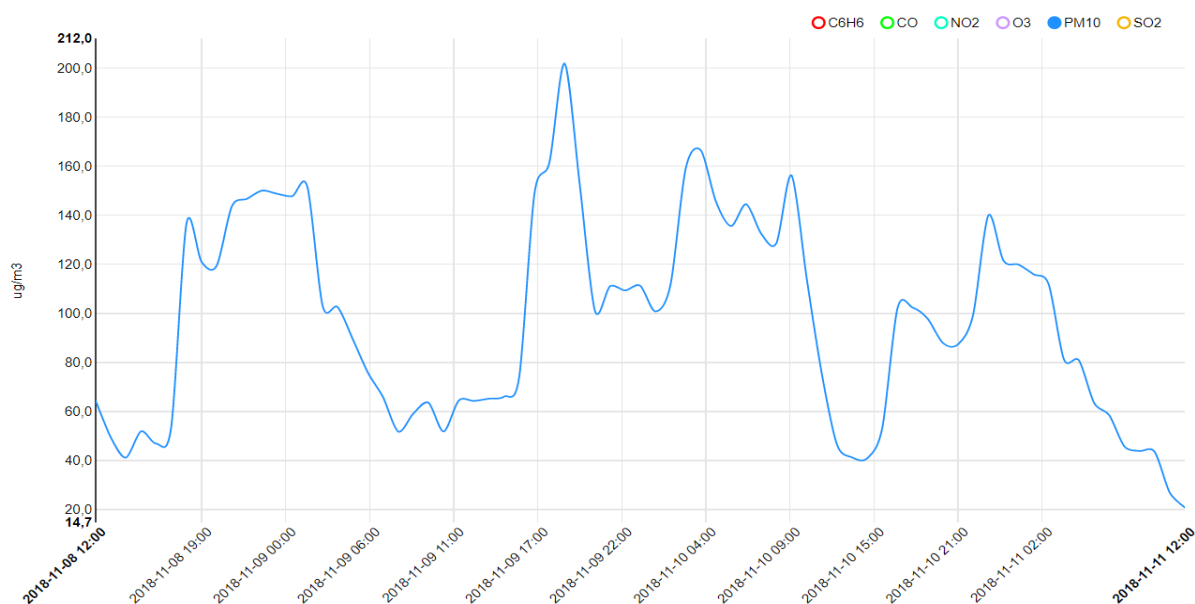
3. Omówienie składników smogu

3.1. Pył zawieszony

Zagrożenie dla zdrowia wynikające z ekspozycji na cząstki pyłu zawieszonego zostało bardzo dobrze udokumentowane. Są odpowiedzialne za 2-5% zachorowań na raka płuc w Europie. Nie istnieje bezpieczne stężenie poniżej którego obecność pyłów nie wpływa szkodliwie na nasze zdrowie. Rozróżnia się dwie podstawowe frakcje pyłu zawieszonego (PM - Particulate Matter), mianowicie pył drobny PM_{2,5} - cząstki o średnicy aerodynamicznej poniżej 2,5 μm oraz pył gruby PM₁₀ - cząstki o średnicy aerodynamicznej < 10 μm. Wykazano, że narażenie na PM₁₀ nawet przez niedługi okres czasu ma związek ze wzrastającym wskaźnikiem śmiertelności [52-53]. Obecność PM_{2,5} również jest czynnikiem podnoszącym ten wskaźnik, lecz dopiero po długotrwałym narażeniu [54-56]. Szkodliwość pyłu zawieszonego jest oparte na pośrednim i bezpośrednim oddziaływaniu na układ krążenia i układ oddechowy. Ultradrobną cząstką o średnicy < 0,1 μm mogą bezpośrednio dyfundować przez nabłonek oddechowy i przedostawać się do krwiobiegu, natomiast większe wywołują stres oksydacyjny oraz inicjują stany zapalne. PM₁₀ dostają się do oskrzeli i tam gromadzą się na drzewkach oskrzelowych, natomiast PM_{2,5} dostają się głębiej, do pęcherzyków płucnych. Cząstki pyłu ultra drobnego mogą łączyć się ze sobą, absorbując wodę, tlenki siarki i śladowe ilości metali, tj. cynk, miedź, żelazo, WWA i tworzyć większe PM_{2,5}. W ten sposób przenoszą głęboko do płuc substancje, które niszczą powierzchnię wymiany gazowej. Zarówno krótko jak i długotrwałe narażenie na pyły zawieszone wzmacnia procesy zapalne. Może to powodować m.in. zmiany reologiczne krwi, upośledzenie procesu krzepnięcia, dysfunkcje śródbłonna, miażdżycę. Badania wykazały, że bardziej wrażliwe na ekspozycje są osoby, które w przeszłości leczyły się nadchwytem układu krążenia, osoby z wysokim ciśnieniem, chronicznymi chorobami płuc oraz osoby starsze [5]. Z zanieczyszczeniem powietrza pyłami zawieszonymi wiąże się wiele chorób serca, tj. arytmia, niewydolność serca, zawał serca. Wykazano związek między stężeniem pyłów zawieszonych w powietrzu, a zmiennością rytmu zatokowego HRV, który jest odzwierciedleniem stanu czynnościowego układu autonomicznego serca [6]. Elementy zaadsorbowane na powierzchni cząstek PM_{2,5}, tj. cynk, miedź, żelazo, WWA i lipopolisacharydy są odpowiedzialne za produkcję wolnych rodników i zmniejszenie ilości antyoksydantów w płucach [7]. Reaktywne formy tlenu generowane przez cząstki pyłu zawieszonego są odpowiedzialne za powstawanie rodników hydroksylowych (OH[•]), odpowiadających za zniszczenie DNA [8]. Jeśli zniszczone fragmenty DNA nie zostaną

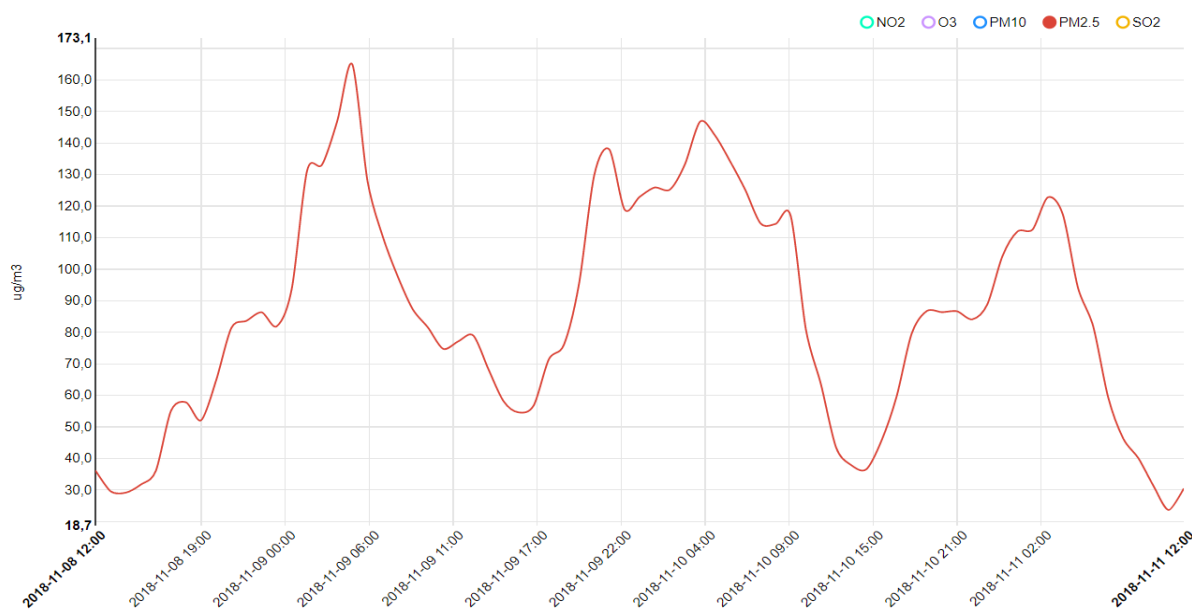
natychmiast naprawione przez odpowiednie enzymy to efektem jest działanie mutagenne, teratogenne i kancerogenne. Pyły nie tylko są odpowiedzialne za zniszczenia DNA, ale wykazano, że przyspieszają replikację uszkodzonych fragmentów, co nasila efekt kancerogeny [9]. Cząstki PM_{2,5} odpowiedzialne są za zaburzenie homeostazy wapniowej, która reguluje funkcje komórek. Zbyt wysokie stężenie jonów magnezu aktywuje procesy zapalne [10]. Udokumentowano także, że obecność PM_{2,5} jest powiązana z obecnością cytokin zapalnych, zwiększoną liczbą neutrofilów, eozynofili i komórek T w płynie pęcherzykowo oskrzelowym [11-12].

Na rysunku 3.1 przedstawiono stężenia PM₁₀ w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim. Interpretując dane publikowane przez GIOŚ w przedstawianym okresie średnie stężenie PM₁₀ zostało przekroczone ponad dwukrotnie [50].



Rys. 3.1. Stężenia PM₁₀ w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim [50].

Na rysunku 3.2 przedstawiono stężenia PM_{2,5} w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim. Interpretując dane publikowane przez GIOŚ w przedstawianym okresie średnie stężenie PM_{2,5} zostało przekroczone ponad trzykrotnie [50].

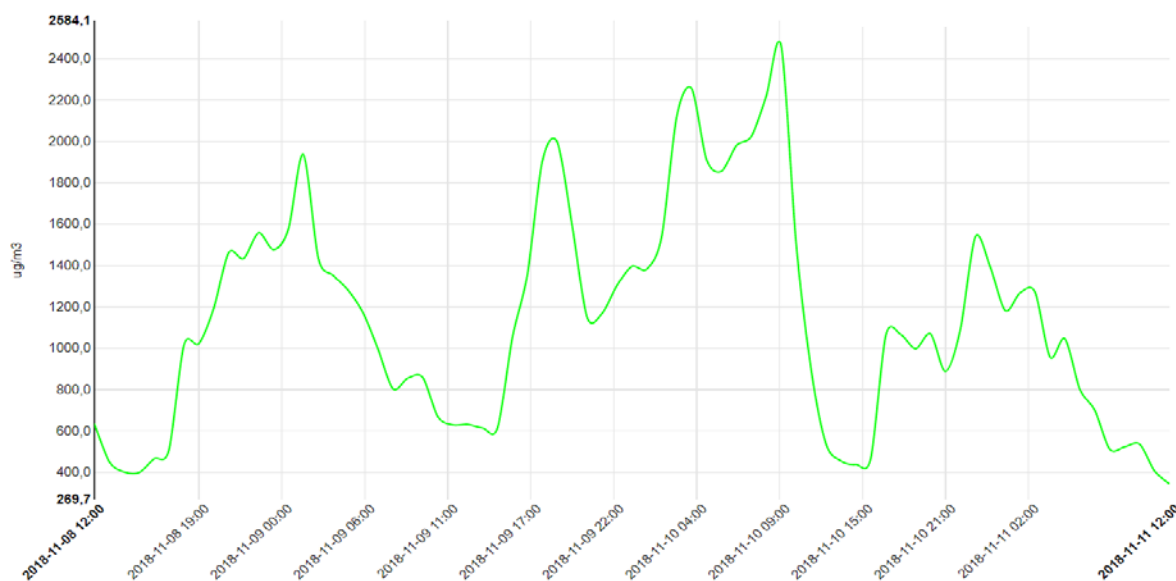


Rys. 3.2. Stężenia PM_{2,5} w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim [50].

3.2. Tlenek węgla

Tlenek węgla wiąże się z obecną w erytrocytach hemoglobina. Odpowiada ona za dostarczanie tlenu do tkanek i dwutlenku węgla do płuc. Cząsteczka hemoglobiny zbudowana jest z globiny, którą tworzą dwie pary łańcuchów polipeptydowych, każdy łańcuch połączony jest z grupą hemową oraz jonu żelaza Fe^{2+} . Tlen wiąże się z atomem żelaza poprzez słabe wiązanie koordynacyjne w sposób odwracalny. Hemoglobina w połączeniu z tlenkiem węgla tworzy natomiast trwałą karboksyhemoglobinę. Konformacja globiny zostaje utrwalona i transport tlenu zostaje zahamowany. Tlenek węgla ma 500-krotnie silniejsze powinowactwo do hemoglobiny niż tlen. Wraz ze wzrastającym stężeniem CO-Hg stała dysocjacji tlenu przesuwana się w lewo, uniemożliwiając uwalnianie tlenu do tkanek. Zwiększenie ilości tlenu w powietrzu skutkuje więc zmniejszeniem maksymalnego poboru tlenu. Dla osoby aktywnej każde zaburzenie ilości tlenu we krwi odbija się na wynikach sportowych. Aby zrekompensować niedobór tlenu wzrasta tętno, zmniejsza się maksymalny rzut serca, maleje maksymalna objętość O_2 i maksymalny czas wysiłku [13-14]. Wśród lekkoatletów trenujących w zanieczyszczonym środowisku zauważono znaczny wzrost stężenia mleczanu [15]. Zwiększone stężenie CO-Hg we krwi może obniżać próg mleczanowy i prowadzić do akumulacji kwasu mlekowego. Wraz z obniżeniem pH krwi następuje zmniejszenie powinowactwa hemoglobiny do tlenu, tzw. Efekt Bohra. Stężenie CO w powietrzu zależy od wielu czynników takich jak wiatr i temperatura [51].

Na rysunku 3.3 przedstawiono stężenia CO w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim. Interpretując dane publikowane przez GIOŚ w przedstawianym okresie średnie stężenie CO nie zostało przekroczone [50].



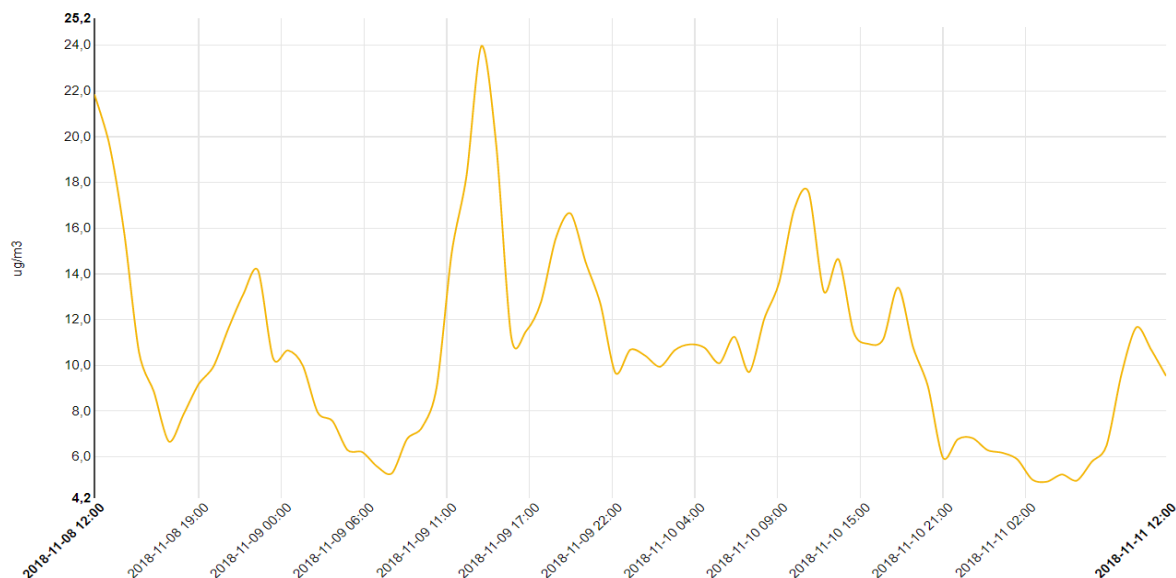
Rys.3.3. Stężenia CO w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim [50].

3.3. Dytlenek siarki

W latach 50-tych stanowił główny składnik smogu londyńskiego. Na południu Anglii corocznie do atmosfery były wówczas uwalniane cztery mg szkodliwego gazu. Wysokie stężenie gazu zgromadziło w szpitalach wiele osób z chorobami układu oddechowego. Niebezpieczne dla zdrowia działanie ditlenku siarki zaobserwowano, gdy stężenie w powietrzu wynosiło 1000-2000ppb. Poniżej tych ilości tlenek siarki (IV) jest zatrzymywany w górnych drogach oddechowych, głównie przez nabłonek migawkowy nosa. Badania wykazały, że błona śluzowa nosa prawie całkowicie usuwa wdychany ditlenek siarki [21]. Przy wentylacji około 35 L/min większość ludzi oprócz nosem zaczyna oddychać przez usta. Jednak nawet podczas intensywnych ćwiczeń od 40-60% powietrza zwykle wdychane jest przez nos [22]. Dytlenek siarki wdychany ustami wywołuje znacznie większe zmiany w układzie oddechowym. Wykazano, że nawet stężenia rzędu 1ppm opóźniają transport nosowo-rzęskowy i uszkadzają rżęski nosowe[23-24]. W przypadku tlenu siarki (IV) odpowiedź organizmu na jego obecność jest natychmiastowa. Już po 2 minutach narażenia na toksyczne stężenie wzrasta nacyniowy opór płucny, czego

następstwem jest skurcz oskrzeli [25-26]. Bardziej narażone na jego działanie są osoby chore na astmę, u których nawet stężenie ok. 500ppb wywołuje świszczący oddech, ucisk w klatce piersiowej i duszność, nawet po 5min inhalacji. Dodatkowo niesprzyjające jest suche, zimne powietrze, które ogranicza zdolności nabłonka migawkowego do zatrzymywania przedostawania się substancji do dróg oddechowych [27].

Na rysunku 3.4 przedstawiono stężenia SO_2 w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim. Interpretując dane publikowane przez GIOŚ w przedstawianym okresie średnie stężenie SO_2 nie zostało przekroczone [50].



Rys. 3.4. Stężenia SO_2 w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim [50].

3.4. Tlenki azotu

W powietrzu obecne są oba tlenki azotu NO i NO_2 . NO natychmiast reaguje z ozonem i rodnikami obecnymi w atmosferze przechodząc w toksyczny NO_2 . Gaz adsorbowany jest błoną śluzową nosa, gdzie w reakcji z wodą tworzy kwas azotowy (V). Przy dużym stężeniu powoduje podrażnienie dróg oddechowych, kaszel i duszności. Częsta ekspozycja na tlenki azotu powoduje wzrost liczby neutrofilów we krwi odpowiadających za reakcje zapalne organizmu. Znaczenie tego zjawiska nie zostało jednak wyjaśnione. Dla stężeń poniżej 1ppm badania nie wykazały żadnej reakcji ze strony układu oddechowego. Nie wykazano też wpływu NO_2 na wydolność podczas wysiłku. Przeprowadzono badania gdzie mierzono poziom NO 30 min po ekspozycji i był on niższy niż u osób nienarażonych na zanieczyszczenia. Również palacze wykazują mniejsze stężenie NO w wydychanym powietrzu. Mechanizm tego zjawiska jest nieznan [16].

Na rysunku 3.5 przedstawiono stężenia NO_2 w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim. Interpretując dane publikowane przez GIOŚ w przedstawianym okresie średnie stężenie NO_2 zostało minimalnie przekroczone [50].



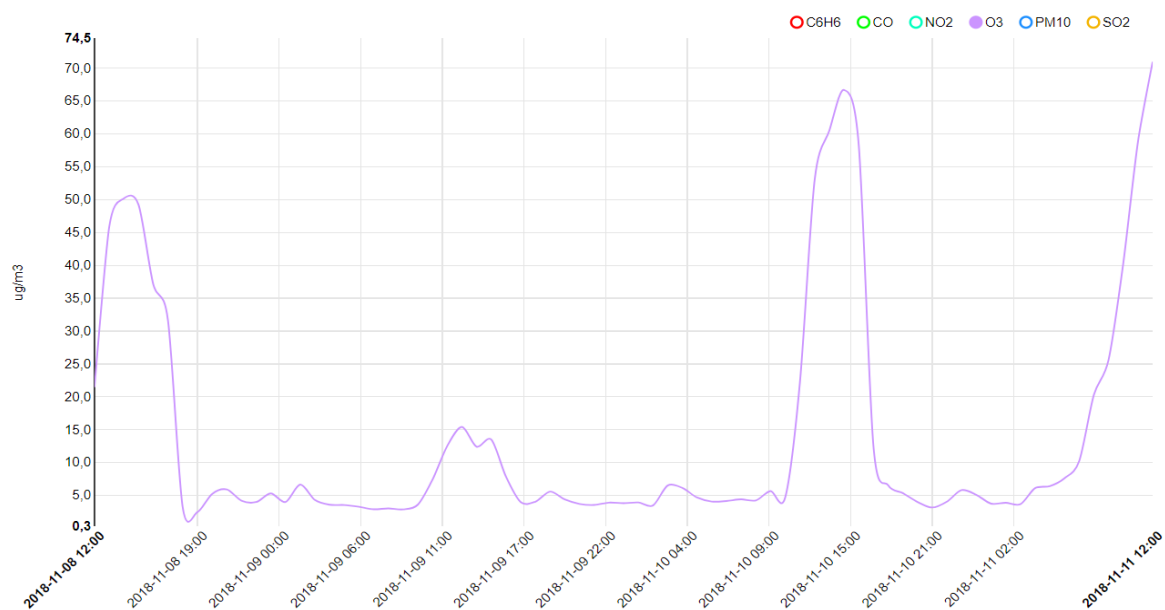
Rys. 3.5. Stężenia NO₂ w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim [50].

3.5. Ozon

Ozon występujący w powietrzu w stężeniu powyżej 120 ppb ma negatywny wpływ na funkcjonowanie układu oddechowego. Powoduje podrażnienia nosa i gardła, słycony, świszczący oddech. Głębsze oddechy są utrudnione ze względu na ucisk lub ból klatki piersiowej. Wykazano, że ozon działa na receptory mięśni gładkich górnych dróg oddechowych powodując ich skurcz, stąd spłyconie oddechu. Wiąże się z tym obniżenie wartości FEV - nasiloną pierwszosekundowa objętość wydechowa, FVC - czyli nasiloną pojemność życiowa oraz TLC – całkowita pojemność płuc. Przy znacznej ekspozycji na ozon mogą pojawić się nudności i ból głowy. Oddziałuje również na płuca uniemożliwiając pełny wdech przez zwiększenie ciśnienia wewnątrz płuc i zwiększenie oporu przepływu powietrza [17]. Przy wysokich stężeniach ozonu w powietrzu zauważono napływ neutrofilów do tkanki płucnej [18]. U osób chorych na przewlekłe zapalenie oskrzeli, rozedmę powoduje zaostrzenie objawów. Wykazano, że jest przyczyną przewlekłej obstrukcyjnej choroby płuc. Niektóre badania wskazują również, że oprócz zaostrzenia objawów u chorych na astmę może również powodować ją u osób zdrowych [19].

W pracy Wayne i współpracownicy [20] zaobserwowano, że wyniki sportowców w kolejnych sezonach poprawiały się jeśli stężenie zanieczyszczeń w powietrzu było wysokie. Zauważono, że wysokie stężenie ozonu powoduje zmiany w funkcjonowaniu płuc [20].

Na rysunku 3.6 przedstawiono stężenia O₃ w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim. Interpretując dane publikowane przez GIOŚ w przedstawianym okresie średnie stężenie O₃ nie zostało przekroczone [50].

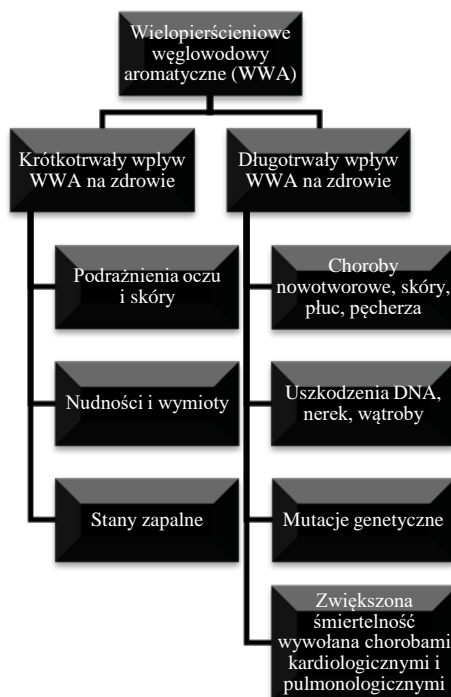


Rys. 3.6. Stężenia O_3 w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim [50].

3.6. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA

Związki składające się z kilku połączonych ze sobą pierścieni benzenu. Mniejsze cząsteczki (2,3 pierścienie) zwykle występują w postaci pary, natomiast cięższe (5 i więcej) wiążą się w cząsteczki. W postaci cząsteczkowej trudniej ulegają w atmosferze fotolizie. Związki te są słabo rozpuszczalne w wodzie, przez co akumulują się w glebie lub organizmach wodnych [32]. Mogą też łączyć się z cząstkami pyłów zawieszonych. Dowody wskazują że mieszaniny WWA są bardziej szkodliwe niż ich poszczególne cząstki. Głównym źródłem emisji WWA jest ruch uliczny [33]. Na szkodliwość działania WWA wpływ mają: stopień i droga narażenia, stan zdrowia i wiek. Wykazano, że krótkotrwałe narażenie odpowiada za pogorszenie funkcji płuc u astmatyków i efekt protrombiczny u osób z chorobą wieńcową [34]. Ekspozycja zawodowa na większe ilości WWA powoduje symptomy, tj. podrażnienie oczu, nudności, wymioty [35]. Mogą też wystąpić podrażnienie skóry. Antracen, benzo(a)piren i naftalen wywołują reakcje alergiczne [36]. Wdychanie większych ilości naftalenu wpływa na czerwone krwinki [37]. Chroniczne narażenie na WWA zwiększa ryzyko raka skóry, płuc, pęcherza, żołądka i jelit. Może być przyczyną katarakty oraz uszkodzeń wątroby i nerek [38-39]. WWA mogą też oddziaływać z układem hormonalnym i szkodliwie działać na układ odpornościowy. Wiele badań wykazało uszkodzenia DNA pod wpływem WWA [40]. Długotrwałe narażenie prowadzi do zwiększenia ryzyka zniszczenia komórek przez mutacje genetyczne. Niektóre metabolity WWA są silnie reaktywne, np. epoksydy i mogą wiązać się z DNA i białkami komórkowymi [41]. Prowadzi to do mutacji, guzów i raka. Wykazano również, że WWA mogą mieć działanie teratogenne [42].

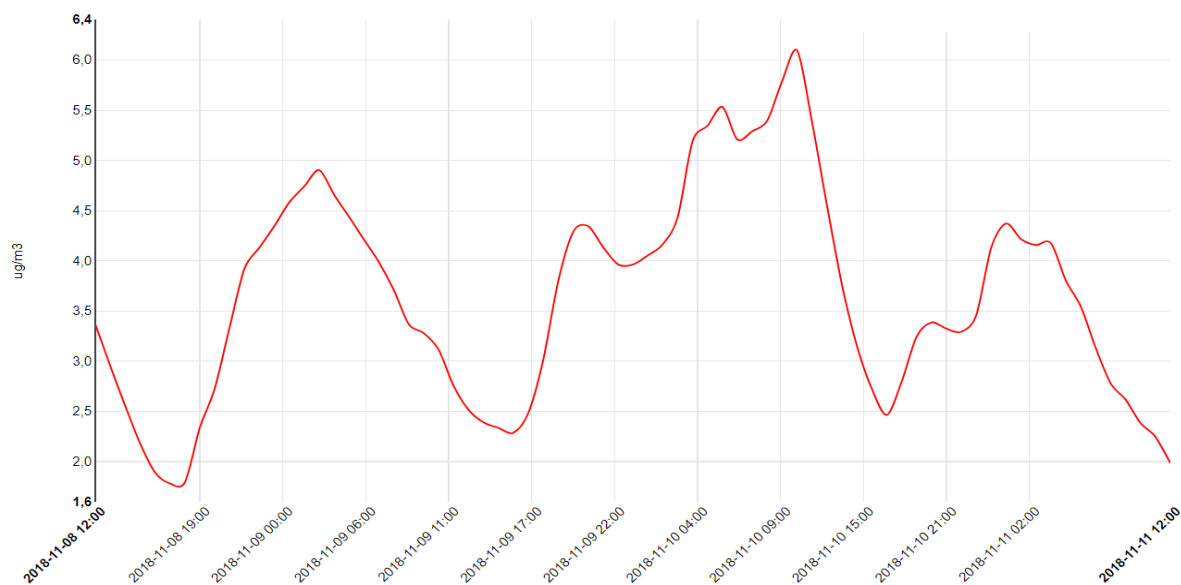
Na rysunku 3.7 przedstawiono wpływ węglowodorów aromatycznych na zdrowie ludzkie [40].



Rys. 3.7. Wpływ WWA na zdrowie ludzkie [40].

Najlepiej przebadanym wielopierścieniowym węglowodorem aromatycznym jest benzo(a)piren. Wykazuje kancerogenność po ustnym zażyciu, inhalacji oraz po bezpośrednim wprowadzeniu do płuc lub skóry [43]. Wdychanie benzo(a)pirenu prowadzi do raka płuc. Badania wykazały, że to nie tylko genotoksyczne efekty ekspozycji na WWA są odpowiedzialne za raka ale też akumulacja cząsteczek w płucach prowadząca do powstawania stanów zapalnych. Oprócz efektów mutagennych WWA prowadzą np. do toksyczności szpiku kostnego, powstawanie guzów śródmiąższowych [44-45].

Na rysunku 3.7 przedstawiono stężenia C_6H_6 w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim. Interpretując dane publikowane przez GIOŚ w przedstawianym okresie średnie stężenie C_6H_6 nie zostało przekroczone [50].



Rys. 3.8. Stężenia C_6H_6 w powietrzu w dniach 08-11.11.2018r. w Województwie Śląskim [50].

3.7. Kwas siarkowy (VI)

Badania nad toksycznością kwasu siarkowego (VI) obecnego w powietrzu pod postacią aerozoli rozpoczęto w latach 50, gdy okazało się że był on głównym składnikiem tzw. londyńskich „killer foggs”. Przez kwaśne deszcze, których jest składnikiem wznowiono badania nad mechanizmem prowadzącym do zwiększenia śmiertelności w wyniku narażenia na obecny w powietrzu kwas. $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wystarczy aby wywoływać zmiany w słuzówce nosa [28]. Przyczyną jest prawdopodobnie zwiększenie kwasowości alergicy i astmatycy są bardziej wrażliwi na działanie kwasu siarkowego (VI), nawet w stężeniach $70\text{-}100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [29]. Reakcje na kwas siarkowy są różne i mogą zależeć od zdolności do neutralizacji kwasu przez amoniak wytwarzany głównie przez bakterie znajdujące się w jamie ustnej [30].

3.8. Formaldehyd

W 2010r. Światowa Organizacja Zdrowia zebrała wybrane substancje zanieczyszczające powietrze i szeroko opisała ich źródła emisji, wpływ na zdrowie, środowisko [31]. Jedną z substancji był formaldehyd. W powietrzu formaldehyd ulega fotolizie do dwutlenku węgla. Może przekształcać się też w kwas metanowy. Formaldehyd jest substancją kancerogenną. Narażenie nawet na $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ w czasie całego życia zwiększa szanse zachorowalności na raka płuc lub gardła [31].

4. Podsumowanie

Smog jest przyczyną wielu przedwczesnych zgonów oraz chorób wśród społeczeństwa. Każdy człowiek ma prawo do czystego środowiska, w tym czystego powietrza. Zanieczyszczenie powietrza w Polsce spowodowane jest m.in. wykorzystaniem bardzo słabej jakości paliw stałych oraz odpadów w celach grzewczych w gospodarstwach domowych. Do wymiany nadaje się, także wiele instalacji spalania paliw niespełniających obowiązujących norm. Nawet spalanie dobrej klasy paliwa może powodować uwalnianie do atmosfery wielkich ilości gazów, jeżeli prowadzone jest ono w nieodpowiedni sposób. Bardzo niebezpiecznym zjawiskiem silnie przyczyniającym się do powstawania smogu jest spalanie tworzyw sztucznych w paleniskach domowych [2, 48].

Badania wykazały, że osoby aktywne fizycznie są bardziej narażone na zanieczyszczenia powietrza niż osoby nieaktywne. Powodów jest wiele. Należy zacząć od samego sposobu pobierania powietrza. Osoby trenujące wdychają je przez usta, co pozbawia ich naturalnej ochrony jaką jest nabłonek migawkowy nosa. Powietrze jest w nim w miarę możliwości oczyszczane, ogrzewane i nawilżane. Poprzez oddychanie ustami powietrze dostaje się bezpośrednio do dróg oddechowych. Podczas wysiłku wzrasta zapotrzebowanie na tlen, objętość pobieranego powietrza jest znacznie większa, przez co większa jest ilość wdychanych wraz z nim pyłów zawieszonych i innych zanieczyszczeń. Oddechy są znacznie głębsze przez co pyły dostają się często od razu do głębszych partii dróg oddechowych. Wraz z treningiem wzrasta zdolność dyfuzji tlenu przez pęcherzyki płucne. Tym samym więcej zanieczyszczeń ma szansę przeniknąć do krwi. U biegaczy długodystansowych następuje uszkodzenie nabłonka migawkowego nosa, co pozbawia ich naturalnej ochrony [46].

Istnieją sposoby minimalizacji negatywnego wpływu zanieczyszczeń znajdujących się w powietrzu poprzez stosowanie masek antysmogowych. W maskach antysmogowych stosowane są różnego rodzaju filtry w celu uniknięcia wdychania szkodliwych substancji [2, 48].

Energetyka zawodowa, często błędnie oskarżana o powodowanie smogu stosuje nowoczesne technologie oczyszczania spalin w celu minimalizacji wpływu na środowisko. Wysokie nakłady finansowe pozwalają na stosowanie wysokosprawnych instalacji oraz wychwytywanie niebezpiecznych cząstek w celu uniknięcia przedostania się ich do atmosfery. Na energetykę zawodową nałożonych jest mnóstwo norm środowiskowych, skrupulatnie przestrzeganych oraz weryfikowanych przez uprawnione organy. Obostrzenia oraz łamanie przepisów ochrony środowiska grozi olbrzymimi karami oraz wycofaniem z rynku sprzedaży energii, co prowadzi do minimalizacji negatywów niosących z przetwarzaniem paliw konwencjonalnych w energię elektryczną oraz ciepłą w elektrowniach i elektrociepłowniach [2, 48].

Niska emisja poza negatywnym wpływem na człowieka łamie również wszelkie normy środowiskowe, ale jest to trudne w weryfikacji. Podejmowane są obecnie kroki w celu poprawy jakości powietrza. Województwa Śląskie oraz Małopolskie wprowadziły Uchwały antysmogowe regulujące jakość paliw wykorzystywanych w celach grzewczych oraz określające wymogi jakie powinny spełniać instalacje do celów grzewczych w

gospodarstwach domowych. Istnieje szereg alternatywnych źródeł energii cieplnej dla gospodarstw domowych, a wśród nich odnawialne źródła energii, takie jak kolektory słoneczne lub pompy ciepła, stosowanie ogrzewania gazowego lub przyłączenie do ciepła systemowego. Niestety transformacja energetyki komunalnej w celu poprawy jakości powietrza wymaga ogromnych nakładów finansowych oraz kampanii edukujących społeczeństwo [2, 48].

Bibliografia

- [1] Makhniashvili I., Makles Z. (2006), Smog w środowisku miejskim; Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy. Bezpieczeństwo Pracy 2006, s.20-23.
- [2] Polski Alarm Smogowy, online: www.polskialarmsmogowy.pl, dostęp w Internecie: 25.11.2018r.
- [3] Uchwała Nr V/36/1/2017 Sejmiku Województwa Śląskiego z dnia 7 kwietnia 2017r.
- [4] Uchwała Nr XXXII/452/17 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 23 stycznia 2017r. w sprawie wprowadzenia na obszarze województwa małopolskiego ograniczeń i zakazów w zakresie eksploatacji instalacji, w których następuje spalanie paliw.
- [5] Link MS, Dockery DW (2010). Air pollution and the triggering of cardiac arrhythmias. *Curr Opin Cardiol.* 25(1):16–22.
- [6] Sundeep M. (2017). Is smog innocuous?, Air pollution and cardiovascular disease. *Indian Heart Journal* 69, 425–429.
- [7] Donaldson K, Beswick PS. (1996). Free radical activity associated with the surface of the particles: a unifying factor in determining biological activity. *Toxicol Lett*, 88:293-8.
- [8] Valavanidis A, Fiotakis K, Bakeas E, et al. Electron paramagnetic resonance study of the generation of reactive oxygen species catalysed by transition metals and quinoid redox cycling by inhalable ambient particulate matter.
- [9] Mehta M, Chen LC, Gordon T. (2008). et al. Particulate matter inhibits DNA repair and enhances mutagenesis. *Mutat Res*, 657:116-21.
- [10] Sigaud S, Goldsmith CA, Zhou H. (2007). et al. Air pollution particles diminish bacterial clearance in the primed lungs of mice. *Toxicol Appl Pharmacol*, 223:1-9.
- [11] Gripenbäck S, Lundgren L, Eklund A. (2005). et al. Accumulation of eosinophils and T-lymphocytes in the lungs after exposure to pinewood dust. *Eur Respir J*, 25:118-24.
- [12] Ekblom B, Huot R, Stein EM. (1975). Effect of changes in arterial oxygen content on circulation and physical performance. *J Appl Physiol*, 39:71–5.
- [13] Hopkins MG. (1990). Passive smoking as determined by salivary cotinine and plasma carboxyhaemoglobin levels in adults and school-aged children of smoking and non-smoking parents: effects on physical fitness. *Ann Sports Med*, 5: 96–104.
- [14] Kargarfard M., Poursafa P., Rezanejad S., and Mousavinasab F. (2011). Effects of Exercise in Polluted Air on the Aerobic Power, Serum Lactate Level and Cell Blood Count of Active Individuals *Int J Prev Med.*, 2(3): 145–150.
- [15] Jacobs (2010). et al. *Environmental Health*, 9:64.
- [16] Mohsenin V. (1988). Airway responses to 2.0 ppm nitrogen dioxide in normal subjects. *Arch. Environ. Health* 43: 242-246 .
- [17] Bylin, G., Hedenstierna, G., Lindvall, T., and Sundin, B. (1988). Ambient nitrogen dioxide concentrations increase bronchial responsiveness in subjects with mild asthma. *Europ. Respir. J.* 1: 606-612.
- [18] Speizer, F. E., and Frank, N. R. (1966). A comparison of changes in pulmonary flow resistance in healthy volunteers acutely exposed to SO₂ by mouth and by nose. *Br. J. Ind. Med.* 23: 75-79.

- [19] Niinimaa, V., Cole, P., Mintz, S., and Shephard, R. (1980). The switching point from nasal to oronasal breathing. *Respir. Physiol.* 42: 61-67.
- [20] Andersen, I., Lundqvist, G. R., Jensen, P. L., and Proctor, D. F. (1974). Human response to controlled levels of sulfur dioxide. *Arch. Environ. Health* 28: 31-39.
- [21] Carson, J. L., Collier, A. M., Hu, S.-C., Stewart, P. (1987). The appearance of compound cilia in the nasal mucosa of normal human subjects following acute, in vivo exposure to sulfur dioxide. *Environ. Res.* 42: 155-165.
- [22] Frank, N. R., Amdur, M. O., Worcester, J., and Whittenburger, J. L. (1962). Effects of acute controlled exposure to SO₂ on respiratory mechanics in health adult males. *J. Appl. Physiol.* 17: 252-258.
- [23] Nadel, J. A., Salem, H., Tamplin, B., and Tokiwa, Y. (1965). Mechanism of bronchoconstriction during inhalation of sulfur dioxide. *J. Appl. Physiol.* 20: 164-167.
- [24] Sheppard, D., Eschenbacher, W. L., Boushey, H. A., and Bethel, R. A. (1984). Magnitude of the interaction between the bronchomotor effects of sulfur dioxide and those of dry (cold) air. *Am. Rev. Respir. Dis.* 130: 52-55.
- [25] Spektor, D. M., Yen, B. M., and Lippmann, M. (1989). Effect of concentration and cumulative exposure of inhaled sulfuric acid on tracheobronchial particle clearance in healthy humans. *Environ. Health Perspect.* 79: 167-171.
- [26] Utell, M. J., Morrow, P. E., and Hyde, R. W. (1984). Airway reactivity to sulfate and sulfuric acid aerosols in normal and asthmatic subjects. *J. Air Poll. Control Assoc.* 34: 931-935.
- [27] Larson, T. V., Covert, D. S., Frank, R., and Charlson, R. J. (1977). Ammonia In the human airways: neutralization of inspired acid sulfate aerosols. *Science* 197: 161-163.
- [28] WHO, WHO Guidelines for indoor Air Quality, Selected Pollutants, 2010.
- [29] Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 2000 (WHO Regional Publications, European Series, No. 91).
- [30] Dubowsky SD. (1999) et al. The contribution of traffic to indoor concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 9:312-321.
- [31] ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) biologic exposure indices (BEI) Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists; 2005.
- [32] Unwin J, Cocker J, Scobbie E, Chambers H. (2006). An assessment of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK. *Ann Occup Hyg*, 50(4): 395-403.
- [33] IPCS (International Programme On Chemical Safety). Polycyclic aromatic hydrocarbons, selected non-heterocyclic. Online: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>, 2010.
- [34] Srogi K. (2007). Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environ Chem Lett*, 5(4):169-95.
- [35] Bach PB, Kelley MJ, Tate RC, McCrory DC. (2003). Screening for lung cancer: a review of the current literature. *Chest*, 123:72-82.
- [36] Diggs DL, Huderson AC, Harris KL, Myers JN, Banks LD, Rekhadevi PV. (2011). et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and digestive tract cancers: a perspective. *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev*, 29(4):324-57. Diggs DL, Harris KL, Rekhadevi PV, Ramesh A. Tumor.
- [37] Kim K.-H. (2013) et al. *Environment International* 60, 71-80.
- [38] Armstrong BG, Hutchinson E, Unwin J, Fletcher T. (2004). Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis. *Environ Health Perspect*, 112(9):970-8.

-
- [39] Wells PG, McCallum GP, Lam KC, Henderson JT, Ondovcik SL. (2010). Oxidative DNA damage and repair in teratogenesis and neurodevelopmental deficits. *Birth Defects Res C Embryo Today*, 90(2):103–9.
- [40] IARC Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1. Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 32. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1983.
- [41] Rosenkranz H.S. (1993). Revisiting the role of mutagenesis in the induction of lung cancers in rats by diesel emissions. *Mutat. Res.*, 303, 91-95.
- [42] Heinrich U., Roller M., Pott F. (1994). Estimation of a lifetime unit lung cancer risk for benzo(a)pyrene based on tumour rates in rats exposed to coal tar/pitch condensation aerosol. *Toxicol. Lett.*, 72, 155-161.
- [43] McCafferty WB., Charles T. (1981). Air pollution and athletic performance.
- [44] Uchwała Nr XXXV/527/17 Sejmiku Województwa Małopolskiego z dnia 24 kwietnia 2017r. 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.
- [45] Zajusz-Zubek E. (2016). Ocena form występowania pierwiastków śladowych w pyłe zawieszonym (PM10) i we frakcji respirabilnej (PM2,5) w otoczeniu pracujących elektrowni węglowych i koksowni w okresie letnim, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej..
- [46] Beata Sochacka, Ja i zrównoważony rozwój, online: www.emos.pl, dostęp w Internecie: 25.11.2018r.
- [47] Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, online: <http://www.gios.gov.pl/pl/>, dostęp w Internecie: 25.11.2018r.
- [48] Carlisle A., Sharp N. (2001). Exercise and outdoor ambient air pollution, *Br J Sports Med*, 35:214–222.
- [49] Katsouyanni K, Touloumi G, Samoli E, Gryparis A, Le Tertre A, Monopoli Y. (2001). et al. Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on total mortality: results from 29 European cities within the APHEA2 project. *Epidemiology* 12:521–531.
- [50] Samet JM, Dominici F, Zeger SL, Schwartz J, Dockery DW. (2000). The National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study. Part I: Methods and methodologic issues. *Res Rep Health Eff Inst* 94: 5–14
- [51] Dockery, C. A. Pope, X. Xu, J. Spengler, J. Ware, M. Fay, B. Ferris, F. Speizer (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759.
- [52] Pope (2002). et al. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution, *JAMA*, 287(9), 1132–1141.
- [53] Jerrett M, Burnett RT, Ma R, Pope CA 3rd, Krewski D, Newbold KB, Thurston G, Shi Y, Finkelstein N, Calle EE, Thun MJ. (2005). Spatial analysis of air pollution and mortality in Los Angeles. *Epidemiology*, 16(6):727-36.

Problematyka badań mikroplastiku w wodach powierzchniowych

Marzena Poleć¹, Urszula Aleksander-Kwaterczak¹

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Al. Mickiewicza 30, polec@agh.edu.pl

Streszczenie

Mikroplastiki są cząstkami plastiku o średnicy mniejszej niż 5 mm. Ich powstawanie związane jest przede wszystkim z erozją odpadów plastikowych, m. in. wskutek działania promieniowania UV, deponowanych na obszarach zlewni wód powierzchniowych lub wyrzucanych bezpośrednio do wód. Istnieją również mikrogranulki z tworzyw sztucznych, dodawanych do kosmetyków, które trafiają do wód wraz ze ściekami komunalnymi. Tematyka jest stosunkowo młoda i w wielu państwach jeszcze nierozpoznana. W Polsce istnieje zaledwie kilka publikacji dotyczących mikroplastiku, które w większości dotyczą środowiska morskiego. W dalszym ciągu brak jest ujednoliconej metodyki badań oraz wytycznych prawnych dotyczących cząsteczek plastiku. W pracy przedstawiono przegląd stosowanych metod pobierania próbek mikroplastiku z wód powierzchniowych oraz ich analizy.

Słowa kluczowe: mikroplastik, metody badań, wody powierzchniowe

1. Wstęp

Każdego roku na świecie produkowane są miliony ton plastiku. Ich szacunkowa masa w roku 2016 wynosiła 335 miliony ton, ale ilość ta stale rośnie [1]. Część wyprodukowanego plastiku trafia do środowiska naturalnego. Na oceanach istotny problem stanowią tzw. plamy śmieci, czyli ogromne powierzchnie pływających odpadów, które są znoszone przez prądy morskie. W 2014 r. zespół badaczy pod przewodnictwem M. Eriksena dokonał oszacowania ilości plastiku, jaki unosi się na powierzchni oceanów w obrębie pięciu głównych wirów oceanicznych (ang. *ocean gyres*). Określono, iż pływa tam 5,25 tryliona fragmentów plastiku, co daje niemal 270 tys. ton [2].

Cząstki plastiku zaobserwowano już w 1972 roku na powierzchni Morza Sargassowego. Badania wykazały średnią zawartość plastiku na poziomie 3500 cząstek/km² [3]. Obecność cząstek tworzyw sztucznych została także stwierdzona w innych częściach świata, m.in. w północno-zachodniej części Atlantyku [4]. Pomimo tego, że problem odpadów plastikowych w środowisku znany był od dawna, jednak terminu „mikroplastik” po raz pierwszy użyto dopiero w 2004 roku, w celu wyodrębnienia bardzo małych (około 20 µm średnicy) cząstek plastiku, jakie zaobserwowano w próbkach wody morskiej [5].

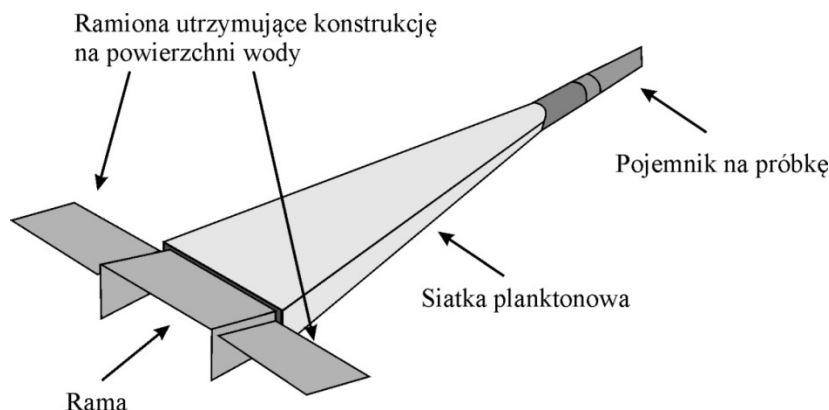
Mikroplastiki ze względu na źródło powstawania można podzielić na pierwotne i wtórne. Pierwotne są to cząstki plastiku powstałe w wyniku celowego działania człowieka, są to m.in. mikrogranulki dodawane do kosmetyków, włókna czy kulki ściernie. Do wtórnych zalicza się mikroplastiki, które powstały na drodze fragmentacji z większych elementów, przede wszystkim odpadów plastikowych. Do najważniejszych procesów odpowiedzialnych za dezintegrację tworzyw sztucznych należy: erozja mechaniczna (głównie abrazja), fotodegradacja pod wpływem promieniowania UV, erozja chemiczna pod wpływem oksydacji lub hydrolizy oraz biodegradacja wywołana działalnością organizmów żywych [6, 7].

2. Metodyka pobierania próbek mikroplastiku

2.1. Opróbowanie z powierzchni wody

W badaniach mikroplastików w środowisku morskim wykorzystuje się tzw. *manta trawl* (Rys. 2.1). Jest to siatka planktonowa przymocowana do konstrukcji unoszącej się na powierzchni wody, umożliwiająca pobranie próbek z ich powierzchni. Ramka, do której przymocowana jest siatka ma szerokość ok. 60 cm, a wysokość ok. 20 cm. Średnica oczek siatki wynosi najczęściej od 300 do 335 µm. *Manta trawl* przyczepiany jest do rufy łodzi, umożliwiając opróbowanie przy stałej prędkości. Dodatkowym atutem takiego próbnika jest możliwość umieszczenia przepływomierza, który pozwala na dokładne oszacowanie objętości wody, jaka została przefiltrowana. Powinien być on jednak używany głównie przy spokojnym morzu [8–11]. Natomiast w czasie

większego falowania można stosować siatki neustonowe, które są konstrukcjami przypominającymi katamarany [12]. Szczególnym rodzajem manta trawl jest AVANI trawl, która dzięki wysokiej i wąskiej ramce pozwala na ciągłe pobieranie próbek z powierzchni wody [13].



Rys. 2.1. Schemat konstrukcji manta trawl (opracowanie własne)

Manta trawl oraz siatki neustonowe są także stosowane do pobierania próbek mikroplastiku z powierzchni zbiorników oraz rzek [14–20]. W przypadku mniejszych cieków stosuje się wycięgniki teleskopowe [20]. Do określenia objętości przefiltrowanej próbki pomocne są przepływomierze [15, 16, 21], których zastosowanie w przypadku mórz było wątpliwe, ze względu na falowanie.

2.2. Opróbowanie z kolumny wodnej

Do pobierania próbek z kolumny wody często wykorzystywane są siatki planktonowe, np. *Bongo nets* [12]. Istnieją także inne, mniej znane metody, takie jak:

- opróbowanie z jednoczesną filtracją [22];
- CPR (*Continuous Plankton Recorder*) – ciągły rejestrator planktonu [5];
- filtrację *in situ* [23].

2.3. Przygotowanie próbek do analizy

W przypadku próbek pobieranych przy pomocy siatek planktonowych lub neustonowych zebrany materiał jest spłukiwany do naczynia i zabezpieczany. Krok ten wykonywany jest przy pomocy wody, z której pozyskano materiał [16]. W sytuacji, gdy planowany jest rozdział gęstościowy używa się roztworu NaCl bądź wody morskiej [10, 13]. Stosowane są także różne metody konserwacji próbki przy pomocy formaliny [8, 12], 70% alkoholu izopropylowego [13], czy 95% etanolu [13].

Przed przystąpieniem do dalszej analizy, zwłaszcza metodami instrumentalnymi tj.: FT-IR, spektroskopia Ramanowska i skaningowa mikroskopia elektronowa, należy oczyścić próbkę z materii organicznej i mineralnej. W tym celu można zastosować ultradźwięki [24] lub 30% nadtlenek wodoru [11, 18, 25].

Cząstki plastiku większe od 5 mm mogą być wyodrębnione makroskopowo lub za pomocą sita o średnicy oczek 5 mm [19]. Zanim jednak zostaną usunięte z próbki, należy je wcześniej opłukać, ze względu na możliwość przyklejenia się do nich mniejszych cząstek [10]. Tak przygotowaną próbkę należy przechowywać z dala od światła, aż do momentu analizy [26].

W celu przygotowania próbki do dalszych badań można również wykorzystać rozdział gęstościowy (ang. *density separation*), w którym zmienia się gęstość wody przy pomocy różnych roztworów. Dzięki temu lepiej wyseparować lekkie tworzywa sztuczne. Najczęściej stosowanym roztworem jest NaCl o gęstości $\sim 1,2 \text{ g/cm}^3$, który pozwala na wyodrębnienie z próbki lżejszych tworzyw sztucznych tj.: polietylen, polipropylen oraz polistyren (Tab. 2.1) [11, 14]. W przypadku pozostałych tworzyw do ich wyodrębnienia potrzebne są roztwory o większej gęstości, np. roztwór wolframanu sodu o gęstości $1,56 \text{ g/cm}^3$ [10].

Tab. 2.1. Gęstość najczęściej stosowanych polimerów w odniesieniu do gęstości wody destylowanej i oceanicznej [27]

Substancja	Gęstość (g/cm ³)
Woda destylowana	1,00
Woda morską	1,025
Polietylen (PE)	0,93–0,98
Polipropylen (PP)	0,89–0,91
Polistyren (PS)	1,04–1,11
Polichlorek winylu (PVC)	1,20–1,45
Poliamid (PA)	1,13–1,5
Politereftalan etylenu (PET)	1,38–1,39
Alkohol poliwinylowy (PVA)	1,19–1,35

Próbkę można też przefiltrować przez filtr wykonany najczęściej z włókna szklanego. Filtr jest następnie oglądany makroskopowo bądź pod mikroskopem [10, 16].

3. Analiza

3.1. Analiza makroskopowa

Większość badań ilościowych przeprowadzanych jest w oparciu o analizę makroskopową [11, 15, 18, 20, 21, 28], w trakcie której mikroplastik dzielony jest na klasy. Wyróżnia się klasy ze względu na wielkość cząstek oraz klasy ze względu na ich wygląd (włókno, granulka, czy folia). Jest to metoda łatwo dostępna, niegenerująca dodatkowych kosztów. Jediną jej wadą jest niskadokładność przypadku cząstek bardzo małych tj. o wielkości poniżej 0,1 mm.

4. Metody instrumentalne

Bardzo popularnym instrumentem analitycznym w badaniach mikroplastików jest **mikroskop stereoskopowy**. Służyć on może do oddzielenia mikroplastiku od materii organicznej bądź innych substancji, czy też do podziału materiału na klasy [13–16, 18, 19, 29]. Badanie to umożliwia oglądanie próbki w powiększeniu, co pozwala na zaobserwowanie o wiele mniejszych cząstek niż podczas analizy makroskopowej.

Skaningowa mikroskopia elektronowa pozwala na poznanie przede wszystkim charakteru powierzchni wyodrębnionych cząstek, potencjalnie uznanych za mikroplastik, jak również poznanie ich składu chemicznego. Wykorzystywana jest głównie w badaniach wytypowanych interesujących wycinków próbki, bądź w celu sprawdzenia obecności cząstek plastiku o średnicach nierozpoznawalnych przy pomocy analizy makroskopowej i z użyciem mikroskopu stereoskopowego [14].

W celu zbadania składu chemicznego najczęściej wykorzystuje się **spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)** [16, 22, 25]. Zaletą tego sprzętu jest niski koszt analizy, natomiast mogą pojawić się pewne trudności w momencie interpretacji widm.

Półautomatyczna metoda **mikrospektroskopii ramanowskiej** pozwala na zbadanie większej ilości mikroplastików w krótszym czasie. W badaniach przeprowadzonych w 2016 roku przez zespół z Francji przy użyciu opisywanej metody, w mniej niż trzy godziny zbadano 103 cząstki zebrane z powierzchni morza. Udało się przy tym zidentyfikować siedem rodzajów tworzyw sztucznych [30].

Powyżej wspomniane metody służą do szczegółowej analizy próbek. Stanowią one jedynie uzupełnienie wcześniej wykonanych innych analiz. Ich wykonanie nie jest obligatoryjnie wymagane, jeśli analiza makroskopowa i badanie na mikroskopie stereoskopowym daje zadowalające rezultaty.

5. Dyskusja

W badaniu mikroplastików w środowisku wodnym trudność sprawia przede wszystkim brak jednolitej metodyki. Stosowane średnice oczek w siatkach do pobierania próbek nie są w żaden sposób normowane, co znacznie utrudnia zestawianie danych [12].

W przypadku wód z dużą ilością materii organicznej i mineralnej istnieje ryzyko zatkania się oczek siatki, co uniemożliwia pobranie reprezentatywnej próbki. Aby temu zapobiec, można skrócić czas opróbowania [15]. W celu pozbycia się materii organicznej z próbki można na etapie badań laboratoryjnych potraktować próbkę wody bądź jedynie pozostałość na filtrze utleniaczem np. nadtlenkiem wodoru [25]. Stosowane są w tym celu również fale ultradźwiękowe. Istnieją jednak wątpliwości, czy nie spowodują one uszkodzenia próbki [12].

Przy pobieraniu materiału za pomocą sieci planktonowych i neustonowych, w czasie splukiwania zebranego plastiku należy pamiętać, aby odzyskać wszystkie cząstki, które zatrzymały się na siatce. Niedbałe wykonanie tego etapu może spowodować przekłamanie wyników [12].

Pobranie próbki do naczynia zbudowanego z neutralnego materiału, np. szklanego, pozwoli na zbadanie faktycznej ilości mikroplastiku w danej objętości, a także na uniknięcie dodatkowego zanieczyszczenia mikroplastikiem, które jest możliwe w przypadku korzystania z *manta trawl*. Siatki *manta trawl* wykonane są głównie z nylonu, a na ich końcach zamontowany jest pojemnik, najczęściej polietylenowy. Rodzi to poważne wątpliwości, czy wykorzystanie takich materiałów na etapie opróbowania nie wpływa na wyniki analiz. W środowisku wodnym, zarówno na powierzchni, jak i w całej objętości kolumny wody znajdują się o wiele mniej cząstek plastiku niż w osadach. Z tego powodu, aby reprezentatywnie zbadać wody pod kątem zanieczyszczenia mikroplastikiem, należy pobierać większe objętościowo próbki [12, 26]. Również materiały, z których wykonana jest aparatura stosowana w badaniach mikroplastiku budzi wątpliwości, gdyż wiele elementów wykonanych jest z tworzyw sztucznych.

Tworzywa sztuczne od momentu ich odkrycia są szeroko stosowane w wielu dziedzinach życia. Powszechność plastiku oraz wątpliwości dotyczące stosowania aparatury składającej się z elementów plastikowych sprawiają trudności w doborze prawidłowych instrumentów badawczych. Butelki do pobierania próbek wody wykonane są najczęściej z polietylenu. Jest to materiał tani, lekki, co jest ważne zwłaszcza przy dużych objętościowo próbkach. Materiał ten jest obojętny, nie zmienia składu chemicznego próbki, dlatego jest chętnie stosowany do opróbowania wód. Istnieją jednak wątpliwości dotyczące możliwości zanieczyszczenia próbek wód mikroplastikiem pochodzącym ze stosowanych butelek wykonanych z plastiku. Co w takim wypadku wybrać do opróbowania wód, w których chcemy oznaczać mikroplastik? Do wyboru pozostaje nam jedynie szklane bądź metalowe naczynie. Łatwiejszy dostęp istnieje do szklanych butelek. Mają one jednak podstawową wadę, czyli duży ciężar. Masa szklanej butelki wraz z dużą objętością próbki wody może sprawiać problemy logistyczne. Wiąże się to również ze śladem węglowym, który jest o wiele większy w przypadku butelki szklanej.

W literaturze istnieje wiele publikacji na temat mikroplastików. Jednak porównywanie tych badań między sobą sprawia olbrzymie trudności. Przede wszystkim różne są sposoby pobierania próbek - średnice oczek stosowanych siatek wahają się od 80 μm do około 350 μm . Istnieją także różne sposoby przygotowania i analizy próbek oraz podawania wyników. Najczęściej stosowaną jednostką jest ilość cząstek plastiku/ km^2 [3, 11, 14, 18, 19], jednak nie jest to jedyna stosowana jednostka. Można także spotkać się z: ilością cząstek/ m^2 [11, 17], ilością cząstek/ m^3 [15], czyz jednostkami wagowymi tj.: mg/km^2 [25], g/m^2 [11].

6. Podsumowanie

Temat mikroplastiku w wielu państwach, w tym w Polsce, jest ciągle nierozpoznany, podczas gdy istnieją państwa, gdzie jest on dosyć popularny, zarówno w kwestiach środowiska morskiego jak i słodkowodnego. Problemem jest brak usystematyzowanej metodyki dotyczącej pobierania próbek, ich analizy oraz prezentacji wyników. Stosowane siatki do pobierania próbek o różnych średnicach oczek, podejmowane kroki na etapie przygotowania próbek, różne aparaty wykorzystywane do analiz, czy rozbieżnie stosowane jednostki świadczą o potrzebie dokonania normalizacji metodyki, co pozwoli w przyszłości na porównywanie ze sobą wyników otrzymanych w różnych regionach.

Wątpliwości mogą budzić materiały, z których wykonane są próbki, czy powszechnie występujące elementy wykonane z tworzyw sztucznych w stosowanej aparaturze. Może to prowadzić do błędnej interpretacji wyników.

Praca została sfinansowana w ramach zadań statutowych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (11.11.140.017).

Bibliografia

- [1] Plastics-the facts 2017, An analysis of European plastics production, demand and waste data; 2017, 2017.
- [2] Eriksen M., Lebreton L.C.M., Carson H.S., Thiel M., Moore C.J., Borerro J.C., Galgani F., Ryan P.G., Reisser J., Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea; *PLoS One*; 9(12); 1–15, 2014.
- [3] Carpenter E.J., Anderson S.J., Harvey G.R., Miklas H. P., Peck B.B., Polystyrene Spherules in Coastal Waters; *Science*; 178(4062); 749–750, 1972.
- [4] Colton J.B., Knapp F.D., Burns B.R., Plastic Particles in Surface Waters of the Northwestern Atlantic; *Science*; 185(4150); 491–497, 1974.
- [5] Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W.G., McGonigle D., Russell A.E., Lost at Sea: Where Is All the Plastic?; *Science*; 304(5672); 838, 2004.
- [6] Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T.S., Microplastics as contaminants in the marine environment: a review; *Marine Pollution Bulletin*; 62 (12), 2011.
- [7] Klein S., Dimzon I. K., Eubeler J., Knepper T.P., Analysis, occurrence, and degradation of microplastics in the aqueous environment; In: Wagner M., Lambert S. (eds) *Freshwater Microplastics. The Handbook of Environmental Chemistry*; Springer Verlag; 51-67, 2018.
- [8] Doyle M.J., Watson W., Bowlin N.M., Sheavly S.B., Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean; *Marine Environmental Research*; 71(1); 41–52, 2011.
- [9] Eriksen M., Maximenko N., Thiel M., Cummins A., Lattin G., Wilson S., Hafner J., Zellers A., Rifman S., Plastic pollution in the South Pacific subtropical gyre; *Marine Pollution Bulletin*; 68(1-2); 71–76, 2013.
- [10] Frère L., Paul-Pont I., Rinnert E., Petton S., Jaffré J., Bihannic I., Soudant P., Lambert C., Huvet A., Influence of environmental and anthropogenic factors on the composition, concentration and spatial distribution of microplastics: A case study of the Bay of Brest (Brittany, France); *Environmental Pollution*; 225; 211–222, 2017.
- [11] Davis W., Murphy A.G., Plastic in surface waters of the Inside Passage and beaches of the Salish Sea in Washington State; *Marine Pollution Bulletin*; 97(1–2); 169–177, 2015.
- [12] Löder M.G.J., Gerdts G., Methodology used for the detection and identification of microplastics—a critical appraisal; In: Bergmann M., Gutow L., Klages M. (eds) *Marine Anthropogenic Litter*; Springer; 201–227, 2015.
- [13] Eriksen M., Liboiron M., Kiessling T., Charron L., Alling A., Lebreton L., Richards H., Roth B., Ory N.C., Hidalgo-Ruz V., Meerhoff E., Box C., Cummins A., Thiel M., Microplastic sampling with the AVANI trawl compared to two neuston trawls in the Bay of Bengal and South Pacific; *Environmental Pollution*; 232; 430–439, 2018.
- [14] Eriksen M., Mason S., Wilson S., Box C., Zellers A., Edwards W., Farley H., Amato S., Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes; *Marine Pollution Bulletin*; 77(1–2); 177–182, 2013.
- [15] Dris R., Gasperi J., Rocher V., Saad M., Renault N., Tassin B., Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris; *Environmental Chemistry*; 12(5); 592–599, 2015.

-
- [16] Dris R., Gasperi J., Rocher V., Tassin B., Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris Megacity: Sampling methodological aspects and flux estimations; *Science of the Total Environment*; 618, March; 157–164, 2018.
- [17] Wendt-Potthoff K., Imhof H., Wagner M., Primpke S., Fischer D., Scholz-Böttcher B., Laforsch C., Mikroplastik in Binnengewässern; In: *Handbuch Angewandte Limnologie: Grundlagen - Gewässerbelastung - Restaurierung - Aquatische Ökotoxikologie - Bewertung – Gewässerschutz*, 2017.
- [18] Free C.M., Jensen O.P., Mason S.A., Eriksen M., Williamson N.J., Boldgiv B., High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake; *Marine Pollution Bulletin*; 85(1); 156–163, 2014.
- [19] Faure F., Corbaz M., Baecher H., De Alencastro L. F., Pollution due to plastics and microplastics in lake Geneva and in the Mediterranean sea; *Archives des Sciences*; 65(1–2); 157–164, 2012.
- [20] Moore C.J., Lattin G.L., Zellers A.F., Quantity and type of plastic debris flowing from two urban rivers to coastal waters and beaches of Southern California; *Revista de Gestão Costeira Integrada*; 11(1); 65–73, 2011.
- [21] Lechner A., Keckeis H., Lumesberger-Loisl F., Zens B., Krusch R., Tritthart M., Glas M., Schludermann E., The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river; *Environmental Pollution*; 188; 177–181, 2014.
- [22] Ng K.L., Obbard J.P., Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment; *Marine Pollution Bulletin*; 52(7); 761–767, 2006.
- [23] Norén F., Naustvoll L.J., Survey of microscopic anthropogenic particles in Skagerrak," Institute of Marine Research; Norway; November 2010; 2011.
- [24] Cooper D.A., Corcoran P.L., Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii; *Marine Pollution Bulletin*; 60(5); 650–654, 2010.
- [25] Sighicelli M., Pietrelli L., Lecce F., Iannilli V., Falconieri M., Coscia L., Di Vito S., Zampetti G., Microplastic pollution in the surface waters of Italian Subalpine Lakes; *Environmental Pollution*; 236; 645–651, 2018.
- [26] Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R.C., Thiel M., Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification; *Environmental Science and Technology*; 46(6), 3060–3075, 2012.
- [27] Avio C.G., Gorbi S., Regoli F., Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat; *Marine Environmental Research*; 128; 2–11, 2017.
- [28] Morritt D., Stefanoudis P.V., Pearce D., Crimmen O.A., Clark P.F., Plastic in the Thames: A river runs through it; *Marine Pollution Bulletin*; 78(1–2); 196–200, 2014.
- [29] Barnes D.K.A., Walters A., Gonçalves L., Macroplastics at sea around Antarctica; *Marine Environmental Research*; 70(2); 250–252, 2010.
- [30] Frère L., Paul-Pont I., Moreau J., Soudant P., Lambert C., Huvet A., Rinnert E., A semi-automated Raman micro-spectroscopy method for morphological and chemical characterizations of microplastic litter; *Marine Pollution Bulletin*; 113(1-2); 461–468, 2016.

Wybrane właściwości fizykochemiczne stałego odpadu powstałego w procesie krakingu termicznego.

Monika Czop¹, Waldemar Ścierski², Krzysztof Blachut³, Bartosz Orłowski⁴

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii Urządzeń i Zagospodarowania Odpadów, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: ¹monika.czop@polsl.pl, ²waldemar.scierski@polsl.pl, ³krzy.blachut@gmail.com, ⁴bartoszorlowski92@gmail.com

Streszczenie

Jednym z największych wyzwań, przed którym stoi współczesny świat jest rozwiązanie coraz większego problemu związanego z odpadami. Tworzywa sztuczne mające znaczny udział w strumieniu odpadów stanowią ze względu na swój długi okres rozkładu oraz skład chemiczny poważne zagrożenie dla ludzi i środowiska. Pierwszoplanowym sposobem ich zagospodarowania jest recykling, lecz w niektórych przypadkach jest on niemożliwy do zrealizowania. Aby uniknąć niepożądanego deponowania na składowisku odpady z tworzyw sztucznych można wykorzystać w procesach termicznych z odzyskiem energii.

Artykuł poświęcony jest zagadnieniom termicznego przekształcania odpadów, ze szczególnym uwzględnieniem krakingu. Badaniom fizykochemicznym została poddana pozostałość poprocesowa zwana odpadem wtórnym. Przeprowadzone badania pozwolą na wstępne wskazanie optymalnego kierunku zagospodarowania powstających w procesie krakingu odpadów.

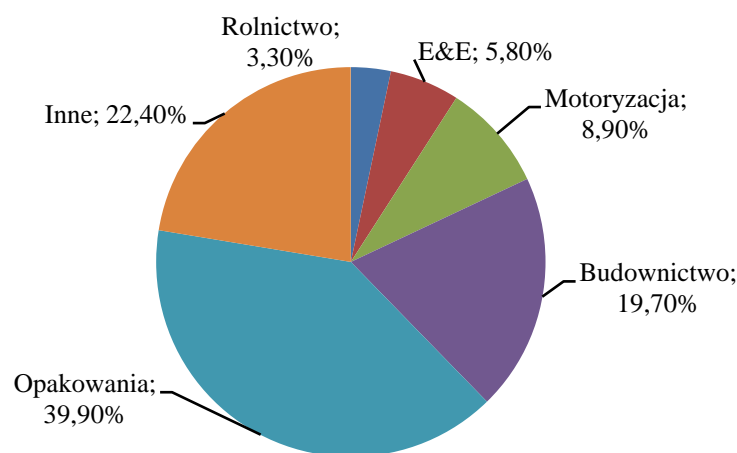
Słowa kluczowe: kraking, odpad wtórny, właściwości paliwowe

1. Wstęp

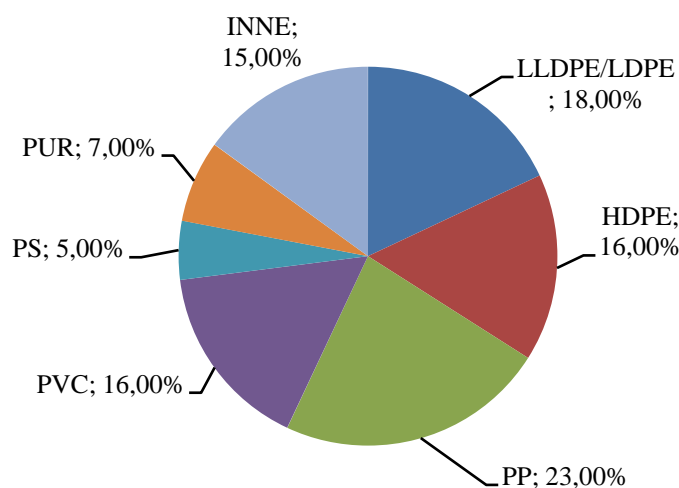
W XXI wieku świat zaczął sobie powoli zdawać sprawę z tego jak znacznym problemem stały się odpady oraz jak katastrofalne skutki dla środowiska i życia ludzi może nieść ze sobą niekontrolowany rozwój. Inicjatywy takie jak gospodarka obiegu zamkniętego czy zrównoważony rozwój mają zwrócić uwagę na te już istniejące, jak i ciągle powstające zagrożenia, a także poprzez wprowadzenie odpowiednich ustaw i podjęcie kroków prawnych nieco wymóc pewne niezbędne zmiany. Jednym z najmniejbezpiecznych, ale zarazem najbardziej podatnym na wszelkie formy recyklingu i łatwo przystosowującym się do zmian odpadem są tworzywa sztuczne.

Ponad 99% tworzyw sztucznych produkowanych jest z chemikaliów pochodzących z ropy naftowej, gazu ziemnego i węgla – zasobów nieodnawialnych. Jeśli bieżący trend będzie się utrzymywał, do 2050 r. przemysł tworzyw sztucznych może stanowić 20% światowej konsumpcji ropy naftowej [12]. Znaczną większość powstających odpadów z tworzyw sztucznych, w krajach wysoko rozwiniętych, stanowią różnego rodzaju opakowania, odpady pochodzące z budownictwa oraz odpady z przemysłu elektronicznego, motoryzacyjnego i innych. Polska jako kraj, który dopiero wkracza w fazę państw rozwiniętych wytwarza tych odpadów znacznie mniej niż kraje uprzemysłowione. Najbardziej charakterystycznym odpadem z tworzyw sztucznych jest folia PE, która zalicza się do grupy tak zwanych poliolefin, stanowiących ponad 50 % udziału w globalnej produkcji tworzyw sztucznych (Rys. 1.2). Roczna produkcja poliolefin to ponad 90 mln Mg, z tego PE stanowi ponad 65%. Wzrost wykorzystania, a przez to i zapotrzebowania na polipropylen powoduje iż skutecznie wypiera on wiele tradycyjnych zastosowań takich termoplastów, jak PE-HD, PCW czy PS. Z tworzyw sztucznych takich jak PE i PP wykonywanych jest ok. 30% światowej produkcji opakowań. W Europie Zachodniej wskaźnik ten jest znacznie wyższy i sięga już 40%. Stosunek tworzyw sztucznych w porównaniu do drewna czy metalu w produkcji opakowań systematycznie rośnie. Tendencję wzrostową zachowuje również różnorodność opakowań z tworzyw sztucznych, co w konsekwencji pociąga za sobą konieczność wytwarzania nowych rodzajów opakowań [2]. Stanowi to istotny problem, ponieważ opakowania są największym w Europie rynkiem wykorzystującym tworzywa sztuczne (Rys.1.1). Jedną z metod zmniejszenia ilości odpadów z tworzyw sztucznych, nie tylko w Polsce ale również w innych krajach Europejskich był ich eksport do Chin, jednak od 2018 roku państwo Chińskie zamknęło wszystkie szlaki importowe związane z tym odpadem, co w znaczącym stopniu przyczyniło się do wzrostu odpadów z tworzyw sztucznych. Kolejną często wykorzystywaną metodą unieszkodliwiania tworzyw sztucznych było składowanie, co w znaczącym stopniu przyczyniło się do

obciążenia środowiska przyrodniczego ze względu na długi okres rozkładu tworzyw sztucznych[1]. Jednak od 2016 roku w Polsce zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach odpady o kaloryczności powyżej 6 MJ/kg nie mogą być składowane na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne [15]. Większość tworzyw sztucznych charakteryzuje się wysoką wartością opałową, w wyniku czego ich kaloryczność dorównuje kaloryczności oleju opałowego, jest również większa od wartości opałowej węgla. Zmniejszenie objętości tworzyw sztucznych, a także wykorzystanie ich potencjału energetycznego można przeprowadzać w wyniku procesu spalania, dzięki czemu nie tylko znacznie zmniejszamy ilość odpadów z tworzyw sztucznych, ale również w wyniku ich utylizacji odzyskujemy części energii która może zostać wykorzystana w różnych gałęziach przemysłu. Dopóki polityka korzystania z tworzyw sztucznych nie zostanie w pełni zmieniona, a obecne ustawy nie wejdą w całości do bardziej zaawansowanych etapów wymuszających konkretne zmiany termiczne przetwarzanie wciąż jest skuteczną metodą pozwalającą w znacznym stopniu rozwiązać problem tego typu odpadów. W niniejszej pracy została przedstawiona metoda recyklingu chemicznego odpadów z tworzyw sztucznych wraz z oceną paliwową powstająca w wyniku przeprowadzanego procesu odpadu wtórnego.



Rys.1.1 Zużycie tworzyw sztucznych w głównych segmentach zastosowań w 2015r.[13]



Rys.1.2 Światowa produkcja tworzyw sztucznych [14]

2. Aspekty prawne postępowania z odpadami oraz ich termicznego przekształcania

Sposób postępowania z odpadami na terenie Polski definiuje Ustawa z dnia 14.12.2012 r. o odpadach [16]. Ustawa ta zawiera hierarchię postępowania z odpadami, która wprowadzana następującą kolejność:

- zapobieganie powstawaniu odpadów,

- przygotowywanie do ponownego użycia,
- recykling,
- inne procesy odzysku.

Najbardziej pożądanym sposobem zagospodarowania odpadów jest recykling czyli ponowne wykorzystanie. Tworzywa sztuczne są materiałem bardzo podatnym na różnego rodzaju recykling i mimo zagrożenia jakie potencjalnie stanowią dla środowiska można je poddać utylizacji na wiele dobrze już znanych i sprawdzonych sposobów. Jedną z metod wpisującą się w ten rodzaj eksploatacji odpadów jest kraking termiczny przyjmowany za recykling chemiczny. W jego wyniku powstają produkty paliwowe mogące zostać ponownie użyte. Produkty uboczne, uznawane za odpady wtórne takie jak koks również posiadają wysoki potencjał chociażby energetyczny i przy odpowiedniej technologii tak samo mogą zostać ponownie zagospodarowane. Tego typu pozostałości nie są łatwe do recyklingu w związku z czym, aby uniknąć niepożądanego lub często niemożliwego ze względu na wysoką wartość energetyczną unieszkodliwiania ich na składowiskach odpadów, stosuje się różnego rodzaju metody termiczne.

Termiczne przekształcanie odpadów reguluje Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach [16] oraz Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu [17].

Przez termiczne przekształcanie odpadów rozumie się:

- spalanie odpadów przez ich utlenianie,
- inne procesy termicznego przetwarzania odpadów, w tym pirolizę, zgazowanie i proces plazmowy, o ile substancje powstające podczas tych procesów są następnie spalane [8].

Proces termicznej przemiany odpadów może odbywać się tylko i wyłącznie w spalarniach odpadów lub współspalarniach. Są one „projektowane, budowane, wyposażane i użytkowane w sposób zapewniający osiągnięcie poziomu termicznego przekształcania odpadów, przy którym ilość i szkodliwość dla życia, zdrowia ludzi lub dla środowiska, odpadów i innych emisji powstających wskutek termicznego przekształcania odpadów będzie jak najmniejsza.” (Dz. U. 2018 poz. 992).

Termiczne przekształcanie odpadów musi być prowadzone zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu [4]. Oznacza to, że proces spalania lub współspalania odpadów powinien być prowadzony w taki sposób, aby: temperatura gazów powstających w wyniku spalania została podniesiona w kontrolowany i jednorodny sposób oraz była utrzymywana przez co najmniej 2 sekundy na poziomie nie niższym niż 1100°C dla odpadów o zawartości związków chlorowcoorganicznych przeliczonych na chlor w odpadach powyżej 1%, a dla pozostałych odpadów 850°C. Proces ten musi być również przeprowadzany w taki sposób, aby całkowita zawartość węgla organicznego w żużlach i popiołach paleniskowych była niższa niż 3% lub strata przy prażeniu żużli i popiołów paleniskowych była niższa niż 5% suchej masy (Dz. U. 2016 poz. 108).

Termiczne przekształcanie odpadów niebezpiecznych lub stałych odpadów komunalnych w spalarniach lub we współspalarniach odpadów, stanowi proces ich unieszkodliwiania (D10). Natomiast termiczne przekształcanie, w celu odzysku energii, odpadów opakowaniowych, odpadów innych niż niebezpieczne lub innych stałych odpadów komunalnych stanowi proces odzysku (R1) [9].

Współspalanie alternatywnych paliw, powoduje iż zakład podejmujący takie działania jest traktowany jako współspalarnia odpadów innych niż niebezpieczne. Stanowi to ważną zmianę dotychczasowego statusu instalacji energetycznej. Podmiot prowadzący instalację, w której współspalane są odpady, ma takie same obowiązki, jak podmiot prowadzący spalarnię odpadów w zakresie: ewidencji i zestawień przyjmowanych odpadów, ustalania ich masy i sprawdzenia zgodności przyjmowanych odpadów z danymi zawartymi w karcie przekazania odpadu. Właściciel współspalarni odpadów jest obowiązany zatrudniać kierownika współspalarni, posiadającego kwalifikacje w zakresie gospodarowania odpadami potwierdzone odpowiednim zaświadczeniem, zgodnie z art.

156 ustawy o odpadach. W myśl Rozporządzenia Rady Ministrów z 9 listopada 2010 r. w sprawie rodzajów przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko[7,18].

3. Proces krakingu termicznego

Jedną z metod pozwalającą zmniejszyć problem odpadów z tworzyw sztucznych, głównie poliolefin i polistyrenu jest kraking, który może także być inicjowany termicznie. Dzięki zaliczaniu do niego także pirolizy wpisuje się on w termiczne metody przekształcania odpadów. Jednak musi stanowić on jedynie pewien z elementów całego ciągu technologicznego, którego ostatecznym etapem będzie spalanie. W zależności od warunków prowadzenia procesu rozróżnia się kraking termiczny oraz katalityczny. Do krakingu termicznego zalicza się:

- kraking termiczny przy wysokim ciśnieniu – poddaje się oleje ciężkie, w temperaturze 500 – 550°C, w celu uzyskania zerwania wiązań C–C lub C–H [10],
- kraking lekki – jest prowadzony w niższej temperaturze 450 – 500°C, przy wykorzystaniu katalizatorów oraz pod niższym ciśnieniem [10],
- pirolizę – proces endotermiczny, polegający na rozkładzie substancji organicznej bez dostępu tlenu [11].

Ostatnią metodą jest koksowanie, które zostało wykorzystane w opisywanym przypadku polegające na ogrzewaniu poliolefin w temperaturach 430-550°C co prowadzi do stopniowego pękania łańcuchów polimerowych (reakcja krakingu). Im zastosowana temperatura jest wyższa, tym proces ten zachodzi szybciej, ale zmieniają się także proporcje składników w strumieniu produktów. Degradacja i rozpad łańcuchów polimerowych prowadzi do powstawania cząsteczek węglowodorów o coraz niższej temperaturze wrzenia, które stopniowo odparowują. W skład fazy parowo-gazowej wchodzi wiele gazów węglowodorowych (C1–C6), takie jak metan, etan, etylen, propan, izopropylen itp. oraz wyższe produkty kondensujące. Produkty kondensujące są w warunkach pokojowych cieczami obejmującymi frakcję olejową o temperaturze wrzenia 200°C-340°C. Wraz z nimi przy krakingu termicznym prowadzonym tylko do momentu koksowania powstaje także faza stała w postaci koksu. Faza ta powstaje także podczas pirolizy, która jako ostatnia zalicza się do metod krakingu[3]. Różnica odpadów przy koksowaniu i pirolizie wynika z panujących innych temperatur, ścieniania czy czasu przeprowadzania procesu.

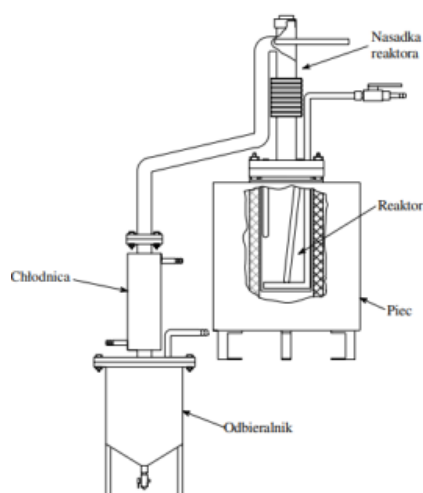
4. Schemat stanowiska pomiarowego

Badania nad krakingiem odpadowych tworzyw sztucznych prowadzono w sposób periodyczny zgodnie ze schematem (Rys. 4.1, 4.2) składającym się z:

- ogrzewanego elektrycznie pieca,
- reaktora o kształcie walca, zakończonego połączeniem kołnierзовym,
- nasadki na reaktor, połączonej z reaktorem i chłodnicą połączeniami kołnierзовymi,
- chłodnicy z płaszczem zewnętrznym, umożliwiającym przepływ cieczy chłodzącej, zakończonej połączeniami kołnierзовymi. W kołnierzu łączącym chłodnicę z odbieralnikiem umieszczona jest rurka pełniąca rolę odgazowania,
- odbieralnika ze stożkowym dnem. W szczycie stożka znajduje się króciec z kranem, pozwalający na odpuszczenie produktu.



Rys. 4.1 Wygląd stanowiska pomiarowego (wyk. K. Blachut, B. Orłowski)



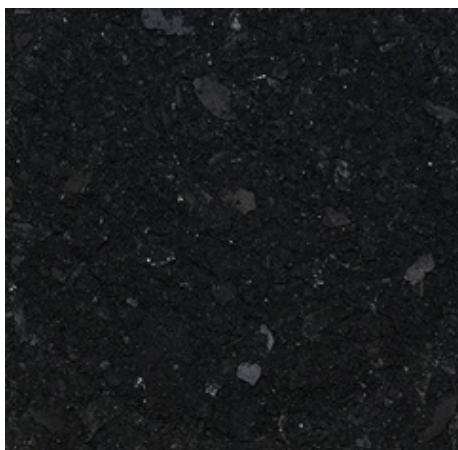
Rys. 4.2 Schemat instalacji do procesu krakingu termicznego, [źródło: własne]

5. Materiał badawczy

Na rysunkach 5.1–5.2 zostały przedstawione odpady wtórne, które powstały w wyniku przeprowadzenia dwóch oddzielnych procesów krakingu przy wykorzystaniu komory termicznej bez dostępu tlenu, wraz z ich cechami charakterystycznymi.



Rys. 5.1 Koks powstały w wyniku krakingu, próbka pierwsza (wyk. K. Blachut, B. Orłowski)



Rys. 5.2 Koks powstały w wyniku krakingu, próbka druga (wyk. K. Blachut, B. Orłowski)

Rysunek 5.1 przedstawia odpad wtórny powstały w wyniku przeprowadzenia pierwszego procesu krakingu na foliach PE. Charakteryzuje się on czarną barwą, dużą lepkością oraz zapachem oleju. Odpad ma strukturę grudkową, trudną do rozdrobnienia.

Rysunek 5.2 przedstawia odpad wtórny powstały w wyniku przeprowadzenia drugiego procesu krakingu na tym samym materiale. Charakteryzuje się czarną barwą, zapachem oleju oraz dużą kruchością co umożliwia jego dalsze rozdrobnienie nawet za pomocą rąk. Koks ten jest zdecydowanie bardziej suchy niż uzyskany podczas pierwszego procesu. Widoczne różnice między badanym materiałem mogą wynikać z różnych czasów prowadzenia krakingu oraz zanieczyszczenia pierwszej próbki resztkami pozostałymi po butelkach PET, które były badane na tym samym stanowisku bezpośrednio przez krakingiem foli PE.

6. Metodyka badawcza

W wyniku przeprowadzonego procesu krakingu uzyskano odpad. Poddano go badaniom wstępnym, które obejmowały określenie właściwości paliwowych odpadu, między innymi: części lotne, ciepła spalania, wilgotności oraz zawartość popiołu jakie generuje odpad. Ponadto określono skład pierwiastkowy materiału badawczego. Wszystkie oznaczenia wykonano z aktualnymi normami - tabela 6.1.

Tab. 6.1 Zestawienie oznaczeń oraz wykorzystanych norm.

Nazwa normy	Numer normy
Paliwa stałe - Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej	PN-ISO 1928:2002
Stale paliwa wtórne - Oznaczanie zawartości popiołu	PN-EN 15403;2011
Paliwa stałe - Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla	PN-G-04523:1992
Paliwa stałe - Oznaczenie zawartości chloru z zastosowaniem mieszaniny Eschki	PN-ISO 587 luty 2000
Paliwa stałe. Oznaczanie siarki całkowitej - Metoda Eschki	PN-ISO 334:1997
Stale paliwa wtórne - Metody oznaczania zawartości węgla (C), wodoru (H) i azotu (N)	PN-EN-15407:2011
Koks z węgla kamiennego - Oznaczanie zawartości wilgoci całkowitej	PN ISO 579:2002
Paliwa stałe - Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową	PN-G-04516:1998

Oprócz norm do wykonania oznaczeń takich jak składniki agresywne czy zawartość tłuszczu i olejów posłużono się instrukcjami do badań laboratoryjnych [5,6].

7. Wyniki badań

W tabelach przedstawiono średnie wyniki badań przeprowadzanych na dwóch próbkach koksu powstałych w wyniku procesu krakingu.

Tab. 7.1 Podstawowe parametry techniczne badanego koksu.

Pomiar	Symbol	Jednostka	Wyniki	
			Koks 1	Koks 2
Wilgotność	W _C	%	13.33	11.89
Części palne	C _p	%	79.98	75.90
Popiół	A	%	20.02	24.10
Części lotne	V	%	29.27	56.73
Tłuszcze i oleje	X	mg/kg	429810.00	127030.00
Ciepło Spalania	W _g	MJ/kg	34.00	30.00
Wartość opałowa	W _d	MJ/kg	33.00	29.00

Tabela 7.1 przedstawia podstawowe właściwości fizyczne próbek badanego koksu. W przypadku pierwszego koksu wysoka zawartość części palnych (prawie 80%) potwierdza znacząco wartość opałową oraz ciepło spalania (34 MJ/kg), które jest wyższe w porównaniu do węgla (28 MJ/kg). Dość wysoka wartość wilgotności (13,33%), która niekorzystnie wpływa na procesy termicznego przekształcania, magazynowania czy transportu potencjalnego odpadu może być związana z dużą ilością tłuszczu i olejów (429,81 mg/g) zawartych w próbkach, które mimo zawartości części wody dobrze nadają się do procesów spalania. Problem może stanowić jedynie ilość powstających popiołów, które w tym przypadku są większe niż we wcześniej już porównywanym węglu (3-12%). Przedstawione podstawowe właściwości fizyczne próbek drugiego koksu zawierają wysoką zawartość części palnych (79%) potwierdza tak samo jak w przypadku pierwszego koksu znacząco wartość opałową oraz ciepło spalania (30 MJ/kg). Dość wysoka wartość wilgotności (11,89%), która niekorzystnie wpływa na procesy termicznego przekształcania, magazynowania czy transportu potencjalnego odpadu może być związana z ilością tłuszczu i olejów (127,03 mg/g) zawartych w próbkach, które mimo zawartości części wody dobrze nadają się do procesów spalania. Znaczną różnicę w zawartości tłuszczu i olejów w porównaniu do próbek pierwszego koksu można wyjaśnić niepożądanymi resztkami po krakingu butelek PET występującymi w koksie numer jeden. Problem może stanowić podobnie jak w pierwszym przypadku ilość powstających popiołów.

Tab. 7.2 Skład elementarny badanego odpadu.

Pomiar	Symbol	Jednostka	Wyniki	
			Koks 1	Koks 2
Węgiel	C	%	63.37	72.23
Wodór	H	%	4.86	5.54
Chlor	Cl	%	0.90	1.46
Azot ogólny	N	%	0.73	0.81
Siarka	S	%	0.30	0.25
Tlen i inne	O	%	29.83	19.71

Tabela 7.2 opisuje zawartość makroelementów w próbkach koksu. W drugim przypadku zawartość chloru przekraczająca 1% powoduje iż zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu temperatura gazów wylotowych musi wynosić minimum 1100°C przez okres co najmniej 2s [17]. Pierwszy koks pozwala na zastosowanie temperatury 850°C. Duża zawartość węgla (63,4% i 72,23%) potwierdza wysokie właściwości energetyczne. Prawie 30% udziału tlenu w koksie numer 1 może być związane z zatrzymywaniem go szczelinach i grudkach koksu, który ze względu na swoją znaczną lepkość mógł utworzyć swojego rodzaju komory. Koks numer 2 ze względu na mniejsze tendencje to tworzenia pustych przestrzeni posiada nieco niższy udział tlenu [4].

Tab. 7.3 Składniki agresywne badanego koksu.

Pomiar	Symbol	Jednostka	Wyniki	
			Koks 1	Koks 2
Tritlenek Azotu	NO ₃	mg/dm ³ NO ₃	1.69	1.85
Ditlenek Siarki	SO ₂	mg/kg	6493.00	p.o*
Chlorowodór	HCl	mg/kg	14262.68	21060.31

p.o* - poniżej progu oznaczalności.

W tabeli 7.3 pokazano wyniki badań zawartości składników agresywnych z próbek koksu uzyskanego po procesie krakingu folii PE. Zawartość azotu azotanowego jest śladowa, ilość siarczanów tylko podczas pierwszego pomiaru została dokonana i wynosiła 6 493 mg/kg. Średnia wartość chlorków pierwszej próbki to 14 262,68 mg/kg, natomiast druga posiada ich więcej i wynosi 21 060,31 mg/kg.

8. Wnioski

Badany odpad wtórny charakteryzuje się wysoką, przekraczającą 30 MJ/kg wartością opałową, co zmusza potencjalnych producentów tego odpadu do znalezienia innego sposobu jego zagospodarowania niż składowanie, ponieważ wymogi zawarte w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach zabraniają składowania odpadów, które przekraczają wartość opałową 6 MJ/kg [15]. Optymalną metodą w związku z tym będzie wykorzystanie odpadu jako współproduktu przy produkcji paliwa alternatywnego stałego impregnowanego PASi. Otrzymany w wyniku krakingu termicznego koks, może zostać wykorzystany jako zagęszczacz czy też dodatek do różnego rodzaju trudnopalnych odpadów. Dużą zaletą tego typu działań jest fakt iż w wyniku wymieszania koksu z innym odpadem, które zawiera w sobie znaczące ilości niechcianych pierwiastków jak np. chlor, to po wymieszaniu ich ze sobą ich wartość może zmaleć w wyniku czego będą stanowić idealne połączenie paliwowe. Poprzez otrzymanie bardzo dobrych właściwości paliwowych wyprodukowane paliwo alternatywne, może zostać wykorzystane w przemyśle cementowym, w wyniku czego dzięki unieszkodliwianiu odpadu jakim jest paliwo RDF nie tylko odzyskujemy energię ale i zyskujemy produkt w postaci cementu.

Bibliografia

- [1] Król D., „Problemy odpadów z tworzyw sztucznych – cz. I”; Dopak; 28; 2004;
- [2] <http://laboratoria.net/technologie/3196.html?fbclid=IwAR2WoroCFIUhMhTbakTNGfAPbsmLxA-otNOMhheEuGX8qyyqt5EOYpXzOel> dostęp z dnia 11.11.2018 r.;
- [3] https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/kraking;3926970.html?fbclid=IwAR3IJPOkIJf8XRQQ96cunDTaWNF1zJJ6dgmTfSsTZ5239_ecT-12lbBECQ dostęp z dnia 11.11.2018 r.;
- [4] Stala-Szluga K., „Odpady stałe ze spalania węgla kamiennego w sektorze komunalno-mieszkaniowym” Rocznik Ochrony Środowiska, Tom XIV, 2012;
- [5] Czekalska Z., Czop M., Kajda-Szcześniak M. „Metody analizy w gospodarce odpadami. Zbiór instrukcji do ćwiczeń laboratoryjnych”. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008;

-
- [6] Biegańska J., Czop M., Kajda-Szcześniak M. „Gospodarka odpadami niebezpiecznymi. Materiały do zajęć laboratoryjnych.” Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010;
- [7] Wasilewski R., Tora B., „Zastosowane paliw wtórnych w energetyce” Zeszyt specjalny- paliwa z odpadów, numer 2013-10;
- [8] Nadziakiewicz J. Waclawiak K. Stelmach S. „Procesy Termiczne Utylizacji Odpadów” Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012;
- [9] Ziaja R. „Spalarnie odpadów komunalnych w Polsce”, Ogólnopolska Konferencja Młodych Energetyków 2016;
- [10] http://www.naukowiec.org/wiedza/chemia/kraking-termiczny-i-katalityczny_1167.html dostęp z dnia 11.11.2018r.;
- [11] Jaworski T. “Inżynieria procesowa i technika spalania, wykład”;
- [12] Raport „A Line In the sand – Global Commitment to Eliminate Plastic Pollution at the Source”;
- [13] Raport PlasticsEurope “Plastics – the Facts 2016 An analysis of European plastics production, demand and waste data”;
- [14] Jing Ma, Chun Feng, Shaoli Wang, Ke-Qing Zhao, Wen-Hua Sun, Carl Redshaw, Gregory A. Solan „Bi- and tri-dentate imino-based iron and cobalt pre-catalysts for ethylene oligo-polymerization”;
- [15] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz. U. 2015 poz. 1277);
- [16] Ustawa z dnia 14.12.2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013 poz. 21);
- [17] Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu (Dz. U. 2016 poz. 108 oraz Dz. U. 2018 poz. 992);
- [18] Rozporządzenie Rady Ministrów z 9 listopada 2010 r. w sprawie rodzajów przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko (Dz. U. 2010 nr 213 poz. 1397).

Produkty pirolizy baterii wtórnych Li-Ion

Marta Gawliczek¹, Dariusz Lewandowski¹, Michał Jadwiński², Martyna Potempa¹, Dawid Sojka¹, Łukasz Myćka¹

¹Institut Metali Nieżelaznych, Pracownia Surowców Wtórnych, 44-100 Gliwice, ul. Sowińskiego 5, adres email: martag@imn.gliwice.pl,

²Institut Metali Nieżelaznych, Zakład Chemii Analitycznej, 44-100 Gliwice, u. Sowińskiego 5.

Streszczenie

Celem badań była analiza produktów termicznego rozkładu materiałów z baterii wtórnych litowo jonowych w procesie ich mechaniczno-termicznego przetwarzania. Opracowanie przedstawia budowę materiału poddanego badaniom, analizę ilości tego typu odpadów powstających w kraju oraz próby termicznego rozkładu i związane z tym bilanse masowe oraz analizy produktów pirolizy.

Słowa kluczowe: baterie wtórne, piroliza, produkty pirolizy, analiza chromatograficzna

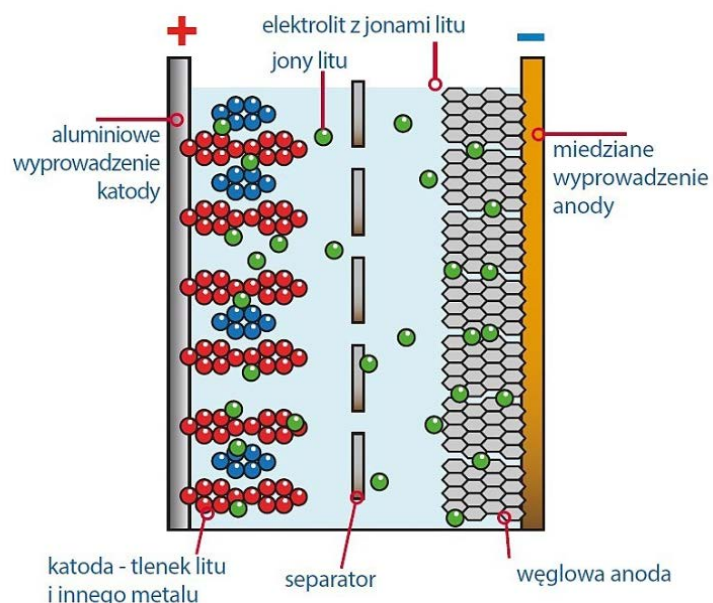
1. Wstęp

Branża baterii wtórnych litowo-jonowych jest jedną z najdynamiczniej rozwijających się branż współczesnego świata. Prawie wszystkie najnowocześniejsze urządzenia przenośne, są zasilane tego typu źródłem energii. Początkowo były one wykorzystywane głównie do zasilania przenośnych urządzeń elektronicznych, a obecnie są wykorzystywane do napędu samochodów jak i zasilania mobilnych systemów energetycznych.

Baterie wtórne Li-Ion ze względu na swój skład zalicza się do odpadów niebezpiecznych, jednocześnie zawierają one cenne pierwiastki takie jak Co, Cu, Ni, Al, Li. Poznanie właściwości fizykochemicznych i składu pierwiastkowego materiału przed i po procesie pirolizy pozwoli na określenie możliwych zagrożeń związanych z mechanicznym przetwarzaniem tych odpadów, prawidłowym ich zbieraniem, segregacją oraz otrzymaniem odpowiedniego poziomu ich zbiórki, by proces również z ekonomicznego punktu widzenia był opłacalny. Odzysk pierwiastków z produktów odpadowych BWLJ jest procesem skomplikowanym ze względu na kilka aspektów. Pierwszy aspekt technologiczny - BWLJ zawierają skrajnie łatwopalne materiały takie jak: rozpuszczalniki, elektrolit i tlen w materiale katodowym. Drugi aspekt logistyczny prawidłowy proces sortowania i zbierania (oddzielania) BWLJ od innych baterii. Trzeci aspekt biznesowy uzyskanie odpowiedniego poziomu zbiórki odpadów BWLJ, by proces recyklingu tego typu materiałów był opłacalny.

2. Budowa baterii wtórnej litowo-jonowej

Dzisiejsze baterie wtórne litowo-jonowe zawierają różne związki litu, mające zdolność oddawania i przyjmowania jonów litu. Elektroda dodatnia czyli katoda jest zbudowana ze związków litu, a ujemna czyli anoda to najczęściej odmiany węgla. W celu uniknięcia zwarcia pomiędzy elektrodami znajduje się separator. Elektrolit pozwala na swobodne przemieszczanie się jonów pomiędzy elektrodami[1].



Rys. 1. Budowa ogniw litowo – jonowego. [2]

3. Rynek baterii w Polsce

Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 10 lutego 2011 r. zarządza się sporządzanie corocznego raportu o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami oraz zużytymi bateriami i akumulatorami. Raport ma zawierać część opisową oraz tabelaryczną. Część opisowa powinna zawierać liczbę podmiotów zajmujących się gospodarką baterii i akumulatorów, opis rodzajów, masy i ilości wprowadzonych baterii i akumulatorów, opis masy zebranych baterii i akumulatorów oraz osiągnięte poziomy zbierania, informacje związane z ilością odpadu przyjętego przez zakłady przetwarzania, ilość przetworzonych odpadów oraz opis kontroli podmiotów zajmujących się gospodarką bateriami i akumulatorami. Część tabelaryczna powinna przedstawiać informacje związane funkcjonowaniem tego systemu. Tabela 1 przedstawia masę wprowadzonych baterii i akumulatorów przenośnych w Polsce w latach 2015-17, natomiast Tabela 2 osiągnięte poziomy zbierania w roku 2017.

Tab. 1. Masa wprowadzonych baterii i akumulatorów

Rodzaj i masa [kg] wprowadzonych do obrotu baterii i akumulatorów przenośnych							
Lata	Cynkowo-węglowe Manganowe Cynkowo-powietrzne	Niklowo-kadmowe	ołowiowe	Guzikowe (nie zawierające rtęci)	Guzikowe zawierające rtęć	inne	suma
2015	7 343 400,51	375 210,52	416 518,04	186 879,91	7 798,21	3 875 471,69	12 205 278,88
2016	7 540 387,44	390 521,11	281 737,06	231 992,35	16 316,33	4 124 371,09	12 585 325,38
2017	8 259 915,30	212 630,34	413 405,10	279 563,29	8 379,30	4 095 983,05	13 269 876,38

Tab. 2. Osiągnięte poziomy zbierania.

Masa wprowadzonych baterii i akumulatorów przenośnych [kg]	Masa zebranych baterii i akumulatorów przenośnych [kg]	Osiągnięty poziom zbierania [%]
12 795 706,75	8 411 931,21	65,74

Narzucone poziomy zbierania zużytych baterii i akumulatorów przenośnych zostały osiągnięte. W 2015 roku wymaganym było, aby poziom zbierania wynosił minimum 40% a roku 2016 i kolejnych 45%. Według dostępnych danych zaczynając od roku 2015, poziomy zbierania wynosiły: 54,92%, 78,14% oraz 69,89%.

Jednostki, którym nie udało się osiągnąć wymaganego poziomu, zostały obciążone opłatą produktową. Można wywnioskować, że na tak wysokie poziomy zbierania ma wpływ odpowiednie gospodarowanie odpadami, prawidłowa ich klasyfikacja oraz odpowiednie kampanie edukacyjne[3].

4. Proces pirolizy

4.1. Analiza materiału przed procesem pirolizy

Celem określenia podstawowych właściwości fizykochemicznych materiału pobranego do badań, przeprowadzono badania: analizy sitowej, gęstości nasypowej oraz analizę ilościową XRF (C – oznaczony ilościowo).

Próby analiz sitowych przeprowadzono dla dwóch rodzajów materiału:

- 1) Próba 1 - rozdrobniona frakcja BWLJ typ LCO (katoda kobaltowa) pozbawiona obudów zewnętrznych;
- 2) Próba 2 - rozdrobniona frakcja BWLJ typ LMO (katoda manganowa) pozbawiona obudów zewnętrznych.

Tabela 3 przedstawia analizę sitową materiału LCO, natomiast tabela 4 materiału na bazie LMO.

Tab. 3. Próba 1 - Analiza sitowa materiału na bazie materiału kobaltowego - LCO.

Lp.	Klasa ziarnowa [mm]	Masa netto [g]	Udział [%]
1	>8,0	1233,08	81,54
2	8,0 - 5,0	15,61	1,03
3	5,0 - 3,0	16,53	1,09
4	3,0 - 2,0	18,49	1,22
5	2,0 - 1,0	24,05	1,59
6	1,0 - 0,5	35,34	2,34
7	0,5 - 0,3	32,99	2,18
8	0,3 - 0,2	32,37	2,14
9	0,2 - 0,1	53,14	3,51
10	< 0,1	50,70	3,35

Tab. 4. Próba 2 – Analiza sitowa materiału na bazie materiału manganowego – LMO

Lp.	Klasa ziarnowa [mm]	Masa netto [g]	Udział [%]
1	>8,0	1773,75	93,40
2	8,0 - 5,0	20,29	1,07
3	5,0 - 3,0	17,39	0,92
4	3,0 - 2,0	11,72	0,62
5	2,0 - 1,0	9,54	0,50
6	1,0 - 0,5	10,78	0,57
7	0,5 - 0,3	9,92	0,52
8	0,3 - 0,2	10,78	0,57
9	0,2 - 0,1	17,20	0,91
10	< 0,1	17,79	0,94

Zarówno w próbie 1 jak i 2 największy udział miała frakcja w klasie ziarnowej $> 8\text{mm}$ osiągając odpowiednio dla próby 1 - 81,54% (LCO), a dla próby 2 - 93,40 % (LMO). Klasa ziarnowa $> 8\text{ mm}$ BWLJ to w szczególności nierozdrobnione na tym etapie procesu mechanicznego ogniwa i elementy ogniw takie jak: folie miedziane z grafitem oraz folie aluminiowe z litowanymi tlenkami metali odpowiednio dla LCO- kobaltu, a dla LMO – manganu.

Suma pozostałych frakcji wynosiła odpowiednio dla Próby 1 LCO - 18,46%, a dla Próby 2 LMO - 6,6%.

Wszystkie frakcje poniżej 1 mm można zdefiniować jako materiał elektrodowy zawierający drobne wtrącenia folii Cu/Al.

Najwięcej frakcji zostało na sicie $\phi 8\text{ mm}$, są to głównie większe części tworzywa i części magnetyczne baterii wtórnych litowo jonowych. Powyżej $\phi 1\text{ mm}$ znajdują się różnej wielkości tworzywa, a poniżej masa czarna i grafit.

Materiał został rozdrobniony w młynku kriogenicznym i poddany analizie półilościowej przed procesem pirolizy (tabela 5 i tabela 6).

Tab. 5. Analiza półilościowa materiału z laptopów przed procesem pirolizy.

BL/0	
Pierwiastek	Zawartość, %
C*	27,4
Co	26,4
O	19,9
Al	10,8
Cu	8,36
Ni	2,83
Mn	2,54
Fe	0,71
P	0,52
S	0,30
Na	0,16
Si	0,06
Cr	0,03
Ca	0,01
Zr	0,01

*C – analiza ilościowa.

Tab. 6. Analiza półilościowa materiału z elektronarzędzi przed procesem pirolizy.

BE/0	
Pierwiastek	Zawartość, %
C*	23,9
Al	21,3
Cu	17,7
O	13,7
Ni	9,01
Mn	8,23
Co	3,80
Fe	1,01
P	0,98

S	0,22
Na	0,09
Si	0,09
Mg	0,04
K	0,01

*C – analiza ilościowa

Masa elektrodowa poddana została badaniom termogravimetrycznym. Badanie pozwoliło uzyskać informację w jakiej temperaturze można uzyskać największy spadek masy badanego materiału. Początek procesu w każdej z prób odnotowano w zakresie temperatur od 120 do 140 °C. Termowaga osiągała tą temperaturę po upływie ok. 20 minut od początku badania. Największy spadek masy można zauważyć w temperaturze 200°C dla próbek masy elektrodowej. W tej temperaturze prawdopodobnie odparowały znajdujące się w materiale rozpuszczalniki i elektrolit. Zmiana masy w próbkach masy elektrodowej nie następowała gwałtownie. Największy spadek masy tych próbek odnotowano w zakresie temperatur pomiędzy 130°C a 600°C. Dla próbek tworzywa BWJL odnotowano największy spadek masy w temperaturach 130-480°C. Do gwałtownego spadku masy tworzywa doszło w temperaturach 340°C oraz 400°C.

4.2. Piroliza BWLJ

Badanie termicznego rozkładu ogniwi po procesie mechanicznego przetwarzania, miało na celu poznanie produktów powstających w procesie termicznego rozkładu organicznych frakcji BWLJ. W procesie termicznym powstają trzy frakcje: stała, gazowa i ciekła. Do badań wykorzystano rozdrobnioną frakcję odpadową z baterii wtórnych znajdujących się w laptopach oraz elektronarzędziach. Materiał został poddany dwustopniowemu rozdrabnianiu.

Proces został przeprowadzony w piecu pirolitycznym ze złożem stałym. Materiał został przygotowany w stalowym korycie o masie ok. 700 g. Strefa ładunku została uszczelniona silikonem wysokotemperaturowym. W trakcie procesu rejestrowane były temperatury pieca, gazów odlotowych oraz materiału. W badaniach zmieniano nastawy pieca. W próbie 1-3 nastawa wynosiła 400°C, w próbie 4, 6 i 8 500°C, w próbie 5 i 7 470°C. Ponadto proces prowadzono z włączonym lub wyłączonym systemem chłodzenia gazów. W próbach 1, 4, 5, 7 i 8 chłodnica była włączona a w próbach 2, 3 i 6 była wyłączona. Do kolby poniżej chłodnicy skraplał się olej powstający podczas procesu pirolizy.

Produkty pirolizy otrzymane po procesie:

1. Frakcja stała – karbonizat – poddany analizie półilościowej,
2. Frakcja ciekła – olej pirolityczny – poddany badaniom chromatograficznym,
3. Frakcja gazowa - woda z płuczki analizowana pod kątem zawartości chloru, fluoru i bromu,
4. Frakcja gazowa – rurki absorpcyjne (węgiel aktywny, XAD2) poddana badaniom chromatograficznym.

Tab. 7. Bilans prób.

nr próby	1	2	3	4	5	6	7	8
materiał	LMO	LMO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO
masa przed pirolizą	700	705	701	708	680	680	699	698
masa po pirolizie	641	655	641	643	605	625	635	639
masa ciekła	14,5	31		14	17	26	10	13
masa gazowa	44,5	19	60	51	58	29	54	46
strata masy frakcja stała	59	50	60	65	75	55	64	59
temperatura procesu	400	400	400	500	475	500	470	500
ilość gazu gazomierz [m ³]	0,037	0,02	0,02	0,043	0,032	0,04	0,054	0,065
energia kWh	4,02	3,75	3,9	4,9	4,62	4,43	4,55	5,07
chłodzenie gazów	+	-	-	+	+	-	+	+

4.3. Analiza materiałów popirolitycznych

Oznaczanie składu próbek popirolitycznych jest zagadnieniem trudnym. Wpływa na to zarówno zróżnicowanie struktury chemicznej obecnych substancji, jak i problem doboru odpowiednich narzędzi analitycznych. Dodatkowo materiały popirolityczne będące przedmiotem analizy są zróżnicowane pod względem stanu skupienia. Otrzymuje się zarówno próbki gazowe – gazy odlotowe, związki zaabsorbowane przez płuczki wodne, próbki ciekłe – olej popirolityczny jak i próbki stałe. Dostarcza to dodatkowych trudności poprzez konieczność odpowiedniego ich przygotowania. Analiza jakościowa i ilościowa tak skomplikowanych mieszanin wymaga wykorzystania techniki analitycznej pozwalającej na zarówno rozdzielenie poszczególnych grup związków jak i ich identyfikację.

Frakcja stała (karbonizat) powstała w trakcie pirolizy BWLJ została przeanalizowana półilościowo i w tabeli 8 i 9 zostały przedstawione uśrednione wyniki wszystkich prób.

Tab. 8. Karbonizat BWLJ – laptopy.

baterie laptopy	
Pierwiastek	Zawartość %
Co	21,4
Ni	3,91
Cu	16,8
C	21,3
Ni	3,91

Tab. 9. Karbonizat BWLJ – elektronarzędzia.

baterie elektronarzędzia	
Pierwiastek	Zawartość %
Co	5,09
Ni	7,12
Cu	21,9
C	22,4
Mn	6,80

Frakcja gazowa

Woda z płuczki została przeanalizowana na zawartość Br, F i Cl. Wyniki zostały przedstawione w tabeli 10.

Tab. 10. Analiza zawartości Br, F i Cl.

Próbka	Br, mg/l	Cl, mg/l	F, mg/l
BE/1/3	5,2	0,42	4,4
BE/2/3	12,6	1,3	2,7
BL/1/3	0,8	<0,4	1,8
BL/2/3	6,7	0,4	<0,2
BL/3/3	brak próbki na Br	<0,4	4,8
BL/4/3	5,8	<0,4	4,2
BL/5/3	18	0,68	11
BL/6/3	35,9	0,99	12

Próbki gazowe zaadsorbowane na węglu aktywnym, na polimerze XAD2 oraz na płuczkach wodnych analizowano metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu GC-EI/MS Perkin-Elmer Clarus 680/Clarus SQ8T.

Poniższe tabele 11-14 przedstawiają wyniki próbek gazowych głównych grup związków organicznych.

Tab. 11. Związki organiczne zaadsorbowane na węglu aktywnym dla poszczególnych próbek.

Grupa związków	Nazwa próbki[μg/ml]							
	BE1/1	BE2/1	BL1/1	BL2/1	BL 3/1	BL 4/1	BL 5/1	BL 6/1
Węglowodory alifatyczne nasycone	40	21	45	11	3	6	5	3
Węglowodory alifatyczne nienasycone	59	30	47	17	20	21	21	16
Węglowodory cykliczne	32	4	18	1	4	4	2	3
Węglowodory aromatyczne	76	44	61	24	8	18	12	22
Halogenopochodne	1	1	1	ND	ND	1	ND	1
Alkohole	26	ND	ND	1	2	ND	2	3
Aldehydy	1	ND	2	ND	ND	1	1	1
Ketony	21	ND	18	3	ND	6	ND	ND
Kwasy karboksylowe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Estry	1	4	ND	ND	1	1	3	3

Tab. 12. Związki organiczne zaadsorbowane na polimerze XAD2 dla poszczególnych próbek

Grupa związków	Nazwa próbki[μg/ml]							
	BE1/2	BE2/2	BL1/2	BL2/2	BL 3/2	BL 4/2	BL 5/2	BL 6/2
Węglowodory alifatyczne nasycone	14	ND	ND	74	67	86	88	373
Węglowodory alifatyczne nienasycone	10	ND	ND	60	142	266	350	741
Węglowodory cykliczne	8	ND	ND	113	52	38	57	43
Węglowodory aromatyczne	55	1	ND	281	244	354	1220	1718
Halogenopochodne	ND	ND	ND	ND	2	100	28	466
Alkohole	ND	ND	ND	ND	39	15	145	448
Aldehydy	ND	ND	ND	ND	9	18	36	71
Ketony	2	ND	ND	ND	ND	100	ND	ND
Kwasy karboksylowe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Estry	ND	ND	ND	7	2	7	107	226

Tab. 13. Związki organiczne zaadsorbowane na płuczkach wodnych dla poszczególnych próbek.

Grupa związków	Nazwa próbki[μg/ml]							
	BE1/3	BE2/3	BL1/3	BL2/3	BL 3/3	BL 4/3	BL 5/3	BL 6/3
Węglowodory alifatyczne nasycone	3	ND	ND	2	ND	ND	ND	16
Węglowodory alifatyczne nienasycone	1	1	ND	3	6	ND	ND	ND
Węglowodory cykliczne	ND	ND	ND	ND	9	12	10	15
Węglowodory aromatyczne	32	13	10	30	57	167	1594	2843
Halogenopochodne	5	ND	ND	2	ND	ND	ND	13
Alkohole	6	1	ND	10	ND	35	489	924
Aldehydy	1	1	ND	9	2	8	12	17
Ketony	7	4	4	2	22	62	257	365
Kwasy karboksylowe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	487	ND
Estry	29	14	9	19	4	3	507	933

FRAKCJA CIECZOWA – OLEJ POPIROLITYCZNY

Tab. 14. Wyniki analiza związków organicznych oleju popirolitycznego.

Grupa związków	Nazwa próbki[μg/ml]							
	BE1/4	BE2/4	BL1/4	BL2/4	BL 3/4	BL 4/4	BL 5/4	BL 6/4
Węglowodory alifatyczne nasycone	10817	2073	31080	39115	68340	21558	127388	121548
Węglowodory alifatyczne nienasycone	5850	3535	50006	41380	44098	68010	38368	49798
Węglowodory cykliczne	3248	115	2953	10810	35365	44940	14093	59993
Węglowodory aromatyczne	78046	23576	226730	275108	252633	330025	459683	302785
Halogenopochodne	10193	220	5675	2495	ND	32748	32115	4955
Alkohole	7533	3938	93743	5758	15873	33751	25800	17363
Aldehydy	1785	3588	6880	ND	ND	ND	1850	15745
Ketony	1625	798	1885	645	ND	ND	6385	ND
Kwasy karboksylowe	ND	ND	ND	15148	ND	ND	21580	ND
Estry	7943	1123	11433	15148	67933	38790	57495	28970

5. Podsumowanie

Strata masy próbki podczas wszystkich ośmiu prób była bliska 10%. Nie zauważono korelacji pomiędzy ubytkiem masy frakcji stałej, a zwiększeniem temperatury grzania pieca.

Podczas pirolizy z chłodzeniem gazów odlotowych zanotowano przepływ większej objętości gazu podczas całego procesu, od 0,032 do 0,065 m³, niż w czasie procesu bez użycia chłodzenia (0,02-0,04m³). Ilość gazów odlotowych powstałych w trakcie procesu nie przekroczyła 10% masy BWLJ.

Nie stwierdzono zależności pomiędzy zmianą temperatury końca procesu, a stężeniem Br, Cl i F w gazach odlotowych. W przeprowadzonych próbach pirolizy zmierzone stężenia Br, Cl i F zmieniały się w szerokim zakresie: Br od 0,8 do 35,9 mg/l, Cl od <0,4 do 1,30 mg/l, a F od 1,8 do 12 mg/l.

Masa powstałego odcieku popirolitycznego była zależna od użycia w trakcie badania chłodzenia gazów odlotowych. Bez użycia chłodnicy powstawało więcej odcieku, jednak jego część nie stanowiła więcej niż 5% masy wszystkich produktów pirolizy.

Zestawienie głównych grup związków zawartych w poszczególnych typach próbek pokazuje, że w trakcie procesu pirolizy BWLJ powstaje zróżnicowana ilość związków. Związki te mają negatywny wpływ na środowisko i zdrowie ludzkie.

Niepokoiki zawartość węglowodorów aromatycznych – przede wszystkim wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (tzw. WWA) i pochodnych fenoli. Związki z grupy WWA wykazują silne właściwości genotoksyczne, mutagenne oraz kancerogenne. Z kolei pochodne fenoli występujące w produktach pirolizy są związkami toksycznymi, podejrzewa się je także o działanie mutagenne.

Szkodliwość części związków organicznych powstających w procesie pirolizy wymaga określenia bezpiecznych sposobów ich utylizacji. Analiza chromatograficzna jest najlepszym narzędziem do określania składu utylizowanego materiału, niezależnie czy utylizację wykona się „in house”, czy też zleci się ją wyspecjalizowanym firmom zewnętrznym.

Badania zostały wykonane przy realizacji sprawozdania IMN nr 7737/18.

Bibliografia

- [1] Wójcik M., Pawłowska B., Stachowicz F., Przegląd technologii recyklingu zużytych akumulatorów litowo jonowych, Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej 295, Mechanika 89, RUTMech, t. XXXIV, z. 89 (2/17), kwiecień-czerwiec 2017.
- [2] Górecki, P., Akumulatory litowe, Elektronika praktyczna 3/2015.
- [3] Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami oraz zużytymi bateriami i zużytymi akumulatorami za rok 2017, Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Warszawa, maj 2018.

Charakterystyka Głównego Zbiornika Wód Podziemnych nr 330 Gliwice i jego stan środowiskowy

Jakub Copik¹

¹Uniwersytet Śląski w Katowicach/Wydział Nauk o Ziemi /Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej/adres email:jakub.c.copik@gmail.com

Streszczenie

Celem niniejszej pracy jest scharakteryzowanie Głównego Zbiornika Wód Podziemnych nr 330 Gliwice oraz przedstawienie jego stanu środowiskowego. Zbiornik ten ma duże znaczenie dla całego regionu, ponieważ stanowi istotne źródło zaopatrzenia ludności zachodniej części Górnośląsko-Zagłębiowskiej Metropolii w wodę. GZWP Gliwice sąsiaduje z terenami wysoce uprzemysłowionymi i zurbanizowanymi. Przepływ wód w obrębie zbiornika jest bardzo zróżnicowany w wyniku czynników naturalnych i antropogenicznych oraz nieustannie się zmienia. Ze względu na jego istotną rolę gospodarczą jest to obszar wart zainteresowania, wymagający dokładnej analizy środowiskowej. Szczególnym zagrożeniem środowiska wód podziemnych w obrębie analizowanego zbiornika jest wysoka koncentracja trichloroetenu i tetrachloroetenu w jego wschodniej części rozprzestrzeniona na odległość do 15 km od ich potencjalnego źródła. Istotnym czynnikiem zanieczyszczenia wód GZWP Gliwice jest też stosowanie nawozów naturalnych i sztucznych. Skład chemiczny wód podziemnych tego zbiornika ulega również zmianom spowodowanym przez procesy geogeniczne. Wśród nich wyróżnia się rozpuszczanie minerałów gipsu i anhydrytu występujących w nadkładzie zbiornika i rozpuszczanie skał węglanowych budujących zbiornik. Dodatkowo znaczącym problemem tego obszaru jest dawna działalność Zakładów Chemicznych, które wskutek nieodpowiedniego składowania odpadów na niezabezpieczonym podłożu przyczyniły się do zanieczyszczenia wód podziemnych.

Wody GZWP nr 330 Gliwice cechują się zróżnicowaną jakością. Wody o złej i niskiej jakości koncentrują się w rejonie przepływu rzeki Kłodnicy i okolicy miasta Tarnowskie Góry. Na północnym wschodzie zbiornika wartości stężeń trichloroetenu i tetrachloroetenu w wodach podziemnych zbiornika w niektórych punktach monitoringowych Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w 2017 odpowiadały V klasie jakości.

W pewnych miejscach obserwuje się trend spadku jakości wody w ujęciach, co może doprowadzić do ich zamknięcia lub zmniejszenia ich wydajności.

Słowa kluczowe: GZWP nr 330 Gliwice, wody podziemne, zanieczyszczenie, środowisko

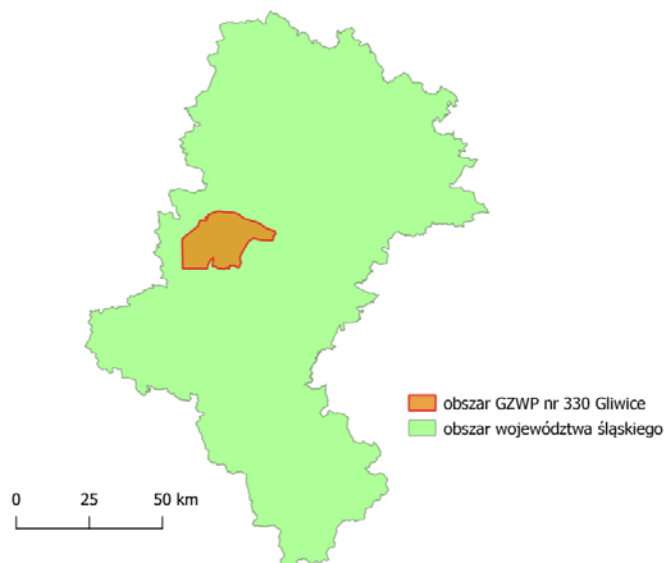
1. Wstęp

Wody podziemne są jednym z podstawowych źródeł wody pitnej w wielu rejonach świata[1]. W Polsce ich udział w zaopatrzeniu ludności w wodę przeznaczoną do spożycia wynosi 70 %[3]. Wody podziemne na obszarach silnie uprzemysłowionych i zurbanizowanych ulegają znacznym przekształceniom chemicznym i hydrodynamicznym. Często są odbiorcami zanieczyszczeń powstających na tych terenach[2]. Ze względu na duże znaczenie wód podziemnych wymagają one szczególnej ochrony. Jedną z nich jest dokumentowanie Głównych Zbiorników Wód Podziemnych wraz ze wskazaniem ich obszaru ochronnego oraz przedsięwzięć, jakie są wymagane w celu zachowania odpowiedniego stanu jakościowego zbiornika. Główny Zbiornik Wód Podziemnych charakteryzują się istotnym znaczeniem gospodarczym z uwagi na wyróżniające je warunki hydrogeologiczne[3].

2. Ogólna charakterystyka GZWP Gliwice

Główny Zbiornik Wód Podziemnych nr 330 Gliwice położony jest na południu Polski w centralno – zachodniej części województwa śląskiego i zajmuje powierzchnię 399,9 km²[3](rys.2.1). Zbiornik ten leży w obrębie powiatu gliwickiego oraz powiatów miast: Gliwice, Zabrze, Bytom i Piekary Śląskie[4]. Obszar ten sąsiaduje ze zbiornikiem nr 327 Lubliniec – Myszków na północy oraz z GZWP nr 329 Bytom na wschodzie[5]. Ukształtowanie terenu GZWP Gliwice jest bardzo zróżnicowane. Wysokości nad poziomem morza przyjmują

wartości od około 185 do 366 m. Najwyższe wartości koncentrują się w okolicy miasta Tarnowskie Góry, a najniższe w rejonie Pyskowic [6].



Rys. 2.1. Położenie Głównego Zbiornika Wód Podziemnych

Omawiany obszar w większości należy do dorzecza Odry. Jedynie jego skrajnie północno – wschodnia część należy do dorzecza Wisły. Zbiornik ten wchodzi w skład Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej Wrocław i Gliwice[3], który jest on odpowiedzialny za dwa największe zbiorniki występujące na obszarze GZWP nr 330 – Dzierżno Małe i Dzierżno Duże o powierzchni odpowiednio 100 – 110 i 615 – 650 ha powstałe wskutek eksploatacji piasku w pierwszej połowie ubiegłego wieku [7]. Wśród wód powierzchniowych występujących na obszarze omawianego GZWP wyróżnić można trzy główne ciekły wodne – Dramę oraz Kłodnicę i Kanał Gliwicki, będące źródłem wód o stanie chemicznym poniżej dobrego i o stanie jednolitych części wód powierzchniowych wyróżnionym jako zły [8].

Obszar zbiornika charakteryzuje się znaczną industrializacją[3]. Występują tu liczne zakłady przemysłowe, takie jak np. Elektrociepłownia SFW Energia Sp. Z.o.o[9], Zakład Energetyki Ciepłej w Tarnowskich Górach, kotłownia Górnośląskiego Centrum Rehabilitacji Repty, kotłownia Rokitnica. W południowej części zbiornika występują również magazyny niebezpiecznych substancji, będące własnością Huty Łabędy[10]. W rejonie Przechlebka koncentruje się nieczynne składowisko odpadów pokopalnianych o znacznej wielkości [3]. Szczególne znaczenie środowiskowe dla tego zbiornika mają jednak nieczynne zakłady chemiczne zlokalizowane w okolicy Tarnowskich Gór[11].

Pod osadami triasowymi, wchodzącymi w skład zbiornika Gliwice, zbudowanymi głównie ze skał węglanowych, występują utwory wieku karbońskiego wykształcone jako ility, iłowce, piaski i piaskowce[5], a w skrajnie północno wschodniej części zbiornika zlepieńce, piaskowce i mułowce wieku permianu[2]. Południowo – zachodni obszar zbiornika jest miejscem występowania skał trzeciorzędowych, takich jak: ility, piaski, iłowce i piaskowce zlokalizowane nad warstwami triasowymi zbiornika. Osady czwartorzędowe są wykształcone w postaci m.in. piasków, żwirów oraz glin i osadów ilastych [2]. Ich ciągłość w rejonie wychodni skał węglanowych jest lokalnie przerywana[5].

GZWP Gliwice jest jednym z pięciu wyróżnionych na obszarze triasu śląsko – krakowskiego zbiornikiem węglanowym zbudowanym z utworów retu i wapienia muszlowego charakteryzującym się dużą niejednorodnością litologiczną, hydrauliczną oraz tektoniczną[12]. Cechuje go zmienność warunków zasilania i krążenie wód z uwagi na rozwiniętą w jego okolicach dawną działalność górnictwa rud Zn-Pb oraz intensywną eksploatację wód podziemnych w jego obrębie[2]. Na terenie zbiornika wyróżnionych zostało pięć Jednolitych Części Wód Podziemnych o następujących numerach: 110, 111, 128, 129 oraz 143[3]. W obrębie GZWP Gliwice wyróżnia się dwa piętra wodonośne. Jest to piętro czwartorzędowe, które ma podrzędne znaczenie użytkowe ze względu na złą jakość wody, brak ciągłości występowania oraz charakteryzującą to piętro niewielką

miąższość od kilku do lokalnie 40 - 50m.[5].Drugim występującym piętrzem wodonośnym jest szczelinowo – krasowo – porowy wodonosiec triasowy, który jest istotnym źródłem wody pitnej dla zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.Składa się on z warstw środkowego i dolnego triasu, połączonych ze sobą hydraulicznie wskutek działalności antropogenicznej. Warstwy te tworzą łącznie jeden triasowy kompleks wodonośny o miąższości dochodzącej maksymalnie do 200m. W obrębie tego kompleksu wodonośnego wydzielono GZWP nr 330 Gliwice[1,2,5,11,12].

Omawiany zbiornik charakteryzuje się dużą zmiennością przestrzenną parametrów hydrogeologicznych. Jego wodoprzepuszczalność wyrażona współczynnikiem filtracji przyjmuje wartości dochodzące maksymalnie do 10 – 15 m/d, koncentrujące się w północnej części zbiornika w okolicy Tarnowskich Gór. Najniższe wartości tego współczynnika reprezentuje obszar w okolicach północnej części Gliwic oraz Miedar i Grzybowic, na którym wynosi około 2,5 m/d[3].Współczynnik przewodnictwa wodnego omawianego zbiornika, będący iloczynem miąższości warstwy wodonośnej w danym punkcie i współczynnika filtracji, przyjmuje zróżnicowane wartości mieszczące się w przedziale od 100 – 1000 m²/d [2,5,13]. Wydajność potencjalna studni wynosi od 50 do ponad 120 m³/h [2,5].

Zasilanie kompleksu wodonośnego na terenie GZWP Gliwice występuje głównie w jego północno - wschodniej i centralnej części, ponieważ skały węglanowe triasu obecne są tam bezpośrednio na powierzchni lub pod warstwą przepuszczalnych osadów czwartorzędu. Obszar południowego zachodu zbiornika charakteryzuje się natomiast występowaniem warstw trzeciorzędowych o słabej przepuszczalności, co jest przyczyną uniemożliwienia przesączania się na tym terenie wód opadowych do wodonośca triasowego[5].Obszar GZWP nr 330 może być zasilany również w wyniku częściowego przesączania wód rzeki Dramy do zbiornika.Przepływ wód w kompleksie wodonośnym triasu ogólnie przyjmuje kierunek z północnego wschodu na południowy zachód, jednak jest on lokalnie zaburzany w wyniku występowania na jego obszarze stref antropogenicznego drenażu wód podziemnych licznymi ujęciami [2]. Największe z nich to m.in. ujęcie Gliwice – Łabędy, Zabrze – Grzybowice, Tarnowskie Góry – Opatowice, Zawada. Ujęcia teprzyczyniają się do poboru wód stanowiących 75 % zasobów dyspozycyjnych zbiornika tzn. około 66 000 m³/d [3].

3. Stan środowiska wodnego GZWP Gliwice

Wody podziemne mogą być zanieczyszczane w różny sposób. Powodem degradacji środowiska wodnego wdużej mierze jest działalność człowieka, która przyczynia się do redukcji ilości wielu źródeł wody pitnej. Wśród substancji zanieczyszczających to środowisko najczęściej pojawiają się azotany i siarczany [1]. Do zanieczyszczania środowiska wodnego w obrębie omawianego GZWPw istotny sposób przyczyniają się tereny uprawne, szczególnie w okolicy Tarnowskich Gór. Jest to obszar, na którym tereny rolnicze znajdują się na wychodniach triasowegokompleksu wodonośnego przykrytego niewielkiej miąższości, przepuszczalną warstwą czwartorzędu. Wykorzystywane są tam nawozy sztuczne, przedostające się do warstwy wodonośnej. Istotnym problemem obszaru zbiornika Gliwice jest również stosowanie nawozów organicznych, których ilość jest trudna do oszacowania [1]. Jako potencjalne źródło zanieczyszczenia zbiornika Gliwice wyróżnia się też procesy geogeniczne takie jak rozpuszczanie minerałów nadkładu, np. gipsu i anhydrytu, które przyczyniają się do podwyższenia zawartości siarczanów w zbiorniku. Wpływ na skład chemiczny GZWP Gliwice ma też rozpuszczanie minerałów budujących zbiornik, do których należy m.in. kalcyt i dolomit wraz z minerałami towarzyszącymi[1,14].Ponadto znaczącym problemem środowiskowym na obszarze zbiornika jest ponad 70 letnia działalność Zakładów Chemicznych w Tarnowskich Górach, których likwidacja została rozpoczęta w 1995 roku. Zakłady te wskutek produkcji wielu nieorganicznych związków baru, boru, cynku, miedzi i strontu przyczyniły się do zanieczyszczenia środowiska przez nieodpowiednie składowanie odpadów i szlamów na terenach o niezabezpieczonym podłożu, położonych w niekorzystnej lokalizacji strefy zasilania zbiornika Gliwice[11].

Obszar omawianego GZWP cechuje się zróżnicowaną naturalną podatnością na zanieczyszczenie. Około 56 % jego powierzchni to tereny średnio i małopodatne, na których czas przesączania zanieczyszczeń do warstwy wodonośnej wynosi od 25 – 100 lat. Powierzchnia obszarów, których czas migracji zanieczyszczeń wynosi od 5 do 25 lat stanowi około 30 %. Zbiornik nr 330 charakteryzuje się również występowaniem obszarów bardzo podatnych na zanieczyszczenie, w obrębie których czas migracji zanieczyszczeń wynosi do 5 lat, a które zajmują około 10 % powierzchni GZWP.Ustanowiony obszar ochronny zbiornika wynosi 192,3 km²[4].

W obrębie GZWP Gliwice przeważają wody o bardzo dobrej i dobrej jakości, koncentrujące się w części północnej, południowej i wschodniej[3]. Część centralna, w rejonie przepływu rzeki Dramy, jest odpowiedzialna za wody o średniej jakości. Omawiany GZWP jest jednak również obszarem występowania rejonów o niskiej i złej jakości, występujących w obrębie rzeki Kłodnicy i w okolicy Tarnowskich Gór [3]. Za pogorszenie warunków środowiskowych okolic tego miasta w znacznym stopniu odpowiadają były Zakłady Chemiczne. Ich wieloletnia działalność w zakresie produkcji jedwabnego papieru oraz wielu różnych związków chemicznych została zakończona w 1995 roku[1,11,15]. Wskutek szerokiej i długotrwałej aktywności, na powstałym składowisku doszło do zgromadzenia odpadów, charakteryzujących się dużą niejednorodnością. Wśród nich najczęściej występującymi związkami były siarczany o zawartości dochodzącej do 49600 mg/kg s.m.. Koncentracja wapnia przyjmowała maksymalne wartości 31170 mg/kg s.m., magnezu 10840 mg/kg s.m., boru 2216 mg/kg s.m., baru 443,6 mg/kg s.m., strontu 8576,0 mg/kg s.m., miedzi 9556 mg/kg s.m., zawartość cynku osiągała wartości dochodzące do 9500 mg/kg s.m. a arsenu 901,8 mg/kg s.m. Odpady te cechowały się wysoką wartością porowatości aktywnej przekraczającej 50 % oraz stosunkowo wysokim współczynnikiem filtracji mieszczącym się w przedziale od $6,25 \times 10^{-8}$ do $6,4 \times 10^{-7}$ m/s[15]. Omawiane substancje charakteryzowała również bardzo wysoka wymywalność boru, siarczanów, chlorków oraz nieco niższa wymywalność strontu i arsenu [11,15]. W latach 2002 – 2005 odpady zostały częściowo przeniesione na Centralne Składowisko Odpadów, mieszczące się na terenie zakładu, jednak z pozostałych gruntów szkodliwe substancje w dalszym ciągu ulegają procesom migracji, zanieczyszczając warstwy wodonośne triasu oraz czwartorzędu, charakteryzujące się największym przekroczeniem dopuszczalnych wartości.[1,11,15].

Wody podziemne GZWP Gliwice cechują się występowaniem wód o różnym składzie chemicznym. Przeważająca część próbek charakteryzuje się występowaniem wód typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ i $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$. Wartości pH na obszarze zbiornika wahają się w przedziale od 5,94 – 7,97, wartość przewodności przyjmuje wartości od 398 do 4203 $\mu\text{S/cm}$, wartość Eh waha się od 156 do ponad 333 mV. Stężenia wodorowęglanów osiągały wartości od 45,7 do 374,5 mg/l, chlorków 7,1 – 857,9 mg/l, siarczany od poniżej 3mg/l do 1052 mg/l. Ogólnie najbardziej niekorzystne wartości fizykochemiczne koncentrują się na północnym wschodzie zbiornika w okolicy Tarnowskich Gór[1].

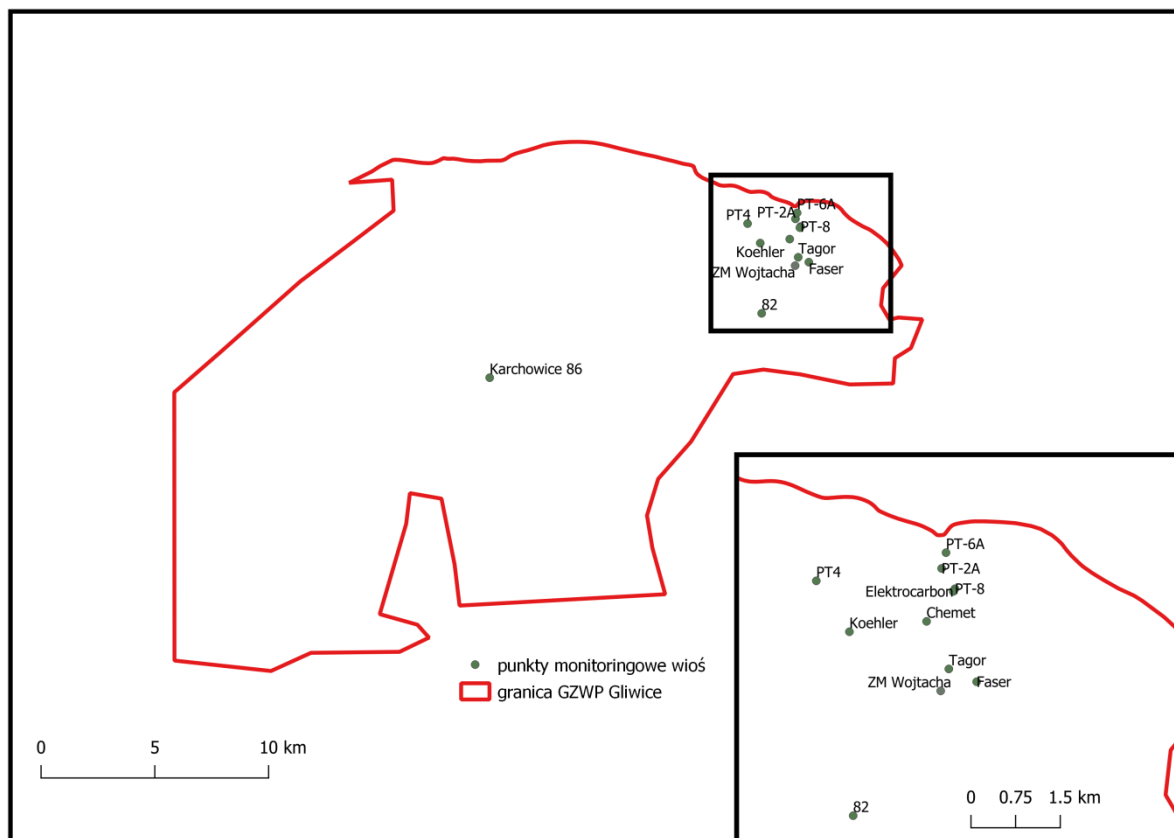
W 1994 roku w wodzie zbiornika GZWP Gliwice stwierdzono występowanie trichloroetenu i tetrachloroetenu, których największa koncentracja pokrywa się z terenem przemysłowym Tarnowskich Gór, nie jest jednak związana z działalnością byłych zakładów chemicznych. Substancje te rozprzestrzenione są na obszarze do około 15 km na południe i południowy – zachód od ich potencjalnego źródła[16]. Ich przemieszczanie jest uwarunkowane czynnikami takimi jak: struktura geologiczna warstwy wodonośnej, spadek hydrauliczny, zmiana charakteru przepływu wskutek eksploatacji wód podziemnych, a także obecnością sztolni górniczych. Od roku 2005 trichloroeten oraz tetrachloroeten są monitorowane w 12 otworach przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach[16]. Przedziały wartości otrzymane z próbek wody w otworach monitoringowych w latach 2005 – 2017 przedstawiono w tabeli (Tab.2.1).

Tab. 3.1. Zawartość trichloroetenu i tetrachloroetenu w otworach monitoringowych powiatu tarnogórskiego wg WIOŚ [8] w latach 2005 – 2017

rok	zawartość trichloroetenu [$\mu\text{g/l}$]	zawartość tetrachloroetenu [$\mu\text{g/l}$]
2005	3,2-730	0,010-300
2006	3-640	0,022-70
2007	2,7-550	0,064-250
2008	2,6-960	0,019-640
2009	2,4-740	0,01-290
2010	0,09-180	0,018-260
2011	0,86-260	0,037-470
2012	0,05-250	0,028-120

2013	0,37-95	0,01-178
2014	0,1-140	0,17-15
2015	<0,05-200	<0,01-44
2016	0,05-280	0,01-150
2017	0,09-260	0,02-280

W 2017 roku wartości stężeń trichloroetenu i tetrachloroetenu w 7 otworach objętych monitoringiem przekroczyły wartości parametryczne do celów pitnych[8], które wynoszą 10 µg/l dla sumy tych substancji [17].



Rys 2.1. Punkty monitoringowe trichloroetenu i tetrachloroetenu

Na podstawie badań z 2016 roku[16] stwierdzono, że zawartość trichloroetenu i tetrachloroetenu w rzece Dramie maleje wraz ze zwiększeniem się odległości od rejonu Tarnowskich Gór. Wysokie stężenia tych substancji zaobserwowano w punkcie ujścia historycznej sztolni do rzeki, co ukazuje wpływ dawnej działalności górniczej tego regionu na zmianę charakteru migracji zanieczyszczeń [16].

W rejonie największego ujęcia wód podziemnych omawianego zbiornika Gliwice – Łabędy, będącego podstawowym źródłem zaopatrzenia w wodę pitną na terenie Gliwic, występują wody o zróżnicowanym składzie chemicznym[14]. Ich analiza wykonana w 2016 roku w 9 czynnych studniach omawianego ujęcia wykazała, że wody te charakteryzują się odczynem 6,77 – 7,62 spełniającym wymagania dla I, II i III klasy jakości wód [17], mineralizacją, mieszczącą się w przedziale od 443,55 – 959,28 mg/l. Jonami dominującymi były wodorowęglany o stężeniach 259,25 – 341,60 mg/l. Stężenia siarczanów przyjmowały wartości w przedziale 53,15 – 237,45 mg/l, a chlorki 5,22 – 166,39 mg/l. Wśród dominujących kationów wyróżniono jony wapnia o zawartości dochodzącej do 167,91 mg/l. Maksymalne stężenia magnezu, sodu i potasu wyniosły odpowiednio 39,63 mg/l, 106,72 mg/l i 6,79 g/l. Zawartość żelaza przyjmowała wartości dochodzące do 1,141 mg/l, a jonu amonowego 0,864 mg/l. Zawartość maksymalna manganu i azotanów wynosiła natomiast odpowiednio 0,218 i 0,864 mg/l.

Uzyskane wartości minimalne, maksymalne i średnie wraz z odpowiadającą im klasą jakości wg [17] zestawiono w tabeli (tab.2.2)[14].

W obrębie zbiornika znajduje się 6 punktów pomiarowych regionalnego monitoringu wód podziemnych. W roku 2017 w dwóch punktach pomiarowych zlokalizowanych w miejscowości Gliwice i Miedary stwierdzono występowanie wód należących do II klasy jakości. Pozostałe otwory w Karchowicach, Paczynie, Kleszczowie i Tarnowskich Górach charakteryzowały się występowaniem wód III klasy jakości [8].

Tab.3.2. Zawartość minimalna, maksymalna i średnia oraz odpowiadająca im klasa jakości wód na podstawie badań z 2016 roku [14,17].

nazwa	minimalna zawartość [mg/l]	Maksymalna zawartość [mg/l]	średnia zawartość [mg/l]	klasa jakości wartości średniej wg [17]
HCO ₃ ⁻	259,250	341,600	289,983	II
SO ₄ ⁻	53,150	237,450	113,223	II
Cl ⁻	5,220	166,390	42,261	I
Ca ²⁺	69,620	167,910	102,852	III
Mg ²⁺	18,210	39,630	27,942	I
Na ⁺	5,440	106,720	22,713	I
K ⁺	1,120	6,790	2,941	I
Fe	<0,005	1,141	0,320	II
NH ₄ ⁺	0,052	0,864	0,252	I
Mn ²⁺	<0,006	0,218	0,107	II
NO ₃ ⁻	0,850	0,864	5,416	I

4. Podsumowanie

Zbiornik GZWP Gliwice występuje na obszarze silnie zurbanizowanym i uprzemysłowionym i jest strategicznym źródłem zaopatrzenia w wodę zachodniej części Śląsko-Zagłębiowskiej Metropolii. W wyniku czynników naturalnych i antropogenicznych wody tego zbiornika ulegają nieustannym zmianom środowiskowym. Wśród czynników tych wyróżnia się m.in. wymywanie gipsu, anhydrytu i minerałów węglanowych, budujących skały zbiornika, a także stosowanie nawozów naturalnych i sztucznych, szeroka działalność przemysłowa i górnicza oraz warunki hydrodynamiczne związane z intensywną eksploatacją wód ujęciami. Czynniki te powodują, że na obszarze zbiornika występuje duże zróżnicowanie składu chemicznego. W niektórych miejscach obserwuje się wieloletni trend spadku jakości wód w ujęciach, co może skutkować zamknięciem niektórych otworów lub zmniejszeniem wydajności ujęć [14]. Istotnym zagrożeniem dla zbiornika są również substancje organiczne migrujące do zbiornika kompleksu wodonośnego triasu z rejonu przemysłowego Tarnowskich Gór, będącego obszarem wód o najgorszej jakości. Wśród nich występuje m.in. trichloroeten i tetrachloroeten cechujący się trwałością występowania w środowisku wód podziemnych zbiornika gliwickiego.

Bibliografia:

- [1] Jakóbczyk-Karpierz S., Sitek S., Jakobsen R., Kowalczyk A., Geochemical and isotopic study to determine sources and processes affecting nitrate and sulphate in groundwater influence by intensive human activity – carbonate aquifer Gliwice (southern Poland); Applied geochemistry 76, 168-181, 2017.

-
- [2] Kowalczyk A., Formowanie się zasobów wód podziemnych utworach węglanowych triasu śląsko-krakowskiego w warunkach antropopresji; Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 9-23; 48-66; 85-92; 110; 139-158, 2003.
- [3] Mikołajków J., Sadurski A., Informator PSH Główne Zbiorniki Wód Podziemnych w Polsce; Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy; 5-6; 237-238, Warszawa, 2017.
- [4] Włostowski J., i zespół, Dodatek do dokumentacji hydrogeologicznej określającej warunki hydrogeologiczne dla ustanowienia obszaru ochronnego zbiornika wód podziemnych Gliwice GZWP nr 330, Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa, 2011.
- [5] Sitek S., Kowalczyk A., Małolepszy Z., Szczegółowy model struktury 3D zbiornika GZWP Gliwice nr 330, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 436, 463-468, 2009.
- [6] Centralny Ośrodek Dokumentacji Geodezyjnej i Kartograficznej, numeryczny model terenu o interwale siatki co najmniej 100 m, <http://www.codgik.gov.pl/index.php/darmowe-dane/nmt-100.html>; [dostęp: 20.10.2018].
- [7] Kostecki M., Alokaacja i przemiany wybranych zanieczyszczeń w zbiornikach zaporowych hydrowęzła rzeki Kłodnicy i Kanale Gliwickim, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, 14-19, Zabrze, 2003.
- [8] Szczygieł A., i in., Red., Stan środowiska w województwie śląskim w 2017 roku, WIOŚ w Katowicach, 89-10, Katowice, 2003.
- [9] <http://www.sfwenergia.com.pl/elektrocieplownia-gliwice.html>; [dostęp: 21.10.2018].
<http://emgsp.pgi.gov.pl/emgsp>; [dostęp: 21.10.2018].
- [10] Witkowski A., Kowalczyk A., Rubin H., Rubin K., Rejon składowisk odpadów Zakładów Chemicznych w Tarnowskich Górach – obszar kompleksowych badań nad zanieczyszczeniem wód podziemnych, Hydrogeologia obszarów zurbanizowanych i uprzemysłowionych, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 166 – 179, Katowice, 2005.
- [11] Sitek S., Kowalczyk A., Wpływ uskoków na przepływ wód podziemnych w Głównym Zbiorniku Wód Podziemnych Gliwice 33; Modele matematyczne w hydrogeologii, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 69-73, Toruń, 2014.
- [12] Kleczkowski A., Macioszczyk T., Rózkowski A., Dowgiałło J., Red., Słownik hydrogeologiczny, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 2002.
- [13] Jakóbczyk – Karpierz S., Ślósarczyk K., Wykorzystanie modelowania geochemicznego oraz badań izotopowych siarczanów do identyfikacji procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych ujęcia Gliwice-Łabędy, Przegląd Geologiczny vol.66, nr 8, 495-502, 2018.
- [14] Witkowski A., Kowalczyk A., Rubin H., Rubin K., Groundwater quality and migration of pollutants In the Multi-aquifer system of the former Chemical Works TarnowskieGóry area, Polish Geological Institute Special Papers , 24, 123-130, 2008.
- [15] Sitek S., Jakóbczyk – Karpierz S., Occurrence and fate of trichloroethene and tetrachloroethene in carbonate aquifer, TarnowskieGóry area (southern Poland): 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, 539-546, 2018.
- [16] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 grudnia 2015 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz.U. 2016 poz. 85).

Analiza współpracy bloku węglowego 200 MW z magazynem energii

Marlena Wróbel¹

¹Politechnika Śląska/ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki/Instytut Techniki Ciepłej, 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 22, email: marlena.wrobel@polsl.pl

Streszczenie

Artykuł opisuje współpracę bloku węglowego z magazynem energii oraz wynikające z niego korzyści. Ze względu na częste odstawienia do rezerwy, analizowany blok węglowy o mocy 200 MW wymaga wielokrotnych uruchomień. Każdemu uruchomieniu towarzyszy zużycie mediów takich jak np. paliwo rozpałkowe czy energia elektryczna. W pracy zdecydowano się na sprawdzenie poglądu mówiącego, że magazyn energii przyczyni się do znacznej redukcji uruchomień bloku, a co za tym idzie uniknięcia nakładów energetycznych przy rozruchu bloku.

Słowa kluczowe: magazynowanie energii, uniknięty rozruch.

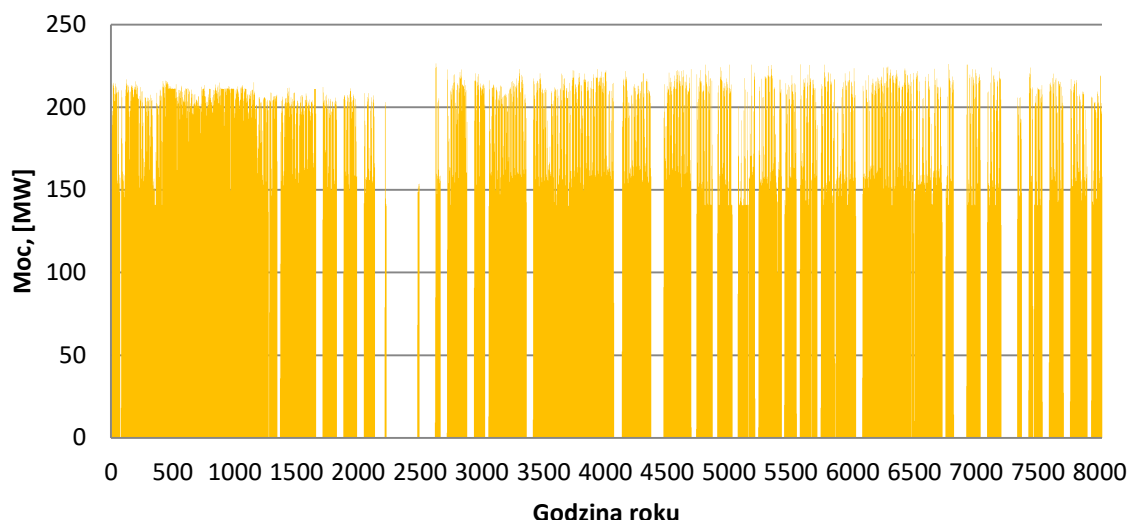
1. Wstęp

Polski system elektroenergetyczny w ostatnich latach został (lub zostanie w przyszłości zasilony) przez kilka dużych bloków energetycznych w elektrowniach w Kozienicach, Opolu, Jaworznie, Ostrołęce czy Belchatowie [1]. Bloki te mają ograniczone możliwości zmiany obciążenia, a praca poniżej parametrów znamionowych powoduje spadek sprawności wytwarzania. Dlatego w polskim systemie energetycznym funkcję szczytową i regulacyjną przejęły przestarzałe bloki 200 MW. Przyjęcie takiego trybu pracy spowodowało, że bloki 200 MW wymagają częstszych odstawień i uruchomień [2]. Uruchomienie kotła zależnie od jego stanu (zimny, ciepły, gorący) wymaga różnej ilości paliwa rozpałkowego oraz pozostałych mediów takich jak energia elektryczna czy para wodna. Każde uruchomienie powoduje straty generowane nie tylko przez wymienione powyżej dodatkowe zużycie, ale również zmniejsza trwałość maszyn i urządzeń oraz przyspiesza ich remont.

Rozwiązaniem wyżej wymienionych problemów może być magazyn energii, który w momentach niskiego zapotrzebowania na energię mógłby dociążyć blok, a co za tym idzie pomóc uniknąć kolejnego odstawienia, przynosząc oszczędności związane z uniknięciem kosztów uruchomienia instalacji oraz zwiększając interwał remontów. W pracy przedstawiono analizę współpracy bloku 200 MW z magazynem energii oraz zostaną zweryfikowane wynikające z tego połączenia korzyści.

2. Analizowany blok energetyczny

Jako przypadek referencyjny bloku 200 MW, posłużyła instalacja działająca na terenie Śląska w oparciu o spalanie węgla kamiennego. Analizowany blok jest jednym z kilku pracujących na terenie elektrowni. Na rysunku 2.1 przedstawiono wykres wytwarzanej przez okres 11 miesięcy mocy bloku.



Rys. 2.1. Wykres zmienności generowanej mocy

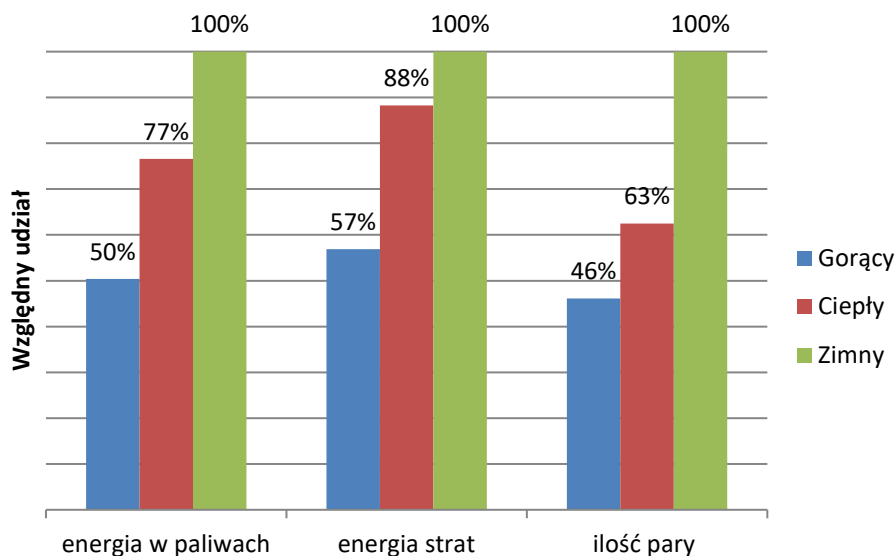
Na podstawie wykresu można zaobserwować, że maksymalna moc wytwarzana w bloku, nieznacznie przekracza 200 MW. Co więcej blok ten cechuje się również minimum technicznym na poziomie ok. 140 MW. Wartość średnia wyniosła dla analizowanego okresu 143 MW, natomiast mediana ok. 30 MW więcej. Jak można zauważyć instalacja charakteryzuje się licznymi przerwami w pracy. Odstawienia bloku mogą występować najczęściej z 3 przyczyn [3]:

- oddania instalacji do rezerwy (dyspozycja operatora sieci)
- planowanego remontu,
- awarii

Najczęstszym powodem wygaszania kotłów są odstawienia instalacji do rezerwy, ze względu na zmniejszenie zapotrzebowania na energię elektryczną w systemie elektroenergetycznym. W przedstawionym na wykresie okresie 11 miesięcy analizowany blok był uruchamiany 37 razy, w tym:

- 8 razy ze stanu gorącego
- 11 razy ze stanu ciepłego
- 18 razy ze stanu zimnego

Powyższy podział na zimny, ciepły i gorący, wynika z czasu jaki mija od momentu wygaszenia do rozpalenia kotła bloku energetycznego. Im dłuższy okres, tym elementy instalacji są coraz chłodniejsze i wymagają większych nakładów czasu i energii potrzebnych do odpowiedniego nagrzania. Dlatego najbardziej energochłonne są uruchomienia ze stanu zimnego co obrazuje Rys. 2.2. Na wykresie przedstawiono średnie względne zużycie paliwa podstawowego i pomocniczego, straty rozruchowe oraz ilość pary rozruchowej. Wszystkie wskaźniki zostały przedstawione dla trzech typów rozruchów i odniesiono je do wartości występujących podczas zimnego uruchomienia kotła.



Rys. 2.2. Wykres względnego zużycia nośników energii oraz strat rozruchowych

Na podstawie otrzymanych danych, określono zużycia najważniejszych nośników oraz energię strat dla wszystkich rozruchów występujących w analizowanym okresie. Zamieszczono je w tabeli 2.1. Uwzględniono również podział ze względu na rodzaj uruchomienia.

Tab. 2.1. Zużycia i straty dla rozruchów analizowanego bloku

	Zimny	Ciepły	Gorący	Jednostka
Zużycie paliw i energii elektrycznej	66750	31550	15100	GJ
Zużycie wody zdemineralizowanej i pary wodnej	4150	2100	800	ton
Energia strat	68400	32000	15350	GJ

Można zauważyć, że największe sumaryczne zużycie energii generują uruchomienia bloku ze stanu zimnego. Jest to spowodowane wysoką energochłonnością tego typu rozruchów oraz największym ich udziale we wszystkich uruchomieniach bloku.

3. Magazyn energii

W niniejszej pracy, zaproponowano zastosowanie magazynu energii w celu zwiększenia ciągłej pracy bloku energetycznego, a co za tym idzie zmniejszeniu ilości rozruchów. Magazyn energii powinien być dobrany indywidualnie dla analizowanej instalacji.

3.1. Dobór magazynu

Magazyny energii cechuje kilka wielkości charakterystycznych. Jedną z nich jest moc z jaką magazyn pobiera energię. W analizowanym przypadku dobór tej wielkości limitowany jest przez wartość minimum technicznego przy długotrwałej pracy bloku. Na podstawie danych historycznych, została ona określona na poziomie 140 MW.

Kolejną bardzo ważną cechą magazynu energii jest maksymalna ilość godzin, przez które instalacja jest w stanie magazynować energię. W badanym przypadku czas pracy akumulatora energii, zależy od czasu postoju bloku. Średnie długości odstawień wynosiły odpowiednio:

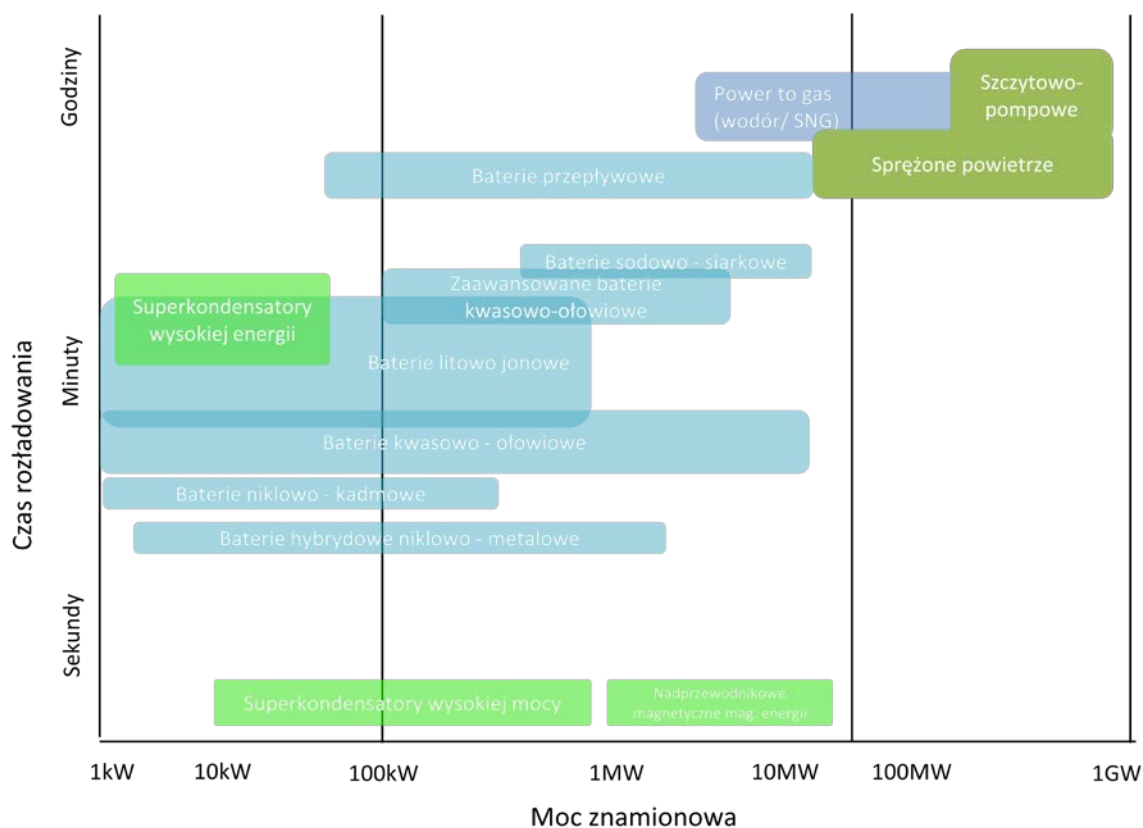
- dla uruchomień gorących – 3,2 godz.
- dla uruchomień ciepłych – 29,3 godz.
- dla uruchomień zimnych – 84,4 godz.

Ze względu na ograniczoną pojemność magazynu, nie można zapewnić całkowitego uniknięcia długotrwałych postojów, dlatego zdecydowano się na przyjęcie założenia o 30 godzinnej możliwości pracy układu akumulacji energii. Odpowiada ona średniej wartości postoju dla uruchomień ciepłych. Następnym takim założeniem, jest możliwość, że część postojów z zimnym uruchomieniem, może przekształcić się w rozruchy ciepłe, a co za tym idzie osiągnąć oszczędność nie w zmniejszeniu ilości uruchomień, a w oszczędnościach wynikających ze zmiany rodzaju rozruchu.

Docelowy magazyn energii elektrycznej cechuje się mocą nominalną 140 MW oraz 30 godzinnym czasem pracy, co przekłada się na pojemność 4 200 MWh.

3.2. Możliwe technologie

Do akumulacji dużych ilości energii elektrycznej, w tym także tych analizowanych w projekcie, zdolne są tylko niektóre technologie magazynowania energii. Schemat przedstawiający różne technologie i ich zastosowania przedstawiono na rysunku 3.1.



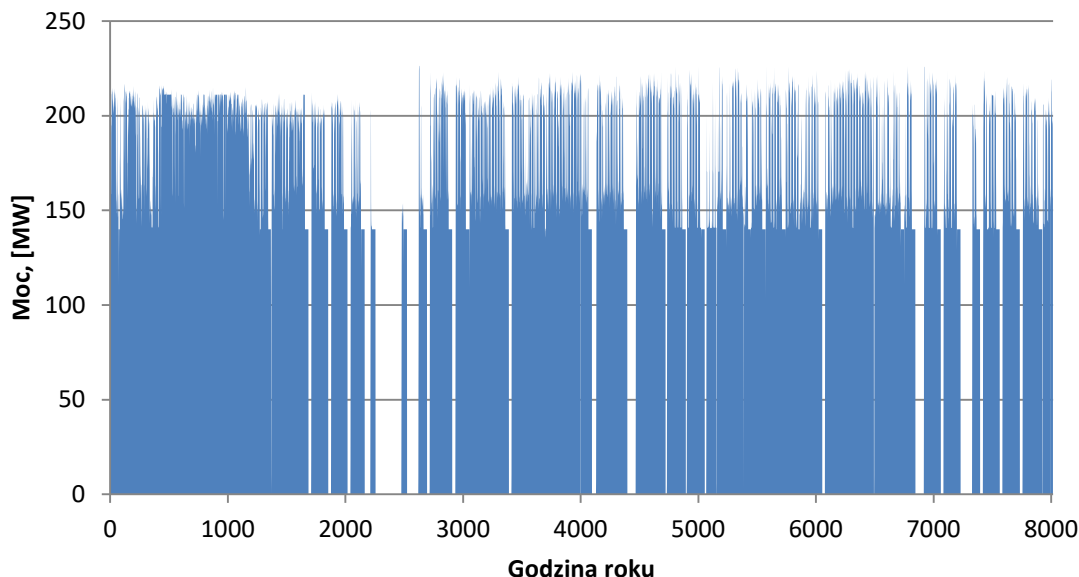
Rys. 3.1. Schemat porównawczy technologii magazynowania energii

Jak widać na schemacie do możliwych dla tego typu zastosowań, można zaliczyć następujące technologie [4]:

- elektrownie szczytowo – pompowe
- układy magazynowania energii w sprężonym powietrzu (CAES)
- instalacje power to gas

4. Wyniki obliczeń

Obliczenia zostały przeprowadzone w interwale godzinowym. W przypadku wystąpienia potrzeby odstawienia bloku energetycznego, uruchamiany zostawał magazyn energii. Praca magazynu kończyła się w momencie jego całkowitego napełnienia lub przywróceniu zapotrzebowania z sieci. Na rysunku 4.1 przedstawiono wyniki obliczeń.



Rys. 4.1. Wykres zmienności generowanej mocy bloku współpracującego z magazynem energii

Przy współpracy analizowanego bloku z magazynem energii dla przedstawionego na wykresie okresu 11 miesięcy uruchomienie instalacji wystąpiłoby 25 razy, w tym:

- 5 razy ze stanu gorącego
- 15 razy ze stanu ciepłego
- 5 razy ze stanu zimnego

Instalacja referencyjna czterokrotnie została odstawiona w wyniku krótkotrwałej awarii. Ponieważ nie dysponuje się informacją jakiego typu awaria wystąpiła, przyjęto że w wyniku usterki magazyn nie mógł być ładowany. Z tego względu uniknięcie tych czterech uruchomień ze stanu gorącego nie było możliwe. Pozostałe rozruchoy gorące zostały uniknięte, co więcej udało się zniwelować dziewięć rozruchów ciepłych. Jeden rozruch ze stanu ciepłego przekształcono na uruchomienie gorące. Pięć uruchomień, po dłuższym czasie odstawienia bloku, pozostało uruchomieniami zimnymi, natomiast 13 zmieniło status na uruchomienie ciepłe. W tabeli 4.1 przedstawiono podsumowanie unikniętych nakładów energii i produktów, a co za tym idzie unikniętych kosztów ich zakupu.

Tab. 4.1. Zużycia i straty dla rozruchów analizowanego bloku

	Przypadek referencyjny	Układ z magazynem energii	Uniknięto	Jednostka
Zużycie paliw i energii elektrycznej	113400	71 000	42 400	GJ
Zużycie wody zdeminalizowanej i pary wodnej	7050	4 500	2 550	ton
Energia strat	115750	72 250	43 500	GJ

5. Podsumowanie

Wyniki analizy potwierdziły, że współpraca bloku węglowego 200 MW z magazynem energii przynosi znaczące korzyści w postaci znikniętych rozruchów lub zmniejszenia nakładów energetycznych ze względu na zmiany kategorii uruchomienia np. z zimnego na ciepły. Zastosowanie magazynu doprowadziło do zmniejszenia zapotrzebowania na paliwa rozruchowe o 63%, na parę technologiczną i wodę zdemineralizowaną o 64% jak i również strat rozruchowych o 62%. Założenie zastosowania magazynu energii o pojemności rzędu GWh, ogranicza wybór możliwych do zastosowania technologii do 3: elektrownie szczytowo-pompowe, magazynowanie energii w sprężonym powietrzu oraz power to gas. Jednak budowa magazynu o tak dużej pojemności w dowolnej technologii, wymagałoby znaczących nakładów inwestycyjnych. Dla porównania, obecnie największa w Polsce elektrownia szczytowo-pompowa posiada pojemność 3,6 GWh [5] energii elektrycznej. Decyzję o budowie tego typu magazynu powinna być poprzedzona dokładną analizą finansową. Przykładowo w przedstawionej w artykule analizie nie uwzględniono, ciężkich do oszacowania korzyści wynikających ze zmniejszenia ilości rozruchów, a co za tym idzie mniejszego zużycia maszyn i rzadszych remontów bloku energetycznego. Dodatkowo do dokładnej analizy powinny być również wzięte pod uwagę zyski wynikające ze sprzedaży zmagazynowanej energii elektrycznej.

Ponieważ analizowany blok energetyczny jest jednym z kilku pracujących na terenie elektrowni, może być zasadne uwzględnienie w analizie współpracy z magazynem, działania wszystkich bloków.

Literatura

- [1] [Online]. Available: <https://rynek-energii-elektrycznej.cire.pl/st,33,335,tr,145,0,0,0,0,0,budowane-i-planowane-elektrownie.html>.
- [2] J. Trzeszczyński, A. Sobczyszyn, K. Staszałek, R. Stanek, and S. Rajca, "Diagnostyka długoeksploatowanych bloków energetycznych przeznaczonych do pracy regulacyjnej Diagnostics of long time operated power units planned for flexible operation," no. 1, pp. 395–403, 2017.
- [3] O. A. Pawlik Maciej, "NIEZAWODNOŚĆ EKSPLOATACYJNA KRAJOWYCH BLOKÓW WĘGLOWYCH O MOCY 370 MW," *Górnictwo i Geoinżynieria*, vol. 35, pp. 199–215, 2011.
- [4] O. Palizban and K. Kauhaniemi, "Energy storage systems in modern grids—Matrix of technologies and applications," *J. Energy Storage*, vol. 6, pp. 248–259, May 2016.
- [5] J. Tokarz and L. Hryckiewicz, "Elektrownia Wodna Żarnowiec Energetyka dzisiaj, dzień dzisiejszy," vol. 590, no. 8, pp. 509–515, 2003.

Występowanie bioaerozolu bakteryjnego w powietrzu w Zakładzie Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie

Sebastian Niestępski¹

¹Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Nauk o Środowisku, Katedra Mikrobiologii Środowiskowej, Naukowe Koło Mikrobiologów Molekularnych "Coccus", Prawocheńskiego 1,10-720 Olsztyn, e-mail: sebastian.niestepski@uwm.edu.pl

Streszczenie

Celem niniejszej pracy była analiza stanu jakości mikrobiologicznej powietrza w Zakładzie Gospodarki Odpadami Komunalnymi (ZGOK) w Olsztynie. Próbkę powietrza pobierano metodą zderzeniową w dwóch terminach, na czterech stanowiskach zlokalizowanych na terenie ZGOK: punkt przyjmowania odpadów (PPO), segment przetwarzania biologicznego odpadów (SBP), segment przetwarzania mechanicznego odpadów i produkcji paliwa (SMP) oraz punkt przyjmowania odpadów opakowaniowych z selektywnej zbiórki (SOO). Wyniki zestawiono względem stanowiska kontrolnego. W próbkach powietrza określono ogólną liczbę oraz liczbę opornych na ciprofloksacynę następujących grup bakterii: psychrofilnych, mezofilnych, hemolizujących, bakterii z grupy coli oraz *Escherichia coli*. Najbardziej zanieczyszczone powietrze odnotowano w hali przetwarzania biologicznego odpadów. Na tym stanowisku występowały też najwyższe liczebności ciprofloksacynoopornych bakterii wytwarzających hemolizyny. Badania sugerują konieczność wprowadzenia stałego monitoringu powietrza na terenie ZGOK w Olsztynie, w celu wykrywania niebezpieczeństwa związanego z obecnością potencjalnie chorobotwórczych, lekoopornych mikroorganizmów w powietrzu.

Słowa kluczowe: ciprofloksacyna, jakość mikrobiologiczna powietrza, oporność na antybiotyki, zakład gospodarki odpadami komunalnymi

1. Wstęp

Stan jakości mikrobiologicznej powietrza w miejscu pracy jest jednym z głównych czynników wpływających na zdrowie i komfort pracujących ludzi [1]. Niektóre grupy zawodowe są bardziej narażone na czynniki biologiczne niż inne [2]. Wykaz prac narażających pracowników na niebezpieczne czynniki biologiczne zawarty jest w Rozporządzeniu 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 [3]. W wykazie tym uwzględniono również prace wykonywane w zakładach gospodarki odpadami, w tym także w sortowni odpadów komunalnych, ze względu na bezpośrednią styczność pracowników z odpadami będącymi źródłem niebezpiecznych czynników biologicznych m.in. bakterii z grupy coli oraz *Escherichia coli*. Mikroorganizmy te, skalsyfikowane wg Rozporządzenia [3] do drugiej grupy zagrożenia, mogą wywoływać choroby u ludzi, przez co stanowią potencjalne zagrożenie dla zdrowia pracowników zakładów gospodarki odpadami. Jednakże, rozprzestrzenienie się tych drobnoustrojów w populacji ludzkiej jest mało prawdopodobne i zazwyczaj występują skuteczne metody profilaktyki lub leczenia chorób przez nie wywołanych. Najskuteczniejszą metodą leczenia infekcji bakteryjnych jest antybiotykoterapia.

Ciprofloksacyna jest syntetycznym chemioterapeutycznym z klasy fluorochinolonów. Wykazuje szerokie spektrum działania przeciwbakteryjne. Jest często stosowana w antybiotykoterapii dolnych dróg oddechowych [4]. Antybiotyk ten znajduje się na liście WHO zawierającej najważniejsze i najczęściej stosowane lekarstwa na świecie [5]. Mechanizm działania ciprofloksacyny polega na wiązaniu z gyrazą DNA przez co zablokowana jest replikacja DNA bakterii [6]. Lek ten jest szczególnie skuteczny m.in. wobec Gram-ujemnych pałeczek z rodziny *Enterobacteriaceae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter* czy też enterokoki (z wyjątkiem *E. faecium*).

Nadużywanie i niewłaściwe stosowanie w antybiotykoterapii preparatów przeciwbakteryjnych takich jak ciprofloksacyna, przyczyniło się do pojawiania i rozprzestrzeniania się na szeroką skalę opornych drobnoustrojów dysponujących coraz sprawniejszymi mechanizmami lekooporności [7]. Związek między konsumpcją antybiotyków a powstaniem i rozwojem lekooporności jest dobrze udokumentowany [8]. Stosowanie

ciprofloksacyny w leczeniu zakażeń wywołanych przez ciprofloksacynooporne bakterie jest nieskuteczne i może prowadzić do poważnych powikłań.

1.1. Zakład Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie

Zakład Gospodarki Odpadami Komunalnymi (ZGOK) Sp. z o.o. w Olsztynie jest jednostką, która przyjmuje i przetwarza odpady komunalne z 37 gminzlokalizowanych w 8 powiatach województwa warmińsko-mazurskiego. W 2015 roku, w ramach projektu „System zagospodarowania odpadów komunalnych w Olsztynie. Budowa Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów” współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej, ukończono budowę Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych w Olsztynie (ZUOK) wraz z infrastrukturą towarzyszącą [9]. ZUOK jest instalacją mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych, której nominalna wydajność przetwarzania odpadów to 95 000 Mg/rok. Głównym zadaniem instalacji jest produkcja paliwa alternatywnego ze zmieszanych odpadów stałych. Linia mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów składa się z trzech głównych elementów: punktu przyjmowania odpadów zmieszanych (PPO), segmentu przetwarzania biologicznego odpadów (SBP) oraz segmentu przetwarzania mechanicznego odpadów i produkcji paliwa (SMP), a także pomocniczych instalacji i systemów towarzyszących linii mechaniczno-biologicznego przetwarzania oraz służących do zagospodarowania odpadów budowlanych, gabarytowych i niebezpiecznych. Ponadto w ZUOK wydzielona została oddzielna instalacja przeznaczona do przyjmowania i sortowania odpadów opakowaniowych z selektywnej zbiórki (SOO). Linia ta ma wydajność 16 000 Mg/rok. Produkty tej instalacji, po przekazaniu odpowiednim odbiorcom, poddawane są dalszemu recyklingowi surowcowemu.

Przyjmowanie odpadów zmieszanych odbywa się w specjalnie zaprojektowanej, zamkniętej strefie wyładunkowej, zaopatrzonej w szczelną posadzkę oraz podciśnieniowy system wentylacji. Dzięki zastosowanym rozwiązaniom technologicznym zminimalizowane zostało ryzyko zanieczyszczenia środowiska odciekami oraz odorami. Segment przetwarzania biologicznego odpadów umożliwia wykorzystanie procesu autotermicznego suszenia biologicznego. Proces ten polega na usuwaniu wilgoci z odpadów na drodze przemian biochemicznych zachodzącym w odpadach przeprowadzanych przez mikroorganizmy autochtoniczne [10]. W wyniku biosuszenia powstaje półprodukt, który w dalszej kolejności transportowany jest do segmentu przetwarzania mechanicznego odpadów oraz produkcji paliwa. Moduł ten zawiera urządzenia, które rozdzielają półprodukt na frakcję palną i niepalną oraz oddzielają frakcję surowcową (metale i niemetale). Ostatecznie segment ten umożliwia automatyczne przygotowanie, rozdzielenie oraz pakowanie wytworzonego paliwa alternatywnego, a także wydzielenie frakcji przeznaczonej do składowania (balast poprocesowy) i jego zmagazynowanie. Linii mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów towarzyszy system oczyszczania powietrza z uciążliwych pyłów i odorów. Instalacja ta obejmuje wstępne odpylenie odpadów oraz system opomiarowania i kontroli instalacji.

2. Materiały i metody

Próbki powietrza z Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi (ZGOK) w Olsztynie pobierano na czterech stanowiskach: w punkcie przyjmowania zmieszanych odpadów komunalnych (PPO), w segmencie przetwarzania biologicznego odpadów (SBP), w segmencie przetwarzania mechanicznego odpadów i produkcji paliwa (SMP) oraz w punkcie przyjmowania odpadów opakowaniowych z selektywnej zbiórki (SOO). Powietrze pobierane było metodą zderzeniową z użyciem Impaktora MAS-100 Eco firmy MERCK. Wyniki zestawiono względem stanowiska kontrolnego zlokalizowanego 200 m od zakładu. Objętości pobranego powietrza przyjęto na podstawie przypuszczalnego stanu zanieczyszczenia mikrobiologicznego (Tabele 1 i 2). W próbkach powietrza określano ogólną liczbę bakterii psychrofilnych i mezofilnych, liczebność bakterii hemolizujących, bakterii z grupy coli i *Escherichia coli*. Rodzaje podłoży użytych do hodowli oraz warunki inkubacji wybrano na podstawie obowiązujących do 25.08.2015 roku ostatnich polskich norm ochrony czystości powietrza [11] (Tabela 3). Dodatkowo zbadano liczebność ciprofloksacynoopornych bakterii psychrofilnych, mezofilnych, hemolizujących, grupy coli oraz *E. colina* podłożach do mikrobiologicznych z dodatkiem ciprofloksacyny w stężeniu 0,5 mg/L. Stężenie antybiotyku zostało dobrane na podstawie wytycznych EUCAST dla bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* [12]. Badania powietrza przeprowadzono w bezdeszczowe dni z umiarkowaną prędkością wiatru w dwóch terminach 12.10.2017 i 17.10.2017.

Tab. 1. Objętości powietrza [dm³] pobranego dla poszczególnych grup drobnoustrojów w ZGOK w Olsztynie dnia 12.10.2017 roku.

Wskaźnik	Stanowisko									
	Punkt przyjęcia odpadów		Hala obróbki biologicznej odpadów		Hala obróbki mechanicznej odpadów		Sortownia selektywna		Kontrola	
	K [dm ³]	CIP [dm ³]	K [dm ³]	CIP [dm ³]	K [dm ³]	CIP [dm ³]	K [dm ³]	CIP [dm ³]	K [dm ³]	CIP [dm ³]
Bakterie psychrofilne	10	50	10	50	10	50	10	50	20	100
Bakterie mezofilne	10	50	10	50	10	50	10	50	50	100
Bakterie hemolizujące	10	50	10	50	10	50	10	50	50	100
Bakterie z grupy coli	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100
<i>Escherichia coli</i>	50	50	50	50	50	50	50	50	50	200

Źródło: Opracowanie własne. K – podłoże kontrolne bez dodatku ciprofloksacyny, CIP – podłoże z dodatkiem ciprofloksacyny (0,5 mg/L).

Tab. 2. Objętości powietrza pobranego dla poszczególnych grup drobnoustrojów w ZGOK w Olsztynie dnia 17.10.2017 roku.

Wskaźnik	Stanowisko									
	Punkt przyjęcia odpadów		Hala obróbki biologicznej odpadów		Hala obróbki mechanicznej odpadów		Sortownia selektywna		Kontrola	
	K [dm ³]	CIP [dm ³]	K [dm ³]	CIP [dm ³]	K [dm ³]	CIP [dm ³]	K [dm ³]	CIP [dm ³]	K [dm ³]	CIP [dm ³]
Bakterie psychrofilne	10	50	5	50	5	50	5	50	20	100
Bakterie mezofilne	10	50	5	10	5	50	5	50	50	200
Bakterie hemolizujące	10	50	5	10	5	50	5	50	50	200
Bakterie z grupy coli	20	100	10	100	20	100	20	100	200	300
<i>Escherichia coli</i>	20	100	10	100	20	100	20	100	200	300

Źródło: Opracowanie własne. K – podłoże kontrolne bez dodatku ciprofloksacyny, CIP – podłoże z dodatkiem ciprofloksacyny (0,5 mg/L).

Tab. 3. Podłoża i warunki inkubacji poszczególnych grup drobnoustrojów

Wskaźnik	Podłoże	Warunki inkubacji	
		temperatura	czas
Bakterie psychrofilne	Agarowe (TSA)	22°C	24-48 h

Bakterie mezofilne	Agarowe z 5% krwi baraniej	37°C	24-48 h
Bakterie hemolizujące	Agarowe z 5% krwi baraniej	37°C	24-48 h
Bakterie z grupy coli	Podłoże chromogenne (Chromocult)	37°C	24-48 h
<i>Escherichia coli</i>	Podłoże chromogenne (Chromocult)	37°C	24-48 h

Źródło: Opracowano własne na podstawie PN-89 Z-0411/02 [11].

Liczebność mikroorganizmów obecnych w 1m³ powietrza obliczono według następującego wzoru:

$$X=(\bar{a}*1000)/V$$

Gdzie,

X Liczba organizmów w powietrzu,(jtk/m³),

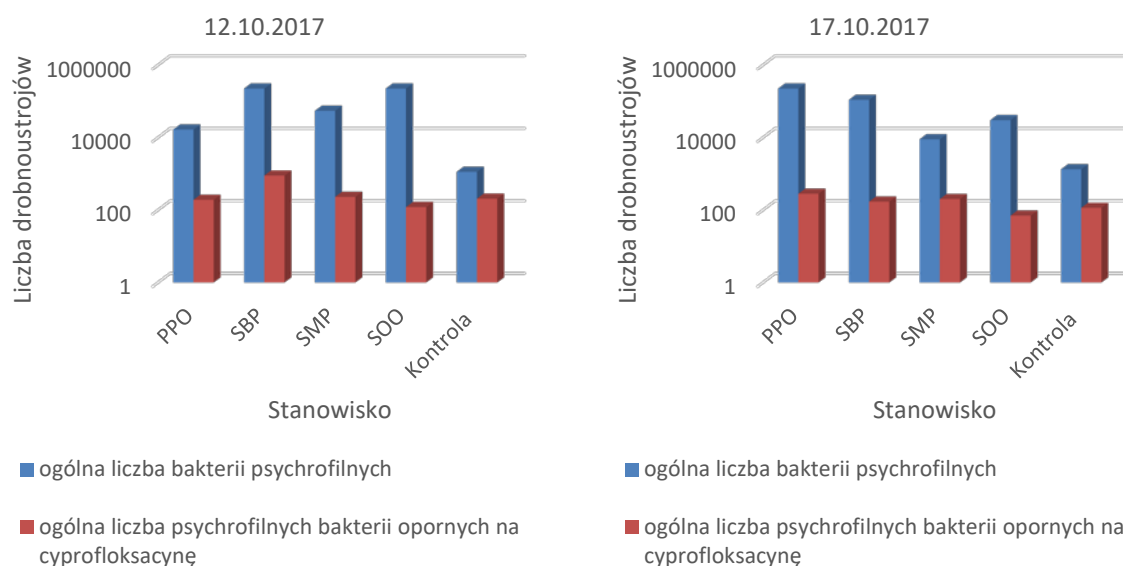
\bar{a} Średnia ilość wyrosłych kolonii na płycie.

V Objętość pobranego powietrza (m³).

3. Wyniki

3.1. Bakterie psychrofilne

Wyniki badania występowaniaciprofloksacynoopornych bakterii psychrofilnych (C-B^P) względem ogólnej liczny bakterii psychrofilnych (OLB^P) na poszczególnych stanowiskach na terenie ZGOK w Olsztynie zestawiono i przedstawiono na Rys.1. Zaobserwowano wahania OLB^P w poszczególnych punktach badawczych w różnych terminach badań. W dniu 12.10.2017 najwyższą frekwencję bakterii mezofilnych wykryto na stanowiskach SBP i SOO (<2,2*10⁵ jtk/m³ powietrza), podobną wartość zanotowano w dniu 17.10.2017 w punkcie przyjmowania odpadów zmieszanych. Na pozostałych stanowiskach OLB^P mieściła się w przedziale 8,9*10³-1,1*10⁵ jtk/m³ powietrza. OLB^P na stanowisku kontrolnym wynosiła 1,1-1,3*10³ jtk/m³ powietrza, natomiast liczba C-B^P wynosiła 1,1-2,1*10² jtk/m³ powietrza. Najwyższy procentowy udział C-B^P względem OLB^P zanotowano w powietrzu na stanowisku SMP (0,68%), SBP (0,32%) i w punkcie kontrolnym (13,06%).

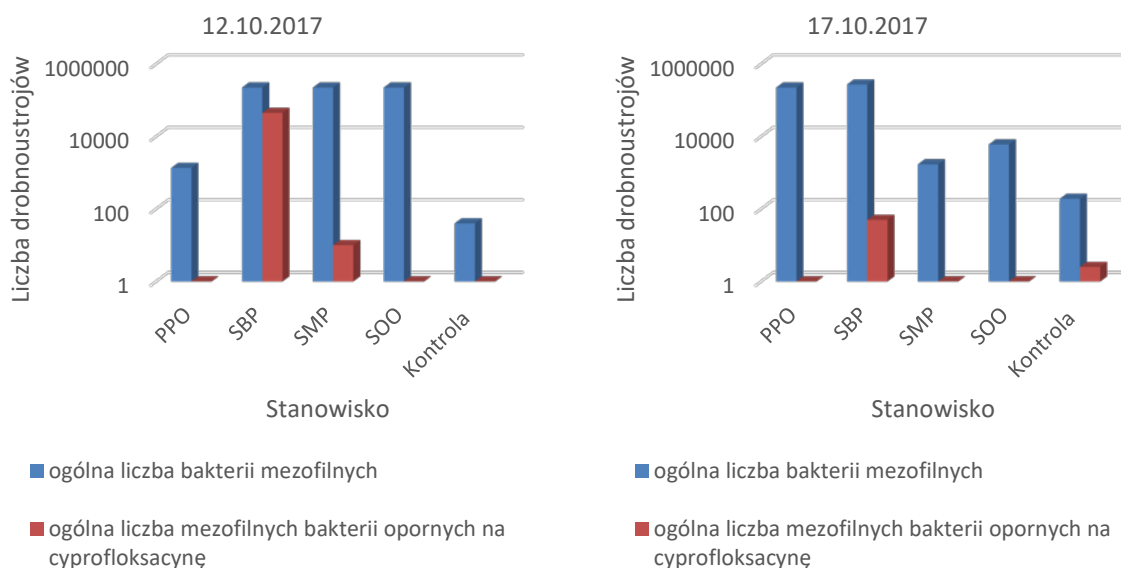


Rys.1. Występowanie psychrofilnych bakterii ciprofloksacynoopornych w powietrzu na terenie ZGOK w Olsztynie względem ogólnej liczby bakterii psychrofilnych

3.2. Bakterie mezofilne

Wyniki liczebności ciprofloksacynoopornych bakterii mezofilnych (C-B^M) względem ogólnej liczby bakterii mezofilnych (OLB^M) zostały przedstawione na Rys.2. Zaobserwowano wysokie wahania ogólnej liczby bakterii

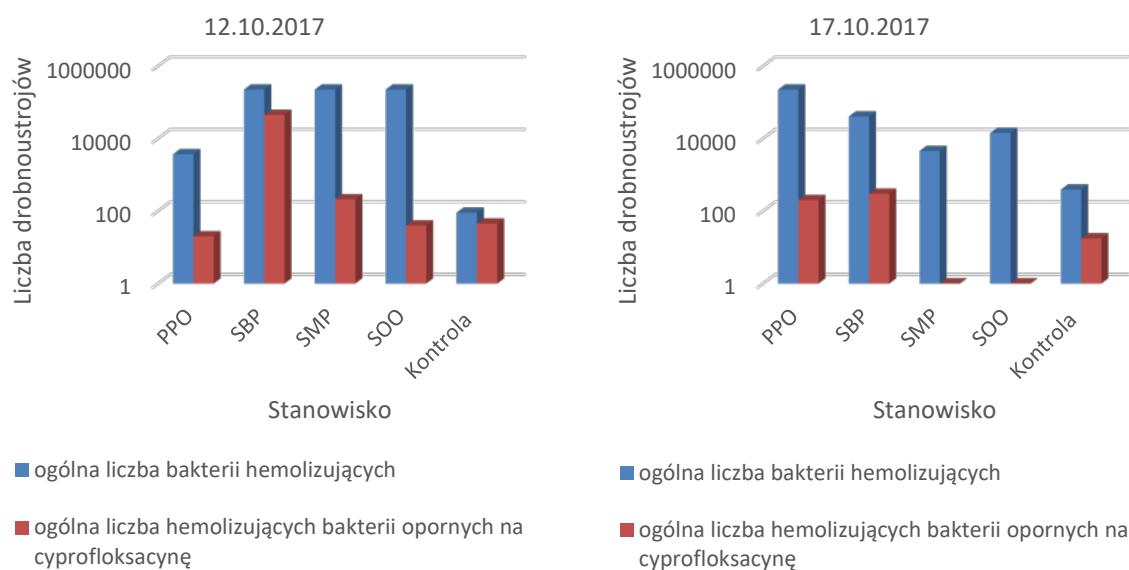
mezofilnych na poszczególnych stanowiskach w różnych terminach badań. W pierwszym terminie badań liczebność bakterii mezofilnych na stanowiskach SBP, SMP i SOO wynosiła $<2,2 \cdot 10^5$ jtk/m³ powietrza, natomiast w drugim terminie takie wartości zaobserwowano na stanowisku PPO i SBP. Obecność mezofilnych bakterii opornych na ciprofloksacynę wykryto w powietrzu na stanowisku przetwarzania biologicznego odpadów ($50-4,5 \cdot 10^4$ jtk/m³ powietrza) oraz w punkcie mechanicznego przetwarzania odpadów (0-10 jtk/m³ powietrza). Powietrze w punkcie kontrolnym cechowało się niską ogólną liczbą bakterii mezofilnych ($1,2 \cdot 10^2$ jtk/m³ powietrza). Mezoofilne bakterie odporne na ciprofloksacynę na tym stanowisku występowały na znikomym poziomie (0-3 jtk/m³ powietrza). Średnia wartość udziału procentowego C-B^M w stosunku do OLB^M w powietrzu na stanowisku SBP wynosiła 9,04%, a w punkcie kontrolnym 1,09%.



Rys.2. Występowanie mezofilnych bakterii ciprofloksacynoopornych w powietrzu na terenie ZGOK w Olsztynie względem ogólnej liczby bakterii mezofilnych

3.3. Bakterie hemolizujące

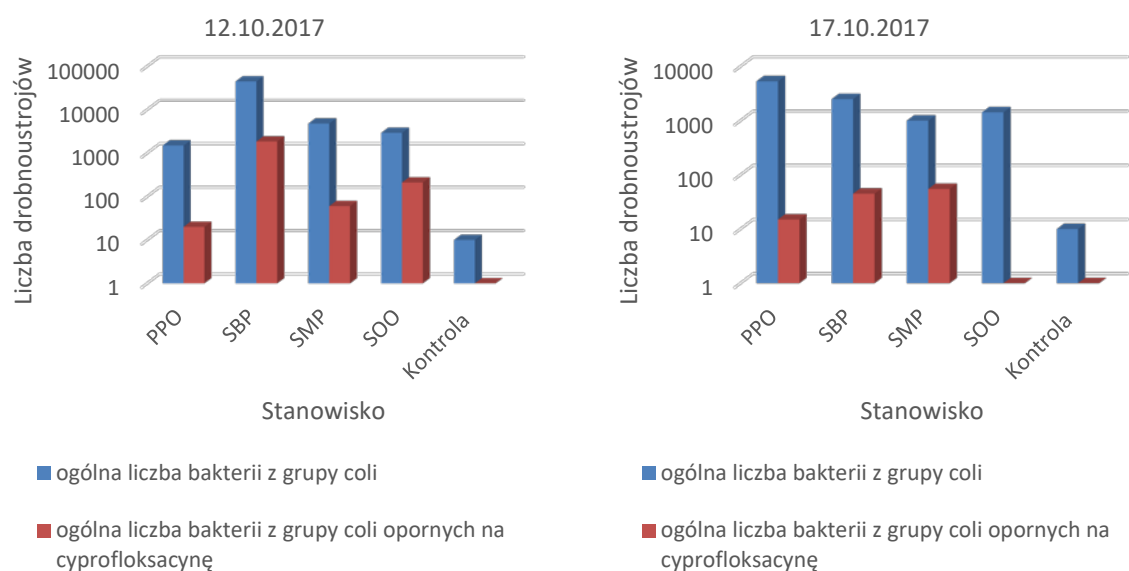
Uzyskane wartości liczebności ciprofloksacynoopornych bakterii hemolizujących (C-B^H) względem ogólnej liczby bakterii hemolizujących (OLB^H) przedstawiono na Rys.3. Podobnie jak w przypadku liczebności bakterii psychrofilnych i mezofilnych, zaobserwowano wysokie wahania liczebności drobnoustrojów w powietrzu na terenie ZGOK w różnych terminach badań. 12.10.2017 na stanowiskach SBP, SMP i SOO oraz 17.10.2017 roku na stanowisku PPO odnotowano wysoką frekwencję bakterii hemolizujących przekraczającą $2,2 \cdot 10^5$ jtk/m³ badanego powietrza. Wysoką liczebność OLB^H wykryto również drugiego dnia badań w punkcie SOO ($1,4 \cdot 10^4$ jtk/m³ powietrza). Frekwencja C-B^H w powietrzu na prawie wszystkich stanowiskach była na zbliżonym, relatywnie niskim poziomie (20-300 jtk/m³ powietrza) z wyjątkiem próbek pobranych w dniu 12.10.2017 w punkcie zlokalizowanym w segmencie biologicznej obróbki odpadów ($<4,5 \cdot 10^4$ jtk/m³ powietrza). Średnie wartości liczebności badanych bakterii na stanowisku kontrolnym wynosiły: $2,4 \cdot 10^2$ jtk/m³ powietrza (OLB^H) oraz 31 jtk/m³ powietrza (C-B^H). Najwyższe średnie wartości udziału procentowego C-B^H względem OLB^H występowało na stanowisku SBP (17,05%) oraz w punkcie kontrolnym (13,02%).



Rys.3. Występowanie ciprofloksacynoopornych bakterii hemolizujących w powietrzu na terenie ZGOK w Olsztynie względem ogólnej liczby bakterii hemolizujących

3.4. Bakterie z grupy coli

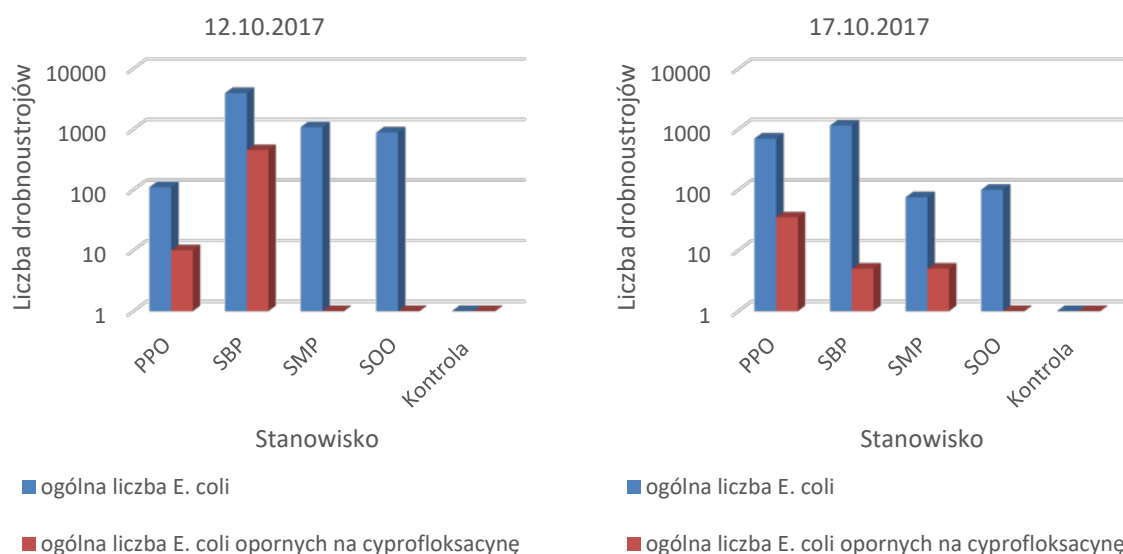
Wyniki analizy występowania ciprofloksacynoopornych bakterii z grupy coli (C-B^C) względem ogólnej liczby bakterii z grupy coli (OLB^C) w powietrzu na terenie ZGOK w Olsztynie przedstawiono na Rys. 4. Wartość OLB^C w powietrzu była zbliżona na niemal wszystkich badanych stanowiskach ($1,0-5,3 \cdot 10^3$ jtk/m³ powietrza), w wyjątkiem stanowiska SBP w dniu 12.10.2017, w którym ich liczebność przekraczała $4,5 \cdot 10^4$ jtk/m³ powietrza. Liczebność C-B^C w powietrzu na terenie całego ZGOK w Olsztynie była na relatywnie niskim poziomie ($0-2,1 \cdot 10^2$ jtk/m³ powietrza), z czego najwyższą wartość zanotowano pierwszego dnia badań w punkcie SOO. Na stanowisku kontrolnym wykryto tylko 10 jtk OLB^C/m³ powietrza w każdym z dni badań oraz nie wykryto bakterii z grupy coli opornych na ciprofloksacynę. Najwyższe średnie wartości udziału procentowego C-B^C w stosunku do OLB^C zanotowano w punkcie SOO (4,83%) i na stanowisku SBP (4,03%).



Rys.4. Występowanie ciprofloksacynoopornych bakterii z grupy coli w powietrzu na terenie ZGOK w Olsztynie względem ogólnej liczby bakterii z grupy coli

3.5. *Escherichia coli*

Wyniki występowania *Escherichia coli* opornych na ciprofloksacynę (C-B^E) względem ogólnej liczby *E. coli* (OLB^E) w powietrzu w zakładzie ZGOK w Olsztynie zostały przedstawione na Rys. 5. Najwyższe średnie wartości ogólnej liczby *E. coli* w powietrzu zaobserwowano na stanowisku SBP ($1,2-4,0 \cdot 10^3$ jtk/m³ powietrza). W pozostałych punktach badawczych zlokalizowanych na terenie ZGOK w Olsztynie frekwencja *E. coli* w powietrzu była na podobnym poziomie ($4,1-5,8 \cdot 10^3$ jtk/m³ powietrza). Najwyższą wartość ciprofloksacynoopornych *E. coli* w powietrzu zanotowano 12.10.2017 na stanowisku SBP ($4,5 \cdot 10^2$ jtk/m³ powietrza). W punktach badawczych PPO i SMP ich liczebność nie przekraczała 35 jtk/m³ powietrza, natomiast w punkcie SOO i na stanowisku kontrolnym nie wyryto *E. coli* opornych na ciprofloksacynę. Najwyższe średnie wartości udziału procentowego C-B^E w stosunku do OLB^E zanotowano w punkcie SBP (8,92%) oraz na stanowisku PPO (5,56%).



Rys.5. Występowanie ciprofloksacynoopornych *E. coli* w powietrzu na terenie ZGOK w Olsztynie względem ogólnej liczby *E. coli*

4. Dyskusja i wnioski

Polska jako jeden z krajów członkowskich Unii Europejskiej zobowiązany jest do wtórnego zagospodarowania jak największej ilości odpadów komunalnych oraz doredukcyjii ilości deponowanych na składowiskach. Aby sprostać tym wymaganiom, przy jednoczesnym ograniczeniu oddziaływania na środowisko odpadów oraz zakładów gospodarki odpadów komunalnych, konieczne jest tworzenie kompleksowych obiektów unieszkodliwiania odpadów komunalnych, wyposażonych w najnowsze rozwiązania technologiczne wspomagające ograniczenie zanieczyszczenia środowiska [13, 14]. Jednym z takich zakładów jest ZGOK w Olsztynie. Niestety pomimo zastosowania dostępnych środków i technologii ograniczającej emisję zanieczyszczeń w tym czynników biologicznych, niniejsze badania potwierdzają, że powietrze na terenie badanego obiektu jest zanieczyszczone bakteriami potencjalnie chorobotwórczymi, w tym opornymi na ciprofloksacynę. Zespół Ekspertów ds. Czynników Biologicznych Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy [15] zaproponował wartości normatywów dla bakterii mezofilnych w miejscu pracy. Dla pomieszczeń cechujących się wysokim zapyleniem organicznym referencyjna dopuszczalna wartość bakterii mezofilnych wynosi 10^5 jtk/m³ powietrza. W niniejszych badaniach wartość ta została przekroczona na trzech stanowiskach: w punkcie przyjmowania odpadów zmieszanych, na stanowisku biologicznego przetwarzania odpadów oraz w punkcie przyjmowania odpadów opakowaniowych z selektywnej zbiórki. Uzyskane wyniki badań potwierdzają, że pracownicy zakładów gospodarki odpadami komunalnymi mogą być narażeni na wysokie stężenia aerozolu bakteryjnego. Wnioski te znajdują potwierdzenie z badaniami innych naukowców [16-18]. W niniejszych badaniach liczba bakterii z grupy coli i *E. coli* osiągała wartości do $9,5 \cdot 10^2$ jtk/m³ powietrza. Podobne wartości

zaobserwowała Breza-Boruta [19] w swoich badaniach jakości mikrobiologicznej powietrza w obiektach gospodarki odpadami.

Niska liczebność wszystkich badanych grup bakterii na stanowisku kontrolnym, w porównaniu z pozostałymi punktami poboru powietrza, sugeruje, że nie występuje transmisja zanieczyszczonego mikrobiologicznie powietrza poza obszar ZGOK w Olsztynie. Bulski i wsp. [16] oraz Breza-Boruta [19] również nie stwierdzili zanieczyszczenia powietrza obszarów wokół zakładu gospodarki odpadami bioaerozolami pochodzącymi z tych obiektów. Niniejsze badania wykazały ponadto, że wśród bakterii autochtonicznych występujących w powietrzu w punkcie kontrolnym obecne są bakterie odporne na ciprofloksacyne.

Przeprowadzone badania dowodzą, że największym zanieczyszczeniem mikrobiologicznym powietrza cechował się segment przetwarzania biologicznego zmieszanych odpadów komunalnych (SBP). Powietrze na tym stanowisku zawierało też najwyższe liczebności bakterii opornych na ciprofloksacyne. Wysokie wahania liczebności wszystkich badanych grup drobnoustrojów na poszczególnych stanowiskach badawczych sugerują konieczność wprowadzenia stałego monitoringu zanieczyszczenia mikrobiologicznego powietrza na terenie Zakładu Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Olsztynie oraz obowiązkowego noszenia specjalistycznej odzieży ochronnej przez pracowników ZGOK. Niskie wartości liczebności badanych grup bakterii na stanowisku kontrolnym świadczą o braku transmisji bioaerozolu poza obszar ZGOK w Olsztynie.

Bibliografia

- [1] Gładysz J., Grzesiak A., Nieradko-Iwanicka B., Borzęcki A., Wpływ zanieczyszczenia powietrza na stan zdrowia i spodziewaną długość życia ludzi. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 91(2), 178–180, 2010
- [2] Kozajda A., Sowiak M., Piotrowska M., Szadkowska-Stańczyk I., Sortownia odpadów komunalnych – rozpoznanie narażenia na czynniki biologiczne (grzyby strzępkowe). *Medycyna Pracy*, 60(6), 483–490, 2009
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 kwietnia 2005 r. w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki, *DzU z 2005 r. nr 81, poz. 716*
- [4] The American Society of Health-System Pharmacists, *Ciprofloxacin Hydrochloride*, 2015
- [5] World Health Organization, *WHO Model List of Essential Medicines (19th List)*, 2015
- [6] Drlica K., Zhao X., Gyraza DNA, topoisomeraza IV i 4-chinolony, *Mikrobiologia i biologia molekularna Recenzje*, 61 (3): 377–92, 1997
- [7] Arslan H., Azap Ö. K., Ergönül Ö., Timurkaynak F., Risk factors for ciprofloxacin resistance among *Escherichia coli* strains isolated from community-acquired urinary tract infections in Turkey, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 56(5), 914–918, 2005
- [8] Davies J., Microbes have the last word: A drastic re-evaluation of antimicrobial treatment is needed to overcome the threat of antibiotic-resistant bacteria. *EMBO reports*, 8(7), 616–621, 2007
- [9] <http://zgok.olsztyn.pl/>, data dostępu: 20.11.2018
- [10] Białowiec A., Templin M., Biosuszenie odpadów komunalnych w warunkach zimowych. *Przegląd komunalny*, (8), 26–28, 2010
- [11] PN-Z-04111-02. Ochrona czystości powietrza – Badania mikrobiologiczne – Oznaczanie liczby bakterii w powietrzu atmosferycznym (imisja) przy pobieraniu próbek metodą aspiracyjną i sedymentacyjną. *Polski Komitet Normalizacyjny*, Warszawa, 1989
- [12] The European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing. Breakpoint tables for interpretation of MICs and zone diameters. Version 7.0, 2017. <http://www.eucast.org>, data dostępu 20.11.2018
- [13] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 25 czerwca 2013 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko, *Dz.U. z 2013 poz. 817*
- [14] Kuśmierz A., Kisiel M., Analiza stanu gleb w raportach o oddziaływaniu na środowisko wybranych obiektów gospodarki odpadami, *Soil Science Annual*, 65(4), 161–169, 2014

-
- [15] Augustyńska D., Pośniak M., Międzyresortowa Komisja ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy: Czynniki szkodliwe w środowisku pracy- Wartości dopuszczalne. CIOP-PIB, Warszawa, 2014
- [16] Bulski K., Frączek K., Chmiel M. J., Microbiological air quality at municipal waste sorting plant. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 27(4), 24-27, 2016
- [17] Butarewicz A., Kowaluk-Krupa A., Mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego na terenie i wokół składowiska odpadów komunalnych w Augustowie. *Ochrona powietrza i problemy odpadów*, 38(5), 167-173, 2004
- [18] Lis D., Pastuszka J. S., Ulfig K., Mikrobiologiczna jakość powietrza w pomieszczeniach administracyjno-biurowych wysypiska odpadów komunalnych, na przykładzie Miejskiego Zakładu Składowania Odpadów w Sosnowcu. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 33, 199-202, 1999
- [19] Breza-Boruta B., Bioaerosols of the municipal waste landfill site as a source of microbiological air pollution and health hazard. *Ecological Chemistry and Engineering. A*, 19(8), 851-862, 2012

Badania nad wpływem efektu Bernoulliego na możliwość uzysku energii z małych turbin wiatrowych – mapa wiatrowa kampusu AGH

Alex Stelmach¹, Katarzyna Słowik²

¹Przynależność: Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie/Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska/Koło Naukowe Odnawialnych Źródeł Energii "Grzała", al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, adres email: astelm@student.agh.edu.pl

²Przynależność: Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie/Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska/Koło Naukowe Odnawialnych Źródeł Energii "Grzała", al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, katarzynaslowik129@gmail.com

Streszczenie

Na terenie kampusu AGH znajdują się liczne zwężenia w postaci przestrzeni pomiędzy równoległymi względem siebie budynkami oraz podłużne bramy (np. pod łącznikami), w większości zorientowane na linii W – E. Badania wykazały, że niektóre z tych zwężeń przekroju mogą być zwężkami Bernoulliego, gdyż przechodzące przez nie powietrze przyspiesza. Inne zjawiska oddziałujące na prędkość wiatru na obszarach zurbanizowanych to m.in.: spiętrzanie linii wiatru na przeszkodach oraz lokalne różnice ciśnienia powietrza związane z rzucaniem cienia przez budynki – miejscową modyfikacją temperatury powietrza. Łącznie, czynniki te mogą znacząco oddziaływać na prędkość wiatru, co można wykorzystać przy wyborze miejsc lokalizacji małych turbin wiatrowych (100 W – 1,5 kW) celem maksymalizacji uzysku energii. Rozpoznanie rozkładu przestrzennego średnich prędkości wiatru na obszarze kampusu AGH pozwoliło stwierdzić, które miejsce byłoby najbardziej dogodne do zainstalowania takiego urządzenia.

Słowa kluczowe: efekt Bernoulliego, prędkość wiatru, małe turbiny wiatrowe, energetyka wiatrowa, kampus AGH, mapa

1. Wstęp

Na terenie kampusu AGH znajdują się liczne zwężenia w postaci przestrzeni pomiędzy równoległymi względem siebie budynkami oraz podłużne bramy (np. pod łącznikami) w większości zorientowane kierunku W – E. Tego typu elementy zabudowy sprzyjają przyspieszaniu przechodzących przez nie mas powietrza, co przekłada się na miejscowo większą prędkość wiatru. Dzieje się tak dzięki efektowi Bernoulliego, który może mieć znaczący wpływ na uzysk energii elektrycznej z niewielkich turbin wiatrowych na obszarach zurbanizowanych. Efekt Bernoulliego jest zjawiskiem polegającym na zwiększeniu prędkości wiatru w obrębie zmniejszenia przekroju, przez który przechodzi powietrze (tunel, zwężka, przestrzeń pomiędzy budynkami). Zwężenie takie działa podobnie jak dyfuzor.

Inne czynniki mające wpływ na prędkość wiatru na obszarach zurbanizowanych to:

- zjawisko spiętrzania linii wiatru na przeszkodzie (np. budynek), powodującej zwiększenie prędkości przepływu mas powietrza (Nalepa K. i in., 2011)
- lokalne różnice ciśnienia powietrza związane z rzucaniem cienia przez budynki, wynikające z kontrastu temperatury pomiędzy obszarami zacienionymi a nasłonecznionymi, powodujące ruch powietrza od wyżu do niżu.

Wraz z efektem Bernoulliego, powyższe czynniki mogą znacząco oddziaływać na prędkość wiatru na obszarach miejskich, co można wykorzystać przy wyborze miejsc lokalizacji małych turbin wiatrowych celem maksymalizacji uzysku energii i zmniejszeniu oddziaływania negatywnych wpływów (wyciszenie wiatru, turbulencje powietrza).

2. Cel, metodyka i przebieg badań

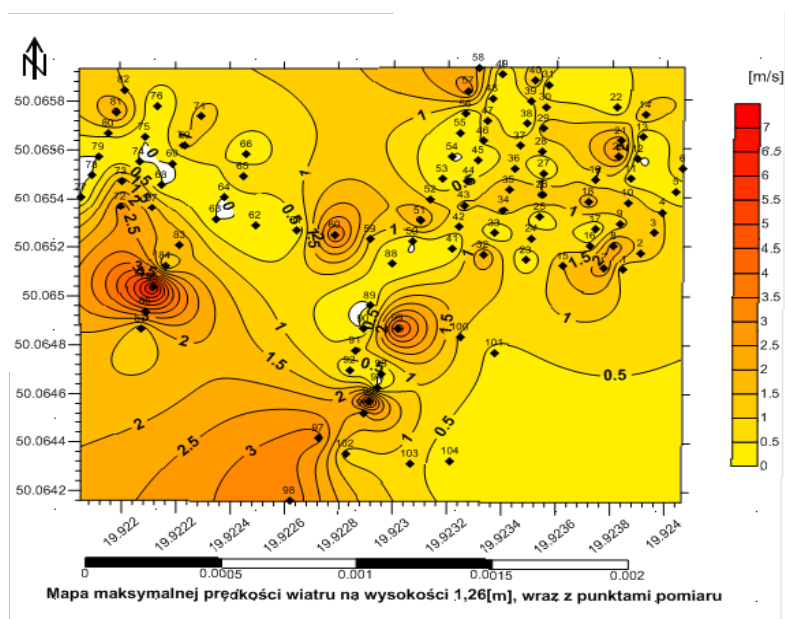
Głównym celem badań było sprawdzenie, czy elementy architektury mogą mieć znaczący wpływ na zwiększanie prędkości wiatru na terenach miejskich. Rozpoznanie rozkładu przestrzennego średnich prędkości wiatru na terenie kampusu AGH pozwoliło stwierdzić, które miejsce byłoby najbardziej dogodnym do zainstalowania małej turbiny wiatrowej oraz zweryfikować, czy instalowanie małych turbin wiatrowych (100 W – 1,5 KW) na terenach zurbanizowanych ma ekonomiczne uzasadnienie. W ramach projektu wykonano pomiary prędkości wiatru w czasie 9 wybranych dni w przedziale czasowym 06.04.2018 – 27.09.2018 różniących się warunkami atmosferycznymi. Pomiary były realizowane na terenie kampusu AGH od Al. Mickiewicza do ul. Piastowskiej, przy w siatce kwadratowej 10×10 m, przy pomocy anemometrów KaindlWindmaster o dokładności 0,1 m/s, umieszczonych na tyczkach na wysokościach 1,26 m i 1,98 m. W każdym z punktów pomiar był wykonywany przez 2 minuty, w celu zmierzenia średniej i maksymalnej prędkości wiatru występującej w tym czasie.

3. Wyniki badań

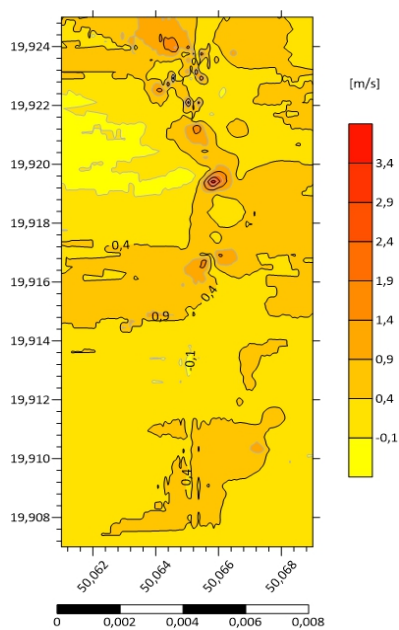
Tab. 3.1. Podstawowe informacje o średnich i maksymalnych prędkościach wiatru na obszarze kampusu AGH (wartości tła + tunele):

	śr. 1,26 m	max. 1,26 m	śr. 1,98 m	max. 1,98 m
min.	0,0	0,0	0,0	0,0
max.	4,4	13,4	4,8	7,3
śr.	0,4	1,3	0,5	1,3
odchylenie standardowe.	0,6	1,4	0,6	1,2
mediana	0,1	1,0	0,2	1,1

Średnie z wyników średnich prędkości wiatru na wysokościach, na których dokonano pomiaru są zazwyczaj niższe, niż prędkość startowa przykładowej mikroturbiny wiatrowej (1,5 m/s). Świadczy to o tym, że są to wysokości zbyt niskie do montowania turbiny na stałe (docelowo maszt będzie miał wysokość 6 metrów), natomiast wystarczające, aby zmierzyć, ile razy wiatr przyspiesza w tunelach oraz sporządzić mapę przestrzennego rozkładu prędkości wiatru.

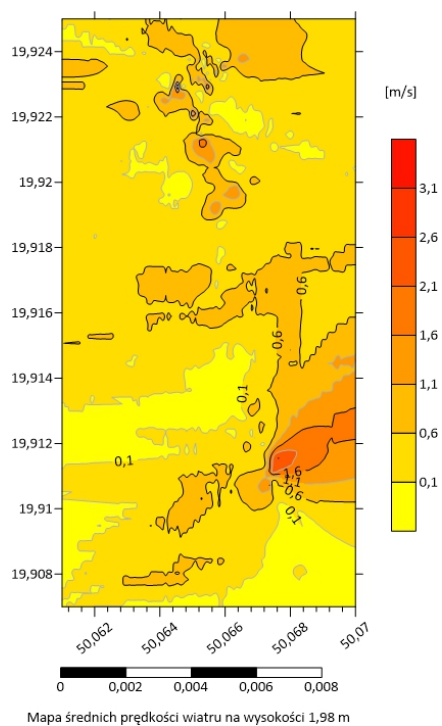


Rys. 2.1. Mapa maksymalnej prędkości wiatru na wysokości 1,26 m na terenie kampusu AGH pomiędzy ul. Czarnowiejską, ul. Reymonta i al. Mickiewicza wraz z punktami pomiaru



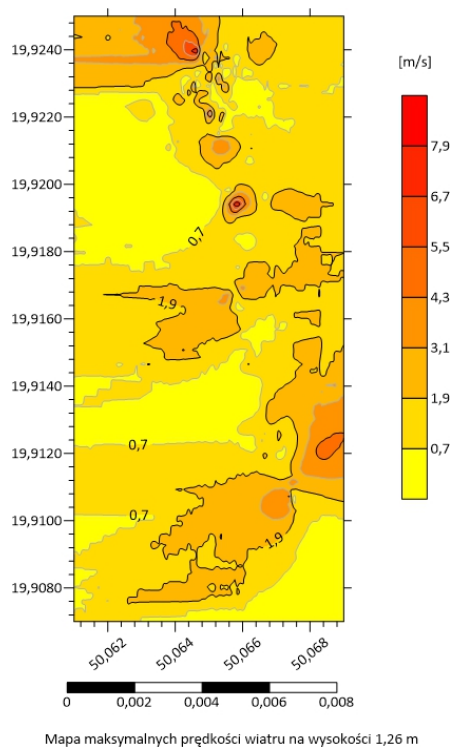
Mapa średnich prędkości wiatru na wysokości 1,26 m

Rys. 2.2. Mapa średnich prędkości wiatru na wysokości 1,26 m na terenie kampusu AGH pomiędzy al. Mickiewicza a ul. Piastowską

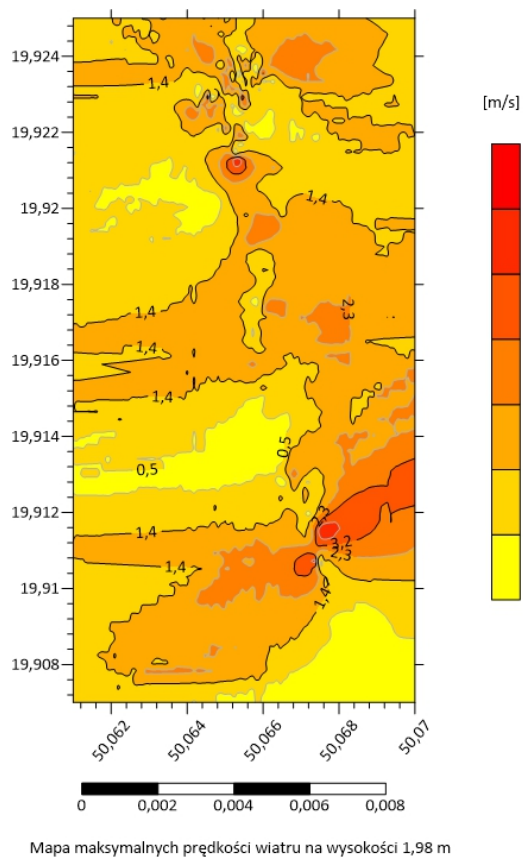


Mapa średnich prędkości wiatru na wysokości 1,98 m

Rys. 2.3. Mapa średnich prędkości wiatru na wysokości 1,98 m na terenie kampusu AGH pomiędzy al. Mickiewicza a ul. Piastowską



Rys. 2.4. Mapa maksymalnych prędkości wiatru na wysokości 1,26 m na terenie kampusu AGH pomiędzy al. Mickiewicza a ul. Piastowską



Rys. 2.5. Mapa maksymalnych prędkości wiatru na wysokości 1,98 m na terenie kampusu AGH pomiędzy al. Mickiewicza a ul. Piastowską

Pomiary wykazały, że nawet przy warunkach bardzo niskich prędkości wiatru na obszarach tła (np. 0,4 – 1,1 m/s) prędkość wiatru w tunelu jest znacznie większa (np. 2,9 – 4,7 m/s) w porównaniu do wartości tła. Średnio, prędkość wiatru w tunelu pomiędzy budynkami bądź pod łącznikiem zwiększa się 3 – 4 - krotnie w stosunku do wartości tła, co jest obserwowalne nawet przy minimalnych prędkościach wiatru (np. 0,1 m/s), natomiast maksymalne zwiększenie prędkości wiatru dzięki przejściu powietrza przez zwężenie przekroju uzyskane podczas pomiarów było 7 – krotne (wartość tła 1,1 m/s; prędkość wiatru w tunelu: 7,3 m/s). Ponadto zaobserwowano, że wzmocnienie prędkości wiatru w tunelu w stosunku do wartości tła jest w większości przypadków wyższe dla wysokości 1,26 m, niż dla wysokości 1,98 m. Jest to przeciwieństwem zasady, że zazwyczaj na większych wysokościach prędkość wiatru jest większa (prawdopodobnie powodowane jest to unoszeniem się do góry cieplejszego powietrza w tunelach). Pomiary wykazały również, że na wysokości 1,26 m prędkość wiatru jest dużo bardziej zmienna (ze względu na turbulencje powietrza wywołane zderzeniem z przeszkodami), niż na wysokości 1,98 m, gdzie jest bardziej stabilna (wyniki poszczególnych pomiarów mniej różnią się między sobą). W przypadku dwóch tuneli położonych w jednej linii niejednokrotnie obserwowane było wzmocnienie oddziaływania tunelu na prędkość wiatru. W ramach grantu zakupiono również turbinę wiatrową HAVT model EW 200 o mocy 200 W wraz z kontrolerem ładowania, masztem o wys. 6 m z odciągami i akumulatorem żelowym 120Ah-12V. Turbina zamontowana z akumulatorem w układzie off – grid użyta została do testów pracy turbiny w tunelach i przewężeniach pomiędzy budynkami (pomiar za pomocą multimetru). Testy i obliczenia udowodniły, że generalnie uzysk energii jest większy w tunelach, a wyjątkiem miejsc, gdzie nakłada się na siebie oddziaływanie dwóch tuneli prostopadłych do siebie (powód: zbyt częste zmiany kierunku wiatru powodujące liczne dodatkowe ruchy w osi pionowej poprzez przesuwanie sterem kierunkowym w celu obrócenia turbiny do kierunku wiatru, wskutek czego turbina kręci się dookoła – nastawia się, zamiast pracować; w takich miejscach rekomendowana byłaby turbina VAWT, czyli o osi pionowej). Wykonano przestrzenne modelowanie 3D przepływu wiatru w przykładowych zwężeniach przekroju za pomocą programów AutodeskFlow Design i simFlow. Na wysokości masztu, na jakiej prowadzony był eksperyment (2 m) turbina nie osiąga satysfakcjonujących wyników uzysku energii. Dzieje się tak ze względu na zbyt wysoką dla takiej wysokości prędkość rozruchową tej turbiny (2,5 m/s) – docelowo zostanie ona zamontowana na maszcie 6 – metrowym, prawdopodobnie na dachu budynku. Turbina, która umożliwiłaby satysfakcjonujący uzysk energii nawet na wysokości 2 m powinna być turbiną VAWT o niskiej prędkości rozruchowej (1 – 1,5 m/s). Przykładowe modele to np. Ekoland VAWT Śruba 200 W (o prędkości rozruchowej 1,5 m/s) lub Ekoland VAWT Kula 350 W (prędkość rozruchowa 0,5 m/s).

Wytypowano cztery przykładowe lokalizacje na terenie kampusu AGH, które byłyby potencjalnie korzystne dla zainstalowania zakupionej turbiny wiatrowej na stałe, z uwagi na występowanie zjawiska efektu Bernoulliego oraz spiętrzenia wiatru na przeszkodzie. Po uzyskaniu zgody z działu planowania przestrzennego kontynuowane będą starania o zainstalowanie turbiny na stałe i przyłączenie do sieci elektrycznej (on – grid).

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczeń stwierdzono, że instalowanie małych turbin wiatrowych na terenach zurbanizowanych ma sens ekonomiczny pod warunkiem, że minimalna startowa prędkość wiatru dla turbiny wynosi 1 – 1,5 m/s oraz przy uwzględnieniu właściwego doboru lokalizacji, z wykorzystaniem elementów architektury sprzyjających zwiększaniu prędkości wiatru.

Podziękowanie

Serdecznie dziękujemy Akademii Górniczo – Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie za udzielenie wsparcia finansowego w postaci grantu rektorskiego oraz Wydziałowi Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska za dodatkowe dofinansowanie projektu. Dziękujemy również zewnętrznym sponsorom: Towarzystwu Geosynoptyków GEOS oraz GLOBEnergii. Dziękujemy opiekunowi naukowemu projektu, dr inż. Mirosławowi Janowskiemu za nieocenioną pomoc oraz członkom Koła Naukowego Odnawialnych Źródeł Energii "Grzała", oraz członkom Koła Naukowego Odnawialnych Źródeł Energii "Grzała" (Ilona Wawrzeń, Damian Komorowski, Jagoda Zmarz), którzy wraz z nami zrealizowali projekt. Dziękujemy również personelowi Laboratorium Miękinia (Centrum Zrównoważonego Rozwoju i Poszanowania Energii WGGiOŚ, AGH w Miękinii) za wypożyczenie anemometrów i tyczek pomiarowych.

Bibliografia

- [1] Pietkiewicz P., Piechocki J., Bogacz P., Poradnik małej energetyki wiatrowej, Olsztyn, 2011,
- [2] Cichoń A., Malinowski P., Mazurek W., Porównanie możliwości wykorzystania małych turbin wiatrowych o poziomej i pionowej osi obrotu, Przegląd Elektrotechniczny, R.92 nr 9/2016, 2016
- [3] Dong L., Wang S., Peng Y., A review of Micro Wind Turbines in the Built environment, <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5448223> [data dostępu: 01.10.2018]
- [4] Clausen P. D., Wood D. H., “Recent advances in small wind turbine technology”, <https://journals.sagepub.com/doi/10.1260/0309524001495558> [data dostępu: 01.10.2018]
- [5] Chen L., Ponta F. L., Lago L. I., “Perspectives on innovative concepts in wind – power generation”, Energy for sustainable Development, Volume 15, Issue 4, December 2011, s. 398 - 410, Elsevier

Metody oczyszczania pofermentu

Piotr Świątczak¹, Agnieszka Cydzik-Kwiatkowska²

¹Przynależność: Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Wydział Nauk o Środowisku, Katedra Biotechnologii w Ochronie Środowiska, Słoneczna 45G 10-709 Olsztyn, piotr.swiatczak@uwm.edu.pl,

²Przynależność: Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Wydział Nauk o Środowisku, Katedra Biotechnologii w Ochronie Środowiska, Słoneczna 45G 10-709 Olsztyn, agnieszka.cydzik@uwm.edu.pl

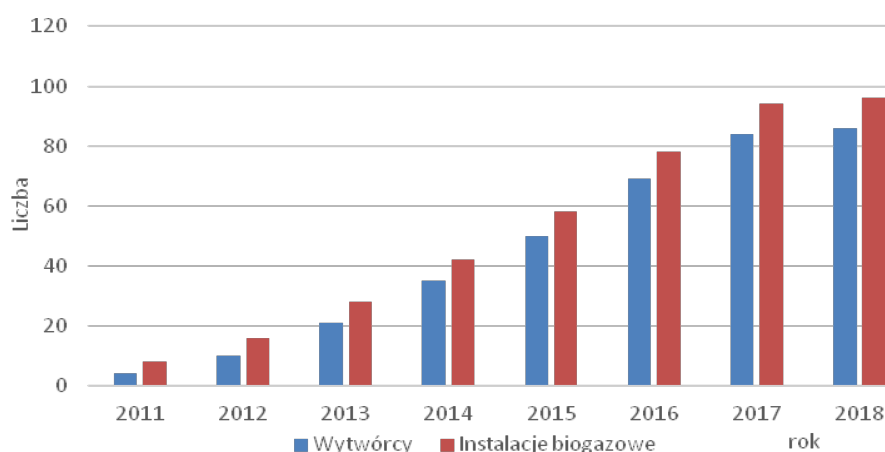
Streszczenie

Obecnie bardzo popularną metodą wykorzystania odpadów z przemysłu rolno-spożywczego jest fermentacja metanowa. Jej produktami są biogaz oraz poferment, którego wzrastająca ilość sprawia problemy z zagospodarowaniem. W tym celu szuka się efektywnych sposobów jego oczyszczania. Poferment można oczyszczać metodami fizycznymi, jak np. filtracja membranowa, odpędzanie azotu amonowego czy odparowywanie próżniowe, jednak są one energochłonne. Druga grupa metod to metody biologiczne, np. wykorzystanie pofermentu do hodowli glonów czy oczyszczanie pofermentu w technologii granul tlenowych. Tlenowy osad granulowany charakteryzuje wysoka efektywność usuwania zanieczyszczeń przy niskich kosztach procesowych. Żadna z wymienionych metod nie jest na tyle wydajna, aby mogła być zastosowana jako samodzielna. Aby ułatwić zastosowanie niektórych metod, stosuje się separację pofermentu na frakcje stałą i ciekłą.

Słowa kluczowe: oczyszczanie pofermentu, metody fizyko-chemiczne, metody biologiczne, granulacja tlenowa

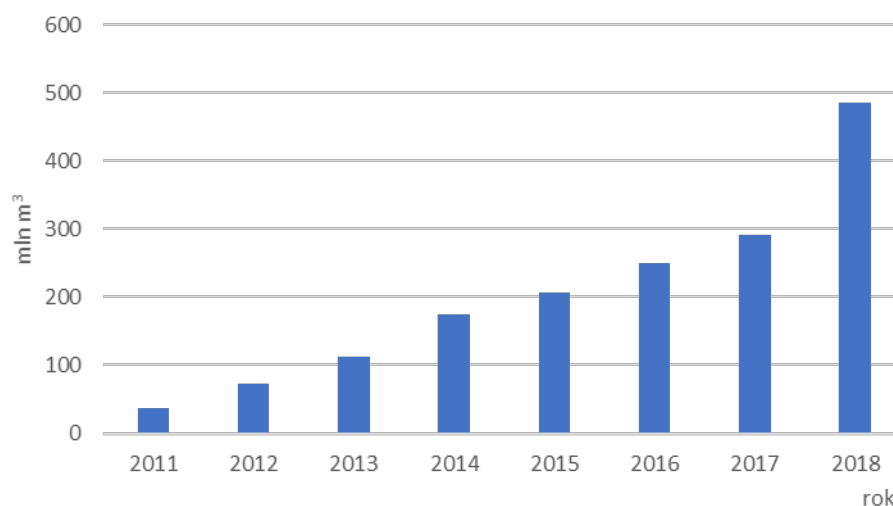
1. Wstęp

Jedną z metod energetycznego wykorzystania odpadów z przemysłu rolno-spożywczego jest fermentacja metanowa. Produktem fermentacji jest biogaz, który jest źródłem energii odnawialnej, oraz frakcja organiczna (poferment) o cennych właściwościach nawozowych (Ledakowicz i Krzystek 2005). Globalny przemysł biogazu znacznie się rozwinął w ciągu ostatnich 10 lat. Dla przykładu w Niemczech biogaz posłużył do wytworzenia 4,7% energii elektrycznej i pokrycia 1% zapotrzebowania na ciepło. W Chinach, największym producencie biogazu w Azji, w 2014 r. działało ponad 41 mln komór fermentacyjnych, wytwarzając rocznie 13.7 mld m³ biogazu. Szybki wzrost liczby biogazowni obserwuje się również w Polsce (Rys. 1.1).



Rys. 1.1. Liczba wytwórców biogazu i instalacji biogazowych na przestrzeni lat (stan na dzień 23 marca 2018) (<http://bip.kowr.gov.pl/informacje-publiczne/odnawialne-zrodla-energii/biogaz-rolniczy/dane-dotyczace-dzialalnosci-wytworcow-biogazu-rolniczego-w-latach-2011-2017>)

Aktualnie w Polsce zarejestrowanych jest 85 wytwórców biogazu eksploatujących 96 biogazowni rolniczych (stan na dzień 14.09.2018). Od stycznia 2017 zauważalne jest zatrzymanie tendencji wzrostowej w odniesieniu do liczby biogazowni, natomiast ilość produkowanego biogazu nadal wzrasta (Rys. 1.2). Substratami wykorzystywanymi do produkcji biogazu w biogazowniach rolniczych są m.in. gnojowica, kiszonka z kukurydzy, wywar pogorzelniany, obornik, pozostałości z warzyw i owoców oraz wysłodki. Większość biogazu wykorzystywana jest jako źródło ciepła i/lub energii elektrycznej, jednak stopniowo wzrasta wykorzystanie oczyszczonego biogazu (biometanu) jako paliwa transportowego. W Szwecji w 2013 roku aż 54% biogazu zostało wykorzystane jako biopaliwo transportowe. Inne kraje, takie jak Szwajcaria, Niemcy, Chiny, Stany Zjednoczone i Francja, opracowują systemy transportu napędzane biogazem.



Rys. 1.2. Ilość wytwarzanego w Polsce biogazu (w mln m³) w poszczególnych latach (<http://bip.kowr.gov.pl/informacje-publiczne/odnawialne-zrodla-energii/biogaz-rolniczy/dane-dotyczace-dzialalnosci-wytworcow-biogazu-rolniczego-w-latach-2011-2017>)

Przetwarzanie pofermentu stało się elementem ograniczającym rozwój przemysłu biogazowego (Xia i Murphy 2016). Poferment stanowi 90–95% początkowej objętości wsadu do reaktora. Skład pofermentu zależy od rodzaju substratów oraz parametrów fermentacji metanowej. Zestawienie składu jakościowego pofermentu pochodzącego z fermentacji różnych substratów przedstawiono w Tab. 1.1. Gdy współsubstratem do fermentacji są odchody zwierzęce, poferment zawiera wysokie stężenia azotu, co ogranicza jego przyrodnicze wykorzystanie (Pedrazzi i in. 2015). W niektórych krajach, np. w Niemczech, istnieje ogromne zapotrzebowanie na grunty rolne do stosowania pofermentu natomiast np. w Irlandii bardzo trudno jest uzyskać zezwolenie na stosowanie pofermentu wytworzonego w wyniku fermentacji produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego i odpadów. Dodatkowym czynnikiem decydującym o opłacalności oczyszczania pofermentu jest odległość, na jaką się transportuje poferment - transport jednego m³ pofermentu na odległość 100 km może sięgać 15 € (Fuchs i Drosig 2013). Z tego względu rozwój technologii, które umożliwiają efektywne oczyszczanie pofermentu, jest istotny dla systemu biogazowego (Xia and Murphy 2016).

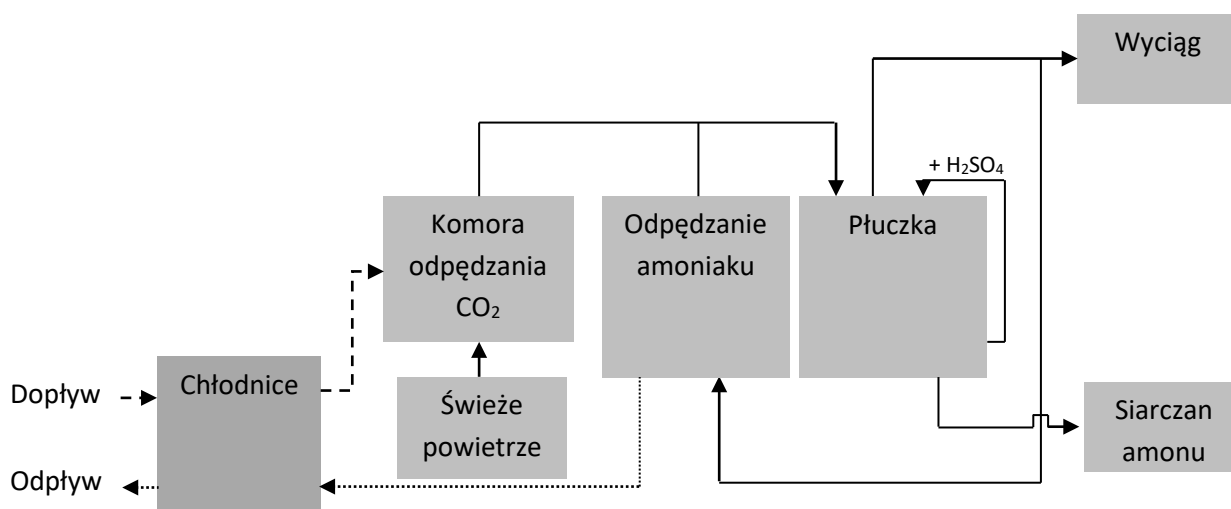
Tab. 1.1. Zestawienie składu pofermentu w zależności od użytego substratu

Substraty	Wskaźniki zanieczyszczeń							Literatura
	ChZT (g/l)	N _{og} (g/l)	NH ₄ ⁺ (g/l)	P _{og} (g/l)	TS (g/l)	VSS (g/l)	pH	
Gnojowica (90%), kiszonka kukurydzy (10%)	28.80	6.40	4.50	0.51	40.70	22.90	8.04	Li i in. (2018)

Gnojowica (70%), kiszonka kukurydzy (30%)	19.10	6.40	1.80	0.33	33.00	-	8.70	Świątczak iCydzik-Kwiatkowska (2018)
Gnojowica krowia	-	3.20 (g/kg)	1.60 (g/kg)	0.30 (g/kg)	78.00 (g/kg)	44.00 (g/kg)	-	Bolzonella i in. (2018)
Gnojowica świńska	-	9.50 (g/kg)	6.80 (g/kg)	0.80 (g/kg)	63.00 (g/kg)	56.00 (g/kg)	-	
Odpady z winnicy	0.69 (g/g TS)	1.55	0.48	-	22.55 (g/kg)	-	7.52	Da Ros i in. (2018)

2. Przegląd metod oczyszczania pofermentu

Dane literaturowe wskazują, że usuwanie azotu z surowego pofermentu prowadzi się głównie metodami fizykochemicznymi. Wykorzystanie filtracji membranowej wymaga uprzedniego przygotowania surowego pofermentu przez odseparowanie zawiesin w separatorach bądź w wyniku flotacji. Uzyskany permeat stanowi jedynie 50% strumienia oczyszczanego pofermentu, pozostałe 50% silnie zanieczyszczonego retentatu wymaga dalszego oczyszczania. Proces filtracji wymaga dodatkowo zużycia stosunkowo dużej ilości energii (16-25 kWh/m³). Możliwe jest zastosowanie odpędzania amoniaku z surowego pofermentu, jak to ma miejsce w systemie AECO-NAR (Rys. 2.1). Amoniak jest odzyskiwany jako siarczan amonu, który może być wykorzystany jako nawóz. Efektywność usuwania amoniaku może sięgać 85-90% w przypadku odzysku z pofermentu z fermentacji metanowej gnojowicy, a efektywność ekonomiczna zależy od stężenia amoniaku. Stężenie amoniaku w pofermencie powyżej 2 g NH₄⁺-N/l powoduje, że system AECO-NAR jest konkurencyjny w porównaniu z innymi technologiami usuwania azotu, a koszt odzysku waha się między 1 a 3 €/kg N (Menkveld i Broeders 2017).



Rys. 2.1. Schemat systemu AECO-NAR (Menkveld i Broeders 2017)

By ułatwić zagospodarowanie pofermentu, można go rozdzielić na fazę ciekłą (10-20% masy) i stałą (80-90% masy). Odwadnianie pofermentu można prowadzić w układach mechanicznych i niemechanicznych. Systemy

mechaniczne obejmują prasy taśmowe, wirówki dekantacyjne, prasy śrubowe i przesiewacze żyratorowe, natomiast systemy niemechaniczne obejmują sedymentację i filtrację pasywną. Niemechaniczne systemy odwadniania są odpowiednie dla małych biogazowni, jednak ich stosowanie wiąże się ze zmniejszoną wydajnością separacji w porównaniu do technik mechanicznych i z wytwarzaniem odorów (H_2S , NH_3). Według danych literaturowych przesiewacz żyratorowy jest najbardziej technicznie i ekonomicznie odpowiednią opcją do zastosowania w odwadnianiu na małą skalę ze względu na niskie zapotrzebowanie na energię i niski koszt kapitałowy i operacyjny w porównaniu do pras taśmowych, wirówek dekantacyjnych i pras śrubowych (Drosg i in. 2015). Przesiewacze żyratorowe mają wydajność na poziomie $0.05 \text{ m}^3/\text{h}$, niską moc, a uwodnienie pofermentu spada do 70% (Fuldauer i in. 2018).

Stała faza pofermentu jest bardziej stabilna i można ją łatwo transportować i przechowywać. Może być wykorzystana jako nawóz rolniczy albo być przetwarzana na ciepło i/lub produkty o wartości dodanej (np. biowęgiel, nanocelulozę) za pomocą procesów termicznych (Xia i Murphy 2016). Zagospodarowanie wydzielonej podczas odwadniania fazy ciekłej pofermentu jest trudniejsze, ponieważ stężenie azotu amonowego może dochodzić do kilku tysięcy mg/l (Tab. 2.1). Najprostszą metodą oczyszczania jest bezpośrednio rozdeszczowywanie na gruntach rolnych, jednak prowadzi to do emisji NH_3 i uwalniania biogenów z gleby, co może powodować eutrofizację zbiorników wodnych. Istnieje również ryzyko zanieczyszczenia gruntów metalami ciężkimi i patogenami, co zmniejsza długoterminową wydajność uprawy gleby. Rosnąca liczba i moc biogazowni powoduje, że, by zapobiec przenawożeniu lokalnych gruntów rolnych, istnieje konieczność kosztownego dalekobieżnego transportu pofermentu. Poferment jest wytwarzany w sposób ciągły, natomiast wykorzystanie rolnicze zależy od fazy wzrostu upraw, rodzaju gleby i pory roku. Pofermentu nie można wykorzystywać rolniczo w miesiącach zimowych lub przy złej pogodzie, co wymusza jego magazynowanie. Podczas magazynowania mogą być również emitowane gazy cieplarniane, np. CH_4 , N_2O . Z podanych powodów fazę ciekłą w niewielkim stopniu wykorzystuje się jako nawóz, najczęściej się ją oczyszcza z wykorzystaniem procesów fizyko-chemicznych lub biologicznych (Czekała i in. 2012).

Tab 2.1. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ciekłej fazie pofermentu (Xia i Murphy 2016)

Wskaźnik	Zakres wartości
pH	6,7–9,2
ChZT	210–6900 mg/l
Całkowity węgiel nieorganiczny	939–1353 mg/l
Azot całkowity	139–3456 mg/l
Azot amonowy (% azotu całkowitego)	65–98%
Fosfor całkowity	7–381 mg/l
Fosforany (% fosforu całkowitego)	82–90%

Vondra i in. (2018) proponują odparowanie próżniowe jako skuteczną metodę zmniejszania objętości płynnego pofermentu. Autorzy testowali trzy typy wyparek przemysłowych. W wyparce z obiegiem wymuszonym o najprostszej konstrukcji i najniższej sprawności energetycznej komora wyparna jest uzupełniona układem do podgrzewania pofermentu i sekcją kondensacji. Przegrzany płyn dostaje się do komory wyparnej i przy zmniejszonym ciśnieniu zamienia się w parę. Para przechodzi do skraplacza. Część cieczy, która nie odparowała, powraca do obiegu, a pozostała część pozostaje w postaci koncentratu. Drugim typem wyparek jest wyparka ze spływającą warstwą cieczy (wyparka cienkowarstwowa). Odparowywanie warstw cieczy jest korzystne, ponieważ zmniejsza intensywność tworzenia piany, co jest istotne przy obchodzeniu się z substancjami, takimi jak poferment, które są podatne na tworzenie piany. W komorze odparowania cienka warstwa płynu przepływa wzdłuż ścian rur, pochłania ciepło z czynnika grzewczego (wody lub pary) i stopniowo odparowuje. Część pofermentu, która nie została odparowana, jest pompowana do kolejnej komory i poddawana temu samemu procesowi pod niższym ciśnieniem i przy niższej temperaturze. W wielostopniowej wyparce rzutowej odparowanie zachodzi w kąpeli płynnej w warunkach zmniejszonego ciśnienia, co jednak powoduje tworzenie piany. Autorzy wykazali, że wyparka z wymuszonym obiegiem ma najwyższe wymagania energetyczne, a także wymaga wysokiej wydajności chłodzenia. Najbardziej wydajna pod względem zużycia energii i chłodzenia jest wielostopniowa wyparka rzutowa; wymaga ona też najmniejszej powierzchni wymiany ciepła.

Dobre efekty oczyszczania ciekłej fazy pofermentu uzyskuje się, stosując filtrację membranową, gdy zawartość zawieszin w ciekłej fazie pofermentu zostanie obniżona, np. w wyniku odwirowania. Kim i in. (2016) oczyszczali ciekłą fazę pofermentu, w której wartości wskaźników zanieczyszczeń po odwirowaniu wyniosły około 1600 mg ChZT/l, 750 mg TKN/l, 30 mg P/l oraz 390 mg s.m./l. W zależności od temperatury, pH oraz szybkości przepływu przez membranę, efektywność usuwania azotu amonowego wyniosła od 66% do 98%, a w wypadku ChZT i fosforu ogólnego przekraczała 99%. Tampio i in. (2016) oczyszczali ciekłą fazę pofermentu stosując odpędzanie, odpędzanie połączone z odwróconą osmozą, odparowywanie z odwróconą osmozą oraz odpędzanie z odparowywaniem i odwróconą osmozą. Efektywność usuwania azotu mieściła się w granicach 30–40%. Wykorzystanie metod fizykochemicznych do oczyszczania ciekłej fazy pofermentu limitują wspomniane wcześniej wysokie koszty procesów jednostkowych (Xia i Murphy 2016). W skali przemysłowej separacja membranowa zużywa 16-25 kWh (58-90 MJ) energii elektrycznej na m³ poddanego obróbce pofermentu, podczas gdy odparowanie wymaga 300-350 kWh (1080-1260 MJ) energii cieplnej na tonę odparowanej wody.

Najkorzystniejsze ekonomicznie w oczyszczaniu pofermentu wydają się być metody biologiczne, jednak głównym ograniczeniem ich wykorzystania są wysokie ładunki azotu w dopływie do reaktora. Praveen i in. (2018) wykazali, że w hodowlach okresowych wzrost glonów był hamowany przy stężeniu azotu amonowego powyżej 100 mg/L, podczas gdy azot azotanowy(III) był mniej szkodliwy nawet przy stężeniach dochodzących do 350 mg/L. Wstępne podczyszczenie pofermentu w układzie z osadem czynnym skutkowało przekształceniem azotu amonowego w azot azotanowy(III) i zmniejszeniem zawartości związków organicznych w pofermencie. Zastosowanie dwustopniowego systemu osadu czynnego i mikroalg skutkowało efektywnością oczyszczania mieszaniny ścieków komunalnych z 10% udziałem pofermentu na poziomie 87% ChZT, 100% NH₄⁺ i 30% NO₃. Arias i in. (2017) prowadzili badania w zamkniętym fotobioreaktorze zaszczipionym mieszanym konsorcjum glonów. Reaktor o pojemności roboczej 30 l był zasilany mieszaniną ścieków miejskich oraz pofermentu i działał w trybie półciągłym. Namnażanie i skład gatunkowy biomasy, a także usuwanie składników pokarmowych w hodowli, zależało od obecności całkowitego nieorganicznego azotu (TIN), nieorganicznego fosforu (PO₄³⁻) oraz objętościowego obciążenia fosforem (LV-P). Stężenia w dopływie na poziomie 36 mg TIN/L, 3 mg PO₄³⁻/L, limitacja węgla i średnie LV-P wynoszące 0,35 mg P/(L·d) skutkowało zmniejszeniem dominacji cyjanobakterii i pogorszeniem usuwania składników odżywczych. Przewagę cyjanobakterii nad zielenicami, a także najwyższą produkcję biomasy drobnoustrojów, osiągnięto przy stężeniu w dopływie 21 mg TIN/L i 2 mg PO₄³⁻/L, dostępności węgla i LV-P równym 0,23 mg PO₄³⁻/(L·d). O ile metody oparte o hodowle glonów są obiecujące, o tyle stężenia azotu w dopływie do reaktorów glonowych muszą być wielokrotnie niższe niż te notowane w ciekłej frakcji pofermentu.

Z przeglądu metod biologicznych stosowanych do usuwania azotu wynika, że tlenowy osad granulowany jest technologią, która ogranicza skutki obciążenia biomasy wysokim ładunkiem związków azotu. Tlenowy osad granulowany powstaje w wyniku samorzutnej immobilizacji biomasy w sferyczne agregaty o strukturze

wyraźnie odmiennej od struktury osadu czynnego. Granulację osadu w warunkach tlenowych uzyskuje się w reaktorach porcjowych (GSBR) w rezultacie cyklicznie następujących po sobie faz żywienia i głodzenia mikroorganizmów (Tay i in. 2001). Wysoka zawartość polimerów zewnątrzkomórkowych w strukturze granul tlenowych zwiększa odporność mikroorganizmów na wysokie obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń (Duque i in. 2011, Rusanowska i in. 2015). W reaktorach z granulami tlenowymi można stosować 2-3-krotnie wyższe stężenie biomasy niż w systemach z osadem czynnym, czego efektem jest wyższa efektywność przemian biologicznych oraz niższe koszty eksploatacyjne dzięki zmniejszeniu wymiarów reaktorów (Giesen i in. 2013). Zewnętrzne warstwy granul zasiedlają organizmy tlenowe, natomiast wewnątrz – głównie organizmy fakultatywne (Rys. 2.2), co stwarza możliwość symultanicznego usuwania biogenów w strukturze granul i pozwala efektywnie oczyszczać ścieki w jednostopniowym reaktorze w warunkach tlenowych (Gao i in. 2011). Morfologia i czas formowania granul tlenowych są warunkowane rodzajem pożywki i obciążeniem reaktora ładunkiem zanieczyszczeń.



Rys. 2.2. Wielowarstwowa struktura granul tlenowej

Zastosowanie technologii granul tlenowych umożliwia efektywne oczyszczanie ścieków o wysokim stężeniu azotu i niskim stężeniu związków organicznych, takich jak wody nadosadowe wydzielone podczas odwadniania przefermentowanego osadu nadmiernego (Cyzdik-Kwiatkowska 2015) czy odcieki składowiskowe. Mieczkowski i in. (2016) eksploatowali reaktor z granulami tlenowymi o całkowitej objętości 9 l przy temperaturach 20, 25, 29°C. Reaktor był napowietrzany z wydajnością 5 l/min, a stężenie biomasy było utrzymywane na poziomie 6g s.m./l. Autorzy podczas oczyszczania mieszaniny odcieków składowiskowych i wody wodociągowej (stosunek 1:1) o wartościach wskaźników na poziomie 937,1 ± 128,2 mg ChZT/l, 589,7 mg BZT₅/l, 785,0 mg BZT₂₀/l, 440,8 ± 28,4 mg TKN/l, 303,8 ± 23,1 N-NH₄⁺/l, w 25°C uzyskali usunięcie ChZT oraz TKN odpowiednio na poziomie 27% oraz 37%. Efektywności nityfikacji i denityfikacji utrzymywały się na poziomie 81% oraz 11%. Brakuje danych o możliwości wykorzystania tlenowego osadu granulowanego do oczyszczania ścieków o wysokich stężeniach zarówno azotu, jak i związków organicznych, takich jak ciepla faza pofermentu. Podczas oczyszczania cieplej fazy pofermentu istnieje ryzyko hamowania nityfikacji wysokimi stężeniami związków organicznych w dopływie do reaktora. W odpływie z GSBR-ów oczyszczających ścieki bogate w związki azotu notuje się wysokie stężenia utlenionych form azotu, co może ograniczać wykorzystanie rolnicze biologicznie oczyszczonego pofermentu oraz uniemożliwiać zwracanie go do reaktora fermentacyjnego.

Zastosowanie granul tlenowych do oczyszczania pofermentu badali Świąteczak i Cydzik-Kwiatkowska (2018). Przy obciążeniu reaktora z granulami tlenowymi ładunkiem azotu wynoszącym 1,0 g TN/(l·d) wydajność usuwania azotu była wysoka (64,9 ± 9,8%), azot amonowy był całkowicie utleniony, a azot azotanowy(III) był głównym produktem nityfikacji. Przy obciążeniu azotem wynoszącym 3,4 g TN/(l·d) efektywności usuwania azotu amonowego i częściowej nityfikacji były nadal wysokie (odpowiednio ponad 93% i 68%), jednak efektywność usuwania azotu pogorszyła się do 30,2 ± 2,6%. Mimo to ogólna ilość usuniętego azotu wynosiła 0,86 g TN/(l·d) i była prawie dwukrotnie wyższa niż przy niższym obciążeniu ładunkiem azotu. Przy obu obciążeniach ładunkiem azotu w odpływie dominował azot organiczny, dlatego, by zmniejszyć jego ilość, autorzy postulowali poddanie biologicznie oczyszczonego pofermentu filtracji lub rozdzielenie surowego pofermentu na fazę stałą i cieplą, i oczyszczanie biologiczne tylko fazy cieplej.

3. Podsumowanie

W pracy zaprezentowano szereg metod, które mogą być wykorzystane do oczyszczania pofermentu. Filtracja membranowa daje wysoki stopień usunięcia zanieczyszczeń, jednak uzyskany oczyszczony strumień stanowi jedynie 50% początkowej objętości, oczyszczane ścieki muszą być wstępnie oczyszczone z zawieszin, a sama filtracja wymaga dużych nakładów energii. Energochłonne są również technologie odparowywania próżniowego, jednak ilość potrzebnej energii jest niższa niż w przypadku filtracji membranowej. Systemy odpędzania amoniaku pozwalają na usunięcie nawet 90% amoniaku, jednak stają się konkurencyjne do innych technologii dopiero, gdy stężenie amoniaku w pofermencie jest większe niż 2 g/l. Zastosowanie metod biologicznych opartych na glonach umożliwia usunięcie azotu, jest jednak limitowane wysokimi stężeniami azotu amonowego w pofermencie, co hamuje wzrost glonów. W tym wypadku amoniak musi być wstępnie przekształcony do form mniej toksycznych, np. z wykorzystaniem osadu czynnego. Biologiczne oczyszczanie pofermentu można prowadzić w wykorzystaniem tlenowego osadu granulowanego, który jest bardziej odporny na wysokie ładunki związków azotu niż konwencjonalny osad czynny, jednak ten kierunek badań jest dopiero rozwijany.

Podziękowanie

Praca była finansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki (numer grantu: 2016/23/N/NZ9/02730)

Bibliografia

- [1] Arias, D.M., Uggetti, E., García-Galán, M.J., García, J., Cultivation and selection of cyanobacteria in a closed photobioreactor used for secondary effluent and digestate treatment; *Science of The Total Environment*, 587–588, 157–167, 2017
- [2] Bolzonella, D., Fatone, F., Gottardo, M., Frison, N., Nutrients recovery from anaerobic digestate of agro-waste: Techno-economic assessment of full-scale applications; *Journal of Environmental Management*, 216, 111–119, 2018
- [3] Cydzik-Kwiatkowska, A., Bacterial structure of aerobic granules is determined by aeration mode and nitrogen load in the reactor cycle; *Bioresource Technology*, 181, 312–320, 2015
- [4] Czekala, W., Pilarski, K., Dach, J., Janczak, D., Szymańska, M., Analiza możliwości zagospodarowania pofermentu z biogazowni; *Technika rolnicza ogrodnicza leśna*, (04), 2012
- [5] Da Ros, C., Libralato, G., Ghirardini, A. V., Radaelli, M., Cavinato, C., Assessing the potential phytotoxicity of digestate from winery wastes; *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150, 26-33, 2018
- [6] Drog, B., Linke, B., Fuchs, W., Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing. 2015 http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/TechnicalBrochures/NUTRIENT_RECOVERY_RZ_web1.pdf. (30.10.2017)
- [7] Duque, A. F., Bessa, V. S., Carvalho, M. F., de Kreuk, M. K., van Loosdrecht, M. C., Castro, P. M., 2-Fluorophenol degradation by aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor; *Water Research*, 45(20), 6745-6752, 2011
- [8] Fuchs, W., Drog, B., Assessment of the state of the art of technologies for the processing of digestate residue from anaerobic digesters; *Water Science and Technology*, 67(9), 1984-1993, 2013
- [9] Fuldauer, L.I., Parker, B.M., Yaman, R., Borrion, A., Managing anaerobic digestate from food waste in the urban environment: Evaluating the feasibility from an interdisciplinary perspective; *Journal of Cleaner Production*, 185, 929–940, 2018
- [10] Gao, D., Liu, L., Liang, H., & Wu, W. M., Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment; *Critical Reviews in Biotechnology*, 31(2), 137-152, 2011

-
- [11] Giesen, A., de Bruin, L.M.M., Niermans, R.P. van der Roest, H.F., Advancements in the application of aerobic granular biomass technology for sustainable treatment of wastewater; *Water Practice and Technology* 8(1), 47-54, 2013
- [12] Kim, S., Lee, D.W., Cho, J., Application of direct contact membrane distillation process to treat anaerobic digestate; *Journal of Membrane Science*, 511, 20–28, 2016
- [13] Ledakowicz, S., Krzystek, L., Wykorzystanie fermentacji metanowej w utylizacji odpadów przemysłu rolno-spożywczego; *Biotechnologia*, 3(70), 165-183, 2005
- [14] Li, Y., Liu, H., Li, G., Luo, W., & Sun, Y., Manure digestate storage under different conditions: Chemical characteristics and contaminant residuals; *Science of The Total Environment*, 639, 19-25, 2018
- [15] Menkveld, H.W.H., Broeders, E., Recovery of ammonium from digestate as fertilizer. *Water Practice and Technology*, 12, 514–519, 2017
- [16] Mieczkowski, D., Cydzik-Kwiatkowska, A., Rusanowska, P., Świątczak, P., Temperature-induced changes in treatment efficiency and microbial structure of aerobic granules treating landfill leachate; *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 32, 2016
- [17] Pedrazzi, S., Allesina, G., Belló, T., Rinaldini, C.A., Tartarini, P. Digestate as bio-fuel in domestic furnaces; *Fuel Processing Technology*, 130, 172–178, 2015
- [18] Praveen, P., Guo, Y., Kang, H., Lefebvre, C., Loh, K.-C., Enhancing microalgae cultivation in anaerobic digestate through nitrification; *Chemical Engineering Journal*, 354, 905–912, 2018
- [19] Rusanowska, P., Cydzik-Kwiatkowska, A., Wojnowska-Baryła, I., Korsak, E., Zawartość polimerów zewnątrzkomórkowych w tlenowym osadzie granulowanym W: Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska; Tom 5. Red. J. Wiśniewski, M. Kutylowska, A. Trusz-Zdybek. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2015
- [20] Świątczak, P., Cydzik-Kwiatkowska, A., Treatment of ammonium-rich digestate from methane fermentation using aerobic granular sludge; *Water, Air, & Soil Pollution*, 229, 2018
- [21] Tampio, E., Marttinen, S., Rintala, J., Liquid fertilizer products from anaerobic digestion of food waste: mass, nutrient and energy balance of four digestate liquid treatment systems; *Journal of Cleaner Production*, 125, 22-32, 2016
- [22] Tay, J. H., Liu, Q. S., Liu, Y., Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor; *Journal of Applied Microbiology*, 91(1), 168-175, 2001
- [23] Vondra, M., Máša, V., Bobák, P., The energy performance of vacuum evaporators for liquid digestate treatment in biogas plants; *Energy*, 146, 141–155, 2018
- [24] Xia, A., Murphy, J.D. Microalgal cultivation in treating liquid digestate from biogas systems; *Trends in Biotechnology*, 34, 264–275, 2016

Wpływ na środowisko oraz sposoby rozkładu wybranych neonikotynoidów – przegląd literaturowy

Adrianna Baryń¹, Magdalena Bryksy¹, Sara Buraczewska¹, Agata Irla¹, Katarzyna Knop¹,

Katarzyna Krzyszkowska¹, Marzena Smolarczyk¹

¹Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Streszczenie

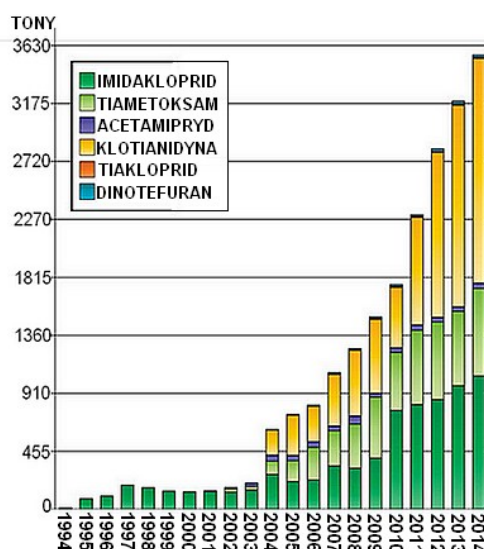
Dynamiczny wzrost liczby ludności na świecie pociąga za sobą potrzebę zwiększenia produkcji żywności, a tym samym wydajności rolnictwa, której w obecnych czasach nie sposób wyobrazić sobie bez stosowania środków ochrony roślin. Wśród tych związków są między innymi neonikotynoidy, będące w ostatnich latach źródłem sporów pomiędzy zwolennikami ich stosowania, a przeciwnikami, którzy dostrzegają nieobojętny wpływ tych substancji na nasz ekosystem.

Poniższa praca stanowi przegląd literatury na temat neonikotynoidów, problematycznej kwestii wpływu na środowisko oraz potencjalnych możliwości ich degradacji.

Słowa kluczowe: neonikotynoidy, insektycydy, imidakloprid, tiametoksam, rozkład

1. Wstęp

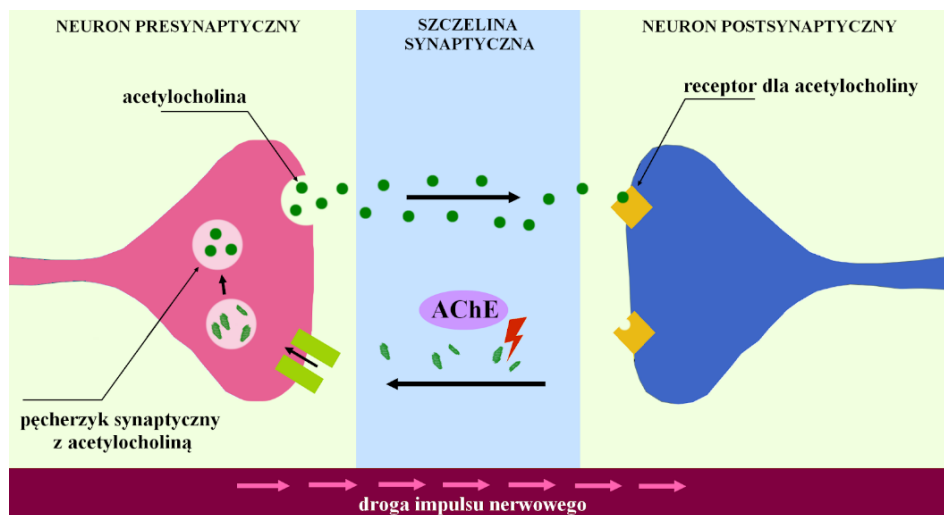
Dynamiczny wzrost liczby ludności na świecie wiążący się z koniecznością zaspokojenia potrzeb żywnościowych jest przyczyną rozwoju rolnictwa przejawiającego się między innymi stosowaniem pestycydów. Jedną z klas pestycydów są neonikotynoidy (NKD), które od lat 90 ubiegłego wieku są najszerzej użytkowaną grupą insektycydów (Acero i in. 2019). Spośród nich najczęściej wykorzystuje się związki takie jak tiametoksam (TMX) i imidakloprid (IMK) (Addy-Orduna i in. 2018). Głównym celem stosowania NKD jest zwalczanie szkodników m.in. mączlików, mszyc, wciornastków oraz owadów z rzędu pluskwiaków (Banić i in. 2016). W polskim rolnictwie służą one do zaprawiania nasion rzepaku i kukurydzy, a w innych krajach Unii Europejskiej również słonecznika i bawełny (www1). Na przestrzeni lat można było zaobserwować trend wzrostowy użycia NKD. W 2006 roku grupa ta stanowiła 17% globalnej sprzedaży wśród insektycydów (Pandey i in. 2009). W latach 2008-2014 wartość ta zwiększyła się do poziomu 25-27%. Pomimo obecnie wprowadzonych zakazów w Unii Europejskiej NKD są w dalszym ciągu stosowane w Ameryce Południowej, Ameryce Północnej oraz w Azji, co przekłada się na 75% całkowitej globalnej sprzedaży (Simon-Delso i in. 2015, Han i in. 2018). Wzrost popytu na NKD przedstawia rys. 1, ukazujący wykorzystanie wybranych insektycydów w USA w ostatnich latach.



Rys. 1. Szacowane roczne rolnicze wykorzystanie NKD w Stanach Zjednoczonych (www2).

2. Oddziaływanie NKD na owady i kwestie prawne z tym związane

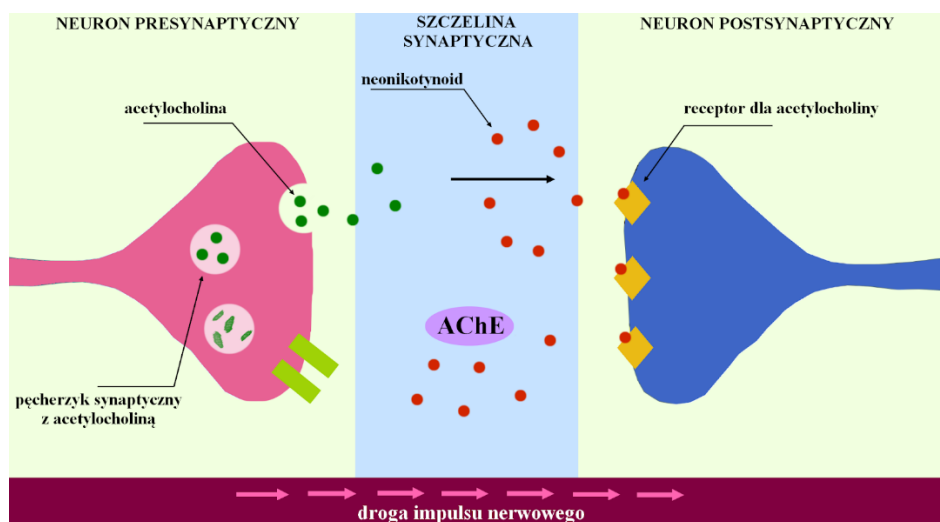
Działanie NKD wobec szkodników opiera się na ich neurotoksyczności; powodują śmierć na skutek hamowania prawidłowych funkcji układu nerwowego. W synapsach nerwowych ma miejsce hydroliza acetylocholino. Reakcje z nią związane odgrywają ważną rolę przy przekazywaniu impulsów nerwowych. NKD jako agoniści nikotynowych receptorów acetylocholino zaburzą czynności wszystkich narządów, które kontrolowane są przez autonomiczny układ nerwowy (Krzepińko 2010). U owadów przewodzenie wszelkich impulsów nerwowych pomiędzy komórkami nerwowymi, czy też wysyłanie impulsów do mięśni odbywa się dzięki synapsom. Prawidłowe zachodzenie tego procesu przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Schemat prawidłowego działania synapsy cholinergiczej u owadów. Opracowanie własne na podstawie Bednarek i Nicewicz 2018.

Dla funkcjonowania układu nerwowego najistotniejszy jest rozpad kompleksu neurotransmitter-receptor oraz usunięcie samego neurotransmitera, ponieważ jego stała obecność w szczelini synaptycznej oraz ciągłe pobudzanie neuronu postsynaptycznego powoduje nieustanną produkcję impulsów nerwowych. Jednym z najważniejszych neurotransmiterów występujących u owadów jest wspomniana wcześniej acetylocholina, która odgrywa znaczącą rolę w uczeniu się, odbieraniu i przetwarzaniu wrażeń wzrokowych czy zapachowych oraz w zapamiętywaniu.

NKD podobnie jak acetylocholina wykazują zdolność do wiązania się z receptorami obecnymi na błonie postsynaptycznej i generowania impulsu nerwowego. Problem pojawia się wtedy, gdy kompleks neurotransmitter-receptor powinien zostać rozbity, a neurotransmitter rozłożony za pomocą enzymu. Niestety enzym specyficzny dla acetylocholino zwany acetylocholinoesterazą (AChE) nie wykazuje zdolności do rozkładu NKD. W efekcie dochodzi do nagromadzenia się NKD w szczelini synaptycznej, nieustannego generowania impulsów nerwowych, drgawek, paraliżu, a nawet do śmierci owada (Bednarek i Nicewicz 2018). Zaburzenia prawidłowego funkcjonowania układu nerwowego wynikające z działania NKD przedstawia rys. 3.



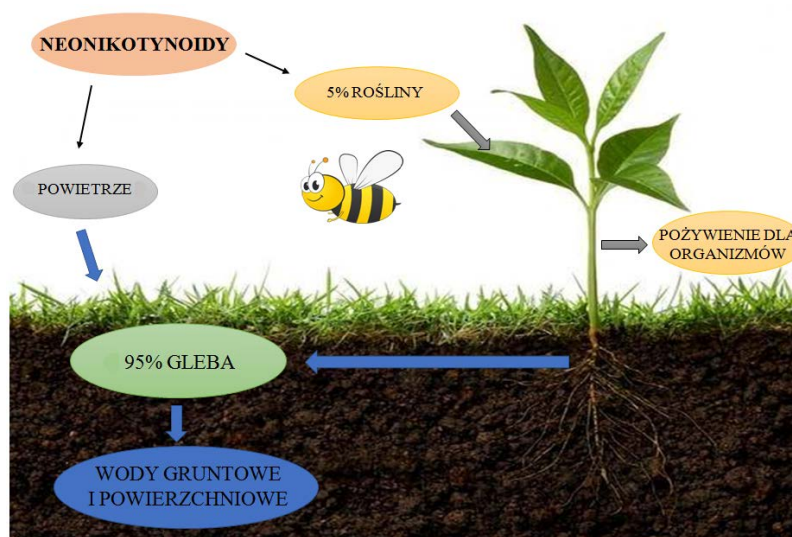
Rys. 3. Schemat oddziaływania NKD na synapsę cholinergiczną. Opracowanie własne na podstawie Bednarek i Nicewicz 2018.

Działanie neurotoksyczne nie dotyka wyłącznie organizmów niepożądanych. NKD przyczyniają się również do masowego giniecia pożytecznych owadów. Związki te przedostają się do nektaru i pyłku roślin, które w konsekwencji stają się trucizną dla organizmów takich jak pszczoły, trzmiele, motyle, czy ćmy (Sadowska-Rociak, Cieślak 2014). Wykazano obecność IMK w stężeniach od 1,61 do 64,58 ng/g w pyłku i od 0 do 1,769 ng/g w nektarze. Natomiast zawartość TMX wahała się odpowiednio od 0 do 14,521 ng/g w pyłku i od 0 do 4,285 ng/g w nektarze (Jiang i in. 2018, Wood i in. 2017, Choudhary i in. 2008). Badania te w dużej mierze dowodzą o istnieniu ryzyka szkodliwego wpływu NKD na owady zapylające. Insektycydy zatruwając organizmy pożyteczne, będące bardzo ważnym ogniwem ekosystemów, ale także uczestniczące w uzyskiwaniu wysokich plonów, przyczyniają się tym samym do zaburzenia gospodarki żywnościowej. Statystyki wykazują, że 90% roślin na ziemi wymaga zapylenia, co przekłada się na istotną rolę obecności zapylaczy (Kadej i Smolis 2015). Spośród wszystkich owadów zapylających największą uwagę przywiązuje się jednak do problemu sięgającego pszczół miodnych ze względu na ogromną wartość handlową ich produktów (Jiang i in. 2018). Nie ma jednoznacznych dowodów na to, że tak niskie stężenia omawianych substancji przyczyniają się bezpośrednio do śmierci owadów, jednakże udowodniono, że mogą one znacząco wpływać na ich zdolność uczenia się, poszukiwania pokarmu, zapamiętywania miejsca występowania kwiatów, a także mogą zaburzać zdolność pszczół do znalezienia drogi powrotnej do gniazda (Jiang i in. 2018, Wood i in. 2017, Choudhary i in. 2008). Co więcej, pozostałości insektycydów można wykryć w produktach pszczelich, takich jak miód, mleczko pszczele lub wosk (Yáñez i in. 2013).

Ze względu na szkodliwy wpływ pestycydów na owady zapylające Unia Europejska promuje rolnictwo oparte na wykorzystaniu mniejszej ilości środków chemicznych. Zastąpienie ich nie jest jednak proste i polega na stosowaniu bezpieczniejszych odpowiedników oraz wprowadzeniu zasad ostrożności w ich użyciu. Od 2012 roku Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), we współpracy z Komisją Europejską ocenia ryzyko dla pszczół wynikające z ekspozycji na NKD (Jagiello 2015). W kwietniu 2013 roku Komisja Europejska wprowadziła ograniczenia w stosowaniu trzech substancji - IMK, TMX i klotianidyny. Zwiększono również nakłady na badania naukowe obejmujące zagrożenia wynikające ze stosowania tych związków dla owadów zapylających. W 2015 roku EFSA zaczęła na nowo zbierać dane pochodzące z różnych źródeł m.in. z uniwersytetów, firm prywatnych czy instytutów badawczych. Wyniki były rozpatrywane pod kątem zarówno zakazu stosowania jak i dalszego zastosowania na rynku (Auteri i in. 2017). W kwietniu 2018 roku Komisja Europejska podjęła decyzję o zakazaniu stosowania TMX, IMK i klotianidyny za wyjątkiem uprawy szklarniowej. Polski Minister Rolnictwa i Rozwoju Wsi zezwolił na czasowe i kontrolowane stosowanie pestycydów z grupy NKD do zaprawiania nasion rzepaku ozimego (www3).

3. Migracja NKDw środowisku i wpływ na inne organizmy

Środowiskowy profil NKD wskazuje, iż są to związki trwałe oraz charakteryzujące się wysokim poziomem wymywania ze względu na wysoką rozpuszczalność w wodzie. Z tego powodu insektycydy te mogą stanowić zagrożenie m.in. dla gleb, wód gruntowych i powierzchniowych, a także dla żyjących w nich organizmów żywych, wspierających te ekosystemy (Wood i in. 2015). Kierunki migracji NKD w środowisku przedstawia rys. 4.



Rys. 4. Rozprzestrzenianie się NKD w środowisku. Opracowanie własne na podstawie Brotherton 2014 (www5).

NKD stosuje się za pomocą różnorodnych metod aplikacji np. zaprawiania nasion, opryskiwania liści, czy nawadniania gleby. Co ciekawe, tylko 5% aktywnych składników jest pobierana przez rośliny uprawne, podczas gdy reszta rozprasza się w środowisku (rys. 4) (Acero i in. 2019). Czasami stosowanie insektycydów przynosi roślinom inne, korzystne efekty, tj.: promowanie wzrostu, ochrona przed stresem biotycznym, czy zwiększenie szybkości fotosyntezy. Występują także dowody na to, że w niektórych przypadkach NKD wywołują efekt odmienny np. uszkodzenia peroksydacyjne i uszkodzenia liści (Yáñez i in. 2013). Bardzo ważnym aspektem jest fakt, że stosowane insektycydy w tym właśnie NKD, mogą być obecne w plonach, a tym samym w żywności (Gonias i in. 2008). Dowiodła tego m.in. kanadyjska Agencja Kontroli Żywności (CFIA), która wykryła obecność śladowych ilości pestycydów (w tym IMK, TMX i acetamiprydu) w sprzedawanych owocach i warzywach (www4). Szacuje się, że ok. 95% NKD nie wchłoniętych przez roślinę przedostaje się do gleby. Przyczyniają się do tego metody ich stosowania, w wyniku których następuje bezpośrednia kontaminacja gleby, a także deszcze, które zmywają preparaty z powierzchni roślin. Mobilność NKDw środowisku glebowym, a także trwałość zależna jest od ich adsorpcji. Jest to zjawisko fizyczne, w wyniku którego dochodzi do interakcji między pestycydami a materią organiczną gleby lub gliną. Sorpcja NKD w środowisku glebowym jest słaba i zależy w głównej mierze od zawartości węgla organicznego, temperatury oraz wilgotności gleby. Im wyższa zawartość węgla, oraz temperatura tym większa jej efektywność. Wzrasta ona także w warunkach suchej gleby (Li i in. 2018, Vryzas 2018, Zhang i in. 2018a). W USA przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie ilości insektycydów odkładających się w glebie. Już przed samym sadzeniem roślin wykryto w niej określone ilości NKD tj.: 3,4 ng/g gleby. Po zasadzeniu roślin i ich kiełkowaniu, ilość pestycydów dodatkowo wzrosła do wartości równych ok. 7 ng/g gleby (Wood i in. 2015). Sam fakt, że były one obecne w glebie przed sadzeniem, może być związany z tym, że już wcześniej w danym gruncie rosły rośliny wobec których stosowano te insektycydy. Poza problemem odkładania się tych związków w gruntach ważna jest także szybkość ich degradacji. Usuwanie NKDw glebie przebiega bardzo wolno, a okres ich półtrwania wynosi nawet od kilku miesięcy do kilku lat (Han i in. 2018). Obecność NKD w gruntach zwiększa ryzyko szkodliwego wpływu na bytujące w nich organizmy np. dżdżownice, które w znacznym stopniu odpowiadają za prawidłowe funkcjonowanie środowiska glebowego. Organizmy te stanowią także źródło pożywienia dla wielu zwierząt, przez co są ważnym wektorem zanieczyszczeń dla wyższych poziomów troficznych łańcucha pokarmowego.

Dżdżownice posiadają podobne do owadów ścieżki neuronowe, i tak jak one są narażone na negatywne działanie NKD. Ma to miejsce poprzez bezpośredni kontakt z glebą, a także przez spożycie skażonego materiału organicznego i roślinnego (Wang i in. 2012). NKD mogą mieć wpływ na przeżywalność dorosłych osobników, uszkodzenia DNA oraz wydajność reprodukcji (Cheng 2012). Chevillot i in. zaobserwowali wyraźną selektywną bioakumulację tej grupy związków u dorosłych i młodocianych osobników, w bardzo niskich stężeniach (średnie stężenia w glebie w komorze testowej były niższe niż 20 ng/g). Ekspozycja dżdżownic na te insektycydy nie wykazała bezpośredniego związku na śmiertelność dorosłych osobników oraz ich zdolności reprodukcyjne. Spowodowała natomiast znaczny wzrost uszkodzeń DNA wywołanych stresem oksydacyjnym (Chevillot i in. 2017, Wang i in. 2015).

NKD ze względu na niską sorpcję w glebach i wysoką rozpuszczalność w wodzie są zazwyczaj transportowane do wód gruntowych oraz wód powierzchniowych. Dzieje się to wskutek intensywnych opadów deszczu oraz nawadniania pól, które powodują m.in. ich wymywanie, czy też transport poprzez spływ powierzchniowy (Morrissey i in. 2015). Obecne w środowisku wodnym stwarzają ryzyko dla organizmów je zamieszkujących. Zawartość NKD zazwyczaj jest na poziomie ng/l (średnio 130 ng/l), przy czym maksymalne stężenia mieszczą się w zakresie od 0,4 do 320 µg/l (np. IMK). Najwyższe dopuszczalne stężenia NKD proponowane przez organy regulacyjne wynoszą od 0,2 do 19 µg/l, a więc wartości obserwowane w środowisku nierzadko przekraczają wytyczne dotyczące jakości wody (Rico i in. 2018, Vieira i in. 2018). Obserwowano zarówno ostre, jak i chroniczne działania niepożądane u bezkręgowców wodnych narażonych na ekologiczne stężenia NKD (Prosser i in. 2016). Najbardziej wrażliwą grupą są owady wodne w szczególności te należące do rzędu: *Ephemeroptera*, *Trichoptera* i *Diptera* (Finnegan i in. 2018, Morrissey i in. 2015). Wykryto szereg negatywnych efektów kontaktu larw owadów z tą klasą insektycydów m.in. śmiertelność, upośledzenie ruchliwości czy zmniejszony wzrost (Bartlett i in. 2018). Związki te mogą wpływać również na kręgowce tj.: ryby. Badanie prowadzone przez Hong i in. na rybach z gatunku *Gobiocypris rarus* ujawniło, że przewlekła ekspozycja na IMK w stężeniach rzędu mg/l powoduje uszkodzenia genetyczne, istotne zmiany w erytrocytach oraz może znacznie zmniejszyć odpowiedź immunologiczną. Wartości LC₅₀ jakie odnotowano dla różnorodnych ryb mieszczą się w zakresie od 1,2 mg/l dla pstrąga tęczowego (*Oncorhynchus mykiss*) do 241 mg/l dla danio pręgowanego (*Danio rerio*) (Hong i in. 2018, Frew i in. 2018).

NKD nie są obojętne także dla ptaków. Mogą spowodować zaburzenia orientacji, zmiany fizjologiczne jelit i wątroby, ataksję, opadanie skrzydeł, a nawet znaczną utratę wagi. Bezpośrednią drogą narażenia na te związki są zabiegi zaprawiania nasion, które nierzadko stanowią pożywienie dla wielu gatunków ptaków (Quarles i in. 2014, Mineau i in. 2013). Wśród najbardziej dotkniętych gatunków wymieniono szpaki, wróble oraz jaskółki (Hallmann i in. 2014). NKD uważane są za mniej toksyczne w porównaniu z tradycyjnymi insektycydami, jednak coraz więcej badań donosi, iż stanowią potencjalne ryzyko również dla o ssaków, a nawet ludzi. Organizmy te narażone są na negatywne działanie insektycydów nie tylko poprzez ich wdychanie lub bezpośredni kontakt, lecz także spożywanie zanieczyszczonej nimi żywności (Zhang i in. 2018b). Liczne badania na myszach oraz szczurach dowodzą niekorzystnego wpływu NKD na ich organizmy. Stwierdzono m.in. że kontakt z tymi insektycydami zwiększa ryzyko spontanicznych poronień, liczbę martwych urodzeń oraz występowania wad rozwojowych szkieletu u ich płodów (Babel'ová i in. 2017). Podawanie samicom szczura IMK w dawkach 9 i 45 mg/kg przez miesiąc powodowało zmiany histologiczne wątroby tj.: zwyrodnienie hepatocytów, rozszerzenie żyły centralnej i zwiększenie aktywności enzymów wątrobowych. TMX podawany przez okres 7 dni w stężeniu 50 lub 100 mg/kg wpływał na wzrost zachowania lękowego u szczurów. Stwierdzono także obecność NKD oraz ich metabolitów w moczu człowieka (Han i in. 2018, Rodrigues i in. 2010, Zhang i in. 2018b). W Chinach obecność IMK wykryto w ponad 90% próbek moczu pochodzących od Chińczyków zamieszkujących tereny zarówno wiejskie jak i miejskie (Hong i in. 2018). Jak wiadomo totipotentne i multipotentne komórki zarodkowe są bezpośrednimi prekursorami komórek nerwowych (obiektami docelowego działania szerokiej grupy insektycydów). Z powodu częstego wykrywania NKD i ich metabolitów w ludzkim moczu, mogą one stanowić poważne zagrożenie dla rozwijającego się ludzkiego zarodka we wczesnej ciąży (Babel'ová i in. 2017). Rozprzestrzenianie się NKD w środowisku jest typowym przykładem procesu biomagnifikacji, w wyniku którego następuje wzrost stężenia substancji toksycznej w organizmie zajmującym wyższy poziom troficzny. Dlatego tak istotne jest niwelowanie tych związków już na możliwie jak najniższym poziomie.

4. Możliwe drogi rozkładu NKD

4.1. Rozkład pod wpływem światła

Tempo rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń niesie ze sobą potrzebę ich eliminacji. Istnieje wiele metod rozkładu związków, do których między innymi należy adsorpcja fizyczna, utlenianie chemiczne, degradacja mikrobiologiczna czy fotodegradacja. Proces degradacji może być niekompletny i doprowadzić do powstania produktów pośrednich których trwałość oraz toksyczność nie jest znana. Odpowiednia metoda rozkładu dla pestycydów powinna być nieselektywna, szybka i prowadzić do kompletnej degradacji z uzyskaniem produktów nieorganicznych (Kitsiou i in. 2009). NKD charakteryzujące się dużą trwałością były wykrywane w wodach powierzchniowych, a nawet w wodzie z kranu, pomimo poddania ich działaniu oczyszczalni ścieków. Badania pokazują, że światło UV sprawdza się jako efektywna metoda usuwania związków z tej grupy (Acero i in. 2019). Proces fotolizy opiera się na emisji kwantu promieniowania z wybranego źródła, którym najczęściej są lampy UV. Następnie dochodzi do adsorpcji kwantu przez cząsteczkę zanieczyszczenia, co w konsekwencji doprowadza do jej mineralizacji dzięki zachodzącym reakcjom (Miksch i in. 2016). Często jednak proces fotolizy jest mało wydajny i konieczna jest obecność katalizatora. W tym przypadku mamy do czynienia ze zjawiskiem degradacji fotokatalitycznej. Najpowszechniej stosowanym katalizatorem jest tlenek tytanu (IV) ze względu na jego kwasoodporność, nietoksyczność, fotostabilność oraz niskie koszty użytkowania (Changgen i in. 2013).

W badaniu rozkładu trzech związków z grupy NKD za pomocą światła UV oraz immobilizowanego TiO_2 Zabar i in. (2012) uzyskali bardzo satysfakcjonujące wyniki. W swojej pracy monitorowali usuwanie IMK, TMX oraz klotianidyny w przeciągu dwóch godzin. Po tym czasie degradacja związków uzyskała odpowiednio poziom 98,8 %, 90 %, 92 % usunięcia. Szybkość mineralizacji przebiegała znacznie wolniej i wynosiła 19% dla IMK oraz po 14 % dla dwóch pozostałych związków. W czasie badań zaobserwowano również znaczny wzrost stężenia chlorków, które w przypadku IMK osiągnęło 37,4%, w przypadku TMX 66,4%, a w przypadku klotianidyny 62,7%, transformacji ilościowej. Innym scharakteryzowanym parametrem było stężenie azotanów przedstawiające się na niskim poziomie. Wyniosło ono odpowiednio 11,6%, 10,6% oraz 9,8% transformacji dla badanych NKD. Potwierdza to fakt, że fotokataliza związków w tym przypadku polegała głównie na ich przekształceniu. Wykazano, że reakcje rozkładu charakteryzują się kinetyką pierwszego rzędu. W innym doświadczeniu zbadano degradację oraz mineralizację samego IMK w wodnych roztworach wykorzystując heterogeniczną fotokatalizę $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ oraz odczynnik foto-Fentona ($\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV-A}$ lub vis). Stwierdzono, że dzięki tym metodom możliwa jest częściowa bądź całkowita degradacja insektycydów. Stężenie badanego związku uległo zmianie przy jego charakterystycznej absorbancji wynoszącej 270 nm. Jak wcześniej wspomniano, podczas procesu ważna jest obecność odpowiedniego katalizatora, który znacznie przyspiesza rozkład. W tym badaniu degradacja bez obecności katalizatora wyniosła zaledwie 5%. W przypadku fotokatalizy $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ wydajność wzrosła, gdy tlenek tytanu został połączony z Fe^{3+} i H_2O_2 i uzyskano usunięcia na poziomie 90%. Podczas degradacji powstało kilka produktów ubocznych, które okazały się być mniej toksyczne od substancji wyjściowej. W celu określenia toksyczności produktów oraz substancji wyjściowej zmierzono luminescencję bakterii *Vibrio fischeri* (Kitsiou i in. 2009).

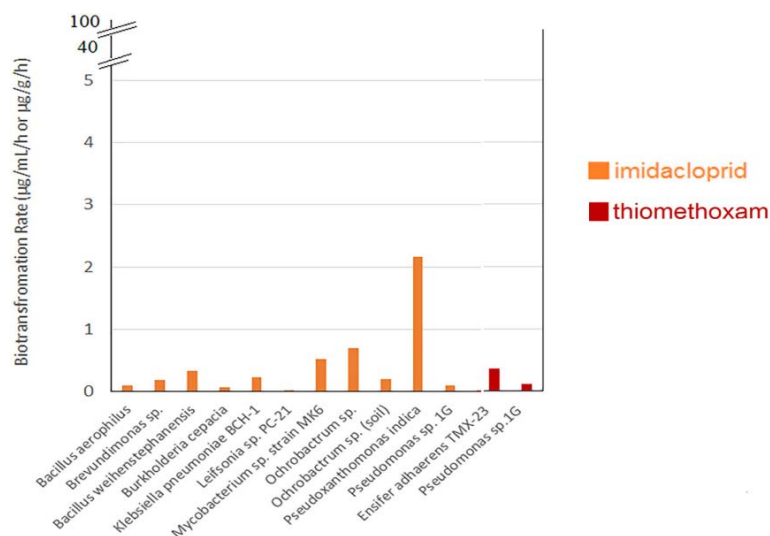
Przytoczone dane literaturowe pokazują, że procesy prowadzone przy udziale światła oraz katalizatora przynoszą zadowalające efekty przy unieszkodliwianiu NKD. Jednak ważnym aspektem, jak w każdej metodzie fizyczno-chemicznej, jest jak najlepsze poznanie produktów fotokatalizy i określenie ich toksyczności.

4.2. Rozkład mikrobiologiczny

Rozkład NKD prowadzić mogą również mikroorganizmy. Bogatym w drobnoustroje rezerwuarem jest strefa korzeniowa roślin, tzw. ryzosfera, jednak mikroorganizmy występują również na powierzchni roślin (epifity) oraz w ich tkankach wewnętrznych (endofity) i często mogą korzystnie wpływać na wzrost swojego gospodarza roślinnego. Obie grupy wykorzystują podobne mechanizmy promujące wzrost i rozwój rośliny, jednak skuteczność tego procesu uwarunkowana jest odpowiednią efektywnością kolonizacji i liczebnością w tkankach gospodarza (Etesami i in. 2016).

Bakterie endofityczne badane są pod kątem degradacji różnych związków m.in. pestycydów, takich jak IMK i TMX. Dane literaturowe nie informują o występowaniu gatunków bakterii, które bez wcześniejszej adaptacji

na IMK byłyby w stanie go rozłożyć. Natomiast opisują szczepy drobnoustrojów, które po kilku miesiącach ekspozycji na dany związek wykazywały zdolność jego degradacji. W zależności od rodzaju bakterii zauważono różne zdolności do degradacji danych związków, jednak większość szczepów, potrzebuje dodatkowego źródła węgla i energii (rys. 5).

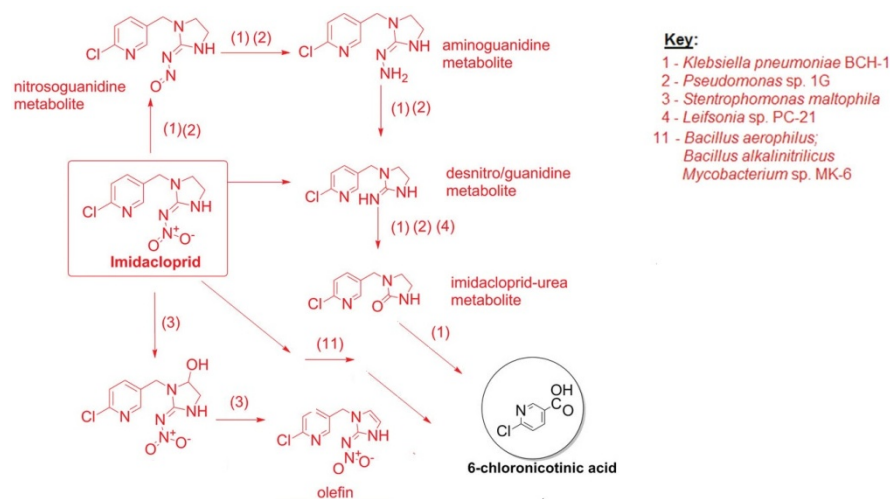


Rys. 5. Porównanie szybkości biotransformacji pestycydów NKD przez wybrane szczepy bakterii (Hussain i in. 2016, zmodyfikowano)

Hussain i in. (2016) opisali, że ponad 13 szczepów bakteryjnych przyporządkowanych do różnych rodzajów były w stanie degradować IMK, a najwyższa szybkość degradacji wynosiła 2,17 $\mu\text{g}/\text{mL}/\text{h}$ przez *Pseudoxanthomonas indica* wyizolowanej z gleby ryzosferycznej (rys. 5). Optymalne warunki tego procesu rozkładu IMK to pH 8,0 i temperatura 30°C. Cycoń i in. (2013) przeprowadzili badania mające na celu określenie zmian w strukturze, różnorodności genetycznej i aktywności katabolicznej bakterii glebowych pod wpływem działania IMK. Badaną glebę poddano działaniu dwóch różnych dawek NKD, poprzez spryskanie jej powierzchni dwoma dawkami: zalecaną (1 mg/kg gleby) oraz dziesięciokrotnie większą. Następnie glebę inkubowano przez 56 dni, pobierając regularnie próbki w celu ich analizy. W omawianym eksperymencie struktura bakterii glebowych została określona na podstawie oznaczenia fosfolipidowych kwasów tłuszczowych (PLFA) oraz reakcji PCR i metody CLPP (ang. *Community Level Profile*). Wyniki pozyskane w 1, 14 i 28 dniu inkubacji wskazują, że zastosowany insektycyd wpływał na zmniejszenie biomasy roślin, przy czym zastosowanie 10-krotnie większej dawki niż zalecana nasilało ten efekt. Interesującym wynikiem opisywanych badań jest wzrost liczebności bakterii w próbkach eksponowanych na pestycyd w stosunku do kontroli nie poddanej działaniu IMK. Sugeruje to, iż badane bakterie nabyły zdolność do wykorzystania związku jako źródło węgla i energii. Na podstawie barwienia metodą Grama wykazano przewagę bakterii Gram-ujemnych w próbkach eksponowanych na działanie pestycydu. Udowadnia to zatem, że ten rodzaj mikroorganizmów jest mniej podatny na działanie zastosowanego IMK. Inne z przeprowadzonych analiz wykazały, że tylko 10-krotnie większa dawka niż zalecana miała wpływ na spadek różnorodności genetycznej drobnoustrojów, a aktywność kataboliczna znacznie spadła pod wpływem działania insektycydu.

Anhalt i in. (2007) udowodnili, że jeśli mikroorganizmy są wystarczająco długo eksponowane na działanie IMK, są w stanie rozłożyć go w ciągu kilkudziesięciu godzin. Przykładem takim może być szczep bakteryjny zidentyfikowany jako *Pseudomonas* sp. RPT 52, który został wyizolowany z pola rolniczego z długą historią stosowania pestycydów. Szczep ten był w stanie w minimalnym podłożu metabolizować IMK w czasie ok. 40 godzin, jeżeli był on dostarczany jako jedyne źródło węgla i energii. Kinetyka degradacji tego związku wykazała kinetykę pierwszego rzędu. W literaturze tej opisane zostały dwa metabolity: mocznik imidakroplidu oraz nieznyany związek wolny od chlorków (Gupta i in. 2016). Natomiast w innych danych literaturowych wykazano, że szlaki degradacji IMK nie zawsze wykazują kinetykę pierwszego rzędu oraz znacznie się różnią w zależności od rodzaju bakterii prowadzących proces degradacji. Zaobserwowano pojawienie się kilku metabolitów, które mogą być nawet bardziej toksyczne od pierwotnego związku. Najczęściej opisywane metabolity to olefina, 4-hydroksyimidakloprid i 5-hydroksyimidakloprid, dwa ostatnie wspólnie spontanicznie

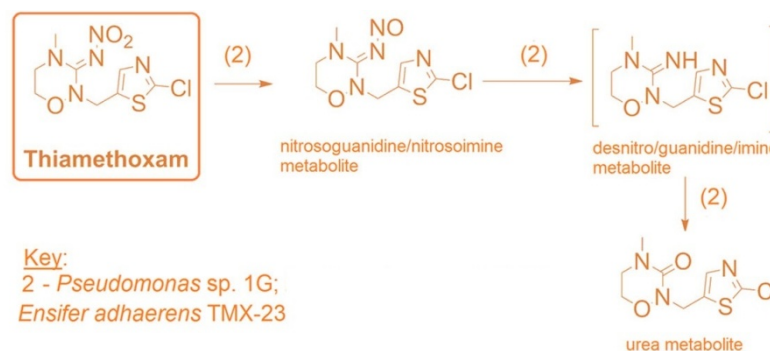
tworzą olefinę która jest 10 razy bardziej toksyczna niż substancja pierwotna. Innymi produktami rozkładu, są IMK-guanidyna, IMK-mocznik, nitrozoguanidyna. Bakterie mogą mieć również zdolność do rozkładu tego związku do kwasu 6-chloronikotynowego (dla którego opisano szlak mineralizacji przez bakterie typu *Bradyrhizobium* sp. SG-6C) (Anhalt i in. 2007, Hussain i in. 2016). Różne szlaki rozkładu IMK, prowadzone przez różne szczepy drobnoustrojów, zestawiono na rys. 6.



Rys. 6. Szlaki metaboliczne biodegradacji IMK. Liczby w nawiasach odpowiadają bakteriom, przy których zauważono odpowiedni szlak metaboliczny (Hussain i in. 2016, zmodyfikowano)

Badania nad szczepem PC-21 wykazują powstanie NO_3/NO_2 wraz z produkcją IMK guanidyny. Wskazuje to na możliwość odszczepienia grupy NO_2 na końcu pierścienia imidakolidynowego prawdopodobnie przez badany szczep, co skutkuje powstaniem IMK-guanidyny. Natomiast nie jest znany dokładny mechanizm rozkładu oraz wykorzystania IMK jako źródła węgla przez dany szczep (Anhalt i in., 2007). Prawdopodobnie w mechanizmie hydroksylacji IMK pośredniczy system cytochromu P450 (Dai i in. 2010).

Drugi z NKD – TMX również wykazuje niską podatność na biodegradację. Dotychczas opisano kilka szczepów zdolnych do jego rozkładu np. *Bacillus aeromonas* IMBL 4.1 i *Pseudomonasputida* IMBL 5.2, które w ciągu 15 dni, przy początkowym stężeniu $50\mu\text{g/ml}$, degradowały, odpowiednio, 45,28% oraz 38,23%. Optymalne warunki dla tych szczepów zwiększające efektywność degradacji badanego związku to 37°C z początkowym pH 6,0-6,5. Maksymalną degradację zauważono jedynie podczas dodania TMX do hodowli jako jedyne źródła węgla i energii. W obecności dodatkowych źródeł węgla (w formie glukozy) i azotu (w postaci siarczanu amonu), efektywność usunięcia była znacznie niższa. Nie odnotowano w hodowli obecności metabolitów, w związku z czym można wnioskować, że szczepy te są zdolne do pełnej degradacji TMX. Degradacja mikrobiologiczna TMX (w hodowlach płynnych i inokulowanych glebach) została opisana jedynie dla nielicznych gatunków tj.: *Ensiferadhaerens*, rozkładający nikotynę *Acinetobacter* sp., ryzobakterie promujące wzrost roślin, *Pseudomonas* sp., *Bacilluspumilus* SE34, *Bacillusamyloliquefaciens* IN937a, *Bacillus subtilis* FZB24 i *Sphingomonas* sp. Kataboliczne ścieżki rozkładu TMX obejmują transformację do nitrozoguanidyny, metabolitów desnitro/guanidyny mocznika. Znany jest częściowy rozkład TMX przez mikroorganizmy, natomiast nie występują żadne informacje na temat enzymów wykorzystywanych do biodegradacji tych związków (Rana i in. 2015, Hussain i in. 2016). Przykładowe szlaki metaboliczne TMX zestawiono na rys. 7.



Rys. 7. Mikrobiologiczne szlaki degradacji bakteryjnej TMX. Liczby w nawiasach odpowiadają bakteriom, przy których zauważono odpowiedni szlak metaboliczny (Hussain i in. 2016)

W 2009 roku udowodniono, że pewien szczep *Pseudomonas*, oznaczony jako 1G wykazuje zdolność do degradacji zarówno TMX, jak i IMK. Co prawda bakterie nie wykazały zdolności degradacyjnych, jeśli badane związki stanowiły jedyne źródło węgla i azotu, ale przy dodatku glukozy były w stanie rozłożyć aż 70% tych związków (przy początkowym stężeniu 50 µg/ml) w ciągu 14 dni. Wskazuje to na różny sposób degradacji NKD przez ten sam gatunek. Niemniej jednak, produktem rozkładu IMK była między innymi podobnie jak we wcześniej omawianym przypadku nitrozoguanidyna, natomiast produktem rozkładu TMX był mocznik (Pandey i in. 2009).

Mikroorganizmem wykazującym zmienną tolerancję na obecność TMX i IMK okazała się być również będąca promotorem wzrostu ryzobakteria z rodzaju *Klebsiella*. Dowiódł tego eksperyment, w którym na płytce zawierające zmodyfikowaną pożywkę agarową, zawierającą różne stężenia insektycydów (od 0 do 3200 µg/ml) wysiano 18 różnych szczepów bakterii pozyskanych z gleby pochodzącej z plantacji gorczyca, a następnie przebadano je pod kątem wyznaczenia maksymalnego poziomu tolerancji (MTL ang. *Maximum Tolerance Level*). Najwyższą wartość wykazał szczep, który na podstawie sekwencjonowania 16S rDNA zidentyfikowano jako *Klebsiella* sp. Szczep ten wykazał tolerancję na oba z zastosowanych NKD. Wartość MTL wynosiła odpowiednio 2000 µg/ml i 1600 µg/l dla TMX i IMK. Ponadto, w hodowlach sprawdzono również zmianę obszaru koloru podłoża mikrobiologicznego, świadczącego o strefie wytwarzanych sideroforów, odpowiedzialnych za wiązanie jonów żelaza pod wpływem różnych dawek NKD. Dostrzeżono, że wraz ze zwiększającą się dawką (3x, 2x, 1x dopuszczalna dawka) strefa ta się zmniejszała co może wskazywać na to, że działanie tych insektycydów mogło powodować negatywne skutki w czasie dłuższym niż trwanie eksperymentu i ich działanie nie było bezpośrednie (Ahemad i in. 2011).

Podsumowując można stwierdzić, iż oba omawiane w tej części związki są wysoce trudno rozkładalne, jednakże opisano mikroorganizmy, które są w stanie je degradować w określonych warunkach i najczęściej po wcześniejszej ekspozycji na danych NKD. Udowodniono, że istnieje co najmniej kilka różnych rodzajów bakterii bytujących w roślinach i glebie, które mogą rozłożyć nawet do 70% insektycydu, a duży potencjał w tej kwestii wykazują zwłaszcza bakterie Gram-ujemne.

5. Podsumowanie

NKD takie jak TMX i IMK to skuteczne związki ochrony roślin. Niestety są słabo degradowalne i łatwo rozprzestrzeniają się w środowisku zarówno glebowym jak i wodnym. Badania nad tą grupą substancji wykazały, że oprócz zwalczania insektów, oddziałują negatywnie na inne organizmy w tym pożyteczne zapylacze (np. pszczoły) oraz ryby i ptaki. W konsekwencji stały się one problemem w aspekcie ochrony środowiska i skłoniły do dalszego poznania ich natury. W ramach projektu PBL (ang. Project Based Learning) podjęto się przeprowadzenia badań nad degradacją TMX i IMK oraz toksycznością powstałych produktów.

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków projektu Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje POWR-03.05.00-00-Z098/17-00, w ramach którego realizowany jest PBL pt. „Kill-Bee - rozkład wybranych neonikotynoidów w procesach naturalnych oraz ocena wpływu powstających produktów degradacji na środowisko”.

Bibliografia

- [1] Acero J., Real F., Benitez J. F., Matamoros E., Degradation of neonicotinoids by UV irradiation: Kinetics and effect of real water constituents; *Separation and Purification Technology*; 211, 218–226, 2019.
- [2] Addy-Orduna L.M., Brodeur J.C., Mateo R., Oral acute toxicity of imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin in eared doves: A contribution for the risk assessment of neonicotinoids in birds; *Science of The Total Environment*, 2018.
- [3] Ahemad M., Saghir Khan M., Effects of insecticides on plant-growth-promoting activities of phosphate solubilizing rhizobacterium *Klebsiella* sp. Strain PS19; *Pesticide Biochemistry and Physiology*; 100, 51-56, 2011.
- [4] Anhalt J. C., Moorman T. B., Koskinen W. C., Biodegradation of imidacloprid by an isolated soil microorganism; *Journal of Environmental Science and Health Part 8*. 42; 509-514, 2007.
- [5] Auteri D., Arena M., Barmaz S., Neonicotinoids and bees: The case of the European regulatory risk assessment; *Science of the Total Environment*; 579, 966-971, 2017.
- [6] Babel'ová J., Šefčíková Z., Čikoš Š., Špirková A., Kovaříková V., Koppel J., Makarevich A.V., Chrenek P., Fabian D., Exposure to neonicotinoid insecticides induces embryotoxicity in mice and rabbits; *Toxicology*; 392, 71–80, 2017.
- [7] Banić N., Abramović B., Šojić D., Krstić J., Finčur N., Bošković I., Efficiency of neonicotinoids photocatalytic degradation by using annular slurry reactor; *Chemical Engineering Journal*; 286, 184–190, 2016.
- [8] Bartlett A.J., Hedges A.M., Intini K.D., Brown L.R., Maisonneuve F.J., Robinson S.A., Gillis P.L., de Solla S.R., Lethal and sublethal toxicity of neonicotinoid and butenolide insecticides to the mayfly, *Hexagenia* spp.; *Environmental Pollution*; 238, 63-75, 2018.
- [9] Bednarek A., Nicewicz Ł., Efekty narażenia pszczół na działanie NKDów; *Pasieka*; 5, 20, 2018.
- [10] Cheng Y., Possible connection between imidacloprid-induced changes in rice gene transcription profiles and susceptibility to the brown plant hopper; *NilaparvatalugensStål*; 102 (3), 213–219, 2012.
- [11] Chevillot F., Convert Y., Desrosiers M., Cadoret N., Veilleux E., Cabana H., Bellenger J.P., Selective bioaccumulation of neonicotinoids and sub-lethal effects in the earthworm *Eisenia andrei* exposed to environmental concentrations in an artificial soil; *Chemosphere*; 186, 839-847, 2017.
- [12] Choudhary A., Sharma, D.C., Dynamics of pesticide residues in nectar and pollen of mustard (*Brassica juncea*, (L.) Czern.) grown in Himachal Pradesh (India); *Environ. Monit. Assess*; 143-144, 2008.
- [13] Cycón M., Markowicz A., Borymski S., Wójcik M., Piotrowska-Seget Z., Imidacloprid induces changes in the structure, genetic diversity and catabolic activity of soil microbial communities; *J. Environ. Manag.* 131, 55-65, 2013.
- [14] Dai Y., Zhao Y., Zhang W., Yu C., Ji W., Xu W., Ni J., Yuan S., Biotransformation of thianicotinyl neonicotinoid insecticides: Diverse molecular substituents response to metabolism by bacterium *Stenotrophomonas maltophilia* CGMCC 1.1788; *Bioresource Technology*; 101, 3838–3843, 2010.
- [15] Etesami H., Alikhani H. A., Rhizosphere and endorhiza of oilseed rape (*Brassica napus* L.) plant harbor bacteria with multifaceted beneficial effects; *Biological Control*; 94, 11–24, 2016.
- [16] Finnegan M.C., Emburey S., Hommen U., Baxter L.R., Hoekstra P.F., Hanson M.L., Thompson H., Hamer M., A freshwater mesocosm study into the effects of the neonicotinoid insecticide thiamethoxam at multiple trophic levels; *Environmental Pollution*; 242, 1444-1457, 2018.
- [17] Frew J.A., Brown J.T., Fitzsimmons P.N., Hoffman A.D., Sadilek M., Grue C.E., Nichols J.W., Toxicokinetics of the neonicotinoid insecticide imidacloprid in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*); *Comparative Biochemistry and Physiology*; 205, 34–42, 2018.

-
- [18] Girolami, V., Marzaro, M., Vivan, L., Mazzon, L., Greatti, M., Giorio, C., Marton, D., Tapparo, A., Fatal powdering of bees in flight with particulates of neonicotinoids seed coating and humidity implication; *J. Appl. Entomol*; 136, 17-26, 2012.
- [19] Gonias J., Evangelos D., Oosterhuis D. M., Androniki C., Physiologic response of cotton to the insecticide imidacloprid under high-temperature stress; *Journal of plant growth regulation*; 27.1, 77-82, 2008.
- [20] Gupta M., Mathura S., Sharma T. K., Rana M., Gairolab A., Navania N. K., Pathania R., A study on metabolic prowess of *Pseudomonas* sp. RPT 52 to degrade imidacloprid, endosulfan and coragen; *Journal of Hazardous Materials*; 301, 250–258, 2016.
- [21] Hallmann C.A., Foppen R.P., van Turnhout C.A., de Kroon H, Jongejans E., Declines in insectivorous birds are associated with high neonicotinoid concentrations; *Nature*, 2014.
- [22] Han W., Tian Y., Shen X., Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview; *Chemosphere*; 192, 59-65, 2018.
- [23] Hong X., Zhao X., Tian X., Li J., Zha J., Changes of hematological and biochemical parameters revealed genotoxicity and immunotoxicity of neonicotinoids on Chinese rare minnows (*Gobiocypris rarus*); *Environmental Pollution*; 233, 862-871, 2018.
- [24] Hussain S., Hartley C., Shettigar M., Pandey G., Bacterial biodegradation of neonicotinoid pesticides in soil and water systems; *FEMS Microbiology Letters*; 363, 23, 2016.
- [25] Jagiełło K., Badanie obecności pestycydów w kwiatostanach rzepaku w Polsce, *Greenpeace*; 3-10, 2015.
- [26] Jiang J., Ma D., Zou N., Yu X., Zhang Z., Liu F., Mu W., Concentrations of imidacloprid and thiamethoxam in pollen, nectar and leaves from seed dressed cotton crops and their potential risk to honeybees (*Apis mellifera* L.); *Chemosphere*; 201, 159-167, 2018.
- [27] Kadej M., Smolis A., Znaczenie pszczół i dzikich zapylaczy w ochronie ekosystemów i rolnictwie; *Pszczoly proszą o pomoc*; Legnica, 2015.
- [28] Kitsiou V., Filippidis N., Mantzavinos D., Poullos I., Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions; *Applied Catalysis B: Environmental*; 86, 27-35, 2009.
- [29] Krzepińko A., Znaczenie reakcji wolnorodnikowych w toksyczności insektycydów dla organizmów ssaków; *Postępy Nauk Rolniczych*; 2, 151-161, 2010.
- [30] Li Y., Su P., Wen K., Bi G., Cox M., Adsorption-desorption and degradation of insecticides clothianidin and thiamethoxam in agricultural soils; *Chemosphere*; 207, 708-714, 2018.
- [31] Miksch K., Felis E., Kalka J., Sochacki A., Drzymała J., Mikrozanieczyszczenia w środowisku – występowanie, interakcje, usuwanie; *Wydawnictwo Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa Naukowego Ochrony Środowiska*, Koszalin, 2016.
- [32] Mineau P., Palmer C., The Impact of the Nation's Most Widely Used Insecticides on Bird; *American Bird Conservancy*, 2013.
- [33] Morrissey C.A., Mineau P., Devries J.H., Sanchez-Bayo F., Liess M., Cavallaro M.C., Liber K., Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review; *Environment International*; 74, 291-303, 2015.
- [34] Nauen R., Ebbinghaus-Kintscher U., Salgado V.L., Kausmann M., Thiamethoxam is a neonicotinoid precursor converted to clothianidin in insects and plants; *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 76, 55-69, 2003.
- [35] Pandey G., Dorrian S.J., Russell R.J., Oakeshott J.G., Biotransformation of neonicotinoid insecticides imidacloprid and thiamethoxam by *Pseudomonas* sp. 1G; *Biochemical and Biophysical Research Communications*; 380, 710-714, 2009

- [36] Prosser R.S., de Solla S.R., Holman E.A.M., Osborne R., Robinson S.A., Bartlett A.J., Maisonneuve F.J., Gillis P.L., Sensitivity of the early-life stages of freshwater mollusks to neonicotinoid and butenolide insecticides; *Environmental Pollution*; 218, 428-435, 2016.
- [37] Quarles W., Neonicotinoids, Bees, Birds and Beneficial Insects; *Common Sense Pest Control Quarterly - Special Issue*, 2014.
- [38] Rana S., Jindal V., Mandal K., Kaur G., Gupta V.K., Thiamethoxam degradation by *Pseudomonas* and *Bacillus* strains isolated from agricultural soils; *Environ Monit Assess*; 187, 300, 2015.
- [39] Rico A., Arenas-Sánchez A., Pasqualini J., García-Astillero A., Cherta L., Nozal L., Vighi M., Effects of imidacloprid and a neonicotinoid mixture on aquatic invertebrate communities under Mediterranean conditions; *Aquatic Toxicology*; 204, 130–143, 2018.
- [40] Rodrigues K.J.A., Santana M.B., Do Nascimento J.L.M., Picanco-Diniz D.L.W., Maue's L.A.L., Santos S.N., Ferreira V.M.M., Alfonso M., Durán R., Faro L.R.F., Behavioral and biochemical effects of neonicotinoid thiamethoxam on the cholinergic system in rats; *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 73, 101–107, 2010.
- [41] Sadowska-Rociek A., Cieślak E., Pestycydy nowej generacji – pozostałości w żywności, metody oznaczania i wyzwania analityczne, W: *Technologia Produkcji i Bezpieczeństwo Żywności*; Oddział Małopolski Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności; 215-223, Kraków, 2014.
- [42] Simon-Delso N., Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites; *Environmental Science and Pollution Research*; 22, 5-34, 2014.
- [43] Vieira C.E.D., Perez M.R., Acayaba R.D., Raimundo C.C.M., dos Reis Martinez C.B., DNA damage and oxidative stress induced by imidacloprid exposure in different tissues of the Neotropical fish *Prochilodus lineatus*; *Chemosphere*; 195, 125-134, 2018.
- [44] Vryzas Z., Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing action; *Current Opinion in Environmental Science & Health*; 4, 5-9, 2018.
- [45] Wang K., Mu X., Qi S., Chai T., Pang S., Yang Y., Wang C., Jiang J., Toxicity of a neonicotinoid insecticide, guadipyr, in earthworm (*Eisenia fetida*); *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 114, 17–22, 2015.
- [46] Wang Y., Wu S., Chen L., Wu C., Yu R., Wang Q., Zhao X., Toxicity assessment of 45 pesticides to the epigeic earthworm *Eisenia fetida*; *Chemosphere*; 484–491, 2012.
- [47] Wood T. J., Goulson D., The environmental risks of neonicotinoid pesticides: a review of the evidence post 2013; *Environ Sci Pollut Res*; 24, 17285–17325, 2017.
- [48] Yáñez K.P., Bernal J.L., Nozal M.J., Martín M.T., Bernal J., Determination of seven neonicotinoid insecticides in beeswax by liquid chromatography coupled to electrospray-mass spectrometry using a fused-core column; *Journal of Chromatography A*; 1285, 110–117, 2013.
- [49] Žabar R., Komel T., Fabjan J., BavconKralj M., Trebše P., Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin; *Chemosphere*; 89, 293-301, 2012.
- [50] Zhang P., Ren C., Sun H., Min L., Sorption, desorption and degradation of neonicotinoids in four agricultural soils and their effects on soil microorganisms; *Science of the Total Environment*; 615, 59-69, 2018a.
- [51] Zhang Q., Wang X., Li Z., Jin H., Lu Z., Yu C., Huang Y., Zhao M., Simultaneous determination of nine neonicotinoids in human urine using isotope-dilution ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; *Environmental Pollution*; 240, 647-652, 2018b.
- [52] www1. Leszek Horwath, Zakaz dla Neonikotynoidów;

-
- [53] https://miesiecznikpszczelarstwo.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=139:zakaz-dlaneonikotynoidow-72013&catid=14:rok-2013&Itemid=20, 20.11.2018
- [54] www2. Richard Brenneman, Nicotine-based pesticides, bees, and the deniers; <https://richardbrenneman.wordpress.com/2017/01/13/nicotine-based-pesticides-bees-and-the-deniers/>, 20.11.2018
- [55] www3. Piotr Krawczyk, EFSA potwierdza: Neonikotynoidy niebezpieczne dla pszczół;
- [56] <http://www.zwiazekpszczelarski.pl/efsa-potwierdza-NKD-niebezpieczne-dla-pszczol>, 20.11.2018
- [57] www4. Somers N., Chung R., Neonicotinoids;
- [58] https://www.publichealthontario.ca/en/eRepository/Case_Study_Neonicotinoids_2015.pdf, 20.11.2018
- [59] Brotherton C., Seeds of poison: new research suggests that the world's most widely used insecticide is linked to declining bird populations; http://sitn.hms.harvard.edu/flash/2014/seeds-of-poison-new-research-suggests-that-the-worlds-most-widely-used-insecticide-is-linked-to-declining-bird-populations/?fbclid=IwAR0B3ew5X1I7EVThXNkxchoOGAcUV4PH34Dcs7DnGwAvOoco57n7kN_hy1g, 20.11.2018

Właściwości katalityczne materiałów na bazie wybranych odpadów z sektora energetyki

Curyło Karolina¹, Samojeden Bogdan¹, Czuma Natalia¹, Zarębska Katarzyna¹

¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki Paliw e-mail: karolina.curylo@onet.com

Streszczenie

Obecny stopień zagospodarowania odpadów powstających z sektora energetyki można uznać za zadowalający. Jest to spowodowane rozwojem nowych technologii i ciągłym poszukiwaniem coraz to skuteczniejszych metod wykorzystania produktów ubocznych. Produkty otrzymane z popiołu lotnego są szeroko wykorzystywane w przemyśle i inżynierii środowiska. Celem artykułu jest przedstawienie możliwości wykorzystania popiołów lotnych jako katalizatorów.

Słowa kluczowe: popioły lotne, odpady, kataliza

1. Wstęp

Produkcja energii elektrycznej w Polsce jest oparta głównie na węglu (96%), a efektem ubocznym jest duża ilość odpadów paleniskowych. Ilość otrzymanych odpadów dochodzi do 34,4 mln ton w skali roku. Stan taki wywołuje negatywne skutki w środowisku naturalnym, dlatego zagospodarowanie odpadów, szczególnie przemysłowych, zostało zaliczone do priorytetów polityki ekologicznej państwa. Różne gatunki węgla i odmiany kotłów energetycznych powodują, że popioły lotne z nich mają zróżnicowane właściwości, co ma znaczenie dla wykorzystania gospodarczego. Wciąż podejmowane są nowe działania, które mają na celu ograniczenie ilości generowanych odpadów, poszukiwanie nowych technologii ich wykorzystania, oraz zminimalizowanie niekorzystnego ich wpływu na środowisko. Aby poprawić efektywność tych działań od 2008 roku wprowadzone zostały nowe regulacje prawne.

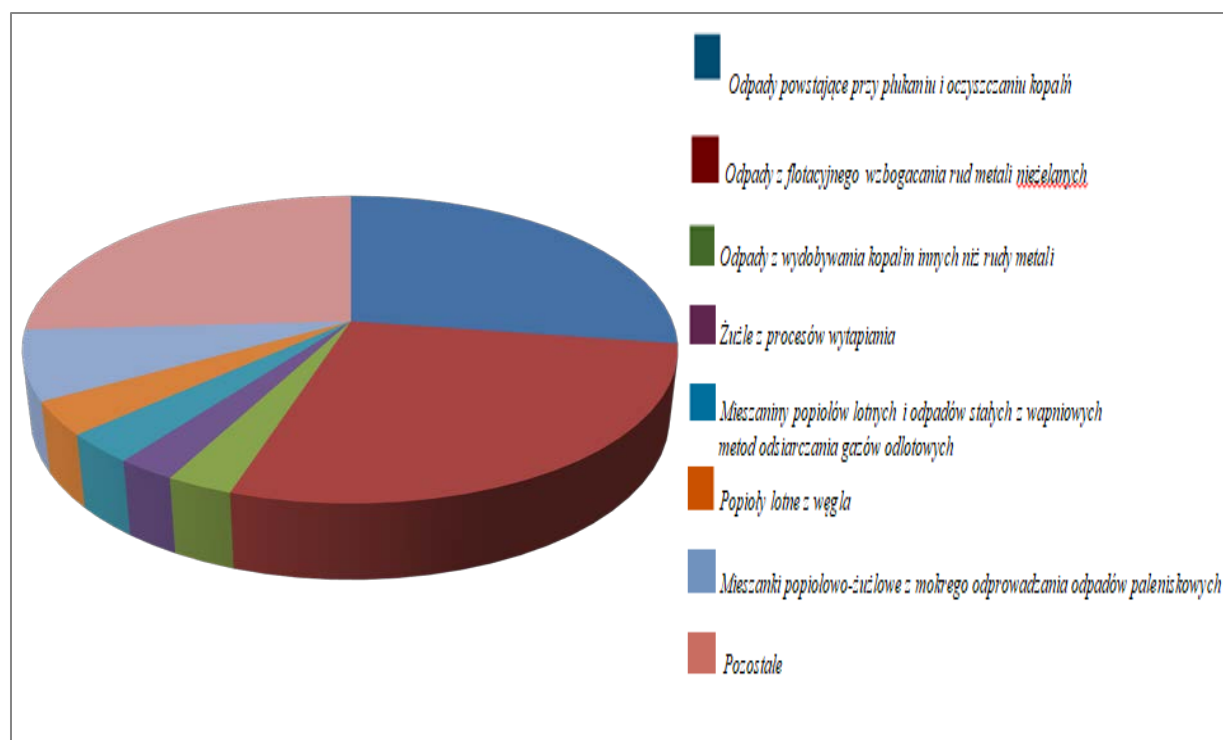
2. Stan prawny

Ustawa z dnia 10 lipca 2008r. o odpadach wydobywczych opublikowana została w Dz.U. Nr 138 poz. 865.

Celem ustawy jest zapobieganie powstawaniu odpadów wydobywczych i ograniczenie ich negatywnego wpływu na środowisko. Ma się to odbywać poprzez stosowanie zasad gospodarowania odpadami wydobywczymi i zasad dotyczących obiektów unieszkodliwiania odpadów wydobywczych, uzyskiwanie pozwoleń związanych z odpadami wydobywczymi.

Został również określony sposób postępowania z tym rodzajem odpadów. Zobowiązuje on ich wytwórców do poszukiwania sposobów, które zapobiegą bądź ograniczą ich ilość i tym samym nie będą miały negatywnego wpływu na środowisko i zdrowie oraz życie ludzi.

Powstałe odpady należy poddać odzyskowi, a jeżeli to niemożliwe konieczne jest przekazanie odpadów wydobywczych do najbliższej położonych miejsc w których mogą być poddane procesom unieszkodliwiania.



Rys. 2.1 Odpady przemysłowe wytworzone w Polsce w 2007r. [1]

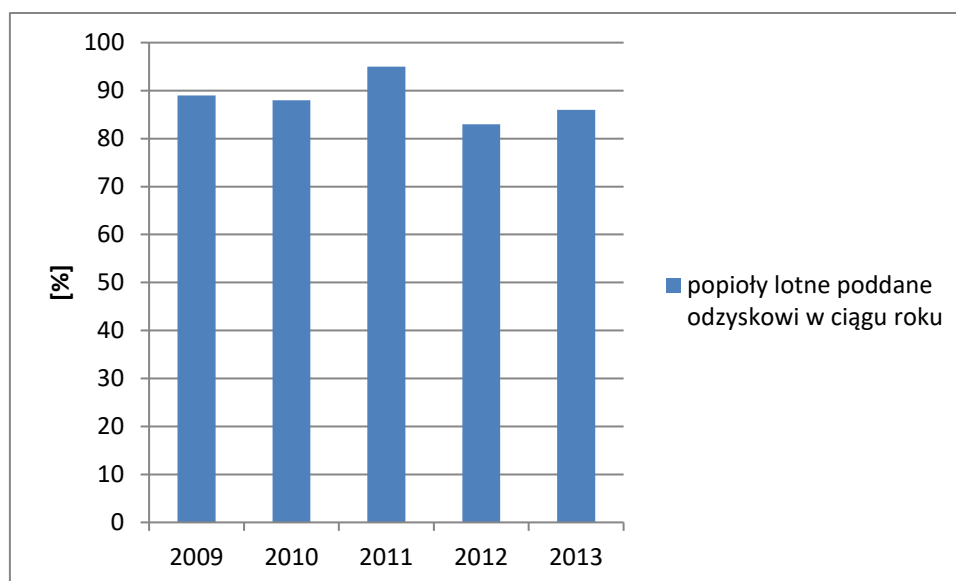
3. Popiół lotny

Popiół lotny jest to drobnoziarnista frakcja popiołów powstałych w czasie spalania paliw. Popioły ze spalania węgla brunatnego są wykorzystywane do rekultywacji wyrobisk w kopalniach węgla brunatnego, problemem jest zagospodarowanie odpadów paleniskowych ze spalania węgla kamiennego.

Dość powszechne traktowanie popiołów lotnych jako szkodliwego odpadu jest mylne. Ten materiał znajduje liczne zastosowania w gospodarce, a nawet stanowi surowiec do bardziej zaawansowanych technologii.

Rys. 3.1 przedstawia w procentach stopień odzyskania popiołów lotnych w latach 2009-2013. Wykorzystanie popiołów lotnych od kilku lat utrzymuje się na stałym poziomie w granicach 90%.

Ponad 30% powstałych w elektrowniach popiołów wykorzystywanych jest jako składnik materiałów przeznaczonych do wypełniania wyrobisk górniczych w kopalniach znajdujących się na Górnym Śląsku. Przemysł materiałów budowlanych również jest jednym z głównych użytkowników popiołów lotnych, wykorzystuje ich ponad 55%. W przemyśle materiałów budowlanych popioły lotne wykorzystywane są na szeroką skalę. Głównymi kierunkami ich wykorzystywania jest produkcja: cementów, klinkieru cementu portlandzkiego, kruszyw lekkich, betonów i wyrobów ceramiki budowlanej.



Rys. 3.1. Popioły lotne poddane odzyskowi w ciągu roku

3.1. Właściwości fizykochemiczne popiołów

Naturalny popiół lotny znajduje zastosowanie głównie do produkcji cementu i spoiw, ale to wydzielanie określonych frakcji ziarnowych podkreśla poszczególne właściwości i umożliwia zastosowanie popiołów lotnych w innych obszarach.

Badania wykazały, że wraz ze wzrostem wielkości frakcji najdrobniejszych zachodzą zmiany takie jak wzrost powierzchni właściwej, większy udział związków metali lekkich, okresowy wzrost zawartości mikrosfer i składników o właściwościach magnetytowych. [3]

Pożądanymi właściwościami fizykochemicznymi można starać się uzyskać stosując obróbkę dostosowaną do potrzeb. Taka obróbka może obejmować:

- Dmielanie, które powoduje wzrost powierzchni właściwej
- Hydrofobizację, która ma za zadanie zmienić powierzchnię ziaren w powierzchnię hydrofobową
- Obróbkę magnetyczną, powodującą odseparowanie ziaren magnetycznych
- Obróbkę termiczną, np. spalanie czy spiekanie popiołów lotnych

3.2. Przykładowe produkty uzyskiwane z popiołów lotnych

Mikrosfery – wartościowy materiał, który stosuje się jako termoizolację, lekki obciążnik płuczek wiertniczych, nośniki katalizatorów czy do środków ochrony roślin. Najwięcej uzyskuje się ich w Chinach, Rosji i w Kazachstanie.

Popioły aktywowane – stosowane w betonach, aby zmniejszyć zużycie cementu i uzyskać produkt o lepszej jakości. Stosowane są też w produkcji spoiw, ponieważ powodują wzrost właściwości wiążących.

Popioły ze spalania węgla brunatnego – jako nawozy wapniowo – siarkowe

Hydrofobizowane popioły lotne – znajdują zastosowanie w izolowaniu fundamentów lub zabezpieczeniu rurociągów przed korozją i utratą ciepła.

4. Kataliza

Kataliza polega na przyspieszeniu reakcji chemicznej pod wpływem niewielkiej ilości katalizatora. Katalizator nie jest zużywany w reakcji i nie jest uwzględniany w równaniu stechiometrycznym. Nie powoduje on zmiany równowagi chemicznej, ale ma wpływ na to jak szybko układ znajdzie się w tym stanie.

Zjawisko to jest szeroko wykorzystywane w przemyśle rafineryjnym, tworzyw sztucznych, czy petrochemicznym, aby móc otrzymywać:

- Surowce stosowane jako źródła energii, takie jak benzyny, nafty, czy oleje napędowe
- Surowce do przeróbki chemicznej: lekkie alkeny, gaz syntezowy
- Produkty przeróbki chemicznej: alkohole, estry, kwasy, aldehydy, aminy, amidy, ketony, polimery

Szacuje się, że na wykorzystaniu zjawiska katalizy opiera się ponad 90% produkcji przemysłu chemicznego. Katalizatory są stosowane także w dziedzinie ochrony środowiska, stosuje się katalityczne dopalanie spalin generowanych przez samochody i usuwanie zanieczyszczeń z gazów wylotowych w instalacjach przemysłowych. Można je spotkać w różnych formach, w zależności od tego w jakiej dziedzinie mają znaleźć zastosowanie. Mogą to być granulki, gąbki bądź siatki – stosowane głównie jako katalizatory przemysłowe, czy też monokryształy, których używa się w badaniach modelowych. Aby usprawnić działanie katalizatora, często dodaje się do nich niewielkie ilości substancji, które ulepszają strukturę geometryczną składnika aktywnego. Substancje te to promotory. Za promotory, które są stosowane najpowszechniej, można uznać związki zawierające potas, fosfor, berylłowce. [5]

Katalizatory stosowane w procesach przemysłowych, aby można było je uznać za użyteczne, muszą mieć szczególne właściwości.

Powinny charakteryzować się:

- Wysoką aktywnością, żeby można było uzyskać wysokie przereagowanie, nie zużywając zbyt dużo energii
- Selektywnością, żeby uniknąć zużywania substratów na niepotrzebne reakcje uboczne
- Żywotnością, żeby mogły działać w sposób ciągły
- Powtarzalnością preparatyk
- Zdolnością do szybkiej regeneracji
- Wysoką wytrzymałością na działanie sił np. ściskających [5]

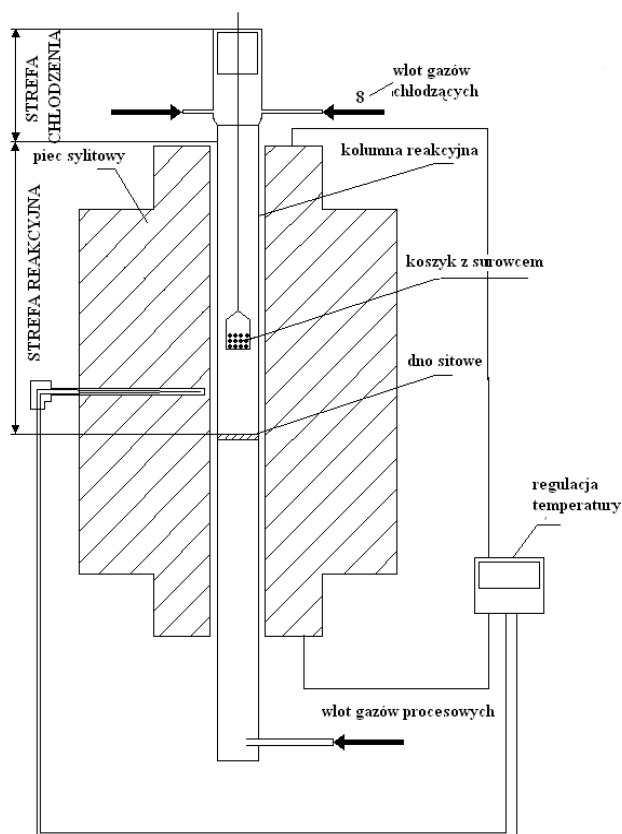
5. Część eksperymentalna

Próbkę popiołu lotnego ze spalania oleju opałowego AS potraktowano mieszaniną HCl i HNO₃ w stosunku molowym 3:1 i odstawiono. Po 24 godzinach dodano 50 ml HF (49-51%) w celu usunięcia krzemionki. Ponownie odstawiono na 24 godziny. Po tym czasie próbkę przesączono i przepłukiwano, aż do uzyskania odczynu obojętnego przesącza.

Materiał rozdzielono na dwie próbki AS1 i AS2. Próbkę AS2 poddano procesowi aktywacji fizycznej w reaktorze laboratoryjnym, zaprojektowanym i zbudowanym na Wydziale Energetyki i Paliw AGH. Aktywację prowadzono w temp. 850°C, w atmosferze ditlenku węgla, przez 15 min. Aktywacja została przeprowadzona w aparacie zbudowanym na Wydziale Energetyki i Paliw AGH. (Rys 1)

Główną częścią aparatury jest stalowa rura, będąca kolumną reakcyjną. Kolumna reakcyjna, ze względu na konieczność utrzymania wysokiej temperatury znajduje się w piecu, który pozwala na podgrzanie surowca i gazów do temperatury 1200 °C. W połowie wysokości pieca znajduje się, przymocowane do kolumny reakcyjnej, dno sitowe, służące do równomiernego rozprowadzenia gazów procesowych w kolumnie reakcyjnej. Koszyk w którym znajduje się surowiec wykonany jest z żaroodpornej siatki drucianej, aby umożliwić przepływ gazu. Koszyk z próbką opuszcza się do połowy wysokości pieca. W połowie wysokości pieca znajduje się, wbudowana w wypełnienie pieca, termopara regulująca temperaturę pieca. Termopara podłączona jest do regulatora. W dno sitowe wbudowana jest termopara pokazująca rzeczywistą temperaturę gazów procesowych przepływających przez koszyk z próbką. Wlot gazu procesowego znajduje się w dolnej części kolumny reakcyjnej, przed piecem. Wlot gazu inertnego służącego do chłodzenia koszyka z próbką znajduje się na początku w strefie chłodzenia, aby umożliwić szybkie ochłodzenie koszyka z próbką bez konieczności

chłodzenia pieca sylitowego. Wylot gazów z kolumny reakcyjnej znajduje się na jej szczycie, w strefie chłodzenia.



Rys.1 Reaktor laboratoryjny

Wykonano pomiar powierzchni właściwej obu próbek. Korzystano z aparatu Autosorb®-1-C (Quantachrome Instruments, USA). Dla próbki AS1 powierzchnia BET wyniosła 2,446 m²/g dla próbki AS2 13,012 m²/g.

Wykonano również analizę XRF w celu identyfikacji pierwiastków w próbce. Wyniki zawarte są w tabeli 1.

Jest to czuła metoda analityczna do określania koncentracji pierwiastków w próbce. Obecnie najczęściej stosowana. Znajduje szerokie zastosowanie ze względu na szybkość analizy i brak konieczności przygotowania próbek. Fluorescencja rentgenowska XRF (ang. X-rayfluorescence) polega na wtórnej emisji promieniowania rentgenowskiego (fluorescencji) z materii, która została wzbudzona za pomocą bombardowania wysokoenergetycznym promieniowaniem rentgenowskim lub promieniowaniem gamma

Tab. 1. Wyniki analizy XRF

Component	OFA*	OFAA15**
Al	584.9 ppm	628.7 ppm
Si	765.1 ppm	0.103 %
P	733.2 ppm	723.6 ppm
S	10.066 %	8.373 %
Cl	98.9 ppm	0.299 %
K	21.9 ppm	0.299 %
Ca	416.2 ppm	618.1 ppm

Ti	16 ppm	11.7 ppm
V	0.480 %	972.7 ppm
Cr	0 ppm	28.9 ppm
Mn	2.9 ppm	9.6 ppm
Fe	518.3 ppm	544.2 ppm
Ni	676.4 ppm	323.3 ppm
Cu	3.4 ppm	13.6 ppm
Zn	14.5 ppm	18.8 ppm
Ag	39 ppm	44 ppm
CHO	89.065 %	85.791 %

*OFA- popiół lotny

**OFAA15-popiół po aktywacji kwasowej oraz po 15 min aktywacji w atmosferze ditlenku węgla

5.1. Omówienie wyników

Powierzchnia właściwa: odnotowano pięciokrotny wzrost powierzchni po procesie aktywacji.

Zmiana składu: w wyniku zastosowanych działań nastąpiły zmiany w składzie.

- Zawartość krzemu wzrosła
- Zmniejszyła się zawartość siarki
- Nieznacznie zwiększyła się zawartość miedzi, cynku, żelaza.

Z uwagi na fakt iż zaprezentowane badania są badaniami wstępnymi, na ich podstawie można stwierdzić że celowe będzie wprowadzenie innych parametrów aktywacji takich jak zmiana składu mieszaniny kwasów, zmiana czasu aktywacji lub czynnika aktywującego.

6. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują na możliwości zwiększenia powierzchni właściwej próbki. W wyniku badań zanotowano wzrost powierzchni właściwej.

Skład uległ zmianie. Pomimo zastosowania mieszaniny kwasów, nie udało się zmniejszyć zawartości metali w próbce.

W próbce wciąż znajduje się krzemionka, którą starano się wyeliminować za pomocą kwasu fluorowodorowego.

Podziękowanie

Składam podziękowania opiekunom i członkom Koła Naukowego Indygo za pomoc uzyskaną podczas prowadzenia badań.

Bibliografia

- [1] Góralczyk S., Baic. I. Odpady z górnictwa węgla kamiennego i możliwości ich gospodarczego wykorzystania.
- [2] Ściubidło A., Ściubidło P. Wykorzystanie popiołów lotnych w inżynierii środowiska
- [3] Hyncar J., Szczygielski T. Stan i perspektywy zwiększenia produktywnego zagospodarowania UPS
- [4] Bakalarz A. Analiza składu skał i minerałów za pomocą
- [5] Grzybowska – Świerkosz B. Elementy katalizy heterogenicznej

-
- [6] Buczek B. Kaniuk U. Aparatura do karbonizacji i aktywacji surowców węglowych – karbonizacja w atmosferze CO₂

Technologie magazynowania energii w świetle wzrastającego potencjału odnawialnych źródeł energii

Bartosz Kwiatek¹

¹*Instituto Maszyn i Urzędzeń Energetycznych, Politechnika Śląska, email: Bartosz.Kwiatek@polsl.pl*

Streszczenie

W niniejszym artykule poruszono kwestię wzrastającego potencjału odnawialnych źródeł energii oraz konieczności zwiększenia zdolności regulacyjnych poprzez implementację technologii magazynowania energii. Działania Unii Europejskiej ukierunkowane są na szersze wykorzystanie energetyki odnawialnej, zatem należy podjąć kroki zmierzające do zachowania bezpieczeństwa funkcjonowania systemu elektroenergetycznego. W ramach pracy omówiono też zadania pełnione przez systemy magazynowania energii oraz scharakteryzowano rozwiązania odpowiednie dla pełnienia funkcji regulacyjnych.

Słowa kluczowe: magazynowanie energii, odnawialne źródła energii, fluktuacje mocy

1. Wprowadzenie

Perspektywa nieuchronnego wyczerpania się zasobów naturalnych wykorzystywanych w ramach energetyki konwencjonalnej, niepodważalnie zachodzące zmiany klimatyczne oraz postępująca degradacja środowiska naturalnego przyczyniająca się do pogorszenia zdrowia populacji oraz strat podyktowanych przez wzmożoną zachorowalność na choroby nowotworowe wywierają coraz większą presję na rozbudowę infrastruktury wytwórczej opartej o odnawialne źródła energii (OZE). Energetyka odnawialna wpisuje się także w działania w zakresie dywersyfikacji produkcji energii elektrycznej oraz przyczynia się do zwiększenia niezależności energetycznej. Wiele państw podejmuje zatem szereg działań proekologicznych, również na szczeblu legislacyjnym, które wpływają korzystnie na rozwój tych źródeł wytwórczych. Przykładowo, strategia rozwoju „Ramy polityki w zakresie klimatu i energii do roku 2030” przedstawiona przez Komisję Europejską zakłada między innymi osiągnięcie do tego czasu, co najmniej 27% udziału energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych w całkowitym zużyciu energii, a także dalszą dekarbonizację sektora gospodarczego [1]. Niezaprzeczalnie źródła energetyki odnawialnej stanowią odpowiedź na narastające problemy zmian klimatycznych oraz degradacji środowiska, jednakże intensywny rozwój instalacji bazujących na energii promieniowania słonecznego oraz wiatru o niestabilnym i nieprzewidywalnym charakterze pracy prowadzi jednocześnie do zaburzeń w funkcjonowaniu systemu elektroenergetycznego (SEE). Oddziaływanie to jest szczególnie niekorzystne w przypadku systemów opartych w głównej mierze na jednostkach konwencjonalnych wykorzystujących paliwo węglowe, a więc dotyczy także Polski.

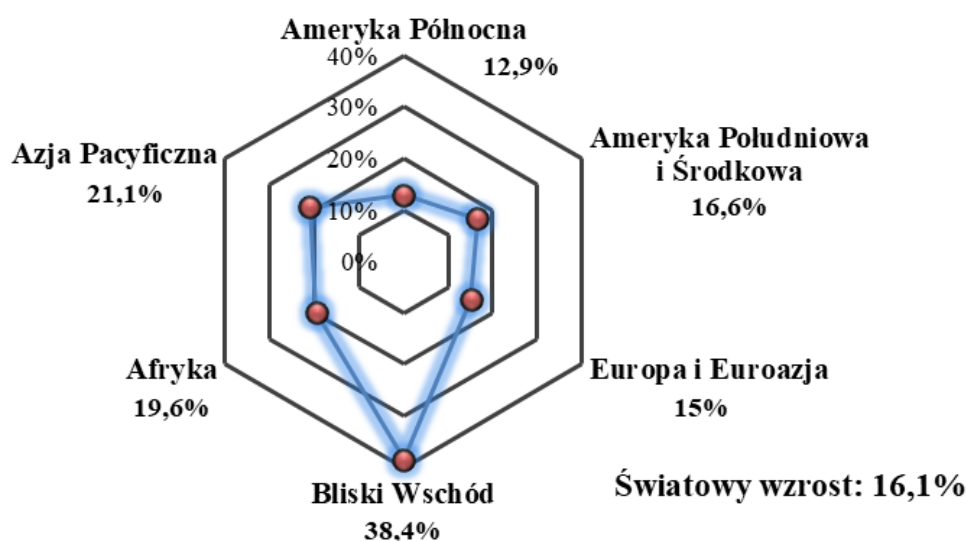
Rozwiązaniem dla narastających problemów związanych z intensywnym rozwojem instalacji o niestabilnej generacji mocy są jednostki pełniące funkcje regulacyjne, do których zalicza się systemy magazynowania energii. W odróżnieniu od klasycznych jednostek szczytowych o krótkim czasie rozruchu – między innymi turbin gazowych i gazowych silników tłokowych, umożliwiają one pracę pozostałym jednostkom w okresach nadprodukcji energii elektrycznej, ograniczając tym samym liczbę wymuszonych wyłączeń. Technologie magazynowania energii oprócz pełnienia funkcji regulacyjnych mogą również odpowiadać za poprawę i utrzymanie określonej jakości energii, przy jednoczesnym podniesieniu bezpieczeństwa jej dostaw. Biorąc pod uwagę intensywny wzrost udziału mocy wygenerowanej w ramach odnawialnych źródeł energii, jak również związany z nim wzrost ryzyka zachwiania funkcjonowania systemu elektroenergetycznego, to należy spodziewać się narastającej potrzeby implementacji układów pozwalających na akumulację energii elektrycznej.

2. Perspektywa wzrostu znaczenia odnawialnych źródeł energii

W ostatnim czasie szczególnie widoczna jest światowa tendencja wzrostu znaczenia odnawialnych źródeł energii. Oprócz niewątpliwej ich zalety, jaką jest brak bezpośredniej emisji gazów cieplarnianych obciążających środowisko, to stanowią one istotny element energetyki rozproszonej. Możliwość wytwarzania energii w pobliżu odbiorców wpływa korzystnie na ograniczenie strat przesyłowych oraz podnosi bezpieczeństwo zasilania danego regionu. Instalacje pracujące w ramach energetyki rozproszonej stanowią ponadto mniej dogodny cel do szybkiej

neutralizacji w przypadku wszczęcia konfliktu militarnego. Odnawialne źródła energii mogą spełnić istotną rolę w obliczu nieuchronnego wyczerpywania się konwencjonalnych paliw kopalnych przy jednocześnie postępującym wzroście zapotrzebowania na energię, który podyktowany jest przez stale rosnącą populację oraz podnoszenie się poziomu życia ludności. Ponadto stwarzają one możliwość zasilania odbiorców w obszarach odizolowanych lub z ograniczonym dostępem do infrastruktury przesyłowej. Mogą one również przynosić innego rodzaju korzyści. Interesująca jest między innymi koncepcja zastosowania pływających platform paneli fotowoltaicznych pozwalających na użyteczne zagospodarowanie powierzchni zbiorników wodnych, a jednocześnie ograniczających proces parowania. Zatem ich zastosowanie może przynieść znaczne korzyści na obszarach o ujemnym bilansie wodnym lub borykających się z rosnącym deficytem powierzchni, który ma miejsce na przykład w Japonii. Pozytywny efekt zastosowania pływających platform paneli fotowoltaicznych widoczny jest nie tylko w zakresie retencji wód mającej na celu jej dalsze zagospodarowanie na potrzeby irygacji pól uprawnych lub zabezpieczenia odpowiedniej ilości na okres przedłużających się susz, ale również w chłodzeniu paneli przez wodę. Poprawa chłodzenia prowadzi do ograniczenia spadku ich sprawności wraz ze wzrostem temperatury. Instalacja tego typu o mocy 70 MW powstała już w pobliżu miasta Huainan (prowincja Anhui, Chiny) na płytkim akwenu słodkowodnym utworzonym w ramach rekultywacji terenów pokopalnianych. Planowana jest dalsze rozbudowanie mocy zainstalowanej do poziomu 1 GW. Podobne instalacje powstały także niedaleko Londynu (moc około 6,3 MW) oraz w Japonii (mocy blisko 1,2 MW) [2].

Korzystne cechy odnawialnych źródeł energii oraz podejmowane działania proekologiczne zmierzające do ograniczenia emisji substancji szkodliwych sprzyjają intensyfikacji ich wykorzystania. W ostatnich latach obserwuje się systematyczny wzrost zużycia energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych. Światowe zapotrzebowanie na energię pierwotną w roku 2017 zostało oszacowane na poziomie 157135 TWh, z czego blisko 5660 TWh zostało zaspokojone przez pozostałe OZE, tzn. z wykluczeniem hydroenergii [3]. Odnotowany w latach 2005 – 2015 względny roczny przyrost zużycia energii pochodzącej z tych źródeł został przedstawiony na rys. 1.



Rys. 1. Względny roczny przyrost zużycia energii pierwotnej pochodzącej z pozostałych źródeł odnawialnych w latach 2005 – 2015 (opracowanie własne na podstawie danych [3])

Analizując dane przedstawione na rys. 1 można zauważyć wyraźną tendencję wzrostową w zakresie znaczenia i wykorzystania OZE. Na przestrzeni dekady, pomiędzy rokiem 2005, a 2015 występował roczny przyrost zużycia energii ze źródeł odnawialnych na poziomie nieco ponad 16%. Interpretując wskazane dane nie należy utożsamiać względnego przyrostu z bezwzględnym przyrostem energii. Przykładowo największy względny przyrost zużycia energii z tych źródeł miał miejsce na Bliskim Wschodzie, jednakże jej poziom bazowy był stosunkowo niewielki, a zatem bezwzględne zużycie energii wyrażone w TWh mogło być wyższe na innych obszarach. Przedstawiona jednak interpretacja graficzna na rys. 1 obrazuje w przejrzysty sposób dynamikę zmian w zakresie wykorzystania niekonwencjonalnych jednostek generacji energii w różnych regionach świata. Znaczny przyrost na Bliskim Wschodzie uwarunkowany jest występowaniem wybitnie korzystnych warunków

klimatycznych dla rozwoju jednostek wykorzystujących promieniowanie słoneczne – klimat zwrotnikowy suchy i skrajnie suchy. W niedalekiej przyszłości należy spodziewać się dalszego wzrostu wykorzystania tego rodzaju instalacji w tym regionie. Informacje przedstawione w opracowaniu [4] jasno wskazują, iż podjęte zostały działania na rzecz zwiększenia zdolności wytwórczych o dodatkowe 61 GW w ramach energetyki słonecznej. Mówiąc o wzroście zainteresowania odnawialnymi źródłami energii, haniebnym czynem byłoby nie podkreślić ich niezwykle dynamicznego rozwoju, jaki ma miejsce w Chinach. W perspektywie ostatnich pięciu lat odnotowano tam nawet większy przyrost energii pochodzącej z energetyki odnawialnej od łącznego przyrostu, który miał miejsce we wszystkich państwach europejskich [3].

2.1. Rozwój źródeł odnawialnych w odniesieniu do polityki Unii Europejskiej

Polityka energetyczna Unii Europejskiej (UE) ukierunkowana jest na podejmowanie działań w zakresie ograniczenia emisji gazów cieplarnianych i zachowanie konkurencyjności przy jednoczesnej realizacji zrównoważonego rozwoju oraz zagwarantowaniu nadrzędnego bezpieczeństwa energetycznego. Wyznacza ona konieczność realizacji działań prowadzących do osiągnięcia zakładanych celów w kwestii klimatu i wykorzystania energii do roku 2020, 2030 i 2050. Między innymi pakiet klimatyczno-energetyczny do roku 2020, będący zbiorem wzajemnie uzupełniających się aktów prawnych wprowadził zbiór obligatoryjnych przepisów w celu ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, zwiększenia efektywności energetycznej, a także zwiększenia udziału zużycia energii ze źródeł odnawialnych o 20% w całkowitym zużyciu energii do roku 2020. Ponadto dotyczy on sektora transportowego i zakłada osiągnięcie 10% udziału biopaliw [5].

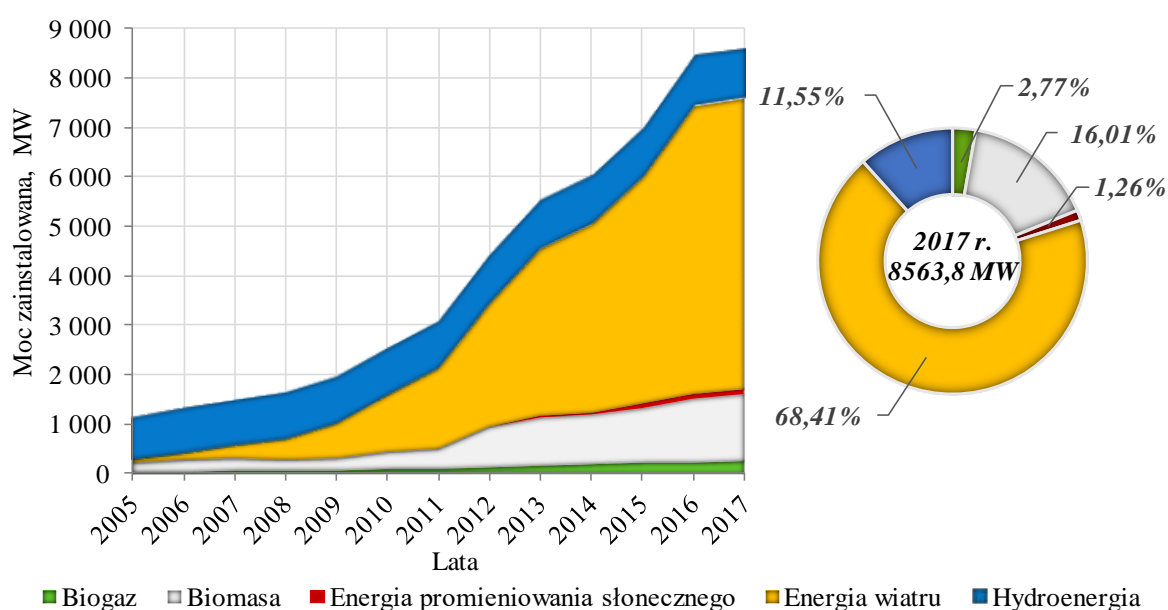
Państwa członkowskie UE zobowiązane są zatem do realizacji wiążących celów, tak zwanej dyrektywy w sprawie odnawialnych źródeł energii – Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE. Zakłada ona zwiększenie wspomnianego udziału energii ze źródeł odnawialnych w całkowitym zużyciu energii do 2020 r. Należy jednak podkreślić, iż energia wytworzona w ramach elektrowni szczytowo-pompowych nie jest uwzględniana przy wyznaczaniu całkowitego zużycia energii brutto z tych źródeł. Ustawa narzuca również konieczność wykazania odbiorcom udziału lub ilości energii pochodzącej z OZE. Dodatkowym systemem wsparcia rozwoju energetyki odnawialnej jest zapewnienie pierwszeństwa w dostępie do systemu elektroenergetycznego. Został on uwzględniony w zapisie dyrektywy 2009/28/WE w wyniku czego państwa członkowskie zobowiązane są do uchwalenia przepisów warunkujących priorytetowy lub gwarantowany dostęp energii elektrycznej wygenerowanej w ramach energetyki odnawialnej [6]. Oznacza to przejęcie pracy w podstawie systemu przez źródła odnawialne kosztem zepchnięcie jednostek konwencjonalnych do niekorzystnej pracy regulacyjnej. Wywiera to negatywny wpływ zarówno dla bloków węglowych, jak również dla bloków jądrowych z uwagi na ich ograniczone zdolności regulacyjne. Zważywszy na względy ekonomiczne oraz względny natury technicznej elektrownie jądrowe powinny pracować w pobliżu swojego obciążenia nominalnego [7]. Na skutek zmniejszenia obciążenia powstają izotopy ksenonu (Xe-135) oraz samaru (Sm-149) stanowiące substancje silnie wylapujące neutrony termiczne odpowiedzialne za reakcje rozszczepienia – jest to tzw. zatrucie reaktora. W jego efekcie niemożliwe jest ponowne osiągnięcie mocy nominalnej, a ponadto zbyt znaczne ograniczenie obciążenia skutkuje spadkiem reaktywności i przejściem w stan podkrytyczny, prowadząc tym samym do samoczynnego wyłączenia się reaktora [8]. W dyrektywie 2009/28/WE wskazano zatem, iż w ramach podejmowania wiążących działań, konieczne jest zapewnienie bezpieczeństwa nieprzerwanych dostaw energii, a zarazem bezpieczeństwa funkcjonowania krajowego systemu elektroenergetycznego [6].

Zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego przy znacznym udziale źródeł odnawialnych może zostać zrealizowane przez implementację dodatkowych jednostek regulacyjnych, a zwłaszcza technologii magazynowania energii. Biorąc pod uwagę ustalone już przez UE cele na roku 2030, dotyczące między innymi ograniczenia emisji gazów cieplarnianych o minimum 40% w stosunku do roku 1990 i dalsze zwiększenie udziału energii ze źródeł odnawialnym do osiągnięcia poziomu co najmniej 27%, a także ambitne plany długoterminowe do roku 2050 zakładające redukcję emisji gazów cieplarnianych o 80 – 95%, to konieczne będzie podjęcie działań we wszystkich sektorach w celu przejścia na konkurencyjną gospodarkę niskoemisyjną [9,10]. Należy zatem spodziewać się podjęcia wzmocnionych działań i ożywienia inwestycji między innymi w zakresie odnawialnych źródeł energii oraz rozbudowy infrastruktury przesyłowej [11]. Wskazują na to również scenariusze, których analiza została zawarta w planie działania UE w zakresie energii do roku 2050. Przewiduje się dalszy wzrost znaczenia źródeł odnawialnych. We wszystkich wspomnianych scenariuszach udział energii pochodzącej z tych źródeł osiąga poziom co najmniej 55% w końcowym zużyciu energii brutto [12]. Rozwój

energetyki odnawialnej może przynieść także wymierne korzyści w zakresie zmniejszenia uzależnienia energetycznego państw. Szacuje się, że uzależnienie UE od importu surowców energetycznych w 2030 r. wyniesie blisko 70% [13].

2.2. Wykorzystanie źródeł odnawialnych w Polsce

Państwa członkowskie UE zobowiązane są do realizacji celów wskazanych w dyrektywach. Toteż wśród kierunków rozwoju polityki energetycznej Polski można wyróżnić między innymi podniesienie bezpieczeństwa energetycznego, dywersyfikację dostaw paliw oraz struktury wytwarzania energii elektrycznej, a także szersze wykorzystanie źródeł energetyki odnawialnej i ograniczenie negatywnego oddziaływania sektora energetycznego na środowisko. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż przyjęte kierunki rozwoju są w pewnym stopniu ze sobą wzajemnie powiązane, np. zwiększenie udziału energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych wpisuje się nie tylko w dywersyfikację źródeł wytwarzania energii elektrycznej, ale też wpływa korzystnie na ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko naturalne, podczas gdy wzrost efektywności energetycznej pozwala na zmniejszenie zużycia surowców energetycznych [14]. Intensywny rozwój źródeł odnawialnych w Polsce obrazuje struktura mocy zainstalowanej w odnawialnych źródłach energii przedstawiona na rys. 2.



Rys. 2. Moc zainstalowana w odnawialnych źródłach energii (opracowanie własne na podstawie danych [15])

Uwidoczniona na rys. 2 zmiana mocy zainstalowanej na przestrzeni ostatnich lat wskazuje wyraźnie na znaczące ożywienie inwestycji w zakresie wykorzystania odnawialnych źródeł energii. W roku 2005 sumaryczna moc tego rodzaju jednostek wynosiła blisko 1160 MW, podczas gdy w roku 2017 osiągnęła ona już poziom niemal 8564 MW. Decydującą rolę dla tak intensywnego wzrostu odegrała energetyka wiatrowa – przyrost w latach 2005 – 2016 wyniósł około 5,72 GW. W ostatnim czasie obserwuje się również rozwój instalacji bazujących na wykorzystaniu promieniowania słonecznego. Wprawdzie do roku 2013 odgrywały one marginalną rolę, lecz od tego momentu ma miejsce ich systematyczny rozwój. Doprowadził on do osiągnięcia mocy zainstalowanej w energetyce słonecznej na poziomie 126 MW w połowie 2018 r [15]. Na przestrzeni lat 2016 – 2017 widać znaczne zahamowanie tempa wzrostu mocy zainstalowanej, przede wszystkim na skutek gwałtownego ograniczenia przyrostu mocy w źródłach energetyki wiatrowej, który wyniósł w tym okresie niespełna 51 MW. Kluczową kwestię mogły odegrać tutaj dwa podłoża - podłoże prawne i ekonomiczne. Aspektem ekonomicznym była dramatycznie niska cena zielnych certyfikatów, która w roku 2017 wynosiła blisko 38,8 PLN/MWh [16]. Ponadto, instrument prawny w postaci, tak zwanej "ustawy odległościowej" (Ustawa z dnia 20 maja 2016 r. o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych) wywarł również istotny wpływ, doprowadzając w praktyce do niemal całkowitego zablokowania inwestycji w zakresie przyłączania nowo lokalizowanych turbin wiatrowych na obszarze lądowym. Zgodnie z uchwalonymi przepisami lokalizacja ustalana jest na podstawie miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego oraz przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniej odległości od

istniejącej i planowanej zabudowy o funkcji mieszkaniowej lub mieszanej, a także od dużych i zwartych kompleksów leśnych (kompleksów leśnych promocyjnych) oraz form objętych ochroną przyrody. Zgodnie z ustawą odległość ta powinna odpowiadać, co najmniej dziesięciokrotności wysokości konstrukcji elektrowni wiatrowej mierzonej od poziomu gruntu do najwyższego punktu wraz z uwzględnieniem wszystkich elementów technicznych [17]. Warto zaznaczyć, iż ustawa ta nie obejmuje inwestycji realizowanych na obszarach morskich przynależących do Rzeczypospolitej Polskiej, co znalazło odzwierciedlenie w obecnie prowadzonych działaniach na rzecz budowy farm wiatrowych typu offshore. Planowane jest przyłączenie 13 farm tego typu o łącznej mocy 7,41 GW, przy czym cztery farmy o mocy 2,4 GW posiadają już umowy na przyłączenie do sieci [18]. Dwie spośród nich – Baltica 2 o planowanej mocy 1200 MW oraz Baltica 3 o mocy około 1045 MW przynależą do Polskiej Grupy Energetycznej. Pierwsze turbiny działające w ramach farmy Baltica 3 powinny zostać przyłączone w 2019 r. [19]. Pomimo chwilowej stagnacji energetyki wiatrowej, należy spodziewać się ponownego wzrostu jej znaczenia w perspektywie najbliższych lat.

Biorąc pod uwagę mający nastąpić przyrost mocy w farmach morskich oraz istniejący potencjał wytwórczy źródeł odnawialnych na lądzie, należy uświadomić sobie pilną potrzebę podjęcia działań w zakresie zwiększenia regulacyjności systemu. Imperatywnym celem polskiej polityki w zakresie wytwarzania i przesyłu energii elektrycznej jest zagwarantowanie nieprzerwanego pokrycia zapotrzebowania na energię przy maksymalizacji wykorzystania zasobów krajowych oraz technologii stanowiących mniejsze obciążenie dla środowiska. Z punktu widzenia zapewnienia prawidłowego funkcjonowania i bezpieczeństwa systemu energetycznego konieczne jest zwiększenie liczby instalacji o interwencyjnym charakterze wytwarzania energii elektrycznej, a także włączenie dodatkowej mocy do systemu przy zachowaniu nadwyżki operacyjnej w całym okresie szczytowego zapotrzebowania [14]. Zatem istotną rolę w Polsce mogą odegrać technologie magazynowania energii, zwłaszcza biorąc pod uwagę postępujący wzrost znaczenia energetyki odnawialnej przy wciąż dominującej roli scentralizowanych jednostek konwencjonalnych opalanych paliwem węglowym o ograniczonych zdolnościach regulacyjnych.

3. Technologie magazynowania energii

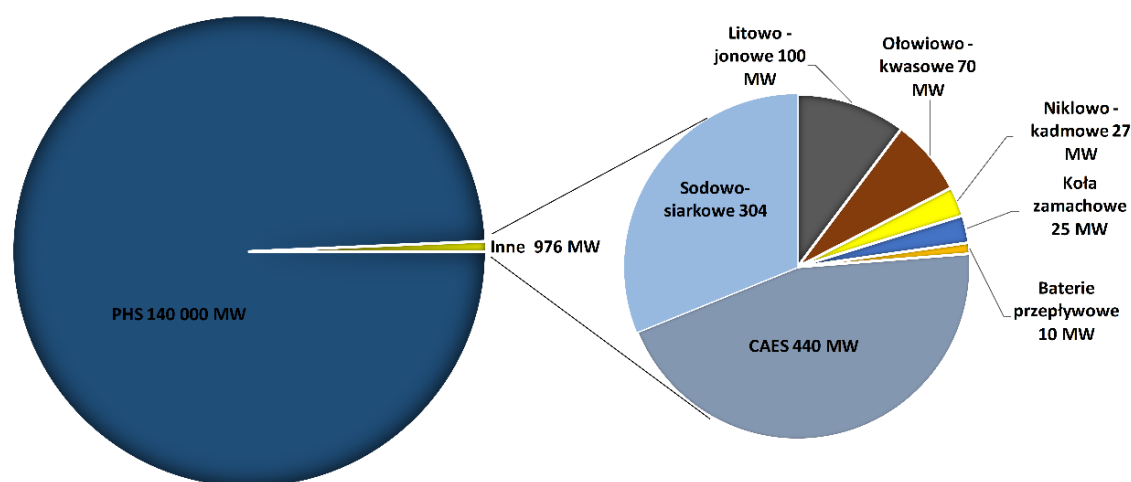
Systemy magazynowania energii mogą być stosowane w celu akumulacji energii w momencie, gdy jej produkcja przekracza aktualne zapotrzebowanie oraz do generacji energii w trakcie występowania zwiększonych potrzeb energetycznych. Wpływają one zatem na zapewnienie odpowiednich zdolności regulacyjnych, które nabierają coraz większego znaczenia w perspektywie szerszego wykorzystania źródeł odnawialnych oraz wspomagają pracę systemu przy występowaniu znaczących różnic pomiędzy okresem doliny nocnej oraz okresem szczytowego zapotrzebowania. Nie jest to jednak ich jedyna rola, gdyż znajdują zastosowanie również w urządzeniach przenośnych i sektorze transportowym.

Technologie magazynowania energii z uwagi na formę akumulacji energii można podzielić na:

- mechaniczne magazynowanie energii – technologie te wykorzystują procesy mechaniczne w celu akumulacji energii. Energia może być magazynowana w formie energii potencjalnej wód, sprężonego powietrza, energii kinetycznej masy o dużym momencie bezwładności. Zalicza się tu zatem elektrownie szczytowo-pompowe, układu CAES, koła zamachowe, ale także układy wykorzystujące siłę wyporu ciała zanurzonego w cieczy,
- elektryczne magazynowanie energii – energia elektryczna może być magazynowana bez dokonywania konwersji na inny rodzaj energii. Do technologii umożliwiających magazynowanie energii elektrycznej bez zmiany jej formy wskazuje się magnesy nadprzewodzące SMES (ang. Superconducting Magnetic Energy Storage), a także kondensatory i superkondensatory,
- elektrochemiczne magazynowanie energii – rozpatruje się tutaj magazynowanie energii w akumulatorach, które określane jest mianem BES (ang. Battery Energy Storage) oraz baterie przepływowe. Energia elektryczna magazynowana jest w akumulatorach dzięki zastosowaniu odwracalnej reakcji chemicznej,
- chemiczne magazynowanie energii – obejmuje kilka technologii, do których zalicza się technologię PtG (ang. Power to Gas), a także technologię produkcji paliw z wykorzystaniem promieniowania słonecznego,

- termiczne magazynowanie energii – odnosi się zwykle do magazynowania ciepła w postaci jawnej lub utajonej (z wykorzystaniem przemiany fazowej) oraz w odwracalnych reakcjach chemicznych, lecz rozpatruje się również możliwość ponownej konwersji ciepła w energię elektryczną [7,20,21].

Wśród aktualnie wykorzystywanych technologii magazynowania energii w zakresie wspomagania regulacyjności systemu elektroenergetycznego dominującą rolę odgrywają elektrownie wodne szczytowo-pompowe. Moc zainstalowana w tego rodzaju instalacjach stanowi ponad 99% sumarycznej mocy zainstalowanej spośród wszystkich działających instalacji magazynowania energii [22]. Z uwagi na ograniczenia lokalizacyjne rozpatruje się także pozostałe technologie, do których zalicza się między innymi: magazynowanie energii w sprężonym powietrzu – CAES (ang. Compressed Air Energy Storage), akumulatory, kondensatory, koła zamachowe oraz cieszące się rosnącym zainteresowaniem magazynowanie energii w postaci paliw. Dla uwiarygodnienia kluczowej pozycji elektrowni szczytowo-pompowych zaprezentowano wykres mocy zainstalowanej w ramach wszystkich systemów elektroenergetycznych w obrębie całego globu, który został zaprezentowany na wykresie widocznym na rys. 3.



Rys. 3. Moc zainstalowana w różnych technologiach magazynowania energii elektrycznej w ujęciu globalnym (opracowanie własne na podstawie [23])

Należy podkreślić, iż dane przedstawione na rys. 3 dotyczą jedynie jednostek magazynowania energii o dużej skali, które zostały przyłączone do systemu elektroenergetycznego. Łączna moc zainstalowana w elektrowniach szczytowo-pompowych wynosi niemal 140 GW, a pozostałe instalacje stanowią jedynie 1% całkowitej mocy zainstalowanej. Sumaryczna moc zainstalowana w akumulatorach wynosi blisko 500 MW [23]. Obecnie na świecie w skali komercyjnej funkcjonują dwa układy CAES – w Huntorf i w McIntosh o łącznej mocy około 440 MW. W ramach wielu opracowań, a w tym również [24] podkreśla się, że technologia CAES stanowi aktualnie jedyną technicznie i ekonomicznie dostępną alternatywę dla elektrowni szczytowo-pompowych w zakresie zarządzania dużymi ilościami energii.

3.1. Rola magazynowania energii w systemie elektroenergetycznym

Technologie akumulacji energii odgrywają istotną kwestię w pracy systemu elektroenergetycznego. Mogą one pełnić między innymi takie zadania, jak:

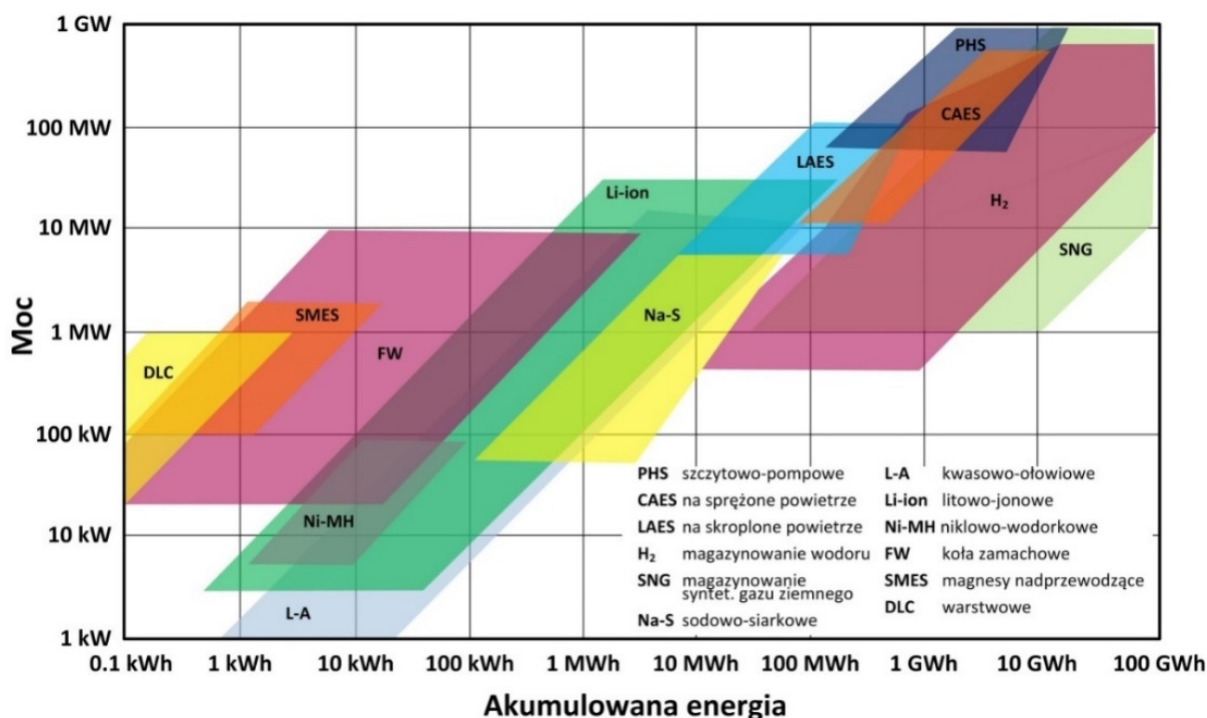
- regulacja obciążenia oraz częstotliwości – pozwalają na dopasowanie mocy w systemie do aktualnie panującego zapotrzebowania, w wyniku czego utrzymywany jest również odpowiedni poziom częstotliwości. Jeżeli popyt przewyższa podaż, to częstotliwość w sieci maleje, natomiast w sytuacji odwrotnej częstotliwość wzrasta. Dla potrzeb regulacji częstotliwości preferowane są źródła o bardzo krótkim czasie reakcji na poziomie milisekund, co umożliwia płynną regulację częstotliwości, np. koła zamachowe. Technologie magazynowania energii za sprawą regulacji obciążenia pozwalają na pracę pozostałych jednostek w okresie dolin nocnych oraz uzupełnienie generacji energii w okresie szczytowym,

- regulacja napięcia oraz mocy czynnej i biernej – stosowane w celu utrzymania napięcia na bezpiecznym i stałym poziomie w sieciach przesyłowych i dystrybucyjnych. Zmiany obciążenia powodują zmiany napięcia oraz rozprywu mocy. Predysponowane są układy o bardzo krótkim czasie rozruchu oraz odpowiednio dużej zdolności akumulacji, aby zapewnić szybką odpowiedź na dynamiczne zmiany warunków rozprywowych, np. akumulatory niklowo-kadmowe,
- zwiększenie bezpieczeństwa dostaw energii – realizowane jest poprzez zwiększenie dostępnej rezerwy mocy w systemie. Omawiane technologie pozwalają zatem na utrzymanie wymaganej mocy w systemie na wypadek wystąpienia awarii. Zdolność do szybkiej kompensacji gwałtownego spadku energii predysponuje je jako istotne elementy systemów zabezpieczenia dostaw energii do odbiorców,
- black strat – umożliwienie funkcjonowania systemu elektroenergetycznego po wystąpieniu blackout'u. Wymagana jest możliwość pracy bez pobierania energii z zewnątrz. Upatrywane są tu technologie o znacznych zdolnościach akumulacji energii, np. elektrownie szczytowo-pompowe, układy CAES,
- peakshaving – zdolność do kontroli własnej konsumpcji energii w okresie szczytowego zapotrzebowania, która umożliwi obniżenie kosztów,

Układy magazynowania energii mogą pełnić funkcję wirującej rezerwy, czyli gotowości do kompensacji nagłych zmian zapotrzebowania w czasie mniejszym, niż 15 minut. W zakresie współpracy ze źródłami odnawialnymi ważne jest nie tylko uzupełnienie niedoboru generacji i zagospodarowanie nadmiernie wytworzonej energii, ale również wykorzystanie różnic w cenie sprzedaży energii. Integrując technologie magazynowania energii z pozostałymi jednostkami konwencjonalnymi można ograniczyć nie tylko ilość wymuszonych wyłączeń, ale też zmagazynować energię o cenie niższej w okresie doliny nocnej i oddać ją do sieci po cenie wyższej w okresie szczytowym. Integrując technologie magazynowania energii z blokiem konwencjonalnym powstaje oprócz tego możliwość wydłużenia czasu pracy w pobliżu obciążenia nominalnego, co jest istotne zwłaszcza przy wzmożonej generacji energii w ramach energetyki odnawialnej. Warto zwrócić uwagę, iż zastosowanie poszczególnych technologii magazynowania energii w konkretnych zastosowaniach powinno zostać poddane weryfikacji potencjału pod kątem ich możliwego wykorzystania. Należy zatem przeprowadzić analizę przy uwzględnieniu takich parametrów jak:

- efektywność energetyczna magazynowania energii – określa stosunek energii odzyskanej do zmagazynowanej w trakcie jednego cyklu pracy,
- zdolność akumulacji – określa potencjał w zakresie możliwości zmagazynowania danych ilości energii,
- moc jednostkowa – warunkuje możliwy do uzyskania poziom mocy w trakcie rozładowywania,
- gęstość energii – ilość energii odniesiona do jednostki objętości lub masy systemu akumulacji energii,
- jednostkowe nakłady inwestycyjne – odniesione do mocy lub ilości zmagazynowanej energii,
- jednostkowe koszty eksploatacyjne – uwzględniają koszty stałe i zmienne pracy instalacji,
- czas rozruchu i czas reakcji – określają po jakim czasie nastąpi uzupełnienie produkcji i akumulacja nadmiarowej energii, a także jak szybko układ zareaguje na zmiany,
- wskaźnik czasu ładowania do rozładowywania [25].

Rozpatrując rosnącą konieczność pełnienia roli regulacji obciążenia w systemie oraz zapewnieniu bezpieczeństwa funkcjonowania systemu elektroenergetycznego przy wzroście udziału generacji w ramach energetyki odnawialnej, szczególną uwagę powinny przykuwać technologie cechujące się odpowiednio wysokimi zdolnościami akumulacji energii oraz generacji mocy. Porównanie technologii pod kątem obu parametrów przedstawia wykres widoczny na rys. 4.



Rys. 4. Zestawienie technologii magazynowania energii pod kątem zdolności akumulacyjnych oraz generacyjnych (opracowanie na podstawie [20])

Analizując rys. 4 można wyraźnie stwierdzić, iż alternatywę dla elektrowni szczytowo-pompowych w zakresie pełnienia funkcji regulacyjnych mogą stanowić takie technologie jak magazynowanie w sprężonym i skroplonym powietrzu, a także w postaci paliwa – wodoru, bądź syntetycznego gazu ziemnego (CH₄) otrzymanego w procesie metanizacji. Akumulatory Na-S, Li-ion mogą znaleźć zastosowanie przy mniejszych aplikacjach o mocy na poziomie 10 – 100 MW, np. do zarządzania generacją energii w ramach pojedynczej farmy wiatrowej [26].

3.2. Elektrownie szczytowo-pompowe

Elektrownie szczytowo-pompowe stanowią niewątpliwie najbardziej dojrzałą technologię magazynowania energii. Szacuje się, że pozwalają one na zmagazynowanie blisko 3% światowej produkcji energii elektrycznej [20,27]. Technologia ta bazuje na wykorzystaniu nadmiarowej energii elektrycznej do przetłoczenia wody z dolnego zbiornika do górnego. W okresie wzrostu zapotrzebowania następuje odwrotny przepływ mas wody kierowanych przez turbinę odwracalną w wyniku czego generowana jest energia elektryczna. Czas rozładowywania wynosi zwykle 4 – 12 godzin, podczas gdy czas odpowiedzi jest na poziomie do kilku minut [28]. Sprawność tej technologii znajduje się zwykle w przedziale 70 – 85% [29-31]. Oprócz wysokich nakładów inwestycyjnych (500 – 4600 \$/kW) oraz małej gęstości mocy wadę tego rozwiązania stanowią ograniczenia lokalizacyjne [23,30]. Poszukuje się zatem alternatywnych rozwiązań wykorzystania wygaszonych kopalń, podziemnych struktur geologicznych, jak również podwodnych zbiorników jako dolnych zbiorników [30].

3.3. Układy magazynowania energii w sprężonym powietrzu

Technologia CAES obok elektrowni szczytowo-pompowych stanowi dojrzałą technologię. W układzie CAES energia elektryczna wykorzystywana jest w procesie sprężania powietrza, które magazynowane jest przykładowo w kawernach solnych. Bliźniacza technologia LAES różni się przede wszystkim formą magazynowania powietrza – magazynowane jest w postaci ciekłej i pod niższym ciśnieniem, co pozwala na ograniczenie wymaganej objętości magazynowej. Proces skraplania powietrza może zostać zrealizowany w oparciu o zastosowanie metod kaskadowych, lub bezpośredniego schłodzenia do 77 K [32]. W momencie potrzeby uzupełnienia produkcji energii, powietrze kierowane jest na ekspander, lecz wcześniej musi zostać podgrzane [33,34]. Istnieje również koncepcja wykorzystania CO₂, jako czynnika roboczego [35], którego dostępność może zwiększyć się w momencie rozpowszechnienia technologii jego wychwyty i składowania.

Sprawność rozwiązań CAES mieści się w szerokim przedziale od 42 do 80%, przy czym szacuje się, że niektóre rozwiązania mogą osiągać poziom sprawności równy nawet 89% [7]. W zależności od sposobu doprowadzenia ciepła wyróżniamy układy diabatyiczne – powietrze jest podgrzewane w wyniku spalania paliwa, adiabatyczne – wykorzystujące do podgrzania powietrza ciepło odebrane w procesie sprężania oraz rozwiązania izotermiczne, które opierają się na realizacji niemal izotermicznego procesu sprężania i rozprężania, np. poprzez wykorzystanie wtrysku wody. Jednostkowe nakłady inwestycyjne uzależnione są głównie od zastosowanego magazynu powietrza i zwykle wahają się w granicach od 400 do 800 \$/kW [7]. Przy wykorzystaniu struktur geologicznych, jako zbiorników powietrza układu ograniczone są przez względy lokalizacyjne. Możliwe jest jednak zastosowanie sztucznych zbiorników naziemnych lub podwodnych [30].

3.4. Technologie magazynowania energii w paliwie

Technologie magazynowania energii w postaci paliw PtF (ang. Power to Fuel) obejmują magazynowanie energii w paliwach gazowych PtG oraz w paliwach ciekłych PtL (ang. Power to Liquid). Magazynowanie energii opiera się na produkcji paliw w oparciu o wykorzystanie dostępnej energii elektrycznej. Niezależnie od finalnej postaci paliwa – wodór, syntetyczny gaz ziemny SNG (ang. Synthetic Natural Gas), amoniak, metanol – początkowym etapem jest zawsze proces elektrolizy wody prowadzący do otrzymania wodoru. Proces elektrolizy przebiega zwykle ze sprawnością 60 – 70%, lecz sprawność generatorów wodoru jest niższa [36]. Wodór jest następnie magazynowany i może zostać wykorzystany w silnikach tłokowych, turbinach gazowych, a także w ogniach paliwowych. Zwykle rozpatruje się ogniwa niskotemperaturowe, gdyż warunkują szybki rozruch i możliwość częstych cykli pracy, natomiast z czasem można spodziewać się rozwoju ogniwa wysokotemperaturowych jako stacjonarnych jednostek podstawowych. Alternatywne ścieżki jego wykorzystania zakładają zatłoczenie do sieci przesyłowej gazu ziemnego, przeprowadzenie syntezy w celu otrzymania metanolu lub metanizacji w celu produkcji SNG, a także wykorzystane w syntezie amoniaku, który dalej może zostać zastosowany do produkcji nawozów azotowych. Interesująca jest możliwość zastosowania CO₂ do syntezy metanolu lub produkcji syntetycznego gazu ziemnego w procesie metanizacji, który oparta jest na reakcji Sabatiera – z dwutlenku węgla i wodoru uzyskuje się metan oraz wodę. Metanizacja może zachodzić w warunkach niskotemperaturowych 200 – 550°C lub wysokotemperaturowych 550 – 750°C, a jej sprawność wynosi zwykle 70 – 85% [36]. Pozytywnym aspektem tego procesu oprócz zagospodarowania dwutlenku węgla jest możliwość bezpiecznego wprowadzenia do sieci większych ilości otrzymanego gazu. W przypadku wodoru można go zatłoczyć w obecnych sieciach gazowych do stężenia około 5% bez znaczącego utrudnienia ich funkcjonowania. Jednakże wyższe stężenia są niepożądane ze względu na ryzyko samozapłonu oraz zjawisko kruchości wodorowej, które związane jest z dyfuzją wodoru w głąb struktury metalu. Prowadzi to do powstawania rozwarstwień, pęknięć oraz pęcherzy wypełnionych wodorem [37]. Produkowany metanol może być wykorzystany jako substytut benzyny w tłokowych silnikach spalinowych, a jego dodatkowo korzystną cechą jest wyższa liczba oktanowa.

3.5. Geneza potrzeby implementacji technologii magazynowania energii

Zmiana prędkości i kierunku wiatru wynika z procesów ogrzewania i ochładzania powierzchni oraz mas powietrza. Zazwyczaj wyższa generacja mocy występuje w ciągu dnia pomiędzy godziną 8:00, a 18:00, kiedy to odnotowuje się większe prędkości wiatru. Jest to stosunkowo korzystna sytuacja z uwagi na większe zapotrzebowanie na moc w tym okresie czasu [38].

Biorąc pod uwagę zmienną produkcję energii z omawianych źródeł odnawialnych w połączeniu z pracą w podstawie systemu należy spodziewać się zepchnięcia jednostek konwencjonalnych do pracy podszczytowej w niekorzystnych warunkach dynamicznych zmian obciążenia. Zmniejszenie poziomu obciążenia na skutek zwiększonej generacji z OZE pociąga za sobą obniżenie sprawności konwersji energii, a zatem prowadzi do wzrostu emisji substancji szkodliwych. Ponadto częste zmiany obciążenia mają szkodliwy wpływ na obniżenie żywotności bloku. Warto podkreślić, iż jednostki konwencjonalne, a w szczególności bloki węglowe doświadczają problemów z odpowiednio szybkim dopasowaniem produkcji energii do aktualnego zapotrzebowania i generacji ze źródeł odnawialnych oraz spotykają się z nasileniem liczby i czasu trwania wymuszonych wyłączeń. Potrzeba utrzymania identycznego poziomu mocy generowanej do zapotrzebowanej wynika także z konieczności utrzymania pożądanej wartości częstotliwości, będącej jednym z parametrów charakteryzujących jakość energii elektrycznej. Przejście jednostki konwencjonalnej do rezerwy jest niekorzystne zarówno ze względów technicznych, jak i ekonomicznych. Ponowne uruchomienie elektrowni

węglowej oraz osiągnięcie poziomu obciążenia minimalnego wymaga czasu, który jest zależny od tego, czy znajduje się on w stanie gorącym, ciepłym lub zimnym. Zatem w wyniku spadku generacji mocy ze źródeł odnawialnych mogą pojawiać się rosnące problemy z odpowiednio szybkim uzupełnieniem produkcji energii. Narasta zatem ryzyko naruszenia bezpieczeństwa dostaw energii elektrycznej. Zarówno przestój, jak i ponowne uruchomienie bloku węglowego związane jest z poniesieniem dodatkowych strat finansowych. Należy zatem zadbać o zapewnienie odpowiedniej elastyczności i stabilności pracy systemu poprzez podniesienie zdolności regulacyjnych. Wzrastający udział odnawialnych źródeł energii przy braku prowadzenia zrównoważonych działań na rzecz wdrażania instalacji akumulacji energii będzie powodował nasilenie się zjawiska nadprodukcji energii elektrycznej. Oprócz wymuszonych wyłączeń prowadzi ono do kuriozalnej potrzeby sprzedaży energii do państw ościennych po zaniżonej, a nawet ujemnej cenie. Stosowanie technologii magazynowania energii pozwala na ograniczenie tego problemu oraz wykorzystanie różnic w cenie sprzedaży energii, pozwalając tym samym na czerpanie korzyści finansowych.

Przestarzała i niewystarczająca infrastruktura przesyłowa w Polsce jest skrajnie niekorzystna przy wysokim udziale jednostek cechujących się znacznymi fluktuacjami generowanej mocy. Zwiększona generacja energii w ramach źródeł odnawialnych prowadzi do przeciążenia sieci przesyłowych. Warto podkreślić, że przeciążenia te mogą w skrajnym przypadku doprowadzić do stanu awaryjnego sieci skutkujących wystąpieniem skrajnie krytycznego zjawiska w postaci blackout'u o tragicznych skutkach dla sektora przemysłowego oraz obiektów strategicznych. Systemy magazynowania energii pozwalają na ograniczenie poważnych strat gospodarczych oraz dają możliwość stosunkowo szybkiego podniesienia systemu i przywrócenia jego prawidłowego funkcjonowania. W miarę rosnącego wykorzystania źródeł odnawialnych cechujących się niestabilną pracą większego znaczenia nabierać będzie potrzeba zapewnienia określonego poziomu częstotliwości [13].

4. Podsumowanie

W artykule wskazano na występowanie intensywnego wzrostu generacji energii w ramach odnawialnych źródeł energii cechujących się znacznymi fluktuacjami mocy. Prowadzona polityka proekologiczna na szczeblu europejskim, jak i krajowym między innymi w zakresie ograniczenia emisji gazów cieplarnianych i wsparcia OZE, wskazuje na rosnącą potrzebę zwiększenia elastyczności systemu poprzez wykorzystanie technologii magazynowania energii. Szeroko zakrojona implementacja tego rodzaju systemów pozwoli na zniwelowanie negatywnych skutków oddziaływania znacznego udziału odnawialnych źródeł energii. Należy podkreślić, iż technologie akumulacji energii doskonale wpisują się w zakres działań związanych z dywersyfikacją wytwarzania energii. Pozwalają one również na zwiększenie bezpieczeństwa zasilania odbiorców. Systemy magazynowania energii mogą umożliwić ponowne przywrócenie pracy systemu po wystąpieniu blackout'u. Integracja tego rodzaju instalacji z jednostkami konwencjonalnymi prowadzi do osiągnięcia korzyści zarówno na podłożu troski o środowisko, jak i podłożu ekonomicznym. Niektóre technologie, a między innymi układy CAES można integrować cieplnie w ramach elektrowni konwencjonalnych, co pozwala na uzyskanie dodatkowych korzyści. Wskazane zostały technologie pozwalające na osiągnięcie znacznej poprawy regulacyjności systemu, do których zaliczyć można elektrownie szczytowo-pompowe, układy CAES oraz technologie magazynowania energii w paliwach. Technologia PtF wydaje się być szczególnie atrakcyjna z uwagi na możliwość wykorzystania produktów w wielu dziedzinach i sektorach gospodarki, przez co może cieszyć się rosnącym zainteresowaniem potencjalnych inwestorów. Wykorzystanie CO₂ w ramach syntezy metanolu, bądź procesu metanizacji posiada istotny potencjał zagospodarowania tego gazu podczas procesu przejścia na gospodarkę niskoemisyjną. Należy jednak podkreślić, iż nadal jest to technologia niedojrzała, która wymaga dalszych badań przed komercjalizacją. Podsumowując, perspektywa wykorzystania układów akumulacji energii jest obiecująca, lecz nadal niezbędny jest ich dalszy rozwój, a w zakresie ich rozpowszechnienia istotną rolę może odegrać prawodawstwo.

Praca naukowa zrealizowana w ramach badań statutowych.

Bibliografia

- [1] URE, Moc zainstalowana w instalacjach OZE, <https://www.ure.gov.pl/pl/rynki-energii/energia-elektryczna/odnawialne-zrodla-ener/potencjal-krajowy-oze/5753,Moc-zainstalowana-MW.html>, data uzyskania dostępu: 06.02.2018.
- [2] Poruan H. M.: From Collapsed Coal Mines to Floating Solar Farms, Why China's New Power Stations Matter, *Energy Policy* (123), 2018, s. 414-420.
- [3] BP Statistical Review of World Energy, 67th edition, 2018, <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>, data uzyskania dostępu: 29.11.2018.
- [4] Siemens, Middle East Power: Outlook 2035, <https://www.siemens.com/content/dam/webassetpool/mam/tag-siemens-com/smdb/regions/mea/middle-east-power-outlook-2035.pdf>, data uzyskania dostępu: 28.11.2018.
- [5] Komisja Europejska, Pakiet Klimatyczno-Energetyczny do 2020 roku, https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_pl, data uzyskania dostępu: 28.11.2018.
- [6] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania i stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE, (Dz.U. UE L 140/16), <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=CELEX%3A32009L0028>, data uzyskania dostępu: 28.11.2018.
- [7] Chen H., Cong T. N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y.: Progress in electrical energy storage system: A critical Review, *Progress in Natural Science* (19), 2009, s. 291-312.
- [8] Celiński Z., Strupaczewski A.: Podstawy energetyki jądrowej, WNT, Warszawa, 1984.
- [9] Komisja Europejska, Gospodarka niskoemisyjna do 2050 r, https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_pl, data uzyskania dostępu: 25.11.2018.
- [10] Komisja Europejska, Ramy polityki w zakresie klimatu i energii do roku 2030, https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_pl, data uzyskania dostępu: 25.11.2018.
- [11] Komisja Europejska: Energy Roadmap 2050, Urząd Publikacji Unii Europejskiej, Luksemburg, 2012, <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2050-energy-strategy>, data uzyskania dostępu: 25.11.2018.
- [12] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno – Społecznego i Komitetu Regionów, Plan działania w zakresie energetyki do roku 2050. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52011DC0885&from=PL>, data uzyskania dostępu: 28.11.2018.
- [13] Morata F., Sandoval I.S.: *European Energy Policy: An Environmental Approach*. Edward Elgar Publishing, Northampton, 2012.
- [14] Ministerstwo Gospodarki, Polityka Energetyczna Polski do 2030 roku, Warszawa, 2009, https://www.cire.pl/pliki/2/Polityka_energetyczna_Polski_do_roku_2030.pdf, data uzyskania dostępu: 28.11.2018.
- [15] URE, Moc zainstalowana w instalacjach OZE, <https://www.ure.gov.pl/pl/rynki-energii/energia-elektryczna/odnawialne-zrodla-ener/potencjal-krajowy-oze/5753,Moc-zainstalowana-MW.html>, data uzyskania dostępu: 02.12.2018.
- [16] Towarowa Giełda Energii, Ceny okresowe (OZE), <https://www.tge.pl/pl/536/ceny-okresowe-oze>, data uzyskania dostępu: 03.06.2018.
- [17] Ustawa z dnia 20 maja 2016 r o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych, (Dz.U. 2016 poz. 961), <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20160000961>, data uzyskania dostępu: 29.11.2018.

- [18] 4COffshore, Wind Farms, <http://www.4coffshore.com/windfarms/windfarms.aspx?windfarmId=PL19> data uzyskania dostępu: 30.11.2018.
- [19] PGE Energia Odnawialna S.A., Warunki przyłączenia kolejnej morskiej farmy wiatrowej, <https://pgeeo.pl/Aktualnosci/Warunki-przylaczenia-dla-kolejnej-morskiej-farmy-wiatrowej>, data uzyskania dostępu: 30.11.2018.
- [20] IEC, Electrical Energy Storage, <http://www.iec.ch/whitepaper/energystorage/>, data uzyskania dostępu: 02.02.2018.
- [21] Akhil A.A., Huff G., Currier A.B., Kaun B.C. i in.: DOE/EPRI 2013 Electricity Storage Handbook in Collaboration with NRECA, Sandia Report, 2013, <http://www.sandia.gov/ess/publications/SAND2013-5131.pdf>, data uzyskania dostępu: 22.11.2018.
- [22] IEA, Key World Energy Statistics, 2017, <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>, data uzyskania dostępu: 15.11.2017.
- [23] IEA, Technology Roadmap – Energy Storage, 2014, <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapEnergyStorage.pdf>, data uzyskania dostępu: 12.11.2017.
- [24] Badyda K., Milewski J.: Elektrownie CAES – możliwość akumulacji energii oraz współpracy ze źródłami odnawialnymi, Instal (2), 2010, s. 58-65.
- [25] Majchrzak H., Tomasiak G., Kwiatkowski M.: Wykorzystanie Technologii magazynowania energii do integracji energetyki wiatrowej z systemem elektroenergetycznym, Energetyka (700), październik 2012, s. 579-588.
- [26] Akinyele D. O., Rayudu R. K.: Review of energystoragetechnologies for sustainablepower networks, Sustainable Energy Technologies and Assessments (8), 2014, s. 74-91.
- [27] Xing L., Wang J., Dooner M., Clarke J.: Overview of Current Development in Electrical Energy Storage Technologies and the Application Potential in Power System Operation, Applied Energy (137), 2015, s. 511-536.
- [28] SBC Energy Institute: Electricity Storage 2013, <http://energystorage.org/resources/sbc-energy-institute-electricity-storage-factbook>, data uzyskania dostępu: 22.11.2018.
- [29] Amirante R., Cassone E., Distaso E., Tamburran P.: Overview of Recent Developments in Energy Storage: Mechanical, Electrochemical and Hydrogen Technologies, Energy Conversion and Management (132), styczeń 2017, s. 372-387.
- [30] Xing L., Wang J., Dooner M., Clarke J.: Overview of Current Development in Electrical Energy Storage Technologies and the Application Potential in Power System Operation, Applied Energy (137), 2015, s. 511-536.
- [31] Gallo A.B., Simões-Moreira J.R., Costa H.K.M., Santos M.M., Moutinhos Santos E.: Energy Storage in the Energy Transition context: A technology Review, Renewable and Sustainable Energy (65), 2016, s. 800-822
- [32] Mirek P.: Technika Magazynowania Energii w Ciekłym Powietrzu, Polityka energetyczna (19), 2016, s. 73-86.
- [33] Xue X.D., Wang S.X., Zhang X.L., Cui C., Chen L.B., Zhou Y., Wang J.J.: Thermodynamic Analysis of a Novel Liquid Air Energy Storage System, Physics Procedia (67), 2015, s. 733-738.
- [34] Krawczyk P., Szablowski Ł., Karellas S., Kakaras E., Badyda K.: Comparative Thermodynamic analysis of Compressed Air and Liquid Air Energy Storage Systems, Energy (142), styczeń 2018, s. 46-54.

-
- [35] Liu H., He Q., Borgia A., Pan L., Oldenburg C.M.: Thermodynamic Analysis of Compressed Carbon Dioxide Energy Storage System Using Two Saline Aquifers at Different Depths as Storage Reservoirs, Energy Conversion and Management (127), 2006, s. 149-159.
- [36] DNV KEMA Energy & Sustainability: Final Report: Systems Analyses Power to Gas – a Technology Review, Groningen, 2013.
- [37] Sozańska M.: Niszczenie Wodorowe Typu „Rybie Oczy” Wybranych Stali dla Energetyki, Politechnika Śląska Zeszyty Naukowe nr 1705, Gliwice, 2006. Czynniki Wpływające na Zniszczenie Wodorowe i Powstanie Efektu „Rybie Oczy” w Stali.
- [38] W. Bandzul. Energetyka wiatrowa w Polsce, Elektroenergetyka (54), 2005, s. 1-28.
- [39] Pawlik M.: Zaawansowane technologicznie bloki energetyczne – nowe wyzwania, Energetyka (18), 2013, s. 595-599.

Środki myjące z odpadów organicznych i ich skuteczność w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi

Barbara K. Klik, Zygmunt M. Gusiatin, Dorota Kulikowska

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie/Wydział Nauk o Środowisku/Katedra Biotechnologii w Ochronie Środowiska, ul. Słoneczna 45G, 10-709 Olsztyn, email: barbara.klik@uwm.edu.pl, mariusz.gusiatin@uwm.edu.pl, dorotak@uwm.edu.pl

Streszczenie

Problem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi występuje zarówno w skali lokalnej, jak i globalnej. W odróżnieniu od zanieczyszczeń organicznych, metale ciężkie nie ulegają biodegradacji, a ich wpływ na środowisko jest długofalowy. W świetle obowiązujących regulacji prawnych, gleby zanieczyszczone należy bezwzględnie poddawać remediacji. Przywrócenie glebom zanieczyszczonym odpowiednich standardów jakości oznacza trwałe usunięcie metali, co umożliwia jedna z metod remediacji polegająca na płukaniu gleby. Skuteczność metody zależy m.in. od doboru odpowiedniego środka myjącego. Pożądane jest, aby środek taki był łatwo dostępny, tani oraz nie wpływał negatywnie na właściwości gleby. Duży potencjał w tym zakresie wykazuje rozpuszczona materia organiczna pozyskiwana z odpadów organicznych. Zastosowanie środków myjących pozyskiwanych ze źródeł odpadowych w znacznym stopniu wpływa na rozwój technologii proekologicznych ("green engineering") i wpisuje się w strategię gospodarki cyrkulacyjnej, w której odpady stanowią surowiec. W pracy omówiono istotę metody płukania gleby, przedstawiono sposoby pozyskiwania środków myjących z odpadów organicznych oraz ich przydatność w remediacji.

Słowa kluczowe: remediacja, płukanie gleb, metale ciężkie, odpady organiczne

1. Wstęp

Gleba jest jednym z podstawowych, nieodnawialnych elementów środowiska przyrodniczego. Metale ciężkie, obok węglowodorów naftowych, stanowią główne zanieczyszczenie gleb, a ich wpływ na środowisko jest długotrwały. Źródłem metali w środowisku są głównie emisje z przemysłohutniczego i metalurgicznego. Na świecie zidentyfikowano ponad 5 mln miejsc obejmujących łącznie 20 mln hektarów zanieczyszczonych metalami [1]. W Polsce, problem największego zanieczyszczenia gleb metalami występuje na terenach wydobywczych i przerobu rud metali i dotyczy Cu, Pb i Zn. Cechą charakterystyczną metali jest zdolność tworzenia różnych form chemicznych w glebie, których rodzaj determinuje zarówno biodostępność, jak i mobilność. Metale związane elektrostatycznie we frakcji jonowymiennej mogą być uruchamiane przy niewielkiej zmianie siły jonowej roztworu glebowego. Mobilność metali, występujących zwłaszcza w formie węglanowej, zwiększa się wraz z obniżeniem odczynu, natomiast we frakcji związanej z tlenkami Fe i Mn oraz materią organiczną przy wzrastającym potencjale oksydacyjno-redukcyjnym. Metale we frakcji pozostałościowej uznawane są za niemobilne [2]. Występowanie metali w formach mobilnych niesie zatem potencjalne ryzyko zanieczyszczenia wód gruntowych oraz transportu metali w łańcuchu troficznym. Z tego powodu istnieje konieczność przeciwdziałania negatywnemu wpływowi tego rodzaju zanieczyszczeń w środowisku. Ochrona gleb oraz poddawanie terenów skażonych remediacji wynika ze strategii Tematycznej w Dziedzinie Ochrony Gleb [3] i stanowi jeden z priorytetowych celów w inżynierii i ochronie środowiska. Zabiegi remediacyjne prowadzone na terenach zanieczyszczonych mają na celu: i) obniżenie stężenia metali we frakcjach biodostępnych i mobilnych, bez ich usunięcia lub ii) zwiększenie mobilności metali, a następnie ich usunięcie. Na terenach zanieczyszczonych, gdzie metale często występują w bardzo wysokich stężeniach, a udział form mobilnych jest znaczący, wyższą efektywność remediacji można uzyskać poprzez trwałe usunięcie zanieczyszczeń.

2. Remediacja gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi z wykorzystaniem metody płukania

Metoda płukania umożliwia trwałe usunięcie metali ciężkich z gleb. Jej efektem końcowym, poza obniżeniem całkowitego stężenia metali, jest wzrost stabilności pozostających w glebie metali na skutek usunięcia ich form

mobilnych oraz potencjalnie mobilnych. Projekty płukania gleb w skali pilotażowej i terenowej są prowadzone z sukcesem w USA, Kanadzie, Australii, Korei i krajach europejskich od 1995 r. [4].

Płukanie gleby jest połączeniem procesów fizycznych i chemicznych. Może być prowadzone poza miejscem zanieczyszczenia (*ex-situ*) lub bezpośrednio w miejscu zanieczyszczenia (*in-situ*) (Tabela 1). W warunkach *ex-situ* gleba musi zostać wydobyta z miejsca zanieczyszczenia, a następnie poddana rozfrakcjonowaniu w celu oddzielenia frakcji glebowych najbardziej zanieczyszczonych ($\phi < 2$ mm). Frakcje te poddaje się następnie oczyszczaniu w odpowiednio zaprojektowanych reaktorach. Płukanie *in-situ* prowadzi się natomiast w systemie studni iniekcyjnych oraz ekstrakcyjnych zainstalowanych bezpośrednio w gruncie, którymi odpowiednio wprowadza się środek myjący do zanieczyszczonej strefy, a następnie w sposób wymuszony odprowadza odciek poekstrakcyjny. Aby zapobiec niekontrolowanemu rozprzestrzenianiu się środka myjącego poza strefę oczyszczania niezbędna jest instalacja barier ochronnych. Odcieki poekstrakcyjne z płukania w warunkach *in-situ* lub *ex-situ* można ponownie wykorzystać, po uprzednim ich oczyszczeniu, lub poddać utylizacji [5].

Tab. 1. Warunki płukania *ex-situ* i *in-situ*

Etap procesu	Metoda płukania	
	<i>ex-situ</i>	<i>in-situ</i>
Przygotowanie gleby	<ul style="list-style-type: none"> - wydobycie gleby - przesiewanie/sortowanie - transport do miejsca oczyszczania 	- przygotowanie gleby nie jest wymagane
Oczyszczanie gleby	<ul style="list-style-type: none"> - ekstraktory taśmowe - ekstraktory śrubowe - ekstraktory i separatory fluidalne - hydrocyklony 	<ul style="list-style-type: none"> - instalacja barier ochronnych - instalacja studni iniekcyjnych lub systemów zraszających - perkolacja roztworu myjącego przez zanieczyszczoną strefę
Oczyszczanie i środka myjącego	<ul style="list-style-type: none"> - separacja gleby od środka myjącego - oczyszczanie odcieku poekstrakcyjnego (np. metodą adsorpcji) 	<ul style="list-style-type: none"> - odprowadzanie odcieku poekstrakcyjnego systemem studni ekstrakcyjnych z gruntu - oczyszczanie odcieku poekstrakcyjnego

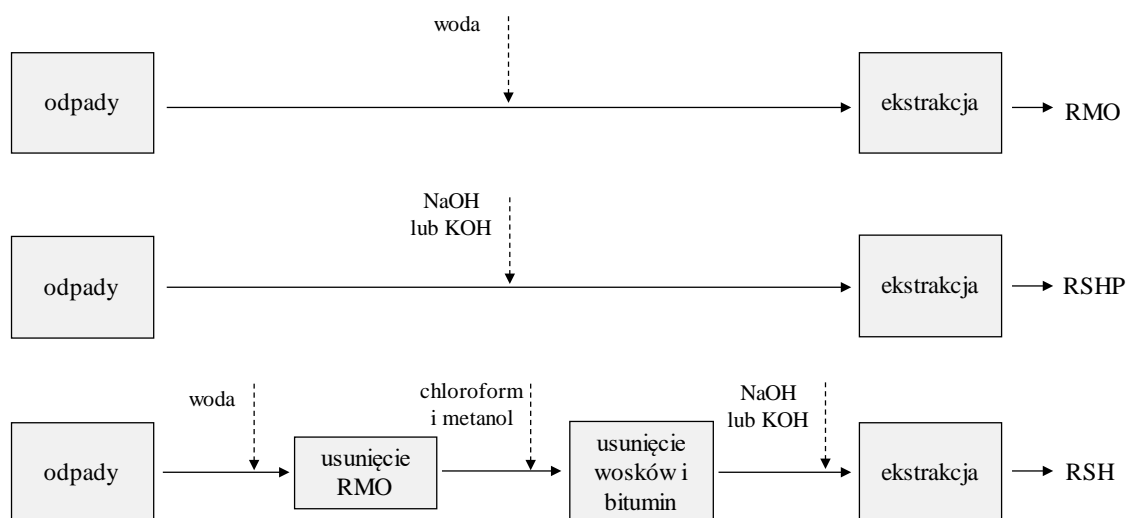
Zaletą metody płukania *in-situ* jest brak konieczności wydobycia zanieczyszczonej gleby oraz jej transportu do miejsca oczyszczania, co znacząco obniża koszty procesu oraz minimalizuje ryzyko narażenia środowiska na kontakt z zanieczyszczoną glebą podczas jej transportu. Aby obniżyć koszty transportu gleby, w USA i niektórych krajach europejskich, takich jak Szwecja, opracowano mobilne systemy do płukania *ex-situ* skażonej gleby [6]. Efektywność oczyszczania gleby w warunkach *in-situ* jest zazwyczaj niższa niż w warunkach *ex-situ*, co związane jest m.in. ze zmiennymi warunkami terenowymi, zróżnicowaną głębokością zalegania zanieczyszczenia czy przepuszczalnością gleby [7,8]. Przewagą metody płukania *ex-situ* jest większa możliwość kontroli procesu oraz krótszy czas oczyszczania [9,10]. Innym, bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na skuteczność usuwania metali zarówno w warunkach *ex-situ* jak i *in-situ* jest dobór odpowiedniego środka myjącego. Koszt oraz dostępność stosowanych środków myjących determinują powszechność stosowania tej metody do remediacji gleb [1].

3. Środki myjące ze źródeł odpadowych i ich skuteczność w remediacji gleb

Dotychczas w procesach płukania jako środki myjące stosowano roztwory kwasów mineralnych i organicznych czy substancje o właściwościach chelatujących [11,12]. Słabe roztwory kwasów są wysoce efektywne w usuwaniu metali z różnego rodzaju gleb, np. zastosowanie 0,1 M HCl w remediacji piasku gliniastego umożliwiło wypłukanie 88% Pb z zanieczyszczonej gleby [13]. Jednym z częściej stosowanych środków płuczających jest komercyjnie dostępny EDTA. Powszechność stosowania EDTA wynika z jego bardzo wysokiej efektywności w usuwaniu metali [14-17]. Stosowanie ww. środków, poza obniżeniem stężenia metali w glebie, obniża wartość użytkową gleby na skutek jednoczesnego usuwania z gleby pierwiastków biogennych. Inną grupę środków myjących zapewniających wysoką efektywność procesu są biosurfaktanty. Hong i in. [18]

wykazali, że 3% roztwór saponiny usuwa Cd z różnych typów gleby ze sprawnością 90-100%, a Zn ze sprawnością 85-98%. Jednakże stosowanie saponiny w wysokich stężeniach zwiększa lepkość roztworu myjącego, co ogranicza jej przydatność w remediacji [19]. Ponadto powszechność stosowania biosurfaktantów roślinnych jest ograniczona ze względu na ich wysoki koszt oraz niewielką dostępność (tylko nieliczne gatunki roślin są bogate w saponiny w stężeniach na tyle wysokich, by ich odzysk był opłacalny). Z tego powodu istnieje konieczność poszukiwania łatwodostępnych środków myjących, które pozwolą nie tylko skutecznie usunąć metale ciężkie, ale również zwiększyć wartość próchnicotwórczą i nawozową gleby. Źródłem takich środków mogą być odpady organiczne, m.in. z przetwórstwa rolno-spożywczego, a także komunalne osady ściekowe, których ilość ciągle wzrasta. Przykładowo, w 2018 r. w Polsce prognozowana ilość wytwarzanych osadów komunalnych wyniesie około 700 tys. Mg s.m. (ok. 100% wzrost z porównaniu z rokiem 2000). Prowadzone badania wykazują również, że metale ciężkie zawarte w osadach ściekowych nie przechodzą do środków myjących podczas ekstrakcji, co eliminuje zagrożenie wtórnego zanieczyszczenia gleby podczas jej oczyszczania [20,21]. Ważnym źródłem rozpuszczonych substancji humusowych jest także kompost.

Środki myjące ze źródeł odpadowych można zasadniczo podzielić na trzy grupy, tj. rozpuszczoną materię organiczną (RMO), rozpuszczone substancje humuso-podobne (RSHP) oraz rozpuszczone substancje humusowe (RSH). Przed ekstrakcją środków myjących, odpady należy zhomogenizować poprzez wysuszenie, a następnie zmielenie. Ekstrakcję RMO i RSHP prowadzi się bezpośrednio z przygotowanej masy odpadów (Rysunek 1) z użyciem wody (RMO) lub roztworu NaOH lub KOH (RSHP), natomiast przed ekstrakcją RSH z odpadów należy usunąć rozpuszczone związki organiczne (np. białka, cukry), a także woski i bituminy. Właściwa ekstrakcja RSH zachodzi z udziałem roztworów NaOH lub KOH [22].



Rys. 1. Sposób ekstrakcji RMO, RSHP i RSH z odpadów

Roztwór RMO zawiera głównie niskocząsteczkowe substancje organiczne oraz kwasy fulwowe. RSHP to zarówno niskocząsteczkowe substancje organiczne, jak i związki wielkocząsteczkowe (kwasy fulwowe i huminowe). RSH zawierają wyłącznie kwasy fulwowe i kwasy huminowe. Dla uzyskania jak najwyższych stężeń RMO, RSHP lub RSH w roztworze należy odpowiednio dobrać warunki ekstrakcji, które ustala się eksperymentalnie, w zależności od rodzaju odpadów. Istotna jest proporcja masy odpadu do objętości roztworu ekstrakcyjnego (m/V) oraz czas ekstrakcji.

W Tabeli 2 zestawiono warunki ekstrakcji RMO, RSHP i RSH z odpadów oraz ich wybrane właściwości według różnych autorów. Ekstrakcję środków myjących prowadzono w szerokim zakresie m/V (od 1:4 do 1:40) i czasie od 0,5 do 24 h. Z uwagi na rodzaj środka ekstrahującego, odczyn w roztworach RMO ma charakter obojętny lub lekko alkaliczny, natomiast w przypadku RSHP i RSH wyłącznie alkaliczny. Rodzaj odpadu oraz warunki ekstrakcji wpływają również na uzyskiwane stężenie środków myjących, które może wahać się od 1,7 do 6,8 g $C_{org.}/dm^3$ dla RMO, od 2,0 do 9,7 g $C_{org.}/dm^3$ dla RSHP oraz od 1,9 do 5,0 g $C_{org.}/dm^3$ dla RSH (Tabela 2). Dodatkowo, roztwory RMO, RSHP i RSH wykazują właściwości powierzchniowo-czynne, czego potwierdzeniem jest zdolność obniżania napięcia powierzchniowego wody, porównywalne ze zdolnością

wykazywaną przez biosurfaktanty roślinne. Obniżanie napięcia powierzchniowego i międzyfazowego sprzyja przechodzeniu zanieczyszczeń z gleby do roztworu, co ma wpływ na skuteczność metody płukania.

Tab. 2. Warunki ekstrakcji oraz wybrane właściwości RMO, RSHP i RSH z odpadów organicznych

Rodzaj odpadu	Rodzaj środka myjącego	Warunki ekstrakcji			Właściwości			Źródło
		ekstrahent	m/V	t (h)	Stężenie (g C _{org} /dm ³)	pH	NP (mN/m)	
komunalne osady ściekowe	RMO	woda	1:10	1	6,8	6,9	45,02	[23]
pomiot kurzy poddany procesowi fermentacji	RMO	woda	1:20	24	1,7	7,5	b.d.	[24]
osady z przemysłu winiarskiego	RSHP	3 M NaOH	1:40	b.d.	2,0	12,6	41,7	[25]
osady z przemysłu winiarskiego	RSHP	0,5 M KOH i 0,5 M NaOH	1:4	1	2,5	8,5	b.d.	[26]
komunalne osady ściekowe	RSH	0,1 M NaOH	1:8	6	4,1	11,9	42,5	[21]
odpady z produkcji węgla brunatnego	RSH	0,1 M KOH	1:10	0,5	1,9	11,0	54,6	[27]
komunalne osady ściekowe	RSH	0,1 M NaOH	1:8	6	5,0	12,3	42,45	badania własne [28]
komunalne osady ściekowe	RSHP	0,1 M NaOH	1:10	6	9,7	11,7	40,45	badania własne [29]

Oznaczenia: m/V - proporcja masy odpadu do objętości ekstrahenta, t - czas ekstrakcji, NP - napięcie powierzchniowe, b.d. - brak danych

Związki organiczne zawarte w roztworach RMO, RSHP i RSH charakteryzują się wysoką zawartością grup funkcyjnych, zwłaszcza karboksylowych i hydroksylowych, co sprzyja tworzeniu kompleksów z metalami [30,31]. Kwasy fulwowe zawierają więcej grup funkcyjnych niż huminowe, co może świadczyć o ich wyższej zdolności kompleksowania metali [32,33]. Połączenia metali z substancjami humusowymi powstają w wyniku wymiany jonowej kationu H⁺ na jon metalu oraz w wyniku tworzenia wiązań koordynacyjnych, czemu sprzyja obecność ligandów w postaci tlenu (grupy karboksylowe, fenolowe, alkoholowe), azotu (grupy aminowe i amidowe) oraz siarki (grupy siarczkowe) [34].

Dotychczas przeprowadzone badania w warunkach statycznych z zastosowaniem RMO, RSHP i RSH ze źródeł odpadowych wykazały wysoką ich skuteczność w usuwaniu metali ciężkich i arsenu z zanieczyszczonych gleb, zwłaszcza w przypadku Cd, Cu i As (Tabela 3).

Stosowanie środków myjących ze źródeł odpadowych, oprócz efektywnego usuwania metali, przyczynia się do wzrostu zasobności w materię organiczną i pierwiastki biogenne. Zawartość materii organicznej ma korzystny wpływ na właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne gleb, wraz ze wzrostem zawartości materii organicznej wzrasta jej zdolność do wymiany kationów, zdolność zatrzymywania wody i aktywność mikrobiologiczna [35].

Tab.3. Efektywność RMO, RSHP i RSH pochodzących odpadów organicznych i kompostów w usuwaniu metali ciężkich i arsenu zanieczyszczonych gleb

Rodzaj gleby	Zanieczyszczenie/ Stężenie (mg/kg)	Środek myjący		Efektywność procesu (%)	Źródło
		pochozenie	rodzaj		
glina piaszczysta	Cd/16 Cu/1000 Pb/500	obornik bydlęcy	RSH	44 (Cd) 53 (Cu) 4 (Pb)	[12]
glina piaszczysto ilasta	Cd/46 Cu/1019 Zn/2070 Pb/4133 Ni/534	kompost z osadów ściekowych	RSH	44 (Cd) 42 (Cu) 23 (Zn) 27 (Pb) 26 (Ni)	[20]
pył ilasty	As/2041	komunalne osady ściekowe	RSH	28	[21]
pył ilasty	Cu/8109 Pb/1473 Zn/531	komunalne osady ściekowe	RMO	57 (Cu) 5 (Pb) 39 (Zn)	
pył ilasty	Cd/43 Pb/64	kompost z osadów ściekowych i słomy kukurydzianej	RSHP	76 (Cd) 58 (Pb)	[24]
glina ilasta	Cd/21,5	osady z przemysłu winiarskiego	RSHP	75	[25]
pył ilasty	Pb/5340	osady z przemysłu winiarskiego	RSHP	59	[26]
glina piaszczysta	Zn/636	kompost z odpadów spożywczych	RSHP	37	[36]
piasek gliniasty	Cd/35 Pb/232 Zn/658	odpady z przetwórstwa rolno- spożywczego (owoce ananasa)	RSHP	86 (Cd) 25 (Pb) 69 (Zn)	[37]
pył ilasty	As/390	odpady z przemysłu winiarskiego	RSHP	59	[38]
piasek gliniasty	Cd/151 Cu/212 Zn/190	odpady spożywcze poddane fermentacji	RSHP	93 (Cd) 79 (Cu) 52 (Zn)	[39]
piasek	Cu/2100 Cr/2800 As/3300	odpady z produkcji węgla brunatnego	RSH	38 (Cu) 2 (Cr) 10 (As)	[40]
glina piaszczysta	Cd/16 Cu/1000 Pb/500	obornik bydlęcy	RSH	24 (Cd) 41 (Cu) 3 (Pb)	[41]

	Ni/10			14 (Ni)	
głina piaszczysto ilasta	Cd/300	komunalne osady ściekowe	RMO	67	badania własne [28]
glinapiaszczysta	Cd/17 Cu/357 Ni/222 Pb/826 Zn/670	komunalne osady ściekowe	RSHP	89 (Cd) 74 (Cu) 59 (Ni) 50 (Pb) 52 (Zn)	badania własne [29]

Liu i Chen [25] do remediacji gleb zanieczyszczonych Cd zastosowali RSHP z osadów z przemysłu winiarskiego. Oprócz wysokiej efektywności usuwania metalu autorzy odnotowali w glebie wzrost zawartości materii organicznej (o 7,7% w stosunku do gleby przed płukaniem) oraz makroskładników, tj. azotu i fosforu (odpowiednio o 38% i 39,5%). Chiang i in. [36] wykazali, że płukanie gleby roztworem RSHP pochodzącym z kompostu odpadów spożywczych spowodowało stosunkowo wysoką efektywność usuwania Zn (37%) i jednoczesny wzrost zawartości materii organicznej (z 6,2 do 6,5%) oraz przyswajalnych form azotu (2,4-krotnie), fosforu (1,6-krotnie) i potasu (2,5-krotnie). Dai i wsp. [39] wykazali natomiast, że RSHP z przefermentowanych odpadów spożywczych charakteryzowały się wysoką skutecznością usuwania Cd, Cu i Zn (odpowiednio 93%, 79%, 52%) z piasku gliniastego, a także przyczyniły się do ponad 2,2-krotnego wzrostu zawartości przyswajalnego azotu i fosforu oraz 2,7-krotnego wzrostu zawartości materii organicznej w glebie po procesie płukania. W badaniach własnych [28], zastosowanie RMO do gliny piaszczysto ilastej zanieczyszczonej Cd pozwoliło na uzyskanie 67% efektywności usuwania metalu oraz spowodowało 1,1-krotny wzrost zawartości azotu oraz odpowiednio 4,2-krotny i 8,3-krotny wzrost zawartości przyswajalnych form potasu i fosforu w glebie po płukaniu.

4. Podsumowanie

Odzysk środków myjących z odpadów organicznych i ich zastosowanie w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi wpisuje się w strategię gospodarki cyrkulacyjnej, w której odpady stanowią surowiec. Najnowsze badania wskazują, że biorąc po uwagę efektywność remediacji, środki myjące z odpadów organicznych mogą stanowić alternatywę dla środków komercyjnych. Ich łatwa i nieograniczona dostępność, niski koszt oraz korzystny wpływ na jakość gleby są przesłanką do stosowania na szerszą skalę.

Praca przygotowana w ramach projektu Preludium (2017/27/N/ST8/00255) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Bibliografia

- [1] Liu L., Li W., Song W., Guo M. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, 206-219, 2018
- [2] Kazi T.G., Jamali M.K., Kazi G.H., Arain M.B., Afridi H.I., Siddiqui A. Evaluating the mobility of toxic metals in untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and leaching test. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 297-304, 2005
- [3] Rezolucja Parlamentu Europejskiego z dnia 13 listopada 2007 r. w sprawie strategii tematycznej w dziedzinie ochrony gleby (2006/2293(INI))
- [4] U.S. Environmental Protection Agency, Soil Washing Application, https://clu-in.org/techfocus/default.focus/sec/soil_washing/cat/application, (dostęp 9 listopad 2018 r.).
- [5] Karczewska A., Kabała C. Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi i arsenem na Dolnym Śląsku – potrzeby i metody rekultywacji. *Zeszyty Naukowe UP Wrocław: Rolnictwo 96 (576)*, 59-80, 2010

-
- [6] Mao X., Jiang R., Xiao W., Yu J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: a review. *Journal of hazardous materials*, 285, 419-435, 2015
- [7] Ettler V., Soil contamination near non-ferrous metal smelters: a review, *Applied Geochemistry*, 64, 56-74, 2016
- [8] Federal Remediation Technologies Roundtable, Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, https://frtr.gov/matrix2/top_page.html, (dostęp 9 listopad 2018 r.).
- [9] Malina G., Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2007
- [10] Koptsik G. N. Modern approaches to remediation of heavy metal polluted soils: a review. *Eurasian soil science*, 47(7), 707-722, 2014
- [11] Wang G., Zhang S., Xu X., Zhong Q., Zhang C., Jia Y., Li, Y. Heavy metal removal by GLDA washing: optimization, redistribution, recycling, and changes in soil fertility. *Science of the Total Environment*, 569, 557-568, 2016
- [12] Soleimani M., Hajabbasi M. A., Afyuni M., Akbar S., Jensen J. K., Holm P. E., Borggaard O. K., Comparison of natural humic substances and synthetic ethylenediaminetetraacetic acid and nitrilotriacetic acid as washing agents of a heavy metal-polluted soil. *Journal of Environmental Quality*, 39(3), 855-862, 2010
- [13] Chen C., Chen Y., Xie T., Wanh M. K., Wang G. Removal, redistribution, and potential risks of soil Cd, Pb, and Zn after washing with various extractants. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21), 16881-16888, 2015
- [14] Reddy, K. R., Chinthamreddy, S., Comparison of extractants for removing heavy metals from contaminated clayey soils. *Soil and Sediment Contamination*, 9(5), 449-462, 2000
- [15] Chaiyaraksa, C., Sriwiriyanuphap, N., Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of Na₂S₂O₅ and Na₂EDTA. *Chemosphere*, 56(11), 1129-1135, 2004
- [16] Wuana R. A., Okieimen F. E., Imborvungu J. A., Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(3), 485-496, 2010
- [17] Di Palma, L., Ferrantelli, P., Copper leaching from a sandy soil: mechanism and parameters affecting EDTA extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 122(1), 85-90, 2005
- [18] Hong K. J., Tokunaga S., Kajiuchi T. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere*, 49 (4), 379-387, 2002
- [19] Hostettmann K., Marston A. Saponins, *Chemistry and Pharmacology of Natural Products*, Wydawnictwo Cambridge University, 1995
- [20] Kulikowska D., Gusiatin Z. M., Bułkowska K., Klik B., Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 882-891, 2015
- [21] Gusiatin Z. M., Kulikowska D., Klik B., Suitability of humic substances recovered from sewage sludge to remedy soils from a former As mining area—a novel approach. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 160-166, 2017
- [22] Kulikowska D., Klimiuk E., Organic matter transformations and kinetics during sewage sludge composting in a two-stage system, *Bioresource Technology*, 102 (23), 10951-10958, 2011
- [23] Kulikowska D., Klik B. K., Gusiatin Z. M., Jabłoński R. Sewage sludge can provide a washing agent for remediation of soil from a metallurgical area. *Catena*, 173, 22-28, 2019

-
- [24] Fan C., Zhang Y., Environmentally friendly remediation of lead/cadmium co-contaminated loess soil in northwestern China using a humificated straw solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(25), 25243-25254, 2018
- [25] Liu C.C., Chen G.B., Reclamation of cadmium-contaminated soil using dissolved organic matter solution originating from wine-processing waste sludge. *Journal of Hazardous Materials* 244, 645-653, 2013
- [26] Chen Y.M., Lin W.H., Lin Y.A., Liu C.C., Wang M.K., Remediation of lead-contaminated soil using dissolved organic carbon solutions prepared by wine-processing waste sludge. *Geoderma* 235, 233-239, 2014.
- [27] Meng F., Yuan G., Wei J., Bi D., Ok Y.S., Wang H., Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils, *Chemosphere*, 181, 461-467, 2017
- [28] Klik B., Kulikowska D., Gusiatin Z.M., Sewage sludge-derived washing agents enhance simultaneously Cd removal and soil fertility
- [29] Simultaneous multi-metal removal from soil with washing agents of microbial, plant and waste origin
- [30] Spark K. M., Wells J. D., Johnson, B. B. The interaction of a humic acid with heavy metals, *Soil Research*, 35(1), 89-102, 1997
- [31] Stevenson F. J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, wydawnictwo John Wiley & Sons, 1994
- [32] Boruvka L., Drabek O., Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils, *Plant Soil and Environment*, 50(8), 339-345, 2004
- [33] Donisa C., Mocanu R., Steinnes E. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils, *Geoderma*, 111(1), 75-84, 2003
- [34] Ukalska-Jaruga B., Smreczak B., Strzelecka J., Wpływ materii organicznej na jakość gleb użytkowanych rolniczo, rozdział w *Jakość gleb użytkowanych rolniczo i wskaźniki jej oceny*, Studia i Raporty IUNG-PIB, Puławy, 2017
- [35] Pastuszko A., Substancja organiczna w glebach, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 30, 83-98, 2007
- [36] Chiang P. N., Tong O. Y., Chiou C. S., Lin Y. A., Wang M. K., Liu C. C. Reclamation of zinc-contaminated soil using a dissolved organic carbon solution prepared using liquid fertilizer from food-waste composting. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 100-105, 2016
- [37] Feng C., Zhang S., Li L., Wang G., Xu X., Li T., Zhong Q., Feasibility of four wastes to remove heavy metals from contaminated soils. *Journal of environmental management*, 212, 258-265, 2018
- [38] Lin K. Y., Chen Y. M., Chen L. F., Wang M. K., Liu C. C. Remediation of Arsenic-Contaminated Soil Using Alkaline Extractable Organic Carbon Solution Prepared from Wine-Processing Waste Sludge. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 26(6), 569-583, 2017
- [39] Dai S., Li Y., Zhou T., Zhao Y. Reclamation of heavy metals from contaminated soil using organic acid liquid generated from food waste: removal of Cd, Cu, and Zn, and soil fertility improvement. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(18), 15260-15269, 2017
- [40] Tsang D. C., Hartley N. R., Metal distribution and spectroscopic analysis after soil washing with chelating agents and humic substances. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(5), 3987-3995, 2014
- [41] Borggaard O. K., Holm P. E., Jensen J. K., Soleimani M., Strobel B. W., Cleaning heavy metal contaminated soil with soluble humic substances instead of synthetic polycarboxylic acids. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B-Soil & Plant Science*, 61(6), 577-581, 2011

Modyfikacje właściwości fizykochemicznych gleby jako strategia remediacji obszarów skażonych metalami ciężkimi

Anna Jasińska¹, Aneta Kowalska¹

¹Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, aniiaa.jasinska@gmail.com

Streszczenie

Zanieczyszczenie gruntów, zwłaszcza metalami ciężkimi stanowi istotne zagrożenie dla ekosystemu. Substancje te kumulują się w wierzchnich warstwach gleby, skąd stosunkowo łatwo mogą zostać wchłonięte przez rośliny i drobnoustroje, przechodząc do kolejnych ogniw łańcucha troficznego. Przyswajalność i toksyczność metali ciężkich w dużej mierze zależy od formy w jakiej występują w środowisku glebowym. Ponadto, uważa się, że istotny wpływ na rozpuszczalność, a także mobilność i biodostępność metali ciężkich mają parametry gleby takie jak: odczyn gruntu, warunki oksydacyjno-redukcyjne oraz pojemność sorpcyjna. Dlatego też, odpowiednio ukierunkowana manipulacja tymi czynnikami może być narzędziem umożliwiającym renowację obszarów zdegradowanych lub ograniczenie migracji zanieczyszczeń. W artykule omówiono wpływ wybranych parametrów fizykochemicznych gleby na mobilność i biodostępność metali ciężkich. Możliwości związane z modyfikacją tych parametrów w celu renowacji skażonych terenów są przedmiotem rozważań niniejszej pracy.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, gleba, remediacja, biodostępność, mobilność

1. Wstęp

Zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi powstają zarówno na skutek zjawisk naturalnie przebiegających w środowisku, jak i działalności człowieka, wraz z postępującym na przestrzeni lat uprzemysłowieniem. Naturalne pochodzenie metali ciężkich nie stanowi zwykle realnego zagrożenia dla środowiska. Dostają się one do roztworu glebowego przede wszystkim poprzez proces wietrzenia skały macierzystej lub wraz z zewnętrznym dopływem wody z opadów atmosferycznych zawierających mikroelementy. Istotnym czynnikiem wpływającym na wysoką zawartość tych związków jest przede wszystkim działalność antropogeniczna. Wśród najważniejszych antropogenicznych źródeł pierwiastków toksycznych występujących w środowisku wyróżnia się: zanieczyszczenia przemysłu górniczego, chemicznego, hutniczego i metalurgicznego, procesy spalania paliw w energetyce, niewłaściwą gospodarkę odpadami, zanieczyszczenia komunikacyjne środki ochrony roślin stosowane w rolnictwie, nawożenie [1, 2, 3].

Obecnie coraz większą uwagę zwraca się na zdolność mikroelementów do migracji w środowisku oraz ich biodostępność. Metale ciężkie występujące w glebie mogą migrować wraz z wodą do niższych warstw profilu glebowego, a także kumulować się w organizmach zasiedlających to medium. W Polsce kwestia obecności w środowisku form mobilnych metali wciąż nie została uregulowana prawnie. Podczas oceny zanieczyszczenia badanej gleby metalami ciężkimi, można odwołać się jedynie do podanych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, dopuszczalnych całkowitych zawartości metali [4]. Analiza mobilności i biodostępności toksycznych pierwiastków umożliwia lepszą ocenę jakości elementów biosfery i przewidywanie potencjalnego ryzyka rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia na większą skalę [5, 6]

Na mobilność i biodostępność pierwiastków w glebie wpływa wiele czynników środowiskowych, takich jak wartość pH, potencjału oksydacyjno-redukcyjnego czy zawartość materii organicznej [3, 7]. Znajomość właściwości fizykochemicznych badanego gruntu i odpowiednio ukierunkowana manipulacja wybranymi parametrami gleby może w znacznym stopniu przyczynić się do poprawy jakości elementów środowiska. Do zabiegów ograniczających biomagnifikację i mobilność pierwiastków zalicza się przede wszystkim odkwaszenie czy wapnowanie gruntów [8]. Innym rozwiązaniem może być wprowadzenie do środowiska glebowego materiałów organicznych, na przykład torfu, węgla brunatnego, wykazujących się dużą pojemnością sorpcyjną. W ostatnich latach szczególnym przedmiotem badań jest przyrodnicze wykorzystanie odpadów

biodegradowalnych, takich jak osady ściekowe lub komposty. Jednakże, w tym przypadku istnieje ryzyko wprowadzenia do środowiska związków toksycznych, które często występują w tych odpadach [9].

Samo unieruchamianie zanieczyszczeń nie jest traktowane jako wystarczające w remediacji gleb skażonych i stosowane jest raczej jako metoda tymczasowa. Jednak ze względów ekonomicznych, metody immobilizacji są częstą formą rekultywacji w Polsce [10]. W przypadku związków metali ciężkich, ograniczenie ich zdolności migracyjnych i dostępności dla organizmów żywych ma kluczowe znaczenie w ochronie środowiska.

2. Metale ciężkie w środowisku glebowym

Gleby stanowią szczególny element biosfery, ze względu na zdolność akumulacji różnych związków chemicznych, ponadto pełnią funkcję bariery ochronnej dla substancji przemieszczających się do wód, czy też lotnych pierwiastków [8]. Metale ciężkie mogą zalegać w glebie nawet tysiące lat. Zwykle kumulują się w wierzchnich warstwach gruntu, gdzie przy znacznym stężeniu stanowią niebezpieczeństwo dla organizmów żywych. Zanieczyszczenia metalami toksycznymi pochodzą z opadów pyłów atmosferycznych, spływu ścieków, zapyleń z rozwiewanych hałd, kompostów, osadników, czy ze stosowania środków do nawożenia, użyźniania i wapnowania gleb [11]. Metale ciężkie rozprzestrzeniają się także na skutek komunikacji. Według Rozstańskiego i Cabali [12], skażone strefy mogą rozprzestrzeniać się na setki metrów od głównego szlaku komunikacyjnego, na co ma wpływ głównie intensywność ruchu. Metale ciężkie wchłaniane z gleb przez rośliny i drobnoustroje pierwiastki stosunkowo łatwo przechodzą do kolejnych ogniw łańcucha troficznego, oddziałując mutagennie na komórki.

Przyswajalność tych pierwiastków w dużej mierze zależy od formy w jakiej występują w środowisku glebowym. W glebach o wysokiej zawartości substancji organicznej metale występują głównie w formie organicznych połączeń kompleksowych, natomiast w gruntach piaszczystych dominują formy związane z tlenkami, hydroksotlenkami, węglanami oraz adsorbowane na krzemianach [13].

Całkowita zawartość metali ciężkich w glebie zależy od czynników takich jak [3, 8]:

- zachodzące procesy glebotwórcze oraz geologiczne;
- charakter skał macierzystych;
- działalność antropogeniczna skupiająca różne gałęzie przemysłu oraz agrotechnikę, opierającą się na nawożeniu i modyfikacji właściwości gleb.

Za najważniejsze wśród źródeł emisji pierwiastków uważa się spalanie paliw kopalnych, stosowane w energetyce (arsen, kadm, chrom, nikiel) oraz zanieczyszczenia spalinami samochodowymi (ołów). Metale ciężkie, wskutek takiej działalności, przedostają się do atmosfery, oddziałując na różne ekosystemy. Tuż po procesach spalania plasuje się hutnictwo oraz przemysł metalurgiczny, odlewniczy i chemiczny, w przypadku których skażenie traktowane jest jako miejscowe. Emisja metali do środowiska występuje zarówno na etapie produkcji, dystrybucji, stosowania oraz gospodarki odpadami [11, 12].

Kontrola napływających zanieczyszczeń prowadzona jest zarówno w skali krajowej oraz ogólnoeuropejskiej i oparta jest przede wszystkim na analizie ilościowej występujących w środowisku pierwiastków. Z racji niekompletności i niedokładności badań nad emisją metali ciężkich, przeprowadzono kilka projektów Programu Ramowego Unii Europejskiej, mających na celu poprawienie jakości informacji o wydzielaniu do atmosfery rtęci, kadmu czy ołowiu. Podczas ich realizacji, główny nacisk położono na emisję metali ze źródeł jakimi są: spalanie oleju i węgla w elektrowniach, kotłach przemysłowych i gospodarstwach domowych, spalanie benzyny, produkcja metali w hutach i zakładach zajmujących się recyklingiem, produkcja koksu, spalanie odpadów. Dzięki przeprowadzonym badaniom ustalono czynniki, które mają znaczący wpływ na wzrost wskaźników emisji oraz poddano ocenie efektywność urządzeń wykorzystywanych do redukcji zanieczyszczeń. Za okres najwyższej emisji metali ciężkich uważa się koniec lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku, kiedy wzrastała produkcja krajowa metali, zwłaszcza metodą wysokotemperaturową. Wyraźny spadek emisji zanieczyszczeń do atmosfery osiągnięto niecałe dziesięć lat później, poprzez montaż zakładach przemysłowych, hutach i ciepłowniach. Instalacji do oczyszczania gazów i usuwania pyłów. Dużą efektywnością w tym przedsięwzięciu wykazały się między innymi elektrofiltry. Wraz z upływem czasu zaczęto instalować urządzenia do odsiarczania spalin i gazów odlotowych oraz różnego rodzaju instalacje odpylające. Przyjmuje się jednak, że za około trzy

czwarte redukcji zanieczyszczeń metalami ciężkimi odpowiada wstrzymanie produkcji i upadek licznych zakładów przemysłowych, na skutek rygoru gospodarki wolnorynkowej [2].

3. Mobilność i biodostępność metali ciężkich

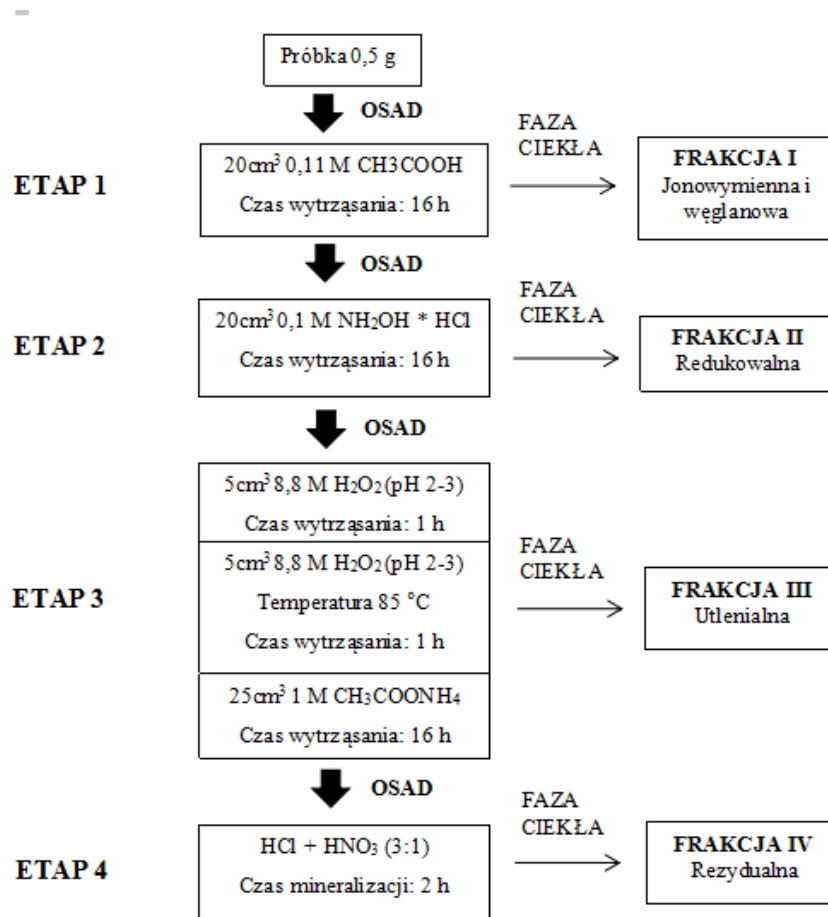
Metale ciężkie mogą występować w środowisku glebowym w wielu formach, na przykład w postaci związków mineralnych, organicznych, czy jonów, co decydująco wpływa na stopień ich toksyczności. Jedne z form wykazują zdolności migracyjne, inne natomiast wykazują się mniejszą ruchliwością.

Pod pojęciem mobilności pierwiastków rozumie się zdolność pierwiastka, lub którejś z jego form chemicznych, do przemieszczania się w środowisku. Określanie mobilności istotne jest przy ocenie ryzyka, związanego z wprowadzeniem do środowiska związków zawierających metale ciężkie, na przykład osady ściekowe będące wciąż odpadem trudnym, wymagającym racjonalnego zagospodarowania [5, 14]. Pierwiastki charakteryzujące się dużą ruchliwością mogą przemieszczać się w głąb profilu glebowego i są łatwiej pobierane przez rośliny [6]. W Polsce brak jest unormowania prawnego dotyczącego form mobilnych metali. Podczas oceny zanieczyszczenia danego medium metalami ciężkimi, można odwołać się jedynie do podanych całkowitych zawartości metali. Całkowita zawartość tych związków nie może jednak posłużyć do pełnej analizy, z uwagi na fakt, iż nie daje informacji o możliwości przemieszczania się metali oraz akumulacji w organizmach [6, 15].

Niektórzy badacze, między innymi Allesia Cao [16] czy Rog-Young Kim [17], wskazują także biodostępność jako podstawowy parametr, określający toksyczny wpływ metali ciężkich na środowisko. Tak zwane frakcje biodostępne pierwiastków są szczególnie niebezpieczne dla organizmów, ze względu na ich łatwą przyswajalność. Termin ten definiuje się jako ilość metalu łatwą do pobrania przez żywy organizm i mogącą oddziaływać na jego metabolizm [2]. W niektórych źródłach wyróżnia się podział biodostępności na zewnętrzną i wewnętrzną. Biodostępność zewnętrzna związana jest ze zdolnością rozpuszczania i uwalniania pierwiastków ze środowiska glebowego, wewnętrzna natomiast zależy od zdolności pochłaniania metali oraz działania toksycznego w organizmach [17].

Ocena ryzyka zanieczyszczeniem metalami ciężkimi może być przeprowadzona za pomocą pomiaru biodostępności i mobilności metodą bezpośrednią - in situ lub pośrednią, poza obszarem skażonym [24, 25]. Metody pośrednie, takie jak na przykład ekstrakcje sekwencyjne i jednostopniowe, pozwalają zbadać materiał pod kątem mobilności oraz przyswajalności pierwiastków, w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. Wymywanie próbki przeprowadza się za pomocą różnego rodzaju odczynników, które oddziałują na konkretne formy metali. Umożliwia to ocenę zjawisk, które mogą naturalnie wystąpić w rejonie zanieczyszczonym, co może zwiększyć potencjalne ryzyko dla organizmu [17, 18]. Rysunek 1 przedstawia procedurę jednej z najpopularniejszych obecnie metod frakcjonowania metali ciężkich - analizy sekwencyjnej BCR (opracowanej przez Community Bureau of Reference).

Bioprzyswajalność jest korzystna w przypadku pobierania przez rośliny, w trakcie odżywiania odpowiedniej ilości pierwiastków stanowiących niezbędne do funkcjonowania mikro- i makroelementy. W kontekście metali ciężkich jest to jednak zjawisko zdecydowanie niepożądane [3, 19].



Rys. 1. Schemat procedury analizy sekwencyjnej BCR [13, 18]

4. Czynniki wpływające na biodostępność i mobilność metali ciężkich w glebie

Dla organizmów zasiedlających gleby szczególnie niebezpiecznymi związkami są metale ciężkie występujące w formie rozpuszczalnej, wykazujące duże zdolności migracyjne. Mogą one uwalniać się do innych elementów biosfery, takich jak wody gruntowe i powierzchniowe. Pobierane następnie przez rośliny z roztworu glebowego, przemieszczają się do wyższych ogniw łańcucha troficznego. Dokonując analizy fizykochemicznej samego rodzaju gruntu, można ocenić ryzyko rozprzestrzeniania się pierwiastków śladowych w środowisku [7, 20].

Za decydujące, w przypadku rozpuszczalności pierwiastków parametry uważa się [3, 7]:

- odczyn gruntu,
- warunki oksydacyjno-redukcyjne,
- pojemność sorpcyjną gleb.

Oprócz wymienionych powyżej podstawowych czynników, na biodostępność i mobilność mikroelementów może także wpływać aktywność różnych mikroorganizmów zasiedlających glebę. Na przykład, obecność w glebie niektórych grzybów powoduje pojawienie się w ekosystemie szczawianu wapnia, a ten z kolei prowadzi do powstawania trudno rozpuszczalnych szczawianów metali ciężkich [21].

4.1. Wartość pH

Wartość pH medium warunkuje zachodzące procesy sorpcji i desorpcji jonów metali ciężkich oraz kationów wodoru. W glebach kwaśnych, powszechnie występujących w Polsce, obserwuje się dużo bardziej mobilne formy, w odróżnieniu od środowiska o niższej zawartości jonów wodorowych, co jest związane z powolnym rozpuszczaniem tlenków metali i uwalnianiem toksycznych pierwiastków. Najszybciej rozpuszczalny jest kadm, który ulega uruchomieniu już przy pH równym 6,5 [7]. Inne metale uwalniane są w następującej kolejności: Ni >

Zn> Mn> Cu> Pb. Zawartość miedzi i ołowiu jest mniej skorelowana z odczynem [21]. Na całkowitą kwasowość środowiska składają się trzy inne rodzaje kwasowości, a mianowicie:

- kwasowość czynna, informująca o ilości aktywnych w glebie jonów wodorowych i jonów glinu;
- kwasowość wymienna, dotycząca wiązania wymiennego jonów wodoru i glinu przez substancję organiczną i mineralną gleby;
- kwasowość rezydualną, określającą adsorpcję niewymienną wyżej wymienionych jonów z sorbentem gruntu.

Można także spotkać się z pojęciem kwasowości potencjalnej, która jest sumą dwóch ostatnich rodzajów kwasowości [3].

Zakwaszenie gruntu powodowane jest zarówno przez zjawiska naturalnie zachodzące w środowisku, jak i przez działalność człowieka. Do źródeł antropogenicznych, odpowiadających za obniżanie wartości pH należą: gospodarka leśna, rolnicza oraz produkty różnych gałęzi przemysłu. Nadmierną kwasowość można zaobserwować na terenach długotrwale traktowanych nawozami mineralnymi. Z kolei na obszarach uprzemysłowionych, obniżenie zawartości jonów wodorowych spowodowane jest przez uwalnianie tlenków azotu i siarki do atmosfery, w procesach spalania paliw. Podstawową techniką stosowaną do zmiany pH gleby w celu unieruchomienia frakcji rozpuszczalnej metali jest wapnowanie [3,7]. Warto zaznaczyć, że w warunkach odczynu zasadowego również mogą powstawać ruchliwe kompleksy pierwiastków śladowych, jednak wyraźną tendencją powstawania form mobilnych obserwuje się wraz z obniżaniem wartości pH [21].

4.2. Potencjał redoks

Warunki oksydo-redukcyjne w glebie związane są z wartością pH i warunkują obecność metali ciężkich występujących w formie redukowalnej i utleniającej. Procesy redukcyjne determinują uwalnianie jonów Mn^{2+} i Fe^{2+} z uwodnionych tlenków do roztworu glebowego. Niedostatek tlenu powoduje także przewagę występowania w środowisku organizmów anaerobowych, dla których akceptorem elektronów mogą być utlenione formy różnych pierwiastków. Zjawiska te sprzyjają zwiększeniu mobilności metali, ze względu ich redukcję, czyli w konsekwencji zmianę wartościowości.

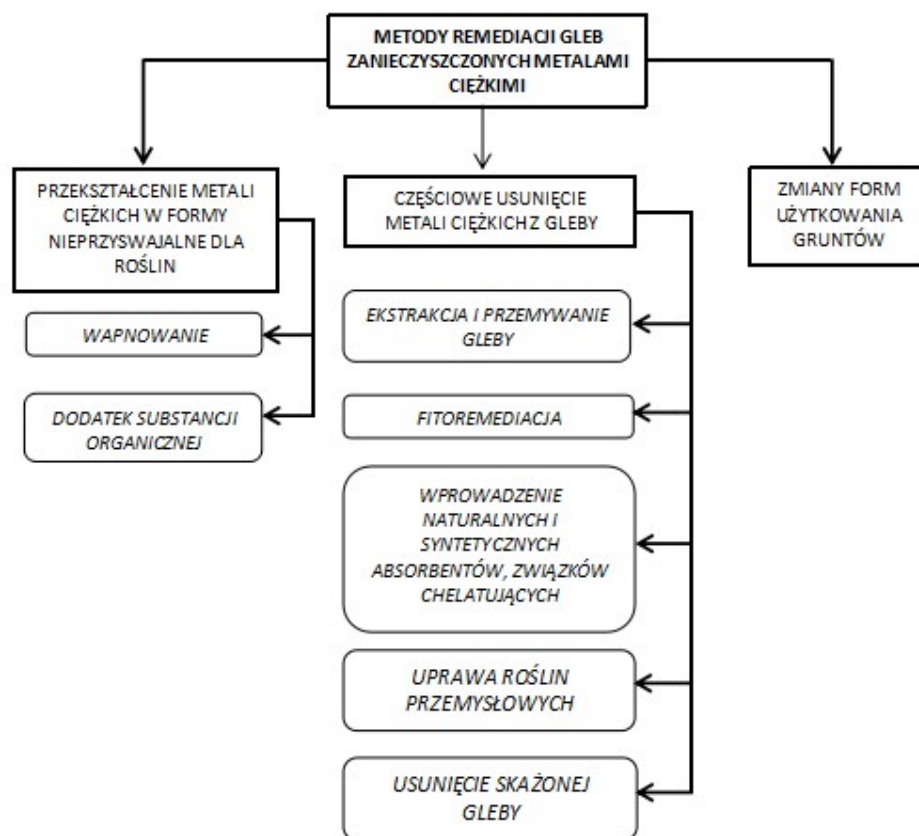
Zmiana warunków tlenowych może jednak spowodować odwrotny skutek względem pierwiastków, gdy redukcji ulegają siarczany. Powstają wówczas, w wyniku chemisorpcji trudno rozpuszczalne siarczki metali, takie jak: CdS, ZnS, MnS czy CuS. W związku z tą zależnością, manipulacja parametrem jakim jest potencjał redoks, w celu osiągnięcia form metali o określonej mobilności jest trudna [3, 7, 21].

4.3. Pojemność sorpcyjna

Pojemność sorpcyjną definiuje się jako całkowitą ilość kationów, możliwą do zatrzymania przez glebę. Parametr ten uzależniony jest od zawartości substancji mineralnej i próchnicy oraz występowania uwodnionych tlenków glinu i żelaza [7]. Zdolności sorpcyjne gruntów są istotne dla roślin pobierających z podłoża niezbędne do funkcjonowania substancje, a także podczas nawożenia gleb i immobilizacji różnych, zalegających w niej zanieczyszczeń. Możliwość wiązania pierwiastków przez materiał glebowy można określić przez szereg różnych badań fizykochemicznych medium, np. wyznaczając zawartość substancji organicznej metodą suszarkowo-wagową, czy wykonanie analizy sitowej. Gleby o dużej pojemności sorpcyjnej i uziarnieniu są w stanie znacznie ograniczyć ruchliwość metali ciężkich. Jedną z metod immobilizacji toksycznych jonów jest właśnie wprowadzanie do środowiska różnego rodzaju sorbentów, zarówno mineralnych jak i organicznych. Placek, Kacprzak i Napora podają, że dodanie nawet 1-2 % organicznego związku sorbującego uniemożliwia infiltrację ksenobiotyków do niższych warstw gruntu [20]. Należy jednak pamiętać, że w sytuacji wyjątkowej zdolności wiązania pierwiastków przez medium może wystąpić zjawisko konkurencyjności, polegające na wypieraniu z roztworu jednego z kationów [3, 7].

5. Charakterystyka wybranych metod remediacji opartych na modyfikacji warunków fizykochemicznych gleby skażonej metalami ciężkimi

Techniki remediacji gleb skażonych metalami ciężkimi oparte są na usuwaniu, immobilizacji i przekształcaniu toksycznych pierwiastków w formy nieprzyswajalne dla roślin [22]. Rysunek 2 przedstawia metody stosowane w rekultywacji obszarów zdegradowanych.



Rys. 2. Metody remediacji gleb skażonych metalami ciężkimi [22]

Niektóre spośród przedstawionych na rysunku metod remediacji gleb oparte są na zmianie warunków fizykochemicznych zdegradowanego obszaru. Konsekwencją odpowiednio ukierunkowanych modyfikacji wybranych parametrów badanego gruntu może być ograniczenie mobilności i biodostępności występujących w nim metali ciężkich. Do metod, w przypadku których wykorzystywane jest to zjawisko należą m.in. wapnowanie gleb, dodatek substancji organicznej oraz aplikacja odpowiednich absorbentów [7]. Warto nadmienić iż w ostatnich latach szczególnym przedmiotem badań stało się stosowanie do celów rekultywacyjnych obszarów zanieczyszczonych substancji odpadowych. Takie działanie ma uzasadnienie wynikające z konieczności racjonalnej gospodarki odpadami. Jako przykład można tutaj podać osady ściekowe, w przypadku których według KPGO, gospodarka powinna być ukierunkowana przede wszystkim na przyrodnicze wykorzystanie. [23, 24].

5.1. Wapnowanie gleb

Zastosowanie związków wapnia takich jak CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO , czy umożliwia immobilizację metali ciężkich w glebach poprzez podwyższenie wartości pH. W przypadku tej metody obserwuje się mechanizmy takie jak zwiększenie ujemnych ładunków cząstek gleby, tworzenie związków hydroksylowych o silnych właściwościach sorpcyjnych, czy strącanie metali w postaci wodorotlenków lub węglanów [25, 26, 27].

Neutralizacja odczynu gleby przyczynia się do poprawy warunków wzrostu roślin oraz ograniczenia pobierania przez nie metali ciężkich. Jednakże, wprowadzanie do gruntu związków alkalicznych może skutkować utlenieniem Cr^{3+} do toksycznego i bardziej mobilnego Cr^{6+} , co może być zjawiskiem wykluczającym możliwość zastosowania tej metody w przypadku gleb, w których stwierdzono zawartość chromu. Wapnowanie może także zmniejszać zawartość przyswajalnych dla roślin form fosforu [28, 29].

5.2. Aplikacja sorbentów mineralnych

W ostatnich latach przeprowadzano wiele badań nad dodatkiem różnego rodzaju substancji mineralnych, w tym odpadowych w celach rekultywacji terenów zdegradowanych. Aplikacja takich sorbentów wiąże się przede wszystkim ze zwiększeniem pojemności sorpcyjnej gleby, czy redukcji zakwaszenia, co wpływa na ograniczenie mobilności i biodostępności metali ciężkich [30, 31, 32].

Jedną z grup związków mineralnych o zdolnościach sorpcyjnych są glinokrzemiany, wśród których można wymienić ility, czy zeolity. Minerale glinokrzemianowe są aktywnymi składnikami gleby, dzięki ujemnie naładowanej powierzchni i wykazują zdolność do sorpcji kationów. Na podstawie badań Alvareza-Ayuso i Garcia-Sanchez [33, 34] wykazano iż aplikacja minerałów ilastych (palygorskitu i sepiolitu) do silnie zanieczyszczonej gleby spowodowała znaczne obniżenie biodostępnych form kadmu, ołowiu, cynku i miedzi. Z kolei za pomocą wprowadzenia do gleby minerałów ilastych w postaci bentonitu uzyskano immobilizację arsenu. Jednakże efektywność tego zabiegu uwarunkowana była odczynem gleby – w środowisku kwaśnym bentonit nie spowodował znacznego ograniczenia biodostępności tego metalu [35]. Zeolity, ze względu na zawartość związków glinu i krzemu wykazują podobieństwo do minerałów ilastych, różnią się jednak strukturą krystaliczną oraz właściwościami. Dodatek zeolitów do gleby wpływa na jej wartość pH, która wzrasta wraz ze zwiększeniem ilości wprowadzanych minerałów. Efektem tego zabiegu jest zwiększenie immobilizacji metali [36, 37].

Wśród związków mineralnych, będących przedmiotem badań nad możliwością ich wykorzystania do celów rekultywacyjnych gleb są popioły lotne [38]. Określenie tych substancji sorbentami nie byłoby właściwe, jednakże składają się one z głównie z minerałów glinokrzemianowych wykazujących takie właściwości. Ponadto, popioły zawierają znaczne ilości makroelementów takich jak wapń, magnez, potas i sód. Dlatego też decyzja o aplikacji tych związków wynika z możliwości poprawy produkcji biomasy roślinnej. Popioły mogą także wpływać na wzrost wartości pH gleby oraz zwiększenia jej pojemności wodnej [39, 40]. Ze względu na możliwość występowania w popiołach substancji toksycznych, niezbędne jest wykonanie szczegółowych badań przed ich zastosowaniem w rekultywacji gleb [41].

5.3. Dodatek materii organicznej

W przypadku gleb silnie zanieczyszczonych zwykle obserwuje się niewielki udział substancji organicznej [20]. Materia organiczna pełni istotną rolę w ograniczaniu mobilności i biodostępności metali ciężkich, z uwagi na obecność w swoim składzie głównie kwasów humusowych i fulwowych. W związkach tych występują liczne grupy funkcyjne umożliwiające wymianę jonową, tworzenie kompleksów i adsorpcję metali ciężkich. Pierwiastki włączone w strukturę substancji organicznej są unieruchomione do momentu, gdy wartość pH gleby nie obniży się do 3. Z kolei odczyn zasadowy może powodować rozpuszczenie związków organicznych. Dlatego też dodatek materii organicznej musi być związany z kontrolą odczynu rewitalizowanego gruntu [41].

Wśród związków organicznych stosowanych do remediacji gleb można wymienić torf, muły węglowe, oraz odpady biodegradowalne. Torf wykazuje wysokie powinowactwo do jonów kadmu i cynku, wprowadzenie go do gruntu w ilości 5% (w stosunku wagowym), przy $\text{pH}=5$ może znacznie obniżyć zawartość tych pierwiastków w roztworze glebowym [42]. Jednakże, torf podatny jest na wysychanie oraz charakteryzuje się niską stabilnością i odczynem, przez co może negatywnie wpłynąć na warunki panujące w glebie i wzrost roślin [43].

W przypadku dodatku sorbentu jakim są muły węglowe, Placek i in. [20] podają, że związki te także mają zdolności ograniczające migrację metali ciężkich. Badania przedstawionych wyżej autorów wykazały, że dodatek mułów pochodzących z kopalni węgla kamiennego (w ilości 4% w stosunku wagowym) do gleby pochodzącej z obszaru działalności huty cynku i ołowiu znacznie obniżył zawartość biodostępnych form Pb i Cd [20].

Do organicznych związków wpływających na pojemność sorpcyjną gleb zalicza się także węgiel brunatny [7]. Głównym składnikiem węgla brunatnych są kwasy huminowe, których struktura warunkuje zdolność wymienną tych substancji. Grupy funkcyjne kwasów organicznych występujących w węglu mogą łączyć się z metalami jedno-, dwu- lub trójwartościowymi. Powstawanie takich kompleksów zależne jest od odczynu środowiska glebowego oraz stężeniem znajdujących się w nim metali [44]. Powinowactwo kwasów humusowych do metali wzrasta wraz ze zwiększającą się wartością pH gleby. Badania Ociepy i in. dowodzą iż wprowadzenie do gleby węgla brunatnego powoduje zmniejszenie udziału form biodostępnych cynku i ołowiu. [45].

W ostatnich latach szczególną uwagę poświęca się przyrodniczemu wykorzystaniu odpadów biodegradowalnych, takich jak osady ściekowe czy kompost, które również wykazują potencjał w zakresie renowacji terenów zdegradowanych. Aby jednak wprowadzić tego typu odpady do środowiska naturalnego, muszą one spełniać odpowiednie kryteria chemiczne i higieniczno-sanitarne, określone prawnie [9]. Badania Ociepy i in. [32] dotyczące niekonwencjonalnego nawożenia gleb wskazują, iż stosowanie mieszaniny osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołu ogranicza biodostępność cynku, kadmu i ołowiu. Nawożenie zarówno samymi osadami ściekowymi, jak i w formie mieszaniny z węglem i popiołem zwiększa pojemność sorpcyjną gleby. W przypadku stosowania osadów ściekowych w rolnictwie i rekultywacji gleb zdegradowanych istnieje jednak ryzyko związane z wprowadzeniem dodatkowych zanieczyszczeń. Dlatego też decyzja o ich przyrodniczym wykorzystaniu musi być poprzedzona dokładną analizą odpadu i terenu, do którego ma on być wprowadzony [9, 46, 47].

6. Podsumowanie

Konieczność remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi wynika z faktu, iż związki te są toksyczne dla organizmów żywych, a ponadto nie podlegają biodegradacji. Postępujący rozwój różnych gałęzi przemysłu skutkuje ciągłą emisją pierwiastków śladowych do środowiska, przez co metody ich skutecznego unieszkodliwiania są wciąż przedmiotem badań wielu jednostek naukowych.

Szczególnie niebezpiecznym zjawiskiem w szeroko pojętej ochronie środowiska jest możliwość migracji metali ciężkich oraz występowanie form biodostępnych tych związków. Za kluczowe parametry fizykochemiczne warunkujące obecność form mobilnych i biodostępnych metali ciężkich w glebie uważa się odczyn gruntu, potencjał oksydacyjno-redukcyjny oraz pojemność sorpcyjną.

W przypadku potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, manipulacja tym parametrem w celu immobilizacji metali jest trudna. Niedostatek tlenu sprzyja zwiększeniu mobilności metali, ze względu ich redukcję, czyli w konsekwencji zmianę wartościowości. Jednakże, zmiana warunków tlenowych może spowodować odwrotny skutek względem pierwiastków, gdy redukcji ulegają siarczany. Powstają wówczas, w wyniku chemisorpcji trudno rozpuszczalne siarczki metali, takie jak: CdS, ZnS, MnS czy CuS.

Pierwiastki wykazują natomiast większe zdolności migracyjne oraz są łatwiej przyswajalne w warunkach niskiego pH oraz w przypadku małej pojemności sorpcyjnej medium. Wśród metod remediacji opartych na tej zależności można wyróżnić wapnowanie gleb, czy też dodatek różnego rodzaju sorbentów i materii organicznej. Szczególnym zainteresowaniem w ostatnich latach cieszy się wykorzystanie do celów rekultywacyjnych odpadów biodegradowalnych. Wprowadzenie substancji odpadowych wiąże się jednak z ryzykiem zanieczyszczenia gleby związkami niepożądanymi, często toksycznymi, które zwykle występują w odpadach. Przed takimi zabiegami niezbędna jest zatem dokładna analiza jakości surowców, zarówno pod względem chemicznym, jak i higieniczno-sanitarnym. Mimo niebezpieczeństwa, z jakim wiąże się wykorzystanie tej metody, pokłada się w niej duże nadzieje, z uwagi na konieczność racjonalnej gospodarki odpadami.

Bibliografia

- [1] Ociepa-Kubicka A., Ociepa E., Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t.15, nr 2, s.169-180, 2012.
- [2] Praca zbiorowa pod redakcją Hławiczki S., Metale ciężkie w środowisku, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 2008.
- [3] Dziadek K, Waclawek W., Metale w środowisku, Cz.I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym, Chemia, dydaktyka, ekologia, metrologia, t.10, nr 1-2, s. 33-44, 2005.

-
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, Dz.U. 2016, poz. 1395.
- [5] Gawdzik J., Mobilność wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych, Monografie, Studia, Rozprawy, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2013.
- [6] Rajmund A., Bożym E., Ocena biodostępności metali ciężkich w osadach ściekowych z wiejskiej oczyszczalni ścieków i kompostach w aspekcie przyrodniczego wykorzystania, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 17, nr 2, s. 231-242, 2014.
- [7] Krzyżak J., Wspomagana fitostabilizacja metali ciężkich w glebach, Praca doktorska napisana pod kierunkiem dr hab. Grażyny Płaza, prof. nadzw. IETU, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 2013.
- [8] Kabata-Pendias A., Pendias H., Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- [9] Miksch K., Sikora J., Biotechnologia ścieków, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
- [10] Karczewska A., Kabała C., Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi i arsenem na Dolnym Śląsku – potrzeby i metody rekultywacji, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Rolnictwo, t. 96, nr 576, s. 59-79, 2010.
- [11] Paraszkiwicz K., Długoński J., Wykorzystanie drobnoustrojowych biosurfaktantów do usuwania metali ciężkich z gleby, Biotechnologia, t.2, nr 77, s. 81-94, 2007.
- [12] Rozstański A., Cabała J., Słota M., Tereny metalonośne jako źródło zagrożeń dla środowiska przyrodniczego, Ekotoksykologia: rośliny, gleby, metale, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2007.
- [13] Świątlik R., Trojanowska M., Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, s. 29-36, Kielce 2008.
- [14] Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M., Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013. Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 14, nr 4, s. 375-384, 2011.
- [15] Gawdzik J., Długosz J., Mobility of heavy metals in sewage sludge selected based on sewage treatment plant in an Ostrowiec Świętokrzyski, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, t. 15, nr 3, s. 9-16, 2013.
- [16] Cao A., Cappai G., Carucci A., Lai T., Heavy metal bioavailability and chelate mobilization efficiency in an assisted phytoextraction process, Environmental Geochemistry and Health, t. 30, nr 2, s. 115-119, 2008.
- [17] R.-Y. Kim, J.-K. Yoon, T.-S. Kim, J.E. Yang, Owens G., K.-R. Kim, Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation – a critical review, Environmental Geochemistry and Health, t. 37, nr 6, s. 1041-1061, 2015.
- [18] Gawdzik J., Specjacja metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni komunalnej, Ochrona Środowiska, t. 32, nr 4, s. 15-19, 2010.
- [19] Wilk M., Gworek B., Metale ciężkie w osadach ściekowych, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 39, s. 40-59, 2009.
- [20] Placek A., Kacprzak M., Napora A., Zmiana mobilności cynku i ołowiu na skutek wprowadzenia dodatków mineralno-organicznych do środowiska glebowego, Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska EKO-DOK 2015, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, s. 314-326, Wrocław, 2015
- [21] Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A., The influence of selected soils parameters on the mobility of heavy metals in soils, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 15, nr 1, s. 81-92, 2012.

- [22] Rosada J., Przewocka M., Remediacja i rekultywacja gruntów rolnych objętych oddziaływaniem przemysłu hutniczego, *Zeszyty naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego* nr 168, *Inżynieria Środowiska*, nr 48, s.69-82, 2017.
- [23] Grobelak A., Kacprzak M., Grosser A., Napora A., Chemofitostabilizacja gleby zanieczyszczonej kadmem, cynkiem i ołowiem, *Rocznik Ochrona Środowiska*, t. 15, ISSN 1506-218X, s. 1982–2002, 2013.
- [24] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2022.
- [25] Bolan N.S., Adriano D.C., Mani P.A., Duraisamy A., Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil*, t. 251, nr 2, s. 187–198, 2003.
- [26] Hamon R.E., McLaughlin M.J., Cozens G., Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments, *Environmental Science & Technology*, t. 36, nr 18, s. 3991–3996, 2002.
- [27] Ruttens A., Mench M., Colpaert J.V., Boisson J., Carleer R., Vangronsveld J., Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. I: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals, *Environmental Pollution*, t. 144, nr 2, s. 524-532, 2006.
- [28] Seaman J.C., Arey J.S., Bertsch P.M., Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition, *Journal of Environmental Quality*, t. 30, nr 2, s. 460-469, 2001.
- [29] Kuziemska B., Kalembsa S., Jaremko D., Popok M., Wpływ wapnowania i odpadowych materiałów organicznych na zawartość azotu, fosforu i potasu w biomase kupkówki pospolitej uprawianej na glebie zanieczyszczonej nikiem, *Fragm. Agron.*, t. 30, nr 4, s. 65–73, 2013.
- [30] Sady W., Smoleń S., Wpływ czynników glebowo-nawozowych na akumulację metali ciężkich w roślinach, *Efektywność stosowania nawozów w uprawach ogrodnich*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, s. 269-277, Poznań, 2004.
- [31] Majchrowska-Safaryan A., Wpływ stosowania podłoża pieczarkowego na zawartość niklu w poziomie próchnicznym gleby płowej opadowo-glejowej użytkowanej rolniczo, *Acta Agrophysica*, t. 22, nr 4, s. 397-407, 2015.
- [32] Ociepa E., Pachura P., Ociepa-Kubicka A., Wpływ niekonwencjonalnego nawożenia na migrację metali ciężkich w układzie gleba-roślina, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, t. 17, nr 2, s. 325-338, 2014.
- [33] Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc, *Science of the Total Environment*, t. 305, nr 1-3, s. 1-12, 2003.
- [34] Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils, *Environmental Pollution*, t. 125, nr 3, s. 337-344, 2003.
- [35] Garcia-Sanchez A., Alvarez-Ayuso E., Rodriguez-Martin F., Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals: Application to its immobilisation in two polluted mining soils, *Clay Mineral*, t. 37, nr 1, s. 187-194, 2002.
- [36] Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Cama J., Ayora C., Simon M., Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash, *Chemosphere*, t. 62, nr 2, s. 171-180, 2006.
- [37] Mahabadi A.A., Hajabbasi M.A., Khademi H., Kazemian H., Soil cadmium stabilization using an uranian natural zeolite, *Geoderma*, t. 137, nr 2007, s. 388-393, 2007.
- [38] Jala S., Goyal D., Fly ash as a soil meliorant for improving crop production – a review, *Bioresource Technology*, t. 97, nr 9, s. 1136-1147, 2006.
- [39] Rautaray S.K., Ghosh B.C., Mitra B.N., Effect of fly ash, organic wastes and chemical fertilizers on yield, nutrient uptake, heavy metal content and residual fertility in a rice–mustard cropping sequence under acid lateritic soils, *Bioresource Technology*, t. 90, nr 3, s. 275-283, 2003.

-
- [40] Sajwan K.S., Paramasivam S., Alva A.K., Adriano D.C., Hooda P.S., Assessing the feasibility of land application of fly ash, sewage sludge and their mixtures, *Advances in Environmental Research*, t. 8, nr 1, s. 77-91, 2003.
- [41] Kumpiene J., Trace elements immobilization in soil using amendments, Hooda P. (red), *Trace elements in soil*, s. 353-379, John Wiley and Sons, Ltd., United Kingdom, 2010.
- [42] Bes C., Mench M., Remediation of copper-contaminated topsoils from a wood treatment facility using in situ stabilisation, *Environmental Pollution*, t. 156, nr 3, s. 1128-1138, 2008.
- [43] Jarvan M., Available plant nutrients in growth substrate depending on various lime materials used for neutralising bog peat, *Agricultural Research*, t. 2, s. 29-37, 2004.
- [44] Maciejewska A., Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1998.
- [45] Ociepa E., Lach J., Ociepa A., Wpływ nawożenia gleb węglem brunatnym i preparatami wykonanymi na bazie węgla brunatnego na zmianę rozpuszczalności ołowiu i cynku w glebach, *Nauka Przyroda Technologie*, t. 5, zeszyt 4, 2011.
- [46] McBride M.B., Toxic elements in sewage suldge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks?, *Advances in Environmental Research*, t. 8, nr 2003, s. 5-19, 2003.
- [47] Maddocks G., Lin C., McConchie D., Effect of Bauxsol™ and biosolids on soil conditions of acid-generating mine spoil for plant growth, *Environmental Pollution*, 127, str. 157-167, 2004.

Biomasa źródłem lotnych związków organicznych

Stanisław Listwan¹, Marek Chyc², Katarzyna Nawrot-Chorabik³, Dariusz Latowski¹

¹Uniwersytet Jagielloński/Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii/ Zakład Fizjologii i Biochemii Roślin, Gronostajowa 7, 30-387 Kraków, adres email: stlistwan@gmail.com, dariusz.latowski@uj.edu.pl

²Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie/Zakład Ochrony Środowiska, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów, adres email: mrsch7@gmail.com

³Uniwersytet Rolniczy w Krakowie/Wydział Leśny/Zakład Fitopatologii Leśnej, Mykologii i Fizjologii Drzew, aleja 29-listopada 46, 31-425 Kraków, adres email: rlnawrot@cyf-kr.edu.pl

Streszczenie

Obniżenie emisji ditlenku węgla i innych zanieczyszczeń jest poważnym wyzwaniem, przed którym stoi Polska. Wykorzystanie energii pozyskiwanej z biomasy stanowi szansę na sprostanie wymaganiom przepisów wspólnotowych Unii Europejskiej dotyczących emisji CO₂, jednak nie zmienia sytuacji w kwestii zanieczyszczenia pyłem zawieszonym i lotnymi związkami organicznymi (LZO). W pracy przedstawiono porównanie profilu jakościowego związków emitowanych w podwyższonej temperaturze z próbek drewna: sosnowego, świerkowego, brzoźowego i dębowego. Przeprowadzone badania umożliwiają dobór paliwa z uwzględnieniem emisji LZO jako parametru krytycznego i dowodzą, że przetwórstwo biomasy może stanowić cenne źródło związków organicznych dla przemysłu chemicznego.

Słowa kluczowe: lotne związki organiczne, biomasa, drewno

1. Wstęp

Z całej energii uzyskanej w Polsce z odnawialnych źródeł (OZE) w 2017 roku zdecydowana większość, bo aż 67,8% uzyskano wykorzystując biopaliwa stałe (dane Głównego Urzędu Statystycznego). W 2016 roku energia pozyskiwana ze OZE stanowiła 11,3% całości produkowanej w Polsce energii, przy czym Polska zobowiązała się do roku 2020 podnieść tę wartość do 15% (Pakiet klimatyczno-energetyczny). Biorąc pod uwagę dość znaczny i jednocześnie stosunkowo stabilny wzrost gospodarczy, można się spodziewać rosnącego zapotrzebowania na energię pierwotną i to pomimo wdrażania energooszczędnych technologii. W takiej sytuacji dalsze zwiększanie udziału biomasy w OZE jest perspektywiczną strategią wprowadzania koniecznych zmian w strukturze wykorzystania surowców energetycznych w Polsce. Strategia ta nie jest jednak pozbawiona wad. Jednym z ważnych problemów związanych z wykorzystywaniem paliw (również należących do OZE) jest zanieczyszczenie powietrza, które w Polsce powoduje rocznie kilkadziesiąt tysięcy przedwczesnych zgonów [1]. W trakcie spalania biomasy takiej jak drewno mogą powstawać znaczne ilości zanieczyszczeń różnego typu, takich jak: pył zawieszony, benzo[a]piren czy lotne związki organiczne (LZO). Polska, również w przypadku jakości powietrza, jest zobowiązana do dokonania jego poprawy i jeśli to nie nastąpi, dotkliwe kary finansowe mogą niekorzystnie wpłynąć na budżet państwa i gospodarkę narodową [2, 3].

W trakcie spalania biomasy w niskich temperaturach i przy niewielkim dostępie tlenu, powstają znaczne ilości różnych LZO i innych potencjalnie szkodliwych związków [4]. Toksyczność wymienionych substancji jest bardzo zróżnicowana i zależna od struktury chemicznej. Mimo różnorodności w sile toksycznego działania i własnościach fizykochemicznych, substancje te bardzo często są klasyfikowane jako karcynogeny. Przykładem LZO o takich własnościach jest benzen, którego stężenia w powietrzu w okresie grzewczym wzrastają co najmniej o kilka razy [5, 6]. Benzen przyczynia się do występowania chorób układów oddechowego, krążenia oraz chorób szpiku. Podobne efekty na organizmy żywe wywiera toluen i wiele innych związków aromatycznych [4]. Innym związkiem powstającym w trakcie spalania biomasy jest fenol, o dobrze opisanym drażniącym i toksycznym działaniu [8].

W Polsce podejmuje się próby ograniczenia emisji LZO do atmosfery. Przykładem takich działań jest Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 8 sierpnia 2016 r. w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych zawartych m. in. w niektórych farbach i lakierach przeznaczonych do malowania budynków i ich elementów wykończeniowych. Rozporządzenie to miało na celu zaostrenie norm dla wprowadzanych na rynek

farb. Podejmowanie prób prawnej regulacji emisji LZO świadczy o rosnącej świadomości problemu. Do rozwiązania pozostaje kwestia niskiej emisji, pochodzącej przede wszystkim z indywidualnego ogrzewnictwa. Znacznym źródłem zanieczyszczenia jest spalanie paliw stałych, a zatem węgla i biomasy w niskosprawnych a wysokoemisyjnych instalacjach i z wykorzystaniem złej jakości paliwa. W pracy dokonano analizy LZO emitowanych z drewna czterech gatunków drzew, w tym dwóch iglastych i dwóch liściastych.

2. Materiały i metody

Badaniu emisji lotnych związków organicznych (LZO) poddano cztery próbki drewna w tym dwa iglaste (sosna zwyczajna, *Pinus silvestris* L. i świerk pospolity, *Picea abies* (L.) H. Karst) oraz dwa liściaste (dąb szypułkowy, *Quercus robur* L. i brzoza brodawkowata, *Betula pendula* Roth). W przypadku analiz drewna sezonowanego czas sezonowania wynosił dwa lata. Eksperyment polegał na termostataowaniu 0,15 g wiórów w szczelnie zamkniętej fiolce przez 60 minut w temperaturze 100°C. Następnie fiolki stabilizowano w temperaturze pokojowej 30 minut. Po tym czasie wykonano analizę fazy nadpowierzchniowej metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki *head-space* (HS-GC). Objętość dozowanej próbki wynosiła 50 µl. W celu analizy jakościowej, jako detektor, zastosowano spektrometr mas (MS), natomiast do analizy ilościowej detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Analizę ilościową wykonano metodą normalizacji wewnętrznej i porównania sumy pól powierzchni wszystkich sygnałów analitycznych. Analizę HS-GC wykonano przy zastosowaniu chromatografu firmy Agilent współpracującego z oprogramowaniem Chemstation. W obu oznaczeniach zastosowano niepolarne kolumny kapilarne których fazy stacjonarne stanowił poli(dimetylosiloksan). Analizy wykonano w trzykrotnym powtórzeniu. Identyfikacji wszystkich widm dokonano z zastosowaniem baz widm takich jak Nist i Wiley, uzyskując bardzo wysokie stopnie dopasowania.

Dla uzyskania względnych informacji dotyczących wpływu rodzaju drewna na emisję LZO w warunkach doświadczenia zastosowano technikę HS-GC-FID i przyjęto jako odniesienie emisję z próbki dębu, jako emitującej najmniej zanieczyszczeń organicznych (rozdz. 4.). Akwizycję całkowitego prądu jonowego (TIC) wykonano techniką HS-GC-MS w trybie *scan*.

3. Wyniki i dyskusja

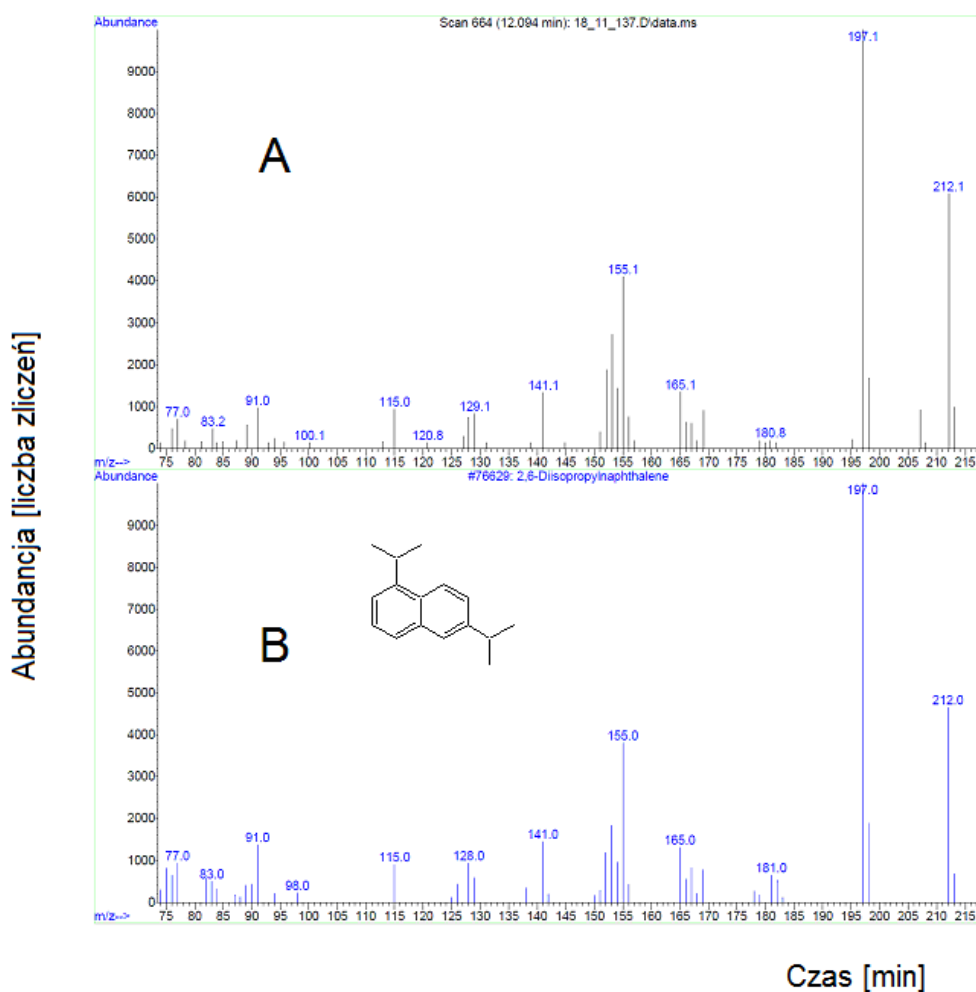
Uzyskane wyniki wskazują, że drewno drzew iglastych charakteryzuje się większą różnorodnością emitowanych LZO, niż drewno drzew liściastych (Tab. 3.1.), przy czym analiza drewna sosny wskazuje na nieco większą różnorodność tych składników, niż analiza drewna jodły. Na podstawie analizy widm z zakresu spektrometrii mas stwierdzono, że w próbkach drewna drzew iglastych dominowały izomery pinenu, w próbce drewna brzoźowego pochodne naftalenu, a w drewnie dębowym węglowodory alifatyczne (Tab. 3.1.). W wyższych temperaturach, pojawiających się w procesach pirolizy lub spalania drewna sosnowego, następuje wydzielanie dużych ilości takich związków aromatycznych jak naftalen, 1-metylnaftalen, czy benzopireny [4]. Świadczy to o dużym potencjale tego typu biomasy do produkcji związków organicznych dla przemysłu [9], ale także o znacznym zagrożeniu dla środowiska, jaki ten przemysł stanowi. Należy zaznaczyć, że ze względu na relatywnie niską temperaturę termostataowania próbek nie następowała jeszcze piroliza drewna, a oznaczane związki to wtórne metabolity roślin.

Tab. 3.1. Wyniki analizy jakościowej profilu LZO dla czterech gatunków drewna

Sosna	Jodła	Brzoza	Dąb
tricyklen	tricyklen	2,6-diizopropylonaftalen	2-metylopentadekan
α-pinen	α-pinen	1,4-diizopropylonaftalen	heksadekan
kamfen	kamfen	1,3- diizopropylonaftalen	
β-pinen	β-pinen	1,7- diizopropylonaftalen	
β-mircen	β-mircen	kwasy mirystynowy	
d-limonen	karen	trans-geranylogeranol	
izoterpinolen	d-limonen		

jupinen			
---------	--	--	--

W przypadku drewna brzozonego stwierdzono emisję głównie alkilowych pochodnych naftalenu, a więc związków należących do grupy wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), związków potencjalnie rakotwórczych. W większości były to izomery diizopropylonaftalenu (Tab. 3.1., rys. 3.1.). O ile toksyczność wydzielających się z drewna brzozonego związków dla ludzi nie jest znana, to z pewnością mogą one być toksyczne dla roślin [9, 10]. Niemniej zawartość LZO w drewnie brzożowym była wielokrotnie mniejsza w porównaniu do drewna drzew iglastych i można się spodziewać, że odpowiednio sezonowane drewno wydzielaloby jeszcze mniej LZO.



Rys. 3.1. A – widmo związku obecnego w próbce brzozy, B – widmo z katalogu widm NIST

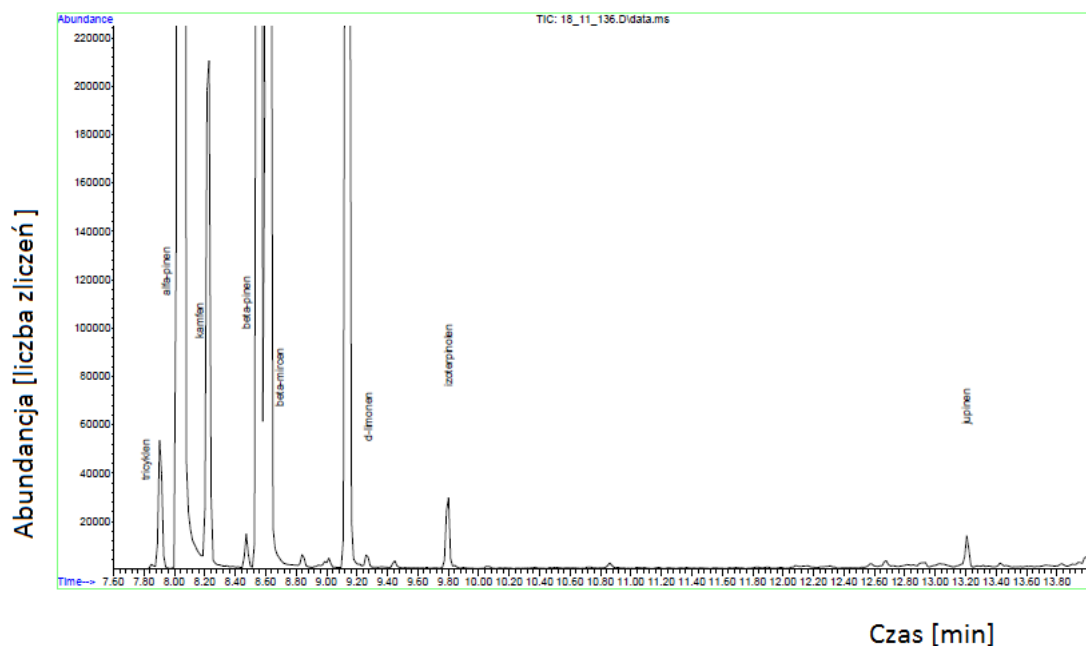
Ponadto wykazano, że drewno drzew iglastych emituje sumarycznie znacznie więcej LZO, niż drewno drzew liściastych (Tab. 3.2).

Tab. 3.2. Względna emisja LZO z próbek drewna analizowana, względem drewna dębu

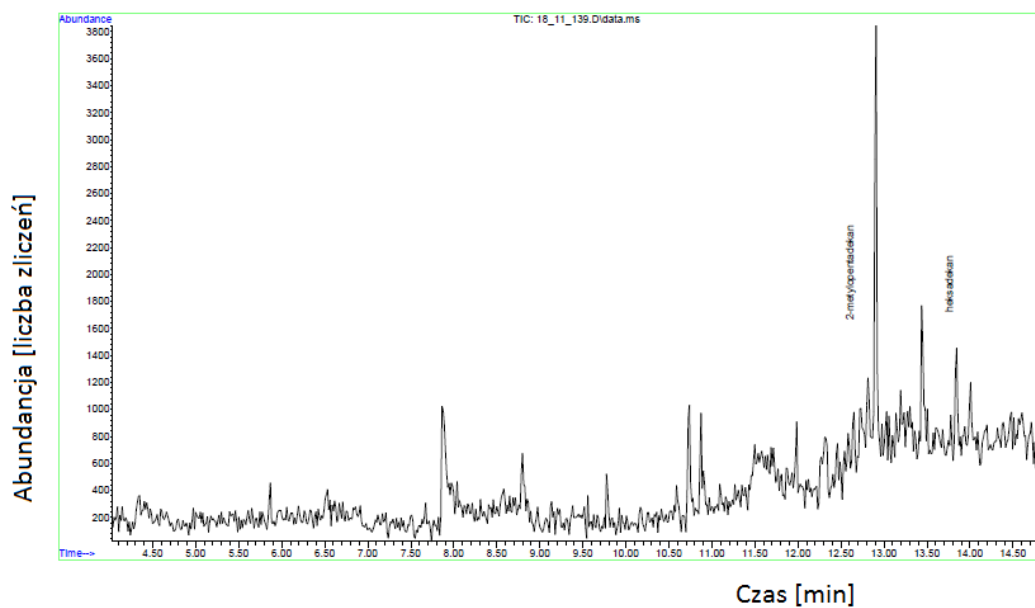
Drewno sosnowe niesezonowane	Drewno sosnowe sezonowane	Drewno jodłowe niesezonowane	Drewno brzożowe niesezonowane	Drewno dębowe niesezonowane
655,00 ± 19,65	25,00 ± 1,25	384,00 ± 15,36	4,00 ± 0,12	1,00 ± 0,03

Dodatkowo, na przykładzie drewna sosnowego sprawdzono wpływ sezonowania na emisję LZO. Stwierdzono, że sezonowanie wpływa na znaczne zmniejszenie zawartości LZO w drewnie. W przypadku drewna sosnowego

sezonowanie zmniejszyło emisję LZO 25-krotnie. Największą intensywność emisji LZO zaobserwowano dla próbki niesezonowanego drewna sosnowego (rys. 3.2., Tab. 3.2.), a najmniejszą dla drewna dębowego (rys. 3.3.). Potwierdza to obserwowaną prawidłowość, że spalanie drewna niesezonowane, przyczynia się znacznie do zwiększenia emisji LZO i pyłów [9].



Rys. 3.2. Chromatogram całkowitego prądu jonowego (TIC) próbki sosny



Rys. 3.3. Chromatogram HS-GC-MS próbki niesezonowanego drewna dębowego

4. Wyniki i dyskusja

Analiza chromatograficzna fazy nadpowierzchniowej to technika stosunkowo mało rozpowszechniona, dająca znaczne możliwości analityczne zarówno w aspekcie ilościowym, jak i jakościowym. W przeprowadzonym eksperymencie chodziło o pokazanie, jak dobór biomasy stosowanej do celów opałowych wpływa na emisję LZO. LZO to związki będące ważnym zanieczyszczeniem atmosfery. Ich ograniczenie postulowane jest między innymi w znowelizowanym protokole z Goeteborga dotyczącym poprawy jakości powietrza. LZO są ważnym składnikiem smogu troposferycznego, który działa toksycznie na organizmy żywe. W przypadku sezonowania

drewna LZO dyfundują do atmosfery sukcesywnie, a następnie w wyniku utleniania i fotodegradacji zanieczyszczenia te ulegają procesowi degradacji. W przypadku spalania nie sezonowanego drewna w krótkim czasie wprowadzana jest znaczna ilość zanieczyszczeń, które szczególnie w okresie zimowym wykazują relatywnie wysoką trwałość w atmosferze. Badane próbki drewna wykazały zdolność do emisji znacznych ilości LZO, zarówno pod względem związków ich poziomu jak różnorodności. Największą różnorodność LZO zaobserwowano dla nie sezonowanego drewna sosny. Sezonowanie drewna oraz jego termiczne przetwarzanie przed spaleniem może znacznie wpływać na ilość i różnorodność emitowanych w trakcie spalania szkodliwych związków [11]. Bardzo ważnymi warunkami niskoemisyjnego spalania biomasy są zachowanie warunków tlenowych i wysokiej temperatury spalania. Takie prowadzenie procesu pozwala na znaczne obniżenie emisji pyłów i LZO. W świetle przedstawionych wyników i danych literaturowych można przyjąć, że wykorzystanie biomasy, równocześnie jako źródła związków organicznych dla przemysłu i OZE dla gospodarstw domowych, jest obiecującą strategią, szczególnie biorąc pod uwagę zagrożenia związane z antropogenicznym ociepleniem klimatu. Wnioski płynące z niniejszej pracy potwierdzają słuszność dotowania wymiany starych kotłów na takie, które spełniają wymogi normy PN-EN 303-5:2012 w zakresie klasy V kotła i stopniowego zakazywania sprzedaży i korzystania z palenisk niespełniających wymagań wymienionej normy.

Podziękowanie

Prace zrealizowano dzięki wsparciu finansowemu z działalności statutowej Zakładu Fizjologii i Biochemii Roślin, Wydziału Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie (K/ZDS/008227).

Bibliografia

- [1] Światowa Organizacja Zdrowia, *Economic cost of the health impact of air pollution in Europe*. Kopenhaga, 2015.
- [2] „Dyrektywa Rady 96/62/WE z dnia 27 września 1996 r. w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza”.
- [3] „Dyrektywa Rady 1999/30/WE z dnia 22 kwietnia 1999 r. odnosząca się do wartości dopuszczalnych dla dwutlenku siarki, dwutlenku azotu i tlenków azotu oraz pyłu i ołowiu w otaczającym powietrzu”.
- [4] L. Gustavsson i M.-L. Karlsson, „Volatile Organic Compounds Emissions from Biomass Combustion”, w *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A. V. Bridgwater, Red. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, s. 1522–1532.
- [5] D. A. Eastmond, D. S. Rupa i L. S. Hasegawa, „Detection of hyperdiploidy and chromosome breakage in interphase human lymphocytes following exposure to the benzene metabolite hydroquinone using multicolor fluorescence in situ hybridization with DNA probes”, *Mutat. Res.*, t. 322, nr 1, s. 9–20, lip. 1994.
- [6] „Dane pomiarowe Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie za lata 2014-2017”.
- [7] C. M. Vitale i S. Gutovitz, „Aromatic (Benzene, Toluene) Toxicity”, w *StatPearls, Treasure Island (FL): StatPearls Publishing*, 2018.
- [8] H. Shadnia i J. S. Wright, „Understanding the Toxicity of Phenols: Using Quantitative Structure–Activity Relationship and Enthalpy Changes To Discriminate between Possible Mechanisms”, *Chem. Res. Toxicol.*, t. 21, nr 6, s. 1197–1204, czerw. 2008.
- [9] R. G. Beaver, M. L. Devoy, R. Schafer i B. D. Riggle, „CIPC and 2,6-DIPN sprout suppression of stored potatoes”, *Am. J. Potato Res.*, t. 80, nr 5, s. 311–316, wrz. 2003.
- [10] J. L. Beveridge, J. Dalziel, i H. J. Duncan „The assessment of some volatile organic compounds as sprout suppressants for ware and seed potatoes”, *Potato Res.*, t. 24, nr 1, s. 61–76, mar. 1981.
- [11] J. A. Perez-Jimenez, „Gaseous Emissions from the Combustion of Biomass Pellets”, w *WIT Transactions on State of the Art in Science and Engineering*, 1. wyd., t. 1, A. Garcia-Maraver i J. A. Perez-Jimenez, Red. WIT Press, 2015, s. 87–99.

Przydatność kukurydzy do fitoremediacji gleby skażonej chromem

Marcelina Jureczko^{1*}, Dorota Kubicka (Muszyńska)¹

¹Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice; *e-mail:Marcelina.Jureczko@polsl.pl

Streszczenie

Problem zanieczyszczenia metalami ciężkimi dotyczy każdego elementu środowiska. Jego rozwiązaniem w przypadku gleb, może być fitoremediacja wykorzystująca zdolność roślin do pobierania przez system korzeniowy zanieczyszczeń i ich przemieszczanie do nadziemnych części. Dzięki temu skażenie występujące w podłożu może być usuwane z biomasą roślinną. W usuwaniu chromu z gleby przydatna okazuje się być kukurydza, która ma również zdolność przekształcania bardziej toksycznego i mobilnego chrom sześciowartościowy do mniej szkodliwego trójwartościowego. Jednak proces fitoremediacji prowadzony przez nią jest uzależniony od czasu prowadzenia procesu, pH gleby poddanej rekultywacji, stężenia chromu i jego stopnia utlenienia oraz okresu jaki upłynął od skażenia tym pierwiastkiem. Mimo, że metoda ta pozwala oczyścić ziemię z zanieczyszczeń bez stosowania dużych nakładów finansowych, nasuwa problem odzysku zgromadzonego chromu w roślinie.

Słowa kluczowe: chrom, fitoremediacja, gleba, kukurydza, metale ciężkie

1. Wstęp

Zanieczyszczenia środowiska naturalnego to duży problemem dzisiejszych czasów. Substancje szkodliwe mają zdolność do migracji na duże odległości oraz pomiędzy różnymi elementami środowiska (Migula, 1993). Jednym z najniebezpieczniejszych zanieczyszczeń są metale ciężkie (Bezak-Mazur, 1999). W literaturze istnieje wiele rodzajów ich klasyfikacji, jednak najczęściej spotykane zakładają, że gęstość metalu, który uznajemy za ciężki musi być większa niż 7g/cm³ (Formicki, 2010). Występują one w każdej glebie. Jeśli ich ilość jest mała to nie stanowią zagrożenia, natomiast jeżeli znajdują się w gruncie w przekroczonych dawkach mogą powodować poważne zmiany i uszkodzenia w organizmach żywych, zarówno roślin, zwierząt jak i ludzi. Za najbardziej szkodliwe metale ciężkie uznaje się kadm, ołów i rtęć, będące toksyczne nawet w małych ilościach. Inne metale takie jak żelazo, selen, chrom, miedź i cynk są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów w małych stężeniach, ale w wyższych dawkach również mogą wywoływać efekt toksyczny. Metale ciężkie występujące w środowisku mogą pochodzić z procesów naturalnych, takich jak: aktywność wulkanów czy wietrzenia skał. Jednak ich nadmierne występowanie często jest związane z gospodarczą i przemysłową działalnością człowieka. Metale ciężkie emitowane są jako produkty uboczne wielu gałęzi przemysłu, a także są składnikami odpadów bądź ścieków bytowych i przemysłowych (Sadowska i wsp., 2000). Niestety metale nie ulegają biodegradacji, a po wprowadzeniu do środowiska ciągle w nim krążą, zmieniając jedynie swoją formę.

2. Chrom jako metal ciężki

Występowanie chromu w glebach jest związane z jego występowaniem w skałach macierzystych, natomiast wzrastająca jego koncentracja w podłożu wiąże się zrosnącą emisją zanieczyszczeń. Wśród gałęzi przemysłu, które powodują zanieczyszczenia gleb chromem można wymienić przemysł garbarski, galwanizacyjny czy włókienniczy. Nie bez znaczenia jest również produkcja tworzyw sztucznych i barwników. Ich źródłem są także zakłady zajmujące się impregnacją drewna oraz drukarskie i graficzne (Aliyu i Adamu, 2014; Kacálková i in., 2014).

Związki chromu najczęściej występują na III i VI stopniu utlenienia. Sześciowartościowe związki są dobrze rozpuszczalne, mobilne i biodostępne w porównaniu ze związkami trójwartościowymi, które są bardziej stabilne. Duże znaczenie dla dostępności chromu ma odczyn gleby – w zasadowej związku chromu (III) są słabo rozpuszczalne, natomiast w środowisku kwaśnym jest odwrotnie. W przypadku wszystkich pierwiastków zaliczanych do metali ciężkich istnieje zależność - im wyższa wartość pH tym mniejsza dostępność tych pierwiastków dla roślin (Kacálková i in., 2014).

Chrom na III stopniu utlenienia oraz w niskich stężeniach jest niezbędnym mikroelementem potrzebnym do prawidłowego funkcjonowania organizmów zwierzęcych. Występuje w centrach aktywnych wielu enzymów. Natomiast w wysokich stężeniach prowadzi do zmian immunologicznych w organizmach ssaków. Z kolei chrom na VI stopniu utlenienia charakteryzuje się wysoką toksycznością, wykazując działanie mutagenne i kancerogenne.

Również u roślin chrom jest zaliczany do niezbędnych mikroelementów. Reguluje niektóre procesy fizjologiczne oraz wpływa na aktywację enzymów, głównie oksydoreduktaz. W wysokich stężeniach powoduje zanik chlorofilu przez co negatywnie oddziałuje na proces fotosyntezy. Sześciowartościowy chrom może blokować pobieranie innych składników potrzebnych roślinie przez co przyczynia się do hamowania rozwoju i wzrostu.

3. Fitoremediacja

Fitoremediacja to proces usuwania lub detoksykacji zanieczyszczeń przy użyciu roślin, które są odporne na wysokie stężenia związków toksycznych, mają zdolność do ich pobierania, akumulacji i metabolizmu we własnych tkankach bądź do przekształcania w nietoksyczne związki. Dzięki temu, że roślina pobiera zanieczyszczenia systemem korzeniowym i transportuje je do części naziemnej jest możliwe usunięcie skażenia z gleby. Oprócz gleby, można ją wykorzystywać do biologicznego oczyszczania zanieczyszczeń występujących w wodach powierzchniowych i gruntowych.

Fitoremediacja jest klasyfikowana jako jedna z metod *in situ* wśród procesów usuwania zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Istnieje kilka procesów fitoremediacji, między innymi fitoakumulacja, fitodegradacja, fitostabilizacja, fitoewaporacja, ryzodegradacja.

4. Kukurydza w procesie fitoremediacji

Kukurydza (łac. *Zeamays*, ang. corn, maize) należy do rodziny traw. Jest rośliną jednoroczną. Może dorastać do wysokości kilku metrów, ale najczęściej osiąga wielkość około metra (Shams i in., 2010). Kukurydza ma dużo zastosowań, jednak przede wszystkim jest źródłem pożywienia. Stosuje się ją do fitoremediacji ze względu na duży przyrost biomasy oraz zdolność do akumulacji zanieczyszczeń, w tym poboru metali ciężkich (Chigbo, 2015; Chigbo i Batty, 2014; Kacálková i in., 2014; Naseem, 2015). Ponadto coraz częściej jest stosowana do wytwarzania paliw z biomasy, na przykład etanolu.

5. Przydatność kukurydzy w fitoremediacji gleb skażonych chromem

Dane literaturowe dowodzą, że kukurydza ma zdolność do fitoekstrakcji (fitoakumulacji) chromu z gleby. Co ciekawe wyniki badań prowadzonych przez Aliyu i Adamu (2014) udowadniają, że uprawy hodowane na glebie zanieczyszczonej metalami ciężkimi wykazują większą akumulację tych metali niż te, które są hodowane na glebach nieskażonych (stanowiących próbę kontrolną), co zobrazowano w Tab. 1. Glebę, na której wykonano eksperyment, skażono sproszkowanym chromem w ilości blisko 49 mg/kg. Wartość ta przekraczała czterdziestokrotnie naturalną ilość tego metalu ciężkiego w glebie – w próbie kontrolnej określono zawartość chromu na 1,238 mg/kg.

Tab. 1. Poziom zanieczyszczenia chromem w kukurydzy i glebie (mg/kg) w zależności od czasu eksperymentu (opracowanie własne na podstawie Aliyu i Adamu, 2014)

Skażenie chromem, mg/kg	Czas prowadzenia eksperymentu, dni			
	Początkowe stężenie	14	28	42
Roślina (glebaskażona)	-	2,130±0,00	3,150±0,02	3,910±0,01
Roślina (kontrola)	-	0,003±0,00	0,044±0,00	0,116±0,00
Glebaskażona	48,92±0,035	47,86±0,07	45,47±0,02	47,70±1,00
Gleba (kontrola)	1,283±0,093	1,017±0,00	0,047±0,03	0,041±0,00

Zmniejszenie stężenia chromu w glebie (z 1,283 mg/kg do 0,041 mg/kg w glebie kontrolnej, jak i z 48,92 do 47,70 mg/kg w glebie skażonej), oraz jego wzrost w roślinie, potwierdza zdolność kukurydzy do adsorpcji tego metalu ciężkiego. Długość prowadzenia procesu, pozytywnie wpływa na poziom koncentracji badanego zanieczyszczenia w glebie.

Również publikacja Chigbo i Batty (2014) dowodzi pobieraniu chromu przez kukurydzę. Badania w niej przedstawione skupiając się na wpływie stężenia chromu w glebie na wzrost kukurydzy. Doświadczenie wykonywano w warunkach laboratoryjnych przez okres 60 dni, na glebie o odczynie 6,2, stosując skażenie metalem ciężkim (dodawanym w formie $K_2Cr_2O_7$) na poziomie 50 i 100 mg/kg. W Tab. 2 przedstawiono otrzymane wyniki.

Tab.2. Fitoremediacja chromu przez kukurydzę (opracowanie własne na podstawie Chigbo i Batty, 2015)

Stężenie chromu, mg/kg	Sucha masa korzenia, g	Sucha masa pędu, g
0	2,760±0,348	0,233±0,033
50	2,410±0,058	0,200±0,058
100	2,070±0,176	0,500±0,000

Po okresie trwania eksperymentu autorzy nie odnotowali widocznych zmian w wyglądzie kukurydzy (np. chlorozy lub nekrozy), które wskazywałyby na objawy toksyczności. Zaobserwowano jednak zmniejszanie suchej masy korzeni wraz ze wzrostem stosowanego stężenia chromu. Co ciekawe, zmniejszenie biomasy korzenia wpłynęło na zwiększenie biomasy pędów, na przykład dla stężenia chromu 100 mg/kg sucha masa korzenia wyniosła 2,07 g i było to najmniej spośród badanych prób, natomiast sucha masa pędu wynosiła 0,5 g i była to najwyższa ze zmierzonych wartości.

Warto zwrócić uwagę na badania Chigbo (2015), przeprowadzającego eksperyment w takich samych warunkach i na tych samych stężeniach chromu (również dodawanego w formie $K_2Cr_2O_7$), jak w omówionym eksperymencie Chigbo i Batty (2014) skupiając się jedynie na wpływie świeżego skażenia gleby metalem ciężki lub jej wcześniejszym zanieczyszczeniem badanym pierwiastkiem. Okazało się, że świeżo skażone gleby wykazywały niższy wzrost korzeni w porównaniu z glebami wcześniej skażonymi. Dla stężenia chromu na poziomie 50 mg/kg różnica w przyroście biomasy korzeni wyniosła 0,1 g, z kolei dla stężenia 100 mg/kg równała się 1,4g. Podobne wyniki otrzymano dla pędów, w glebach świeżo zanieczyszczonych dla stężenia chromu na poziomie 50 mg/kg różnica w przyroście biomasy łodyg wyniosła 0,44 g, natomiast dla 100 mg/kg - 0,87 g (Tab. 3).

Tab.3. Usuwanie chromu przez kukurydzę z gleb świeżo i wcześniej skażonych skażonych, (opracowanie własne na podstawie Chigbo, 2015)

Stężenie chromu, mg/kg	Gleba świeżo wzbogacona Cr				Gleba wcześniej skażona Cr			
	Sucha masa korzenia, g	Sucha masa pędu, g	Całkowite stężenie Cr, µg/kg	pH	Sucha masa korzenia, g	Sucha masa pędu, g	Całkowite stężenie Cr, µg/kg	pH
0	2,77±0,35	0,23±0,03	6,29±0,54	6,2	1,37±0,03	0,62±0,03	3,98±0,20	6,2
50	2,40±0,06	0,20±0,06	13,03±1,53	6,3	2,50±0,06	0,64±0,01	16,12±0,54	5,6
100	2,07±0,18	0,50±0,00	38,47±6,95	6,2	3,47±0,20	1,37±0,08	36,02±1,60	5,9

Uzyskane różnice mogą być spowodowane redukcją odczynu i zmianą pojemności wymiany kationowej, która została zaobserwowana w eksperymencie na glebach wcześniej skażonych metalem. Dostępność chromu dla roślin jest wyższa w glebach o niższym pH. Odmienności mogą być również związane z redukcją chromu (VI) w korzeniach do bardziej stabilnego chromu (III). Proces starzenia gleby wpływa na translokację chromu z korzeni do pędów, ma znaczenie w dostępności i toksyczności tych metali dla roślin. W przeprowadzonym badaniu udowodniono, że gleby starsze, wcześniej skażone metalami ciężkimi mają większą zdolność do poddawania się rekultywacji, w porównaniu z glebami świeżo skażonymi.

Wspomniany wpływ pH gleby na akumulację chromu przez kukurydzę został szerzej przebadany przez Kacálková i in. (2014). Na podstawie wyników badań (Tab. 4), w których oznaczono koncentrację chromu w korzeniach, łodygach, liściach oraz ziarnach, można stwierdzić, że wzrost odczynu gleby niekorzystnie wpływał na proces fitoremediacji, ze względu na ograniczenie dostępu metali ciężkich dla rośliny. Widoczne jest znaczące obniżenie wzrostu wszystkich części rośliny, korzeni, łodyg, liści i ziaren w środowisku o obojętnym odczynie w stosunku do środowiska bardziej kwaśnego. Koncentracja chromu zmniejsza się w poszczególnych częściach roślin w kolejności korzenie, liście, łodygi, ziarna (w korzeniach wynosi od 3,12 mg/kg dla odczynu obojętnego do 4,08 mg/kg dla odczynu lekko kwaśnego, w łodygach od 0,61 dla pH=7,4 do 0,89 dla pH=6,1, dla ziaren od 0,5 mg/kg dla odczynu neutralnego do 1,04 mg/kg dla lekko kwaśnego). W wykonanych pomiarach stwierdzono także, że koncentracja metali ciężkich w glebie jest wysoka, natomiast tylko ograniczona ich część jest dostępna dla roślin – dla chromu jest to mniej niż 1%. Należy pamiętać, że rozpuszczalność metali w glebie jest regulowana nie tylko poprzez ilość tego metalu czy odczyn gleby, ale także przez zdolność wymiany kationów, zawartość węgla organicznego, a także stopień utlenienia składników mineralnych.

Tab.4. Stężenie chromu w poszczególnych częściach kukurydzy, w zależności od pH gleby (opracowanie własne na podstawie Kacálková i in., 2014)

pH	Koncentracja Cr, mg/kg				
	w glebie	w roślinie			
		korzenie	łodygi	liście	ziarna
6,1	40±4,3	4,08±3,68	0,89±0,20	1,16±0,45	1,04±0,93
7,4	39±1,7	3,43±1,78	0,75±0,31	2,12±0,69	0,50±0,25
7,4	141±5,2	3,12±1,26	0,61±0,35	1,08±0,73	0,57±0,42

Jak się okazuje wartościowość pierwiastka ma duży wpływ na akumulację i toksyczność chromu w sadzonkach kukurydzy. W eksperymencie przeprowadzonym przez Naseem i in. (2015) przez okres 30 dni stosowano dwa stężenia soli chromu 10 i 20 µg/ml w trzech związkach CrCl₃, K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇. Pierwsza sól charakteryzuje się chromem trójwartościowym, natomiast dwie pozostałe sześciowartościowym.

Największe kiełkowanie nasion odnotowano w próbie kontrolnej oraz przy stężeniu 10 µg/ml K₂CrO₄ (kiełkowanie wyniosło 84%). Nieco mniejsze wystąpiło dla CrCl₃, przy mniejszym stężeniu związku wyniosło 76%, a przy większym 75%. Najmniejsze kiełkowanie spośród wszystkich prób miało miejsce w przypadku K₂CrO₄ o stężeniu 20 µg/ml, gdzie wyniosło 64% (Tab. 5).

Największy wzrost pędów nastąpił dla związku CrCl₃ dla obydwu zastosowanych stężeń, a wzrost przewyższał sadzonkę, która stanowiła próbę kontrolną. Najmniejsza długość pędów miała miejsce dla stężenia 20 µg/ml w przypadku obydwu soli, w którym chrom występował na szóstym stopniu utlenienia. Długość korzeni była skorelowana z długością pędów – tam gdzie wystąpił największy wzrost kielków tam występował największy wzrost korzeni. Masy sadzonek mieściły się w zakresie od 61 do 70 mg, przy czym najmniejsza miała miejsce dla kontroli, a największa dla K₂Cr₂O₇ dla zastosowanego wyższego stężenia.

Najmniejszy pobór chromu wystąpił dla chlorku chromu (III) – 1,3 µg/g dla 10 µg/ml oraz 2,4 µg/g dla 20 µg/ml. Obie pozostałe sole, w których chrom jest sześciowartościowy były zdecydowanie lepiej przyswajalne przez roślinę – pobór chromu wyniósł od 14,6 do 16,9 µg/g.

Tab.5. Wpływ różnych soli chromu na wzrost kukurydzy, oraz akumulacja chromu w sadzonkach (opracowanie własne na podstawie Naseem i in., 2015)

Sól chromu, $\mu\text{g/ml}$	Kielkowanie nasion, %	Długość pędów, cm	Długość korzenia, cm	Sucha masa sadzonki, mg	Pobór chromu, $\mu\text{g/g}$
0	84 \pm 1	17 \pm 0,2	9 \pm 0,2	61 \pm 0,6	0,0
10 (CrCl ₃)	76 \pm 2	19 \pm 0,3	10 \pm 0,2	63 \pm 0,8	1,3 \pm 0,03
20 (CrCl ₃)	75 \pm 2	19 \pm 0,3	10 \pm 0,1	68 \pm 0,7	2,4 \pm 0,05
10 (K ₂ CrO ₄)	84 \pm 0	16 \pm 0,6	9 \pm 0,2	64 \pm 0,2	14,6 \pm 0,1
20 (K ₂ CrO ₄)	64 \pm 1	13 \pm 1,4	8 \pm 0,2	68 \pm 0,3	16,9 \pm 0,1
10 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	72 \pm 1	16 \pm 0,3	8 \pm 0,3	64 \pm 0,5	15,2 \pm 0,01
20 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	68 \pm 1	12 \pm 0,3	6 \pm 0,4	70 \pm 0,3	16,3 \pm 0,03

Autorzy pracy sugerują, że kukurydza rosnąca na glebach skażonych chromem nie tylko akumuluje ten metal w swoich tkankach (pędach i korzeniach), ale również przekształca bardziej toksyczny i mobilny chrom sześciowartościowy do mniej szkodliwego chromu trójwartościowego. W ten sposób kukurydza wykorzystuje najbardziej szybką i skuteczną strategię, mającą na celu oczyszczenie gleby bogatej w chrom.

Z kolei Shams i in. (2010) zasugerował potencjalne wykorzystanie kukurydzy do fitostabilizacji zanieczyszczeń zlokalizowanych w głębszych warstwach gleby, na podstawie zdolności kukurydzy do dużego wzrostu strefy korzeniowej. W pracy jego autorstwa zastosowano następujące stężenia badanego metalu: 50, 200, 500 mg/l oraz próbę kontrolną. Kukurydza wykazywała bardzo dobry wzrost we wszystkich próbach ze skażoną glebą, natomiast najlepszy miał miejsce tam gdzie koncentracja chromu była najwyższa. W próbie kontrolnej wzrost roślin był najmniejszy. Przy zastosowaniu stężenia 500 mg/kg sadzonki były wielkości 120 cm, dla 200 mg/kg 100 cm, natomiast dla 50 mg/kg blisko 60 cm. Długość korzeni była podobna dla dwóch najwyższych stężeń i wynosiła 30 cm, natomiast dla najmniejszego stężenia 25 cm. Masa roślin wahała się od 15 g dla sadzonek hodowanych na glebach o najniższym stężeniu badanego związku do 40 g w przypadku kukurydzy wyrosłej na glebie skażonej najwyższym stężeniem chromu. Wraz ze wzrostem stężenia chromu w glebach średnia koncentracja chromu w liściach wynosiła 0,24, 0,34, 0,38 mg/kg, natomiast w korzeniach 8, 12, 14 mg/kg.

W przedstawionych badaniach można dostrzec pewne różnice np. zmniejszenie biomasy korzeniowej u Chigbo i Batty (2014) wobec wzrostu strefy korzeniowej u Shams i in. (2010) wraz ze wzrostem stężenia chromu w glebie. Rozbieżności w analizowanych wynikach, mogą wynikać z wpływu czynników zewnętrznych, takich jak temperatura, w której rosła dana hodowla, ilość doprowadzanego światła, która wpływa nie tylko na wzrost roślin, ale również na pobieranie metali ciężkich z gleby, ale przede wszystkim z właściwości fizykochemicznych samej gleby. Ponadto, różnice mogą być spowodowane innymi warunkami wilgotnościowymi pomiędzy poszczególnymi sadzonkami, a także różnymi źródłami wody używanej do podlewania roślin.

6. Podsumowanie

Na podstawie przeanalizowanych badań można stwierdzić, że kukurydza ma zdolność fitoekstrakcji chromu ze skażonej gleby. Zauważalna jest tendencja zmniejszania stężenia tego metalu ciężkiego w glebie przy jego wzroście w roślinie. Ponadto kukurydza ma zdolność przekształcania bardziej toksycznego i mobilnego chrom sześciowartościowy do mniej szkodliwego trójwartościowego. Oznacza to, że badana roślina może oczyścić ziemię z zanieczyszczeń bez stosowania dużych nakładów finansowych, jednak nasuwa się problem odzysku zgromadzonego chromu w roślinie. Ponadto, ważną kwestią jest zintensyfikowanie poboru chromu z gleby, co związane jest z odpowiednio długim czasem trwania procesu oczyszczania. Szybkość z jaką roślina pobiera skażenia przez system korzeniowy jest zależna również od odczynu gleby (wzrost pH znacząco ogranicza dostępność metali ciężkich dla roślin), procesów oksydacyjno - redukcyjnych oraz aktywności

mikrobiologicznej. Należy mieć też na uwadze, że wraz ze wzrostem stężenia skażenia w glebie następuje wzmożony jego pobór przez kukurydzę. Dodatkowo, wykazana mniejsza zależność fitoremediacji w glebach świeżo skażonych, w porównaniu do gleb ze starym skażeniem, sugeruje, że teren, który uległ skażeniu chromem nie powinien być od razu poddawany zabiegowi oczyszczania.

Bibliografia

- [1] Aliyu H. G., Adamu H. M. The potential of maize as phytoremediation tool of heavy metals. *EuropeanScientificJournal*2014, 10(6), pp. 1857 – 7881
- [2] Bezak-Mazur E. *Elementy toksykologii środowiskowej*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 1999.
- [3] Chigbo C. Effect of Soil Aging on the Phytoremediation Potential of Zea mays in Chromium and Benzo[a]Pyrene Contaminated Soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2015, 94, pp. 777–782
- [4] Chigbo C., Batty L. Phytoremediation for co-contaminated soils of chromium and benzo(a)pyrene using Zea mays L. *Environmental Science and Pollution Research* 2014, 21, pp. 3051–3059
- [5] Formicki G. *Metale ciężkie w środowisku wodnym: właściwości toksyczne, biologiczne, dostępność i kumulacja w tkankach zwierząt*. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków, 2010.
- [6] Kacálková L., Tlustoš P., Száková J. Chromium, Nickel, Cadmium, and Lead Accumulation in Maize, Sunflower, Willow and Poplar. *PolishJournal of EnvironmentalStudies* 2014, 23(3), pp. 753-761
- [7] Migula P. *Kiedy metale ciężkie są szkodliwe.*, wyd. Fundacja Ekologiczna „Silesia”, Katowice, 1993.
- [8] Naseem S., Yasin M., Ahmed A., Faisal M. Chromium accumulation and toxicity in corn (*Zea mays* L.) seedlings. *PolishJournal of EnvironmentalStudies* 2015, 24(2), pp. 899-904
- [9] Sadowska A., Obidoska G., Rumowska M. *Ekotoksykologia. Toksyczne czynniki środowiskowe i metody ich wykrywania.*, wyd. SGGW, Warszawa, 2000.
- [10] Shams K. M., Tichy G., Fischer A., Sager M., Peer T., Bashar A., Filip K. Aspects of phytoremediation for chromium contaminated sites using common plants *Urticadioica*, *Brassica napus* and *Zea mays*. *Plant Soil* 2010, 328, pp. 175–189

Badanie parametru liniowego ziarna o nieokreślonym kształcie

Tomasz Jaworski¹, Agata Wajda²

^{1,2} Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, adres mail: agata.wajda@polsl.pl

Streszczenie

Technika złoża fluidalnego oraz transport pneumatyczny znajdują z każdym rokiem coraz to większe zastosowanie w różnych procesach technologicznych. Badanie własności ciała porowatego jest zagadnieniem ciągle rozwijanym ze względu na istnienie tego zjawiska w wielu procesach przemysłowych. Przedmiotem badań opisywanych w pracy jest hydrodynamikawybranych złóż materiałów porowatych. Celem badań było wyznaczenie parametru liniowego δ ziarna o nieidentyfikowalnej średnicy. Wielkość parametru liniowego δ wyprowadzona została w oparciu o badania oporu przepływu gazu przez złożę materiału porowatego. Odnosząc się do ogólnego równania kryterialnego pozwalającego obliczyć zastępczy wymiar liniowy elementu δ można zauważyć konieczność jego zmodyfikowania. Najbardziej optymalną zmianą zaproponowaną w pracy jest modyfikacja w zakresie parametru uzależnionego w głównej mierze od spadku ciśnienia na warstwie badanego materiału.

Słowa kluczowe: fluidyzacja, parametr liniowy, złożę fluidalne,

1. Wstęp

Technika złoża fluidalnego oraz transport pneumatyczny znajdują z każdym rokiem coraz to większe zastosowanie w różnych procesach technologicznych. Aktualnie techniki fluidalne są kojarzone z różnego rodzaju procesami przemysłowymi oraz efektywnym wykorzystaniem znacznych ilości różnego rodzaju paliw, w tym odpadów. Paleniska fluidalne są mocno rozwijaną gałęzią energetyki, a warto zauważyć, że fluidyzacja znajduje zastosowanie w różnych sektorach gospodarki. Metoda ta jest wykorzystywana w wielu procesach technologicznych, jak i jest integralną częścią urządzeń o zróżnicowanym przeznaczeniu. Należy także zwrócić uwagę na potencjalny wzrost zastosowania techniki fluidalnej w gospodarce odpadami, na co wpływa konieczność zwiększenia udziału recyklingu odpadów komunalnych oraz ich termicznego przekształcania w celu maksymalnego ograniczenia składowania odpadów zgodnie z przyjętym pod koniec 2017 roku pakietem dyrektyw unijnych. Wskazuje na to również ustawodawstwo polskie, dostosowując się do prawa pozostałych krajów członkowskich, które określa inny niż składowanie rodzaj postępowania z odpadami o określonej wartości opałowej na poziomie 6 MJ/kg. Wskazane czynniki wpływają na obserwowany obecnie rozwój technik niezbędnych w realizacji spójnej gospodarki odpadami, wśród których wyróżnić można między innymi fluidyzację. Niesie ona ze sobą wiele korzyści, zarówno ekonomicznych jak i środowiskowych oraz co istotne znajduje coraz to szersze zastosowanie w gospodarce odpadami. Badanie własności ciała porowatego zarówno w warstwie nieruchomej jak i ruchomej jest zagadnieniem ciągle rozwijanym ze względu na określanie np. warunków brzegowych czy modelowanie przepływu płynów przez ciała porowate, co znajduje zastosowanie między innymi w modelowaniu numerycznym procesu filtrowania czy przepływu gazu przez warstwę spalanych paliw, także paliw z odpadów, na ruszcie paleniska.

2. Charakterystyka procesu fluidyzacji

Fluidyzacja jest to proces zawieszenia drobnych cząstek ciał stałych w przepływającym z dołu do góry medium, które może być cieczą lub gazem. W ujęciu ogólnym używa się pojęcia przepływającego płynu, który przenikając przez warstwę materiału porowatego, rozluźnia strukturę złoża, powodując zwiększenie jego porowatości, oraz w dalszym etapie unoszenie poszczególnych cząstek. W wyniku przepływu płynu przez porowatą warstwę nieruchomą materiału stałego nastąpi spadek ciśnienia spowodowany oporem ośrodka porowatego. Im większa będzie prędkość przepływającego medium, tym wyższe będą opory warstwy stałej, a dalej większe spadki ciśnienia. W miarę zwiększania poszczególnych parametrów, złożę osiągnie stan fluidalny. Stan ten określa się jako tzw. minimalną prędkość fluidyzacji, czyli uzyskanie odległości pomiędzy poszczególnymi ziarnami na poziomie pozwalającym na charakteryzowanie ich, jako cząstki indywidualne, dzięki czemu złożę przyjmuje właściwości cieczy[1,2]. Jest to jedna z ważniejszych cech złoża fluidalnego,

wyróżniająca te technikę. Wśród właściwości cieczy jakie przyjmuje złożę można wymienić: pływanie przedmiotów lekkich, poziomowość powierzchni, wyrównywanie poziomów w naczyniach połączonych, wypływ z otworu oraz proporcjonalność spadku ciśnienia między dwoma przekrojami w warstwie do ładunku statycznego materiału złoża zawartego między tymi dwoma przekrojami[3,4]. Technika fluidalna umożliwia maksymalne wymieszanie materiału złoża, a co za tym idzie pozwala na utworzenie się równomiernego pola temperatury [1,2].

Technika fluidalna znajduje zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki, w tym w przemyśle spożywczym, przede wszystkim w procesach zamrażania, chłodzenia, suszenia, czy też podgrzewania, w przemysłowych procesach jednostkowych, takich jak: mieszanie, transport, nanoszenie powłok na określony materiał, sortowanie i klasyfikacja materiałów, ale również w energetyce i gospodarce odpadami, gdzie spore znaczenie ma efektywne wykorzystanie znacznych ilości różnego rodzaju paliw oraz odpadów, które w tym przypadku stanowią surowiec energetyczny [1,3,5]. Urządzenie realizujące proces fluidyzacji stanowi komora ze złożem inertnym, którym najczęściej jest piasek kwarcowy. W przypadku zachodzenia w komorze procesów termicznych jest ona dodatkowo wyłożona materiałem ogniotrwałym. Można wyróżnić również ruszt podtrzymujący złożę oraz system doprowadzania i rozprowadzania czynnika fluidyzującego w strefie znajdującej się pod rusztem [1,3-5].

Podatność różnych materiałów do fluidyzowania najlepiej przedstawił Geldart w swojej klasyfikacji cząstek, wykonaną w oparciu o charakterystykę cząstek stałych poddawanych fluidyzacji. Zobrazowanie jego badań jest na wykresie $(\rho_s - \rho_g) = f(d)$ - różnica gęstości pozornej materiału warstwy i gazowego czynnika fluidalnego w funkcji średnicy cząstki. Wyodrębnił on 4 grupy materiałów i scharakteryzował pod względem podatności do fluidyzacji. Typowymi materiałami stosowanymi w technice fluidalnej są np. piasek i korund, przy zastosowaniu których zjawisko fluidyzacji przebiega podobnie i nie przysparza dużych problemów. W podziale tym materiały posiadają wyraźną cechę geometryczną dotyczącą identyfikacji kształtu, wykazują duże podobieństwo do kształtu kuli, przez to możliwe jest odniesienie ich kształtu do średnicy ekwiwalentnej kuli[6]. Istnieje jednak duża grupa materiałów (np. zmieszane odpady komunalne, drewno użytkowe), które są trudne do sklasyfikowania, a zróżnicowanie elementów w całej strukturze warstwy uniemożliwia praktycznie wykorzystanie powyższej metody. Stało się to przyczyną opracowania nowej metody opartej na wyznaczeniu hipotetycznego wymiaru liniowego δ zastępującego w rozważaniach wymiar charakterystyczny. Wielkość ta zawiera w sobie takie zależności jak szorstkość materiału, orientację elementów wypełnienia, rozkład wymiarowy ziaren, współczynnik kształtu itp. Wielkość δ wprowadzono opierając się na badaniach oporu przepływu gazów przez ośrodki dyspersyjne. W równaniach opisujących spadek ciśnienia w złożu materiału usypanego w prawie w każdym z podawanych w literaturze równań występuje zarówno współczynnik kształtu jak i średnica zastępcza. Po wprowadzeniu zamiast tych wielkości parametru δ i po odwróceniu zjawiska można dojść do metodyki wyznaczania parametru δ . Należy zwrócić uwagę na fakt ścisłej zależności wyznaczonej wielkości od charakteru przepływu gazu przez warstwę. Stąd w prezentowanych rozważaniach rozpatrywano dwa zakresy ruchu gazu obejmujące przepływ laminarny i burzliwy [1-5].

Tab. 2. Charakterystyka fluidyzacji[1-6]

Zalety fluidyzacji	Wady fluidyzacji
Intensywna wymiana ciepła i masy	Ścieranie powierzchni cząstek
Izotermiczność złoża fluidalnego	Erozyjne działanie na powierzchnie ścian i cząstek zanurzonych w złożu
Duża powierzchnia kontaktu cząstka-płyn	Kanałowanie i tłokowanie
Bardzo dobre wymieszanie materiału złoża z płynem	Spore zapotrzebowanie instalacji na energię

3. Metodologia określania własności ciała porowatego

Początek określania własności ciała porowatego można datować na lata 50-te XIX wieku. W tym czasie na podstawie badań przepuszczalności warstwy piasku dla wody sformułowane zostało prawo filtracji.

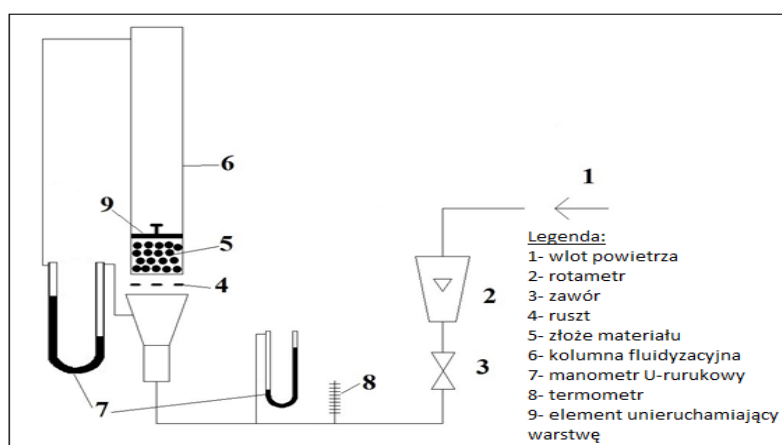
Również poprzez wiele opracowań naukowych starano się przybliżyć, a w niektórych przypadkach nawet dokładnie sprecyzować opis zjawisk towarzyszących przepływowi płynu przez ośrodek porowaty. W 1856 roku Henry Darcy sformułował podstawowe równanie opisujące zależność prędkości przepływu płynu przez ośrodek porowaty w funkcji straty ciśnienia[7]. Naukowiec badając przepływ wody przez warstwę materiału porowatego – piasku, dowiódł, że objętość wody przepływająca w jednostce czasu przez ośrodek porowaty o grubości L jest wprost proporcjonalna do różnicy wysokości hydraulicznych $\Delta H = HA - HB$ po obu stronach porowatej warstwy, a także do wielkości pola przekroju poprzecznego A warstwy, natomiast odwrotnie proporcjonalna do grubości tej warstwy[8].

Przyjmuje się, że prawo Darcy'ego określa zależność pomiędzy prędkością filtracji, a występującym gradientem ciśnienia przy niewielkim przepływie płynu przez ośrodek porowaty. Najczęściej jednak mają miejsce różnorodne odstępstwa od tego modelu. W przypadku zwiększenia prędkości przepływu występują rozbieżności pomiędzy wynikami eksperymentalnymi oraz rezultatami uzyskanymi na podstawie prawa Darcy'ego. Próbę rozwiązania tego problemu w roku 1901 podjął Forchheimer, który doświadczalnie stwierdził, że rozbieżności w wynikach spowodowane są głównie przez efekty kinetyczne i zasugerował dodanie do równania członu reprezentującego energii kinetyczną[7-9].

Dla każdej z własności złożeń takiej jak porowatość, powierzchnia właściwa ziarna, jego kształt, czy wielkość, obowiązywać będzie inne równanie hydrodynamiki, czyli zależność opisująca opory przepływu w funkcji liniowej prędkości gazu[9]. Ważną wielkością w tym przypadku jest liczba Reynoldsa Re , gdzie występuje wielkość d_z – średnica ekwiwalentna wypełnienia, ściśle związana z porowatością oraz jednostkową powierzchnią właściwą ziarna. W przypadku złożeń o regularnym kształcie ziaren wyznaczenie wielkości d_z możliwe jest na podstawie ich wymiarów geometrycznych. Dla złożeń, których częścią składową wypełnienia są elementy o różnej granulacji i kształcie, określenie d_z wymaga często badań statystycznych dla każdego złoża. Wykonanie takich pomiarów często nie jest możliwe, dlatego wówczas stosuje się inne ujęcia, w których wyznaczenie wielkości d_z nie jest konieczne[8,9]. Można tu wyróżnić propozycje między innymi Żaworonkowa, Leva'y oraz Erguna[9].

4. Opis stanowiska pomiarowego

Badania hydrodynamiki wybranych złożeń materiałów porowatych przeprowadzone zostały w zakresie liniowej prędkości gazu $w = 0,1-1,3$ m/s. Kolumna o przekroju kołowym ($F = 0,01039$ m²) wypełniona była złożem materiału o wysokości $h = 0,08-0,14$ m umieszczonym na ruszcie.



Rys.5. Schemat stanowiska pomiarowego [rysunek własny]

Przepływ gazu skierowany był od dołu do góry. Czynnikiem roboczym wykorzystywanym podczas badań było powietrze otoczenia o średniej temperaturze 18°C. Wielkościami mierzonymi były objętościowe natężenie przepływu powietrza oraz spadek ciśnienia na złożu materiału porowatego. Instalacja pomiarowa składa się z kolumny o przekroju kołowym wypełnionej badanym złożem oraz układu podawania powietrza wraz z systemami regulacyjno-pomiarowymi. Uproszczony schemat stanowiska przedstawiony został na Rys. 5.[10,11].

5. Opis badań

Celem badań było wyznaczenie parametru liniowego δ ziarna o nieidentyfikowalnej średnicy. W celu dokładnej weryfikacji wyników, badania wykonano na przykładach materiałów o regularnych kształtach i znanych wymiarach, a następnie porównano z rzeczywistymi danymi. Wielkość parametru liniowego δ ziarna o nieidentyfikowalnym kształcie wyprowadzona została w oparciu o badania oporu przepływu gazu przez złożę materiału porowatego. W większości podawanych w literaturze równań opisujących spadek ciśnienia w warstwie występuje zarówno współczynnik kształtu ϕ jak i średnica ekwiwalentna d_z elementu. Przy zastosowaniu zamiast tych wielkości współczynnika liniowego δ po odwróceniu zjawiska można dojść do metodyki wyznaczenia parametru δ [3,4].

Ogólna postać równania kryterialnego pozwalająca obliczyć zastępczy wymiar liniowy elementu δ ma postać:

$$\Delta = C1 (Re_h)^{C2} Eu^{C3} (1 - \varepsilon)^{C4} \quad (1)$$

gdzie Re_h jest umowną liczbą Reynoldsa liczoną dla wysokości warstwy h :

$$Re_h = \frac{w_g h \rho_g}{\eta_g} \quad (2)$$

zaś liczba Eulera jest równa:

$$Eu = \frac{\Delta p}{\rho_g w_g^2} \quad (3)$$

Wielkość prędkości gazu w , wskazana uprzednio przez rotametr jako jego strumień objętościowy obliczona została z zależności:

$$w = \frac{V_g}{3600 F} \quad (4)$$

gdzie F jest polem przekroju powierzchni rusztu aparatu pomiarowego:

$$F = \pi r^2, \text{ a } r = 0,0575 \text{ m} \quad (5)$$

W równaniach (1) - (5) występują następujące wielkości:

Δp – opór przepływu czynnika roboczego przez złożę materiału, Pa

h – wysokość warstwy materiału w kolumnie, m

ε – porowatość, -

w_g – prędkość czynnika roboczego, m/s,

η_g – współczynnik dynamiczny lepkości gazu, Pa·s

ρ_g – gęstość gazu, kg/m³

V_g – strumień objętości doprowadzanego powietrza, m³/h.

Szczególną uwagę należy zwrócić na fakt, iż wyznaczana wartość parametru liniowego δ ma ścisły związek z charakterem przepływu czynnika roboczego przez złożę. W rozważaniach rozpatrywane zostały dwa zakresy ruchu gazu obejmujące przepływ laminarny oraz turbulentny. Rozważania obejmowały badania poprawności równań korelacyjnych określających spadek ciśnienia w warstwie materiału porowatego jak i możliwość wyznaczenia wielkości parametru δ . Wprowadzenie bezwymiarowej postaci parametru δ oraz ustalenie zależności kryterialnych pozwoliło na wyznaczenie wartości współczynników ogólnego równania kryterialnego dla:

a) przepływu laminarnego:

- $C1 = 63,655$
- $C2 = - 0,653$
- $C3 = - 0,818$

- $C4 = -0,8614$

b) przepływu turbulentnego:

- $C1 = 0,615$
- $C2 = -0,24$
- $C3 = -0,678$
- $C4 = -1,517$ [3,4].

Wszystkie badania wykonywane były w obszarze przepływu turbulentnego, dla $Re > 20$. Przy czym liczba Re definiująca rodzaj przepływu była obliczana dla wielkości parametru liniowego δ . Ze względu na charakter dostępnych urządzeń i instalacji pomiarowych, nie istniała możliwość przeprowadzenia doświadczenia przy niższych przepływach czynnika roboczego – w obszarze ruchu laminarnego.

6. Charakterystyka materiału badawczego

W badaniach wykorzystano trzy rodzaje materiałów:

- materiał 1.- drewniane kulki o średnicy 20 mm,
- materiał 2.- drewniane kulki o średnicy 34 mm,
- materiał 3.- drewniane prostopadłościany 30x30x60 mm.

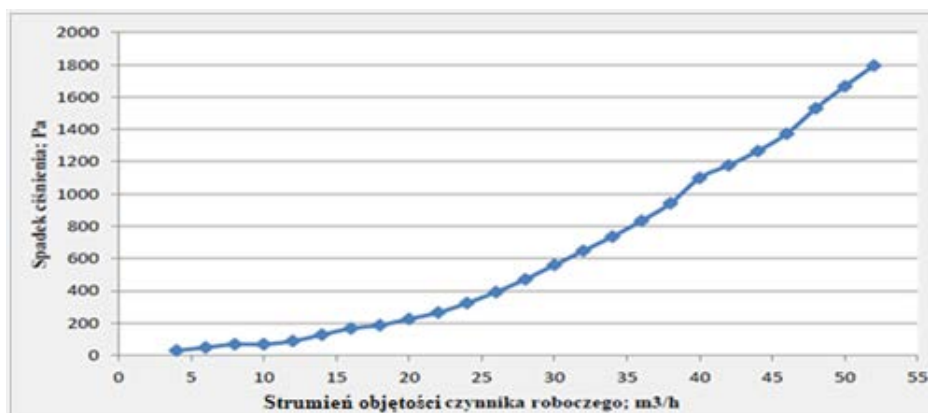
Charakterystyka poszczególnych materiałów została zamieszczona w tabeli 6.

Tab. 6. Charakterystyka materiałów wykorzystanych w badaniach

	Parametr	Materiał 1	Materiał 2	Materiał 3
Charakterystyka elementu złoza materiału porowatego	Średnica/wymiary	0,02 m	0,034 m	0,03x0,03x0,06
	Promień	0,01 m	0,017 m	-
	Średnica ekwiwalentna	0,02 m	0,034 m	0,0469 m
	Objętość	0,000004198 m ³	0,0000205795 m ³	0,000054 m ³
	Sfera	0,00126 m ²	0,00363 m ²	-
	Współczynnika kształtu	1	1	1,30276
	Sferyczność	1	1	0,7676
Złoże materiału porowatego	Średnica	0,115 m	0,115 m	0,115 m
	Promień	0,0575 m	0,0575 m	0,0575 m
	Wysokość	0,115 m	0,115 m	0,14 m
	Pole przekroju	0,0104 m ²	0,0104 m ²	0,0104 m ²
	Objętość	0,0011119449 m ³	0,00119449 m ³	0,00145416 m ³
	Ilość elementów	181 sztuk	33 sztuki	14 sztuk
	Objętość elementów	0,000758171 m ³	0,000679124 m ³	0,000756 m ³
	Porowatość złoza	0,365	0,431	0,48

7. Wyniki badań

Doświadczeniem poprzedzającym wszystkie badania z użyciem złóż materiałów porowatych było wyznaczenie charakterystyki przepływu i oporów aparatu pomiarowego bez warstwy materiału. Wyniki zostały przedstawione w postaci wykresu na Rys. 7.1.



Rys. 7.1. Charakterystyka instalacji pomiarowej

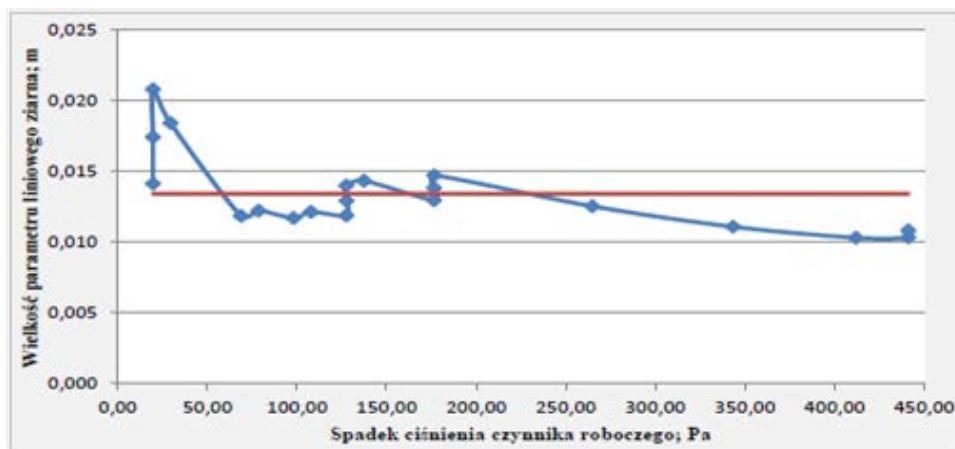
W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano wartości parametru δ w kolejnych pomiarach dla określonych materiałów. Badania wykonywano w serii 20 pomiarów przy zmieniającej się wartości strumienia objętościowego czynnika roboczego w zakresie 10-48 m³/h co 2 m³/h. Zestawienie otrzymanych wyników wraz ze wskazaniem wartości średniej parametru liniowego ziarna δ_{sr} poszczególnych badanych materiałów, zostało przedstawione w Tab.7.

Tab.7. Zestawienie otrzymanych wartości parametru liniowego δ wraz z wartością średnią

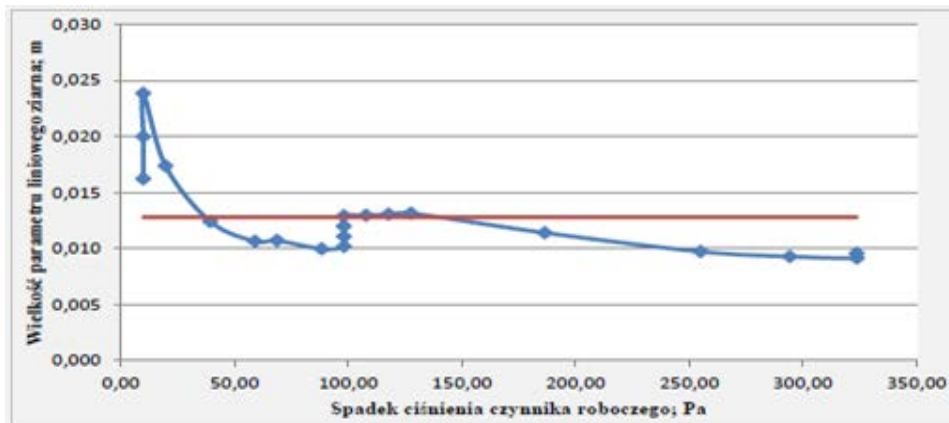
Lp.	Materiał 1. – parametr δ , m	Materiał 2. – parametr δ , m	Materiał 3. – parametr δ , m
1.	0,01414	0,01621	0,00000
2.	0,01742	0,01998	0,01939
3.	0,02079	0,02384	0,02313
4.	0,01840	0,01736	0,02696
5.	0,01186	0,01242	0,03086
6.	0,01222	0,01065	0,02176
7.	0,01172	0,01070	0,01844
8.	0,01214	0,00997	0,01441
9.	0,01188	0,01017	0,01579
10.	0,01293	0,01107	0,01719
11.	0,01399	0,01198	0,01644
12.	0,01433	0,01290	0,01771
13.	0,01295	0,01297	0,01898
14.	0,01438	0,01315	0,02293
15.	0,01472	0,01140	0,02156
16.	0,01254	0,00972	0,02587
17.	0,01109	0,00929	0,02736

18.	0,01031	0,00914	0,02736
19.	0,01033	0,00946	0,02550
20.	0,01083	0,00958	0,02417
δ_{sr}	0,013	0,012	0,021

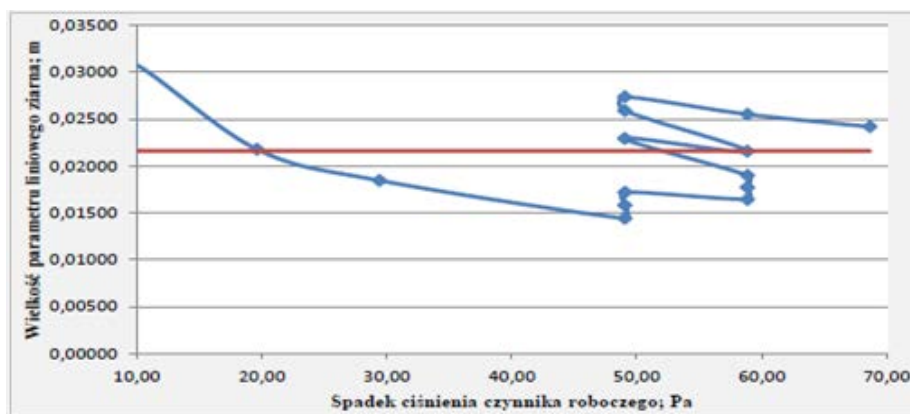
Wykonanie pomiarów spadku ciśnienia zależnego od prędkości czynnika roboczego w złożu pozwoliło wyznaczyć parametr liniowy δ ziarna o nieidentyfikowalnej średnicy. Wartość parametru δ powinna być jak najbardziej zbliżona do wartości rzeczywistej średnicy ekwiwalentnej d_z danego elementu materiału. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na wykonanie wykresów przedstawiających zależność otrzymanego parametru liniowego δ ziarna od spadku ciśnienia w złożu elementów porowatych dla określonego materiału (Rys. 7.2, 7.3, 7.4). Wykresy zawierają również informacje o wartości średniej parametru δ przedstawione za pomocą linii trendu w kolorze czerwonym. Niezależnie dla sprawdzenia poprawności wyznaczonych wartości parametru liniowego sprawdzono i porównano spadki ciśnień na złożu wyznaczonych eksperymentalnie z obliczonymi teoretycznie za pomocą równania Erguna otrzymując dużą zgodność.



Rys.7.2. Zależność parametru liniowego δ ziarna od spadku ciśnienia w złożu dla materiału 1.



Rys.7.3. Zależność parametru liniowego δ ziarna od spadku ciśnienia w złożu dla materiału 2.



Rys.7.4. Zależność parametru liniowego δ ziarna od spadku ciśnienia w złożu dla materiału 3.

8. Wnioski

Celem wykonanych doświadczeń było obliczenie zastępczego parametru liniowego δ ziarna o nieidentyfikowalnej średnicy i porównanie wyników z rzeczywistymi wartościami średnicy zastępczej d_z wybranych materiałów. Otrzymane rezultaty serii badań często nie pokrywają się jednak z realnymi wartościami parametru d_z elementów. Prowadzi to do konkluzji dotyczącej konieczności zmodyfikowania ogólnego równania kryterialnego, przywołanego w punkcie 5 niniejszej pracy, w sposób zapewniający otrzymanie oczekiwanych wartości parametru liniowego δ ziarna o nieidentyfikowalnej średnicy. Proponuje się dla obliczonych wartości parametru δ najbliższych wielkości średnicy d_z wprowadzić modyfikację w zakresie parametru C3 występującego w równaniu. Wybór współczynnika związanego z kryterialną liczbą Eulera wynika z faktu, że jest to parametr uzależniony w głównej mierze od spadku ciśnienia na warstwie badanego materiału. Natomiast w toku badań okazało się, że to właśnie ta wielkość ma największy wpływ na otrzymane wartości parametru δ .

Bibliografia

- [1] Pałamarczuk P., Koniecznyński J., Ekologiczne walory stosowania kotłów fluidalnych w sektorze komunalnym, *Górnictwo i Środowisko*, 3/2005,
- [2] Chodur M., Aplikacje pieca fluidalnego do utylizacji wszelkich typów odpadów powstających na komunalnej i przemysłowej oczyszczalni ścieków, *Piece przemysłowe i kotły VII-VIII/ 2013*,
- [3] Wandrasz Janusz, Zieliński Jerzy: „Procesy fluidalne utylizacji odpadów, cz. I, Podstawy teoretyczne”, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław 1984, ISBN 83-04-01492-0,
- [4] Wandrasz Janusz, Zieliński Jerzy: „Procesy fluidalne utylizacji odpadów, cz. II, Zastosowania”, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław 1984, ISBN 83-04-01492-0,
- [5] Laszczuk A., Pabiś A., Szoja J., Wróblewski W., Prędkość krytyczna w przypadku fluidyzacji materiałów pylistych dodatkowo mieszanych mechanicznie, *Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej*, z. 1-Ch/2008,
- [6] Geldart D., *Powder Technology*, 7,1973, 285,
- [7] Skotniczy Przemysław: „Model przepływu powietrza w ośrodku porowatym z uwzględnieniem wewnętrznych źródeł ciepła”, Kraków 2008,
- [8] „Wyznaczanie przepuszczalności ziarnistych materiałów porowatych metodą zmiennego ciśnienia”, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Instytut Mechaniki Środowiska i Informatyki Stosowanej,
- [9] Palica Michał: „Hydraulika wybranych złóż biologicznie czynnych”, Śródkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska,
- [10] Luiza Skrzątek, Praca dyplomowa magisterska: „Badanie możliwości wykorzystania eksperymentalnie wyznaczonej funkcji: spadek ciśnienia/grubość dla określenia własności ciała porowatego”, Politechnika Śląska Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Gliwice 2013,

- [11]Jaworski Tomasz: „Badania hydrodynamiki materiału polidispersyjnego w fluidalnej warstwie szybkiej”,
Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice 2009.

Zastosowanie zeolitów jako sorbentów ditlenku siarki

Natalia Czuma¹, Katarzyna Zarębska¹, Bartłomiej Pawła^{1,2}, Paweł Baran¹

¹AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku; al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

²AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw; al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; bpawlak@student.agh.edu.pl

Streszczenie

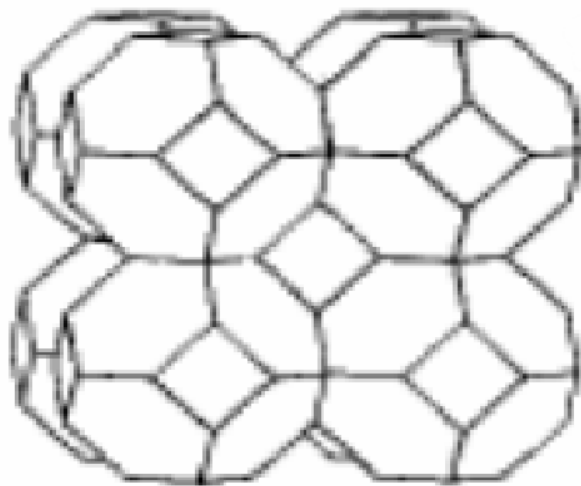
W poniższej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości sorpcyjnych ditlenku siarki zeolitów uzyskanych z popiołów lotnych, będących produktem ubocznym procesu spalania paliw stałych. Próbkę została poddana cyklem sorpcyjno-desorpcyjnym w celu sprawdzenia ich właściwości regeneracyjnych.

Słowa kluczowe: zeolity, sorpcja, ditlenek siarki, popioły lotne

1. Wstęp

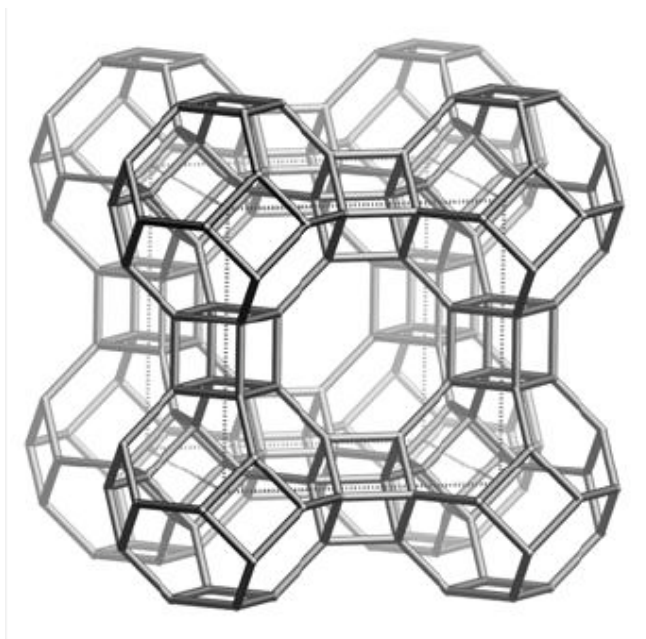
Zeolity to uwodnione glinokrzemiany metali z grupy I i II układu okresowego. Ich budowa opiera się na trójwymiarowej sieci tetraedrów krzemio-tlenowych $[\text{SiO}_4]$ oraz glino-tlenowych $[\text{AlO}_4]$, połączonych z sobą wspólnymi atomami tlenu, tworząc uporządkowaną sieć krystaliczną. W powstałej strukturze występują liczne kanały i komory. Dzięki swojej budowie materiały te posiadają specyficzne właściwości sorpcyjne[1][2].

Istnieją różnorodne podziały zeolitów, jednym z nich to podział z względu na ich strukturę. Dość liczną grupę stanowią sodality, zbudowane z kubo-octaedrów połączonych z sobą bezpośrednio ścianami kwadratowymi (rys.1.1)[3][4].



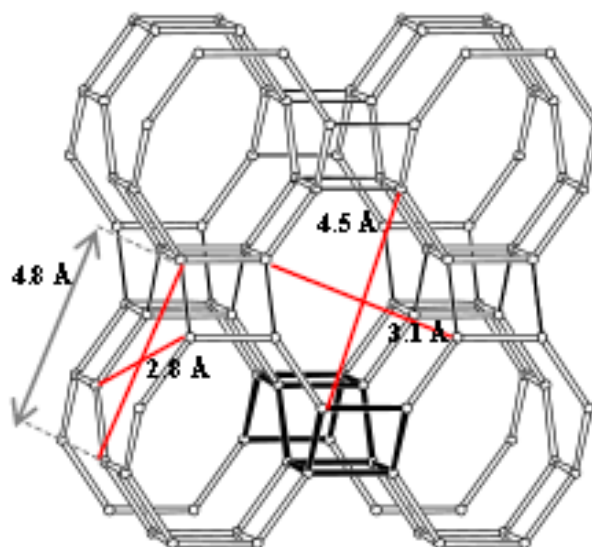
Rys. 1.1. Model strukturalny sodalitu [3]

W przypadku zeolitów typu A, komórka elementarna składa się z dwudziestu czterech tetraedrów, połączonych w poliedr, mający sześć charakterystycznych płaszczyzn ośmiobocznych. W ten sposób w komórce powstają wolne przestrzenie o średnicy 1,14nm dostępne przez okienka o średnicy 0,4nm (rys. 1.2)[3][4].



Rys. 1.2. Model strukturalny zeolitu typu A [5]

Zeolity wchodzące w skład grupy typu P natomiast składają się z warstwowo ułożonych sześcioczłonowych pierścieni glinokrzemianowych. Pierścień taki zbudowany jest z sześciu tetraedrów. Pory w zeolicie typu P przyjmują kształt zniekształconych elipsoid o wymiarach 0,45 x 0,31 nm. Przykład przedstawiono na rysunku 1.3 [3][4].



Rys. 1.3. Model strukturalny zeolitu typu P [6]

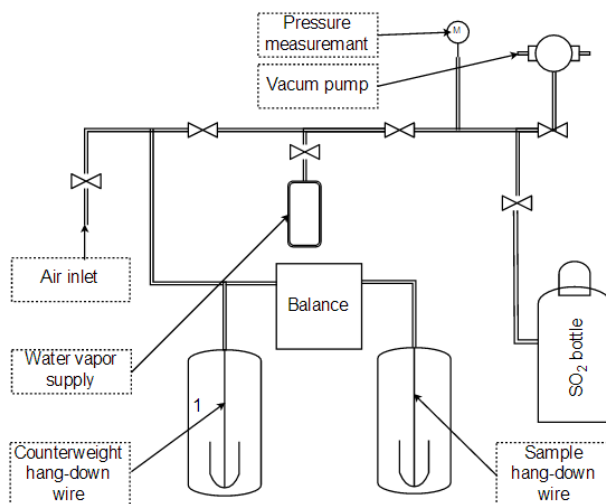
Produkcja energii z paliw stałych wiąże się z wytwarzaniem zanieczyszczeń takich jak żużel czy popioły lotne. Zanieczyszczenia te powstają w znacznym stopniu w elektrowniach czy elektrociepłowniach. Popioły lotne tworzą duże zagrożenie dla środowisk naturalnego i zdrowia ludzkiego głównie z względu na jego zapylenie oraz emisję rozpuszczonych w nim składników. W związku z tym duże zakłady produkujące energię na drodze spalania paliw stałych zmuszone są do wychwytywania zanieczyszczeń. Jednakże składowanie ubocznych składników spalania jest niezwykle kosztowne, głównie z względu na obowiązek zabezpieczenia hałd przed wywiewaniem pyłu i izolację gruntów. Głównym sposobem na ograniczenie powierzchni magazynowej popiołów lotnych jest szukanie nowych sposobów na przemysłowe i gospodarcze wykorzystywanie ich. Obiecującym trendem jest synteza zeolitów z popiołów lotnych[7].

2. Materiały i metodyka badań

Do badań sorpcyjnych wytypowano próbki otrzymane w wyniku eksperymentów przeprowadzonych na potrzeby poniższej pracy. Próbki o oznaczeniach PA i A zostały wyprodukowane do badań z wykorzystaniem metody hydrotermalnej w środowisku alkalicznym oraz uzyskana z modyfikowanej metody dwustopniowej (opis metody w: Czuma N., Baran P., Franus W., Zabierowski P., Zarębska K. *Synthesis of zeolites from flyash with the use of modified two-step hydrothermal method and preliminary SO₂ sorption tests*) próbka PS, wybrana z uwagi na użycie do jej syntezy roztworu pochodzącego z wcześniej prowadzonej syntezy. Próbka A zawierała w sobie zeolity typu A oraz pozostałości popiołów lotnych. Próbka PA stanowiła mieszaninę zeolitów typu A i P oraz pozostałości popiołów lotnych. Próbka PS natomiast oprócz pozostałości popiołów lotnych, zawierała w sobie zeolity typu P oraz sodalit.

2.1. Procedura badania chłonności sorpcyjnej zeolitów z popiołów lotnych względem ditlenku siarki

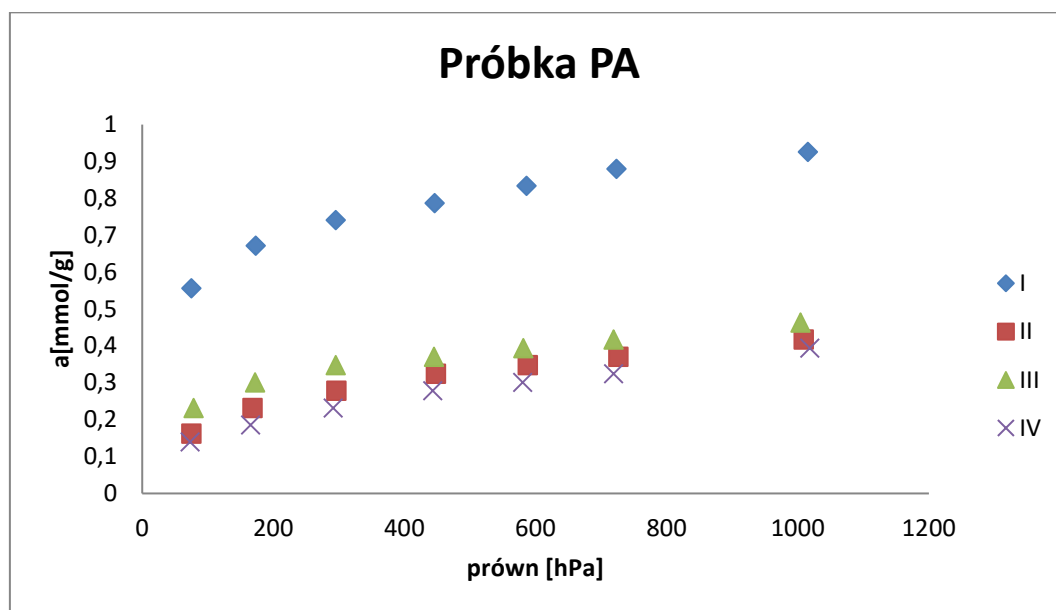
Wszystkie wytypowane do badań sorpcyjnych próbki zostały w analogicznych warunkach poddane badaniu sorpcji ditlenku siarki. Próbki nie zostały specjalnie przygotowane do procesu sorpcji, zostały jedynie wysuszone po procesie syntezy i do czasu badań sorpcyjnych trzymane w woreczkach strunowych. Badania prowadzone były w temperaturze 25°C, w aparaturze wyposażonej w mikrowagę sorpcyjną Sartorius, której schemat zaprezentowany został na Rys.2.1



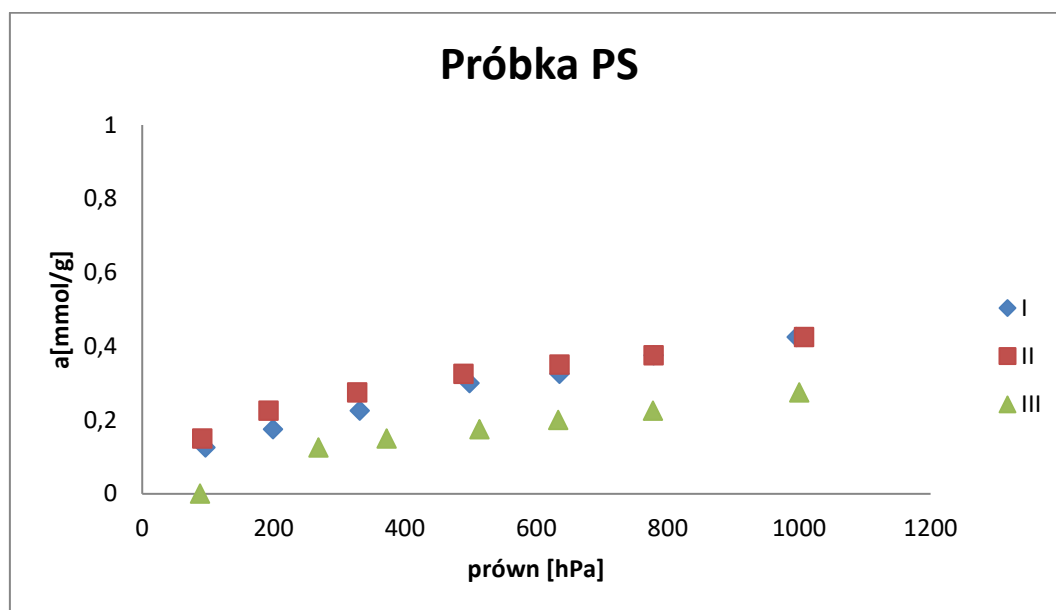
Rys. 2.1. Schemat aparatu wykorzystanego do badania sorpcji ditlenku siarki

Badanie prowadzono poprzez umieszczenie odmierzonej ilości sorbentu na jednym z ramion wagi, następnie wytworzeniu próżni w całym aparacie. Do aparatu wpuszczano porcję ditlenku siarki, skutkowało to zwiększeniem ciśnienia w aparacie. W odpowiednich punktach badano ciśnienie panujące w aparacie i wzrost masy sorbentu wynikający z adsorpcji ditlenku siarki. Masę zaadsorbowanego ditlenku siarki przeliczono na mole. W przypadku badań sorpcyjnych prowadzonych na próbkach PS i A, sorpcje zaprezentowano w trzech cyklach sorpcja-desorpcja. Sorpcja próbki PA natomiast została zaprezentowana w czterech cyklach sorpcja-desorpcja. Na wykresach zaprezentowane zostały tylko krzywe sorpcyjne. Desorpcje prowadzono poprzez obniżenie ciśnienia do wartości 10^{-2} Pa. Prowadzenie badań w cyklach miało na celu zbadanie możliwości regeneracji badanych materiałów. Poszczególne cykle oznaczone zostały rzymskimi cyframi: I-dla oznaczenia pierwszego cyklu sorpcyjno-desorpcyjnego, II-dla oznaczenia drugiego cyklu sorpcyjno-desorpcyjnego, III-dla oznaczenia drugiego cyklu sorpcyjno-desorpcyjnego, IV-dla oznaczenia czwartego cyklu sorpcyjno-desorpcyjnego.

3. Wyniki i dyskusja



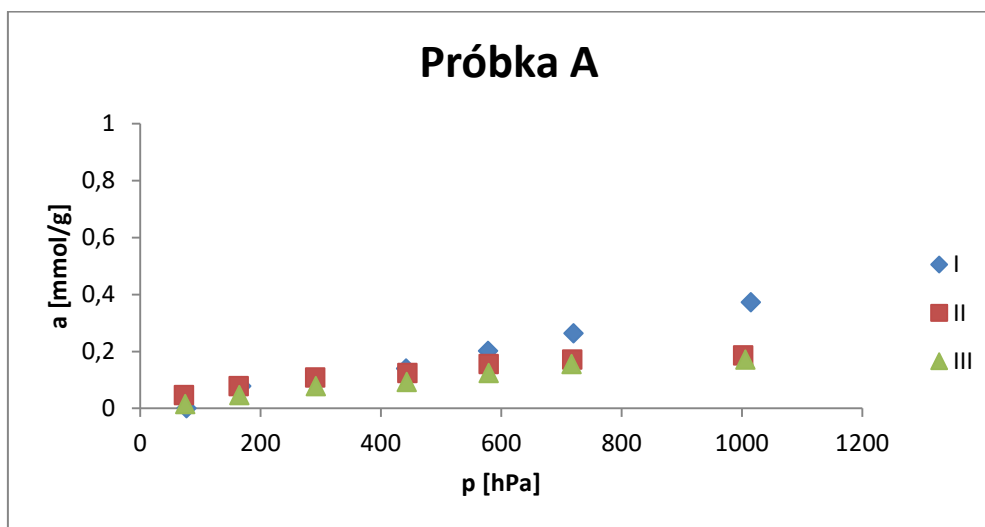
Rys. 3.1 Izotermy adsorpcji ditlenku siarki na próbce PA



Rys. 3.2 Izotermy adsorpcji ditlenku siarki na próbce PS

Jak możemy zauważyć na rysunkach 3.1 i 3.3 po pierwszym procesie sorpcyjno-desorpcyjnym znacząco zmniejszyły się właściwości sorpcyjne każdego z badanych materiałów. Dla próbki PS nastąpiło to po drugim cyklu sorpcyjno-desorpcyjnym, co możemy zauważyć na wykresie 3.2. Sugeruje to, że może być więcej niż jedna przyczyna spadku właściwości sorpcyjnych. Pierwszą z nich może być zatykanie się porów w strukturze sorbentu, może to prowadzić do znacznego pogorszenia właściwości sorpcyjnych materiału przy zwiększonej ilości cykli regeneracyjnych sorbentu. Inną przyczyną może być chemisorpcja zachodząca pomiędzy ditlenkiem siarki a NaOH, będącym pozostałością po procesie syntezy zeolitów. Zmniejszenie ciśnienia w takim przypadku nie spowoduje desorpcji, w związku z czym właściwości sorpcyjne danego materiału nie zostaną w pełni odtworzone. Teoria ta może znaleźć swoje potwierdzenie w przypadku próbek A i PA, które w wyniku syntezy metodą hydrotermalną w środowisku alkalicznym są bardziej narażone na zanieczyszczenie NaOH. Analizując wykresy 3.1, 3.2 i 3.3 możemy stwierdzić, że najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi charakteryzuje się próbka PA zawierająca zeolity typu A i P, charakteryzuje się ona także najlepszymi właściwościami regeneracyjnymi dla wielu cykli regeneracyjnych. Próbka PS natomiast, zawierająca zeolity typu P i sodalit,

charakteryzuje się bardzo zbliżonymi właściwościami sorpcyjnymi zarówno przed jak i po pierwszym cyklu sorpcyjno-desorpcyjnym.



Rys. 3.3 Izotermy adsorpcji ditlenku siarki na próbce A

4. Podsumowanie

Zeolity uzyskane z popiołów lotnych mogą być wykorzystywane jako sorbenty ditlenku siarki. Wykazują one zdolności regeneracyjne, dzięki czemu mogą być z powodzeniem wykorzystywane w procesach odsiarczania. Ponadto, stosując popioły lotne jako surowiec wyjściowy, jesteśmy w stanie uzyskać zeolity różnego typu, co pozwala na uzyskanie określonych właściwości danego sorbentu. Sorbenty te mogą stanowić tanią alternatywę zarówno dla zeolitów naturalnych, jak i innych metod wychwytu ditlenku siarki. Swoje zastosowanie mogą znaleźć szczególnie w przypadku mniejszych instalacji, gdzie korzystanie z mokrej metody odsiarczania nie jest tak korzystne, z ekonomicznego punktu widzenia, jak w przypadku dużych instalacji.

Podziękowanie

Składamy podziękowania dla członków i opiekunów Koła Naukowego Indygo działającym na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, za pomoc w badaniach, cenne rady i wsparcie, dzięki którym ta praca powstała.

Bibliografia

- [1] Brylewska, K., Król, M., Bajda, T., Wojciechowski, K., Mozgawa, W., Sorpcja jonów ołowiu na mezoporowatym zeolicie BEA, w: Sorbenty Mineralne 2017 Surowce, Energetyka, Nowoczesne Technologie Bajda, T., Wydawnictwo AGH, Kraków, 2017r.
- [2] Bandura, L., Panek, R., Franus, W., Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie sorbentów zeolitowych wytwarzanych z popiołów lotnych, w: Sorbenty mineralne Surowce, Energetyka, Nowoczesne Technologie Ratajczak, T., Rzepa, G., Bajda, T., Wydawnictwo AGH, Kraków, 2013r.
- [3] Sarbak, Z., Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie, Wydawnictwo naukowe UAM, Poznań, 2000r.
- [4] Kłapyta, Z., Żabiński, W., Sorbenty mineralne Polski, Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2008r.
- [5] www.zeo4.info dostęp 30 listopada 2018r.
- [6] Wozuk, A., Wpływ dodatku zeolitów na obniżenie temperatury produkcji i zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych, Politechnika Lubelska, Lublin, 2016r.
- [7] Soco, E., Kalembkiewicz, J., Konwersja chemiczna popiołu lotnego i jej wpływ na sorpcję kationowego barwnika organicznego oraz jonów miedzi(II) w układzie jedni-i-dwuskładnikowym, w Sorbenty Mineralne 2017 Surowce, Energetyka, Nowoczesne Technologie Bajda, T., Wydawnictwo AGH, Kraków, 2017r.

Analiza pomp ciepła w układzie grzewczo-chłodniczym samochodu

Jan Grygierzec¹, Sebastian Werle²

¹Boryszew oddziałMaflow, ul. Przemysłowa 29 32-660 Chelmek email: jan.grygierzec@maflow.com

²Instytut TechnikiCiepłej, PolitechnikaŚląska, ul. S. Konarskiego 22, 44-100 Gliwice, email: sebastian.werle@polsl.pl

Streszczenie

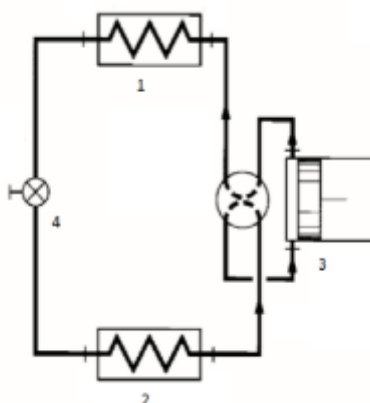
Samochody rozwijają się w ostatnich latach zgodnie z zasadami rozwiązań „ekologicznych”, często opierając się o napęd elektryczny. Napędu elektryczny w pojazdach zmienia zasady ogrzewania i chłodzenia powierzchni pasażerskiej dodatkowo wprowadzając system akumulatorów zasilających pojazd. Element ten wpływa na rozwiązania w układzie grzewczo-chłodniczym. Układy stosowane w samochodach spalinowych korzystają z nadwyżek temperatur, pobierając ciepło i przenosząc je do kabiny pasażerskiej. Chłodzenie odbywa się z wykorzystaniem obiegu czynnika chłodniczego, napędzanego sprężarką obciążającą silnik pojazdu. Samochody elektryczne ze względu na ograniczony dostęp do magazynowania energii oraz widoczny wpływ dodatkowych urządzeń na zasięg jazdy, wymagają rozwiązań efektywnych i oszczędnych. Ze względu na złożoność wymagań stawianym klimatyzacji, rozwiązaniem wydajnym staje się pompa ciepła. Rozwiązania tego typu pozwalają na odciążenie elektrycznych nagrzewnic poprzez odbiór ciepła odpadowego. Wszystkie rozwiązania posiadają charakter rozproszony, tzn. elementy układu zabudowane są w różnych częściach pojazdu. Innowacyjnym rozwiązaniem jest system modułowy oszczędzający przestrzeń roboczą, materiały oraz ograniczając potencjalne nieszczelności układu. W pracy przedstawiono analizę stanu możliwości wykorzystania pomp ciepła w układzie grzewczo-chłodniczym samochodu wraz z problemami dotyczącymi rozwiązań.

Słowa kluczowe: klimatyzacja, ogrzewanie, pompa ciepła, samochód elektryczny

1. Wstęp

Szeroka ekspansja motoryzacji od wielu lat stała się wyzwaniem cywilizacyjnym. Wyraźne zalety rozwoju sektora transportowego posiadają także negatywne skutki, przede wszystkim przez emisje dwutlenku węgla i innych gazów cieplarnianych. To m. in. problemy energetyczno – ekologiczne związane z dalszym nieuniknionym rozwojem szeroko pojętego transportu samochodowego, w tym przede wszystkim motoryzacji indywidualnej legły u podstaw przygotowania, opublikowanej w marcu 2011 r., Białej Księgi „Plan utworzenia jednolitego europejskiego obszaru transportowego – dążenie do osiągnięcia konkurencyjnego i zasobooszczędnego systemu transportu” [1]. Rozwiązaniem ograniczającym emisje gazów oraz posiadającym charakter energooszczędny jest grupa pojazdów zasilana silnikiem elektrycznym. Pierwsze pojazdy wykorzystujące energię elektryczną jako źródło napędu pojawiły się w latach 1838 – 1852. Z uwagi na fakt równoległego rozwoju pojazdów z napędem spalinowym, zainteresowanie pojazdami elektrycznymi zmalało. Na przestrzeni XX wieku pojawiły się momenty związane z kryzysem paliwowym oraz politycznymi rozporządzeniami, w których pojazdy elektryczne zwiększyły udział w rynku. W praktyce, w 2011 r. na całym świecie sprzedano tylko niespełna 50 tys. w pełni elektrycznych samochodów, co stanowiło 0,1 % globalnej sprzedaży samochodów osobowych [2]. Zainteresowanie samochodami elektrycznymi w ostatnich latach na świecie bardzo wzrosło. Chociaż obecnie udział w rynku tego rodzaju pojazdów jest niewielki, to najwięksi producenci samochodów przygotowali plany znaczącego wzrostu produkcji samochodów elektrycznych w nadchodzących latach. Rozwiązywane są problemy zwiększenia zasięgu pojazdów z napędem elektrycznym w celu poprawy ich konkurencyjności z samochodami wyposażonymi w silniki wewnętrznego spalania, a zarazem zwiększenia zainteresowania pojazdami elektrycznymi ze strony potencjalnych użytkowników. W związku z charakterem pojazdów posiadających akumulatory jednym z kluczowych czynników wpływających na zasięg jest układ klimatyzacji. Ważnym elementem wpływającym na efektywność pracy układu jest zasób energii dostępnej do wykorzystania, dlatego w celu osiągnięcia najefektywniejszych rozwiązań niezbędny jest rozwój układów grzania i chłodzenia dla tego typu pojazdów. Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie rozwiązań wykorzystujących pompy ciepła, jako układ efektywny. Ponadto w pracy przedstawiono rozwiązania

posiadającego szerokie spektrum zastosowań nieograniczające się wyłącznie do pojazdów wyłącznie elektrycznych. Klasycznym układem pompy ciepła jest rozwiązanie wymuszonym przepływem ciepła związanym z dostarczoną z zewnątrz energią w postaci mechanicznej.

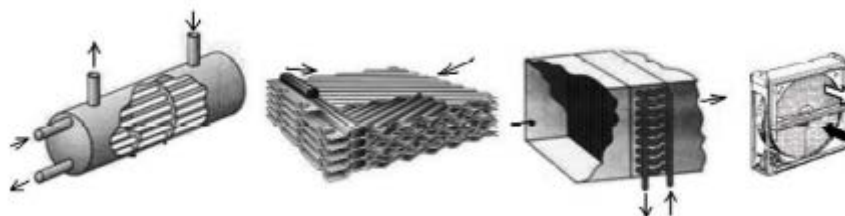


Rys. 1. Układ pompy ciepła (1) skraplacz (2) parowacz (3) sprężarka (4)zawór dławiący

Pompa ciepła wykorzystywana jest często w budownictwie w celu oszczędności energii elektrycznej. Układ tego typu realizuje obieg Lindiego, pompa pobiera ciepło ze źródła wykorzystując wymiennik ciepła następnie oddaje ciepło wykorzystując drugi wymiennik. Pompa ciepła posiada wszystkie elementy układu klimatyzatora, posiada zawór zwrotny wentylator filtry sprężarkę, parownik ,skraplacz oraz element sterujący. Dzięki zastosowaniu zaworu zwrotnego układ posiada możliwość zmiany kierunku przepływu medium , czego efektem jest zmiana funkcji z odbierania na oddawanie ciepła i odwrotnie. Zgodnie z założeniami technologia ta powinna posiadać sprawność dopasowaną do warunków klimatycznych, w układach stosowanych w szeroko rozpatrywanej motoryzacji często zakresy temperatur pracy są szerokie. Układy których zakres pracy przypada na temperatury znacząco wpływające na spadek wydajności pompy ciepła dodatkowo wyposażane są w układ grzałek elektrycznych. Takiego rodzaju grzałki poprawiają sprawność układu efektem czego jest szerszy zakres temperatur dla wydajnej pracy. Układy tego typu w zależności od rodzaju źródła są dzielone na wiele kategorii , w systemach stosowanych w motoryzacji układy pomp ciepła odbierają ciepło z np. tarczy hamulcowych. Różnice w systemach wymuszają na wykorzystywaniu różnych wymienników ciepła, zgodnie z specyfiką układu wyróżniamy między innymi :

- układy niemieszające się ,w których zachodzi wymiana ciepła
- układy typu gaz-ciecz , rozwiązanie stosowane często w pojazdach wykorzystując przepływ powietrza wokół pojazdu
- typu ciecz-ciecz , rozwiązanie stosowane w układach złożonych

Wymienniki ciepła posiadają wiele innych podziałów w związku z : rodzajem medium, konstrukcją , przepływem, zasadą przepływu ciepła oraz charakteru wymiennika (parownik, skraplacz).



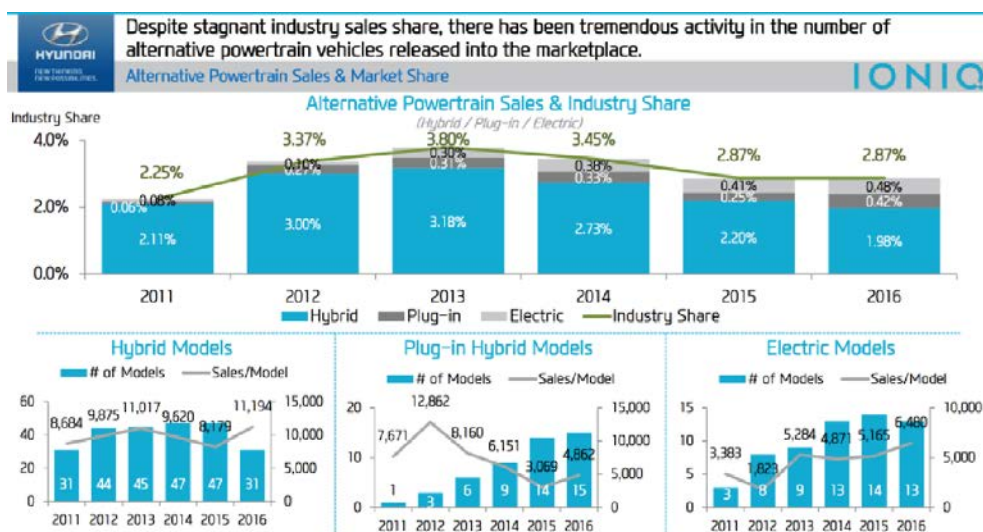
Rys. 2. Rodzaje wymienników ciepła a) płaszczowo rurowy b) płytowy c) otwarty przepływ d) rotacyjny [3]

Wymienniki płaszczowo rurowe są to układy składające się z systemu rur wewnątrz skorupy, zasada działania polega na przepływie medium przez rury czego następstwem jest wymiana ciepła z medium wewnątrz skorupy. Kluczowym elementem w tego rodzaju układach jest stosunkowo niska powierzchnia właściwa przenoszenia ciepła. Rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie układów rura w rurze zwiększając powierzchnię wymiany.

Zgodnie z wymaganiami stawianymi układom instalowanym w samochodzie rozwiązaniem często występującym są układy płytowe. Kompaktowość systemu płytowego wymiennika oraz efektywność w systemach odzyskujących ciepło odpadowe z źródeł o niskiej jakości jest wyraźną zaletą tego rozwiązania. Rozwiązanie to polega na konstrukcji płytowej lub płytowej umieszczonej w bliskiej odległości.

2. Stan obecny

Koncepcja urządzeń technicznych zakłada ograniczenie wykorzystania energii ze złóż kopalnych wraz ze zwiększaniem udziału energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych. Specyfika transportu wykorzystującego energię odnawialną wiąże się z ograniczeniem emisji gazów cieplarnianych, których poziomy emisji są kontrolowane. Takiego rodzaju polityka prowadzi do powstawania rozwiązań ekologicznie neutralnych jednocześnie zapewniających funkcjonalność. Przemysł samochodowy w związku z globalnym zasięgiem projektuje pojazdy spełniające proekologiczne założenia. Samochody elektryczne wraz z hybrydowymi, są pod względem emisji substancji rozwiązaniem szczególnie korzystnym. Udział w rynku w latach 2011-2016 samochodów wyłącznie elektrycznych wyraźnie wzrasta.



Rys. 3. Zestawienie sprzedaży alternatywnych jednostek napędowych [4]

Przewidywalne zaostrzenie norm emisji zanieczyszczeń spowoduje ograniczenie ilości sprzedawanych samochodów spalinowych czego efektem będzie zwiększenie udziału bez emisyjnych pojazdów. Rozwiązania zastosowane w samochodach elektrycznych mają skutkować zmniejszeniem do minimum różnic wynikających z wykorzystanego do napędzania silnika. Wszystkie projektowane elementy w samochodach wykorzystujących do napędzania energię elektryczną są rozwiązaniami posiadającymi inne cechy niż w samochodach spalinowych. Projektowanie urządzeń do kontroli warunków temperaturowych w kabinie pojazdu oparte jest na dostępnych w pojeździe źródłach energii. Ze względu na złożoność wymagań stawianych klimatyzacji w takich samochodach, zostają wprowadzone rozwiązania znane z zastosowań pomp ciepła w budownictwie. Rozwiązania tego typu pozwalają na odciążenie elektrycznych nagrzewnic poprzez wykorzystanie ciepła z dostępnych źródeł. Wszystkie rozwiązania posiadają charakter rozproszony, tzn. elementy układu zabudowane są w różnych częściach pojazdu. Innowacyjnym rozwiązaniem jest system modułowy oszczędzający przestrzeń roboczą, materiały oraz ograniczając potencjalne nieszczelności układu. W pracy przedstawiono analizę stanu możliwości wykorzystania pomp ciepła w układzie grzewczo-chłodniczym samochodu wraz z problemami dotyczącymi rozwiązań.

3. Rozwój klimatyzacji w pojazdach samochodowych

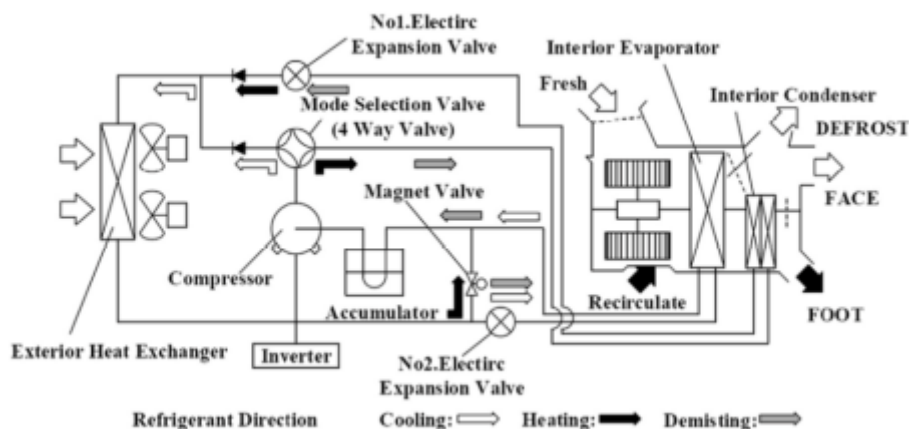
Pierwsze samochody ze względu na osiągnięte prędkości nie posiadały zamkniętej kabiny. Wraz z rozwojem napędów i wzrostem prędkości maksymalnej kabiny zostały zabudowane. Pierwszymi problemami zamkniętej przestrzeni była wymiana powietrza. Za utrzymanie odpowiedniego jej poziomu odpowiedzialne były okna. Pierwsze systemy wentylacji opierały się o mechaniczne systemy otwierania sterowane ręcznie. Grzejniki, które stały się standardem w latach pięćdziesiątych [5] były również obsługiwane przez kierowcę za pomocą pokrętała.

Pojazdy wykorzystujące do napędu silniki spalinowe, do zwiększenia temperatury wykorzystują nadwyżki energii pojawiające się podczas spalania paliwa. Takie rozwiązanie pozwoliło kontrolować temperaturę we wnętrzu pojazdu w sytuacji, kiedy temperatura powietrza na zewnątrz była niska. Ogrzewanie takiego typu nie wpływa znacząco na zmniejszenie zasięgu samochodu. Rozwiązaniem problemu dotyczącego schłodzenia powietrza w kabinie samochodu jest wykorzystanie charakterystyki czynników chłodniczych. Układ klimatyzacji, aby utrzymać sprawność wymaga precyzyjnego sterowania przepływem czynnika. Elementem wytwarzającym ruch w układzie jest sprężarka w samochodach spalinowych typu mechanicznego. Układ tego typu posiada charakter układu zamkniętego składającego się z elementów rozproszonych. Układ wypełniony jest czynnikiem, którego specyfika pozwala w odpowiednich warunkach na pobór ciepła z otoczenia. Składowymi układu jest sprężarka, będąca elementem zwiększającym ciśnienie oraz wymuszającym przepływ medium. Czynnik chłodniczy wraz ze wzrostem ciśnienia zwiększa temperaturę, dalej utrzymując fazę gazową. Sprężarka przewodem sztywno-elastycznym połączona jest z skraplaczem. Połączenie to wymaga odpowiednich średnic przewodów o wytrzymałości na temperaturę i ciśnienie oraz wibracje przenoszone przez sprężarkę. Skraplacz pełni funkcję wymiennika schładzającego czynnik w kontrolowany sposób do momentu osiągnięcia fazy ciekłej. Przewody łącząc skraplacz z osuszaczem, zaworem rozprężnym, oraz parownikiem przystosowane są do transferu czynnika w fazie ciekłej. Parownik jako element w którym zachodzi pobieranie ciepła z otoczenia przy rozprężaniu czynnika chłodniczego z fazy ciekłej do gazowej, lokalizowany jest w odpowiednio bliskim położeniu kabiny pasażerskiej. Tego typu rozwiązanie pozwala na odseparowanie chłodziw w celu wyeliminowania przepływu ciepła, jednakże zwiększa drogę, którą przebywa czynnik zwiększając w ten sposób ilość miejsc dla potencjalnego wycieku lub uszkodzenia, a także zwiększając koszt produkcji układu. Czynniki wykorzystywane w branży motoryzacyjnej posiadają wskaźnik GWP (ang. Global Warming Potential), który ilościowo ocenia wpływ danej substancji na efekt cieplarniany, w zależności od stopnia absorpcji promieniowania podczerwonego oraz czasu życia danej substancji w atmosferze. Najmniej wpływającym na środowisko jest czynnik R744, który potocznie znany jest jako dwutlenek węgla ze wskaźnikiem GWP wynoszącym 1. W artykule [6] pokazano, że praca sprężarki powoduje zwiększenie zużycia paliwa o około 12-17 % w przypadku małych lub średniej wielkości aut. Kontrola warunków temperaturowych w samochodzie z silnikiem spalinowym w sposób zauważalny wpływa na zasięg, jednakże nie wpływa na funkcjonalność pojazdu. Zużycie energii ma wielkie znaczenie w przemyśle samochodowym, jako ryzyko dla światowego klimatu, czynnik kosztowy oraz element konkurencyjny. Silniki napędzające pojazdy elektryczne pracują wyłącznie podczas jazdy, czego efektem jest brak możliwości wykorzystania ich ruchu do napędzania sprężarki np. podczas postoju. Układy klimatyzacji w pojazdach elektrycznych wykorzystują sprężarki zasilane energią elektryczną z baterii. Zadaniem układu grzewczego i klimatyzacyjnego w samochodzie jest zapewnienie komfortu cieplnego, który rozumie się jako stan, w którym człowiek nie odczuwa chłodu ani ciepła [7]. Taki poziom możemy określić jako najkorzystniejszy pod względem samopoczucia pasażera pojazdu. Odczucie komfortu pasażera związane jest z temperaturą powietrza, wilgotnością względną, prędkością przepływu, a także warunkami temperaturowymi poza kabiną. Poziom również związany jest z czystością gazową, mikrobiologiczną oraz pyłową, a także z różnicami wynikającymi z izolacją termiczną odzieży. Ogrzewanie kabiny pasażerskiej w pojazdach elektrycznych realizowane jest z wykorzystaniem nagrzewnic elektrycznych, ich praca może zostać ograniczona przez zastosowanie pompy ciepła. Wspomaganie układu pompą ciepłą pozwala na oszczędność do 50 % energii wymaganej do ogrzania kabiny pasażerskiej. Takiego typu zestawienie pozwala na wyraźny wzrost zasięgu pojazdu na bateriach. Wymiennik pobiera ciepło z otoczenia nawet w ujemnych temperaturach, poprzez niezamarzający czynnik chłodniczy, którego ilość dobrana jest do wielkości układu. Drugim układem jest pętla z czynnikiem chłodniczym, który pracuje w niskich temperaturach przyjmując ciepło z otoczenia, doprowadza do wrzenia i parowania. Sprężarka elektryczna zwiększa ciśnienie i temperaturę gazu. Ciepło zostaje przetransferowane do kabiny pasażerskiej, a czynnik chłodniczy ulega schłodzeniu i wraca w fazie ciekłej z możliwością ponownego odbioru ciepła analogicznie do rozwiązań w pojazdach spalinowych.

3.1. Systemy ogrzewania i chłodzenia

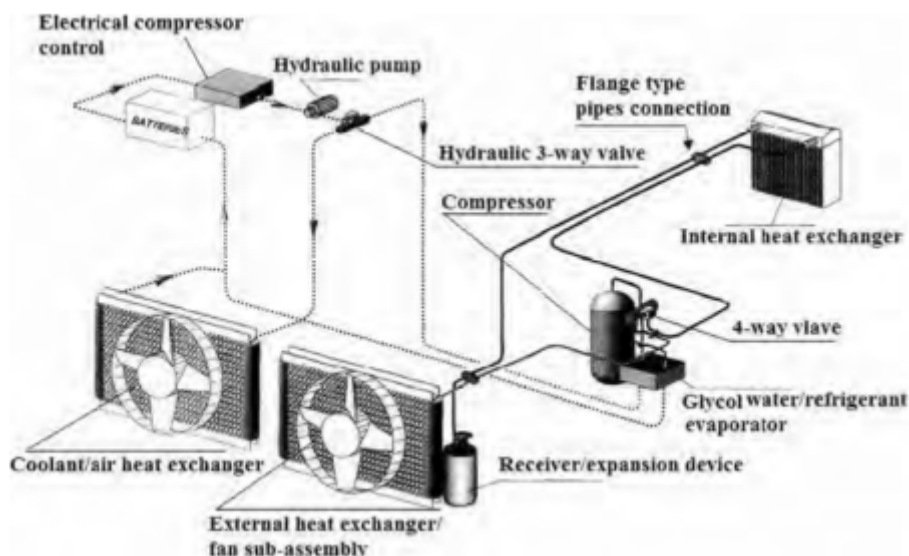
Sekcja ta szczegółowo obejmie technologie różnych płynów roboczych oraz rodzaje systemów. Układy klimatyzacji w większości oparte są o cykl sprężania pary ze względu na ekonomiczne aspekty takiego rozwiązania. Analizując systemy aktualnie dostępne układ klimatyzacji wspierany jest często przez elektryczny podgrzewacz. Różnicami w układach może być rodzaj sprężarki, stosowanie elektrycznej w miejscu napędzanej

mechanicznie oraz elektryczny podgrzewacz zamiast rdzenia nagrzewnicy. Rozwiązanie jest dostępne pod nazwą E-A/CS i jest zasilane prądem przemiennym 42V, zestaw składa się z sprężarki, wentylatora, podgrzewacza z dodatnim współczynnikiem temperaturowym, falownika oraz wymiennika ciepła. Producenci osiągnęli obniżenie natężenia prądu zasilania oraz zwiększenie wydajności względem pozostałych rozwiązań o 50%. Porównanie odbywało się do systemu z mechaniczną sprężarką, w rezultacie wykryto stabilniejszą pracę w warunkach wysokiej temperatury. System posiadał większą skuteczność w niskich temperaturach jednakże jego efektywność była rezultatem wykorzystania energii z akumulatora. Wadami stosowania elektrycznych grzałek jest wysoka cena oraz duża moc 42kW. PTC heater can lead up to 24% losses of the driving distance with fully charged batteries [8]. Suzuki i Katsuya[9] przeprowadzili porównanie pomiędzy układem klimatyzacji w pojazdach konwencjonalnych oraz napędzanych silnikiem elektrycznym, ich wyniki wskazały na zbyt niski poziom wydajności układu. Opracowanie przedstawiało także wskazówki dotyczące poprawy wydajności przy zastosowaniu pompy ciepła z zaworem czterodrożnym, dwoma zaworami rozprężnymi. Układ posiadał także system zmiany kierunku przepływu czynnika z wykorzystaniem zaworów zwrotnych.



Rys.4. Struktura i działanie pompy ciepła R134a dla pojazdów elektrycznych [9]

System tego rodzaju zapewnia podstawowe funkcje, w pełni funkcjonalnie. Dokładniejszy opis całego układu został przedstawiony w dokumencie [9]. Czynnikiem roboczym w opracowaniu był R134a i zostały przedstawione tylko dwie wartości pomiarów. Wydajność ogrzewania poniżej 40 °C i temperatury otoczenia <10 °C odpowiadała 2,9kW i 2,3 kW, a COP posiadał wartość 2,9 oraz 2,3. Firma Promme [10] przedstawiła wyniki pomiarów podobnego układu wykorzystującego czynnik R134a, ich wyniki przedstawiały wyraźne niedopracowanie systemu podczas pracy w niskich temperaturach. Podczas pracy poniżej -10 °C występowało oblodzenie. Podczas tych analiz został przedstawiony pierwszy układ posiadający dodatkowe źródło ciepła, wykorzystujące ciepła pochodzące z baterii.



Rys. 5. Ulepszony układ pompy ciepła w całości [10]

Przeprowadzone analizy wykazały że moc grzewczą na stanowisku badawczym osiągnięto na poziomie 2.5 kW w temperaturze $<10\text{ }^{\circ}\text{C}$ w której 0.5kW odzyskano z baterii. Oszczędność porównując do układu z grzałką elektryczną ze względu na zasięg na pełnym ładowaniu wynosiła 15%. Bilodeau [11] zaproponował nową koncepcję odnoszącą się do układów klimatyzacji, w skład której rozpatrywano jednocześnie zainstalowaną elektronikę, akumulator, opór cieplny, obciążenie systemu oraz temperatury zewnętrzne. Koncepcja ta uwzględnia wykorzystanie energii powstałej podczas pracy akumulatora i wykorzystanie ciepła odpadowego wraz z odzyskaniem energii cieplnej. System posiadał nazwę regenerującej wysoko-sprawnej pompy ciepła, rozwiązanie tego rodzaju posiadało wysoki współczynnik COP także w niskich temperaturach na poziomie 2.9. Scherer i in. [12] przedstawili wyniki dotyczące wydajności ogrzewania systemu z pompa ciepła wykorzystującego czynnik R134a i R152a z zaworem 3-drożnym. System posiadał możliwość przełączania między chłodzeniem oraz grzaniem, wykorzystując układ chłodzenia silnika jako źródło ciepła, jednak rozwiązanie tego typu wykluczało zastosowanie w samochodach elektrycznych. Rozwiązania tego typu opierały się często o czynnik R134a, czynnikiem także wykorzystywanym jest CO_2 posiadający brak potencjału niszczenia warstwy ozonowej oraz niski poziom współczynnika ocieplenia globalnego. Centrum Klimatyzacji i Chłodnictwa (ACRC) w Univesity of Illinois w Champaign-Urbana [13-15] i Hafner [16] udowodnili iż taki czynnik stosowany z pompa ciepła posiada wyższą wydajność grzewczą, wyższy współczynnik COP z mniejszą sprężarką. Pompy ciepła w układach klimatyzacji były także analizowane z innymi czynnikami roboczymi Ghodbane [17] przedstawił wyniki potencjału R152a i niektórych węglowodorów, takich jak R290, R600a i RC270. Jednakże rozwiązania wykorzystywane w przemyśle samochodowym muszą posiadać charakter ekologiczny, w który wpisuje się CO_2 , układy wykorzystujące ten czynnik posiadają wysokie ciśnienie robocze, czego efektem jest zwiększony koszt podzespołów oraz utrudniona wymiana oraz konserwacja. W obecnych systemach czynnikiem roboczym jest R1234yf z uwagi na niską wartość GWP w stosunku do R134a. Wykorzystanie R1234yf wiąże się z faktem ograniczeń technologicznych które utrudniają sprawne wprowadzenie R744 (CO_2) a także z ograniczeniami prawnymi stawianymi czynnikiem które wykluczają stosowanie R134a.

3.2. Samochody elektryczne - problemy

Napęd pojazdów elektrycznych jest rozwiązaniem mniej złożonym niż w samochodach napędzanych silnikami spalinowymi. Zamiast silnika spalinowego wykorzystuje się silnik elektryczny, który charakteryzuje się prostotą, zwiększoną efektywności oraz wyższym momentem obrotowym dostępnym w szerszym zakresie. Aspektem konkurencyjnym ekonomicznie jest także brak skrzyni biegów, czego efektem jest obniżenie wagi oraz wymaganej powierzchni do przeniesienia napędu. Jednocześnie problemami związanymi z samochodami elektrycznymi są rozwiązania magazynowania energii opierające się na akumulatorach. Rozwiązaniami spotykanymi w przemyśle transportowym są samochody wykorzystujące energie bezpośrednio z sieci elektrycznej, jednakże wymagania odnoszące się do samochodów osobowych uniemożliwiają wykorzystanie takiego rozwiązania. Rozróżniamy także auta hybrydowe, podzielone na typy zgodnie z poziomem współpracy silnika elektrycznego oraz spalinowego:

1. hybrydowy napęd równoległy
2. hybrydowy napęd szeregowy
3. hybrydowy napęd mieszany

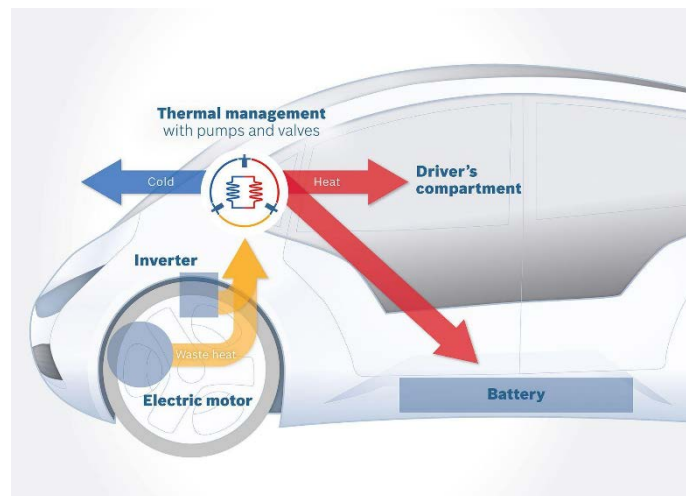
Równoległy napęd charakteryzuje się połączeniem silnika elektrycznego w zależności od zapotrzebowania, pojedynczo lub w zespołach z silnikiem spalinowym. Silniki połączone są mechanicznie z kołami napędowymi. Pojazd automatycznie lub manualnie zmienia napęd między silnikami lub pracuje w trybie łącznym korzystając z wszystkich dostępnych źródeł napędu. Silniki spalinowe w tego rodzaju konstrukcjach posiadają zbliżoną pojemność do jednostek tradycyjnych, dodatkowe silniki elektryczne posiadają charakter wspomagający, a pakiety baterii ilość minimalną. Klimatyzacja projektowana jest do zapewnienia funkcjonalności podczas korzystania z silnika elektrycznego, z wykorzystaniem sprężarki elektrycznej. Specyfika rozwiązania tego typu wymusza wykorzystanie oleju sprężarkowego o parametrach zapewniających bezpieczeństwo przy pracy z wysokim poziomem napięcia. Dodatkowo układ chłodzenia baterii, układ napędowy silnika elektrycznego oraz

pakiety baterii muszą zostać zaprojektowane z uwzględnieniem pracy w otoczeniu tradycyjnego silnika spalinowego. Projektowane konstrukcje posiadają zwiększone zapotrzebowanie na rozwiązania efektywne oraz o ograniczonej wadze. Szeregowy napęd w samochodach hybrydowych posiada cechy samochodu elektrycznego. Napęd realizowany jest z wykorzystaniem silnika elektrycznego o mocy dostosowanej do pełni funkcjonalności pojazdu, wraz z pakietem baterii posiadającym pojemność samochodu elektrycznego. Silnik spalinowy pełni funkcję agregatu, którego praca zależna jest od poziomu naładowania baterii. Pojemność skokowa spalinowej jednostki jest dobrana do zapewnienia odpowiednich parametrów ładowania, pozwala to na redukcje rozmiarów. System tego rodzaju posiada zwiększony w porównaniu do pojazdu elektrycznego zasięg, jednakże zestawienie tego typu charakteryzuje się emisyjnością dwutlenku węgla oraz większą wagą. Hybrydy mieszane posiadają opisane cechy napędu równoległego oraz szeregowego, korzystając podczas niskich prędkości z trybu szeregowego oraz przy wyższych prędkościach z trybu równoległego. Złożoność budowy wymusza wykorzystanie zwiększonej ilości elementów składowych, czego efektem jest większą masą pojazdu. Zgodnie z charakterem pojazdów hybrydowych wyróżniamy podział konstrukcji wykorzystujących silnik elektryczny wyłącznie do ruszenia pojazdu (HEV), a także konstrukcje wykorzystujące elektryczny napęd bez ograniczeń (PHEV). W pojazdach hybrydowych ciepło z silnika spalinowego emitowane jest w małych ilościach oraz w ograniczonym czasie. W pojazdach wykorzystujących energię elektryczną do napędu generowane są znikome ilości ciepła niewystarczające do celów grzewczych. Sprawność akumulatora w pojazdach elektrycznych jest elementem wprost przekładającym się na zasięg pojazdu, a także wyraźnie zależnym od warunków temperaturowych. W celu zapewnienia optymalnych warunków temperaturowych baterii trakcyjnej należy uwzględnić kontrole temperatury przy szerokim zakresie warunków otoczenia. Problemami związanymi z akumulatorem jest utrzymywanie odpowiedniej temperatury przez grzanie podczas niskich temperatur oraz chłodzenie podczas cyklu ładowania. Równowaga temperaturowa oraz stabilność pracy przekłada się na sprawność układu. Wszystkie układu akumulatorowe wymagają systemów redukujących wpływ temperatury otoczenia na baterie.

3.3. Pompa ciepła w samochodach

Rynek samochodów elektrycznych koncentruje się na rozwiązaniach wykorzystujących pompę ciepła w systemach klimatyzacji. Lee [18] oświadczył, że zużycie energii w systemie pompy ciepła wynosi około jednej trzeciej mocy elektrycznej instalacji grzewczej dla tych samych parametrów. Co więcej, współczynnik wydajności (COP) układu pompy ciepła jest większy niż 1, więc system klimatyzacji wykorzystujący pompę ciepła wydaje się być rozsądniejszym rozwiązaniem niż inne systemy kontroli klimatu proponowane dla EV [19]. Rozwiązania obecnie stosowane zostały poprzedzone badaniami nad efektywnością, szczególnie uwzględniono problemy dotyczące pracy przy niskich temperaturach. Rozwiązania zostały podzielone na pojedyncze systemy oraz zespoły. Takiego rodzaju systemy minimalizują wpływ zużycia energii układu klimatyzacji na zasięg pojazdu. Systemy pojedyncze charakteryzują się niskim kosztem łatwą konserwacją oraz łatwą wymianą, małe rozmiary układu ograniczają także ilość połączeń między składowymi ograniczając możliwość wycieku oraz uszkodzenia. Kluczowym elementem układu jest czynnik chłodniczy, w zależności od wartości współczynnika ocieplenia globalnego (GWP), badane na przestrzeni lat były czynniki R134a o wysokiej wartości GWP. CO₂ jest jedną z najczęściej badanych opcji, ponieważ ma odpowiednie właściwości termo fizyczne bez potencjału niszczenia warstwy ozonowej (ODP) i GWP =1 [20]. Badacze doszli do wniosku, że w trybie pompy ciepła wysoką wydajność i współczynnik COP można osiągnąć również w niskiej temperaturze otoczenia i przy wysokiej temperaturze powietrza zasilającego przedział pasażerski [21]. Ponadto wydajność systemu była równa lub lepsza od wydajności obecnego systemu R134a [22]. Chociaż systemy klimatyzacji z CO₂ mają specjalne zalety, mają pewne wady, takie jak niska temperatura krytyczna i wysokie ciśnienie robocze [23]. Wykorzystanie dwutlenku węgla wymusza stosowanie materiałów o zwiększonej wytrzymałości oraz połączeń charakteryzujących się wyższym poziomem szczelności. Wykorzystanie CO₂ jako czynnika chłodniczego wymaga odpowiednich zasad pozwalających na bezpieczne eksploataowanie urządzeń ze względu na ciśnienie w układzie przekraczające 100bar. Zasada działania pompy ciepła polega na wykorzystaniu ciepła z otoczenia do kontroli warunków temperaturowych w kabinie pasażerskiej. Pompa ciepła w samochodzie elektrycznym wykorzystuje temperaturę otoczenia pojazdu elektrycznego do zwiększenia efektywności pracy układu. Rozwiązania stosowane w samochodach obecnie opierają się na konstrukcjach typu split. Elementy układu montowane są w odpowiednio dobranych lokalizacjach w pojeździe. Tego typu rozwiązania stosowane są obecnie przez producentów samochodów w konstrukcjach typu PHEV. System rozproszonych elementów

składowych wymusza odpowiednio duża skuteczność pracy sprężarki aby utrzymać odpowiednie ciśnienie w całym układzie. Konstrukcja pojazdu uwzględniająca takiego rodzaju układ kontroli temperaturowej w kabinie pasażerskiej jak również chłodzenia akumulatorów uwzględnia przestrzeń na przewody transferujące.



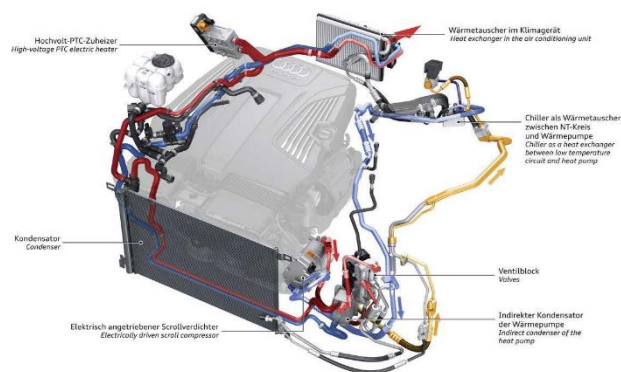
Rys. 6. Schemat działania układu wykorzystującego pompę ciepła [24]

Przedstawiony schemat układu jest przykładem systemu zarządzania ciepła z wykorzystaniem wyłącznie płynu chłodzącego. Producent deklaruje, iż pompa ciepła o mocy elektrycznej 1000 watów wytworzy ciepło równoważne mocy od 2000 do 3000 watów. Wynik tego rodzaju w pojazdach hybrydowych oraz elektrycznych wykorzystujących nagrzewnice nie jest możliwy do osiągnięcia. Efektywne zarządzanie polega na wykorzystaniu ciepła odpadowego z silnika elektrycznego oraz elektroniki sterującej. Pompa wykorzystuje wszystkie możliwe źródła ciepła włączając energie cieplną pojawiającą się podczas ładowania baterii. Energia hamowania przetwarzana zostaje w elektryczną, która przekazywana do baterii zwiększa zasięg. Sterowanie obejmuje także utrzymanie temperatury baterii w optymalnym oknie operacyjnym, podczas zbyt wysokiego poziomu temperatury odbierane ciepło przekazywane jest do układu ogrzewania kabiny.

3.4. Zalety rozwiązania modułowego pompy ciepła samochodzie

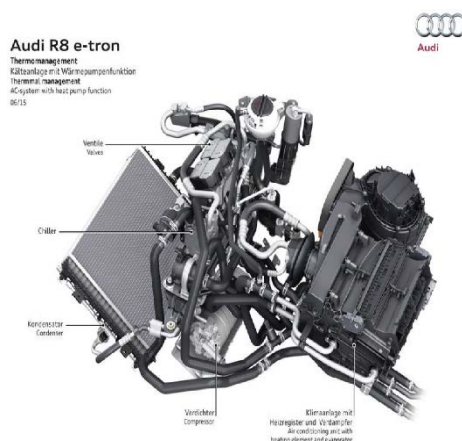
Rozwiązania modułowe skupiają się na osiągnięciu pełni funkcjonalności do układów rozproszonych. Podstawowym założeniem związanym z tego rodzaju układem jest utrzymanie efektywności kontroli warunków temperaturowych w kabinie pasażerskiej równocześnie ograniczając wymaganą powierzchnię do instalacji. Projektowane systemy modułowe zmniejszają zużycie energii podczas ogrzewania lub chłodzenia pojazdów. Kompaktowy system pozwala zmniejszyć wymagania dotyczące powierzchni wymaganej do odpowiedniej pracy układu jednocześnie do sprawnej instalacji, rozwiązanie pozwala na zainstalowanie systemu w miejscu o odpowiedniej przestrzeni w każdym miejscu pojazdu. Rozwiązanie pozwala na oszczędność miejsca, szybką instalację oraz sprawdzenie całego układu przed instalacją w pełnej funkcjonalności. Takie zalety pozwalają na oszczędność materiału oraz ograniczają ilość operacji potrzebnych do rozpoczęcia pracy. Układ posiada hermetycznie zamkniętą pętlę czynnika, co przekłada się na ograniczenie elementów łączeniowych o potencjalnie wysokim stopniu możliwości uszkodzenia lub wycieku. Konstrukcja ze względu na wymiary pozwala ograniczyć ilość czynnika chłodniczego w układzie równocześnie utrzymując odpowiedni poziom efektywności. System pozwala na pełną funkcjonalność i odporność na uszkodzenia bez stosowania połączeń gumowych posiadających wyższy poziom przepuszczalności. Takiego rodzaju rozwiązanie pozwala na zwiększenie czasu między serwisami układu. Zalety wpływają na potencjalną redukcję zapotrzebowania na czynnik chłodniczy, zatem odgrywają rolę w ograniczeniu emisji gazów cieplarnianych.

Producenci pojazdów osobowych posiadający największy udział w rynku motoryzacyjnym wykorzystują pompę ciepła w systemach klimatyzacji. Przykładem jest Audi należące do grupy Volkswagen. Posiada w ofercie pojazdy w pełni elektryczne oraz hybrydowe.

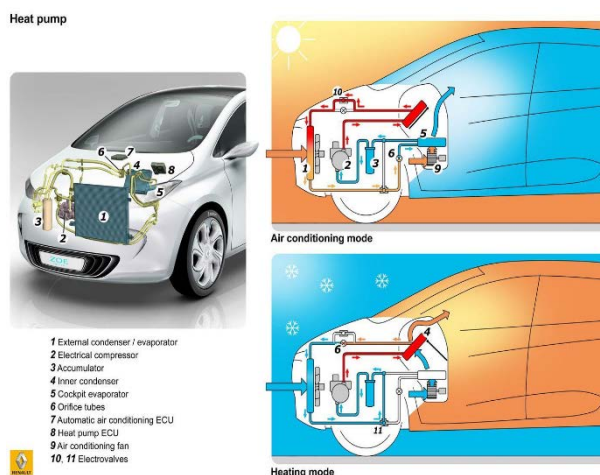


Rys. 7. Układ pompy ciepła w samochodzie hybrydowym marki Audi [25]

Przedstawiony układ klimatyzacji w obu przypadkach składa się z pompy ciepła oraz elektrycznego podgrzewacza. Układy posiadają charakter systemów rozproszonych czego następstwem jest zwiększona ilość elementów połączeniowych.



Rys. 8. Układ pompy ciepła w samochodzie elektrycznym marki Audi [26]



Rys. 9. Układ pompy ciepła w samochodzie elektrycznym marki Renault [27]

Według danych Renault pompa ciepła wytwarza 2 kW chłodu z 1 kW energii elektrycznej. Akumulator litowo-jonowy zastosowany w pojeździe posiada moc 22 kWh, pozwalając na osiągnięcie około 200 km po cyklu ładowania. Renault szacuje, że ZOE będzie generować całkowitą emisję od 12 g/km do 62 g/km ekwiwalentu dwutlenku węgla w zależności od mieszanki energetycznej każdego kraju, która jest nieco niższa niż 89 g/km

osiągnięte przez Toyotę Prius [28]. Zestawienie pojazdów różnych producentów przedstawia udział pompy ciepła w technologii grzania i chłodzenia pojazdów z silnikiem elektrycznym.

4. Podsumowanie

System klimatyzacji w samochodach elektrycznych podlegają wielu aspektom związanym z ochroną klimatu jednocześnie zmniejszając pobór energii. Samochody elektryczne podlegają odmiennym założeniom konstrukcyjnym w porównaniu jednostek spalinowych. Zestawienie elementów oraz wymagań stawianym konstrukcjom układów klimatyzacji przekłada się na redukcje wymaganej przestrzeni, ilości materiałów służących do transferu medium chłodniczego oraz zwiększenia efektywności. Zmienność rynku pojazdów elektrycznych na przestrzeni lat jednocześnie ilość dostępnych rozwiązań łączących silniki elektryczne z spalinowymi wymusza pojawienie się koncepcji o szerokim zakresie zastosowań. Zastosowanie pompy ciepła będącym elementem układu grzewczo-chłodniczego jest rozwiązaniem skutecznym, o szerokim zakresie zastosowań. Samochody obecnie produkowane posiadają zaimplementowane rozwiązania opierające się o pompę ciepła, ze względu na efektywność. Szeroki zakres stosowania wymienników w pojazdach sugeruje, iż technologia będzie rozwijana. Rozproszony system stosowany w systemach klimatyzacji posiada wyraźne ograniczenia. Analizując rozszerzający się rynek samochodów wyłącznie elektrycznych można przypuszczać, iż pojawią się pojazdy projektowane z uwzględnieniem wyłącznie rozwiązań spełniających wysokie standardy efektywności, do których należy koncepcja modułowego układu grzewczo-chłodniczego z wykorzystaniem pompy ciepła. Rozwiązania modułowe posiadają założenia wyraźnie ułatwiające projektowanie, produkcję oraz eksploatację pojazdu elektrycznego.

Bibliografia

- [1] Uwarunkowania wdrożenia zintegrowanego systemu e-mobilności w Polsce, Ministerstwo Gospodarki. Departament Innowacji i Przemysłu, Warszawa, czerwiec 2012 i Strategia rozwoju transportu do 2020 roku z perspektywą do 2030r., Ministerstwo Transportu, Budownictwa i Gospodarki Morskiej Warszawa, styczeń 2013
- [2] Millikin M.: Volvo Car Corporation challenges EU's goal and tactics on cutting CO2 emissions CEO says electrified vehicles with struggle to pass 1% market share by 2020, referatna "EU Debate on Electromobility", Bruksela, marzec 2012
- [3] <http://www.greencarcongress.com/2017/02/20170216-ioniq-1.html>, dostęp 28 listopada 2018
- [4] <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/.html>, dostęp 28 listopada 2018
- [5] Holger Großmann. Pkw-Klimatisierung: Physikalische Grundlagen und technische. Umsetzung. Springer, Berlin, 1st edition, September 2010. ISBN 3642054943
- [6] Lambert M.A., Jones B.J., Automotive adsorption air conditioner powered by exhaust heat. Part1: conceptual and embodiment design, Journal of Automobile Engineering 220 (2006) 959-972
- [7] Fanger P.O., Komfortcieplny, Arkady, Warszawa, 1974.
- [8] Torregrosa B, Payá J, Corberán JM. Modelling of mobile air conditioning systems for electric vehicles. Presented at 4th European workshop MAC and vehicle thermal systems. Italy; December 1–2, 2011.
- [9] Suzuki T, Ishii K. Air conditioning system for electric vehicle. SAE technical paper no. 960688.
- [10] Pomme V. Reversible heat pump system for an electrical vehicle. SAE technical paper no. 971772.
- [11] Bilodeau S. High performance climate control for alternative fuel vehicle. SAE technical paper no. 2001-01-1719.
- [12] LaScherer LP, Ghodbane M, Baker JA, Kadle PS. On-vehicle performance comparison of an R-152a and R-134a heat pump system. SAE technical paper no. 2003-01-0733.
- [13] Giannavola M, Murphy R, Yin J, Kim M-H, Bullard C, Hrnjak P. Experimental investigations of an automotive heat pump prototype for military, SUV and compact cars. In: Groll EA, Robinson DM,

- editors. The fourth IIR-Gustav Lorentzen conference on natural working fluids. West Lafayette, IN, USA; 2000. p. 115–22, .
- [14] Giannavola M. Experimental study of system performance improvements in transcritical R744 systems for mobile air-conditioning and heat pumping. (MS thesis). Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign; 2002.
- [15] Song S, Bullard C, Hrnjak P. Frost deposition and refrigerant distribution in microchannel heat exchangers. *ASHRAE Trans* 2002;108:944–53.
- [16] Hafner A. Experimental study on heat pump operation of prototype CO₂ mobile air conditioning system. In: Preliminary proceedings of the 5th IIRGustavLorentzen Conference on Natural Working Fluids at Guangzhou, 2002. p. 177–84.
- [17] Ghodbane M. An investigation of R152a and hydrocarbon refrigerants in mobile air conditioning. SAE technical paper no. 1999-01-0874.
- [18] Lee, D. Experimental study on the heat pump system using R134a refrigerant for zero-emission vehicles. *Int. J. Automot. Technol.* 2015, 16, 923–928.
- [19] Qi, Z.G. Advances on air conditioning and heat pump system in electric vehicles—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014, 38, 754–764.
- [20] Petersen, M.; Bowers, C.; Elbel, S.; Hrnjak, P. Development of high-efficiency carbon dioxide commercial heat pump water heater. *HVAC R Res.* 2013, 19, 823–835.
- [21] Hafner, A.; Jakobsen, A.; Neksa, P.; Pettersen, J. Life Cycle Climate Performance (LCCP) of Mobile Airconditioning Systems. In Proceedings of the Verband der Automobilindustrie (VDA) Alternate Refrigerant Wintermeeting, Saafelden, Austria, 18–19 February 2004. 20.
- [22] Tamura, T.; Yakumaru, Y.; Nishiwaki, F. Experimental study on automotive cooling and heating air conditioning system using CO₂ as a refrigerant. *Int. J. Refrig.* 2005, 28, 1302–1307.
- [23] Kim, M.H.; Pettersen, J.; Bullard, C.W. Fundamental process and system design issues in CO₂ vapor compression systems. *Prog. Energy Combust.* 2004, 30, 119–174.
- [24] <https://insideevs.com/wp-content/uploads/2015/12/1-BBM-21512-e.jpg>, dostęp 28 listopada 2018
- [25] <https://www.audi-mediacycenter.com/en/photos/detail/heat-pump-52875>, dostęp 28 listopada 2018
- [26] <http://e-hike.net/tr/content/closer-look-audis-new-r8-e-tron-ev-and-battery>, dostęp 28 listopada 2018
- [27] <http://myrenaultzoe.com/index.php/zoe-description/>, dostęp 28 listopada 2018
- [28] Renault features production version of ZOE, Twizy EV at Geneva. (2012, March 9). Retrieved from Green Car Congress: <http://www.greencarcongress.com/2012/03/zoe-20120309.html>, dostęp 28 listopada 2018

Porównanie analizy środowiskowej paliw kopalnych i paliw z odpadów w pełnym cyklu życia w kontekście gospodarki obiegu zamkniętego

Magdalena Bogacka¹, Bartłomiej Milewicz², Krzysztof Pikon³

¹Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: magdalena.bogacka@polsl.pl,

²Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: bartlomiej.milewicz@polsl.pl

³Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, adres email: krzysztof.pikon@polsl.pl

Streszczenie

Bardzo trudno ocenić negatywny wpływ całego cyklu życia produktu, jakim jest paliwo kopalne, a tym bardziej paliwo z odpadów. Szczególnie w sytuacji, kiedy chcemy ocenić szkodliwość paliwa jeszcze przed jego spalaniem, uwzględniając predykcję emisji, nie mając danych z realnych pomiarów. W klasycznej analizie LCA faza użytkowania zazwyczaj zawiera bardzo szczegółowe dane odnośnie energochłonności procesu, zużycia materiałów. W przypadku paliwa, faza użytkowania jest równorzędna z fazą spalania paliwa. W celu dokładnej oceny środowiskowej tej fazy należy wyznaczyć wszystkie elementy mogące wpływać na analizowany przypadek. W przypadku paliw kopalnych pozyskanie danych nie jest tak trudne, jak w przypadku paliw z odpadów. Paliwa z odpadów charakteryzują się dużą zmiennością oraz małą stabilnością i powtarzalnością składu, co w konsekwencji daje również duże różnice w emisji ze spalania tego typu paliw w różnych instalacjach. Samych potencjalnie szkodliwych elementów w paliwach z odpadów jest dużo więcej niż w paliwach kopalnych, ze względu chociażby na zawartość metali ciężkich i ich wyższe stężenie w danej jednostce paliwa. Dane potrzebne do pełnej analizy LCA, w fazie inwentaryzacji LCI to dane dotyczące emisji szkodliwych substancji do powietrza, ale również do ścieków i stałe odpady po spalaniu jak żużel, popiół, pyły. Potrzebujemy szeregu bardzo trudno dostępnych danych, aby móc obliczyć globalne koszty środowiskowe odniesione do jednostki energii chemicznej paliwa (np. MJ) lub jednostki masy (np. Mg).

Analiza w pełnym cyklu życia dla paliw powinna uwzględniać wszystkie fazy uwzględniane w klasycznej analizie LCA. Jednak początek tej analizy w przypadku paliw z odpadów i paliw kopalnych można różnie interpretować.

Słowa kluczowe:

1. Wstęp

Metodologia oceny cyklu życia LCA (Life cycle assessment) została wprowadzona do polskiego systemu prawnego jako zalecane narzędzie analiz środowiskowych wspomagające wdrażanie polityki zrównoważonego rozwoju. Polityka zrównoważonego rozwoju koncentruje się na możliwie najlepszym poziomie ochrony środowiska przy uwzględnieniu efektywności ekonomicznej i społecznej akceptacji. Prawidłowo przeprowadzona analiza wpływu na środowisko planowanych inwestycji jest, więc niezbędne. Cały proces oceny powinien być oparty na LCA zgodnie z normą ISO serii 14040 (Guinee, 2002).

Proces ewaluacji wymaga dużych ilości danych związanych z różnymi etapami cyklu życia. W wielu przypadkach są one bardzo trudno dostępne. Zazwyczaj stosuje się dane z dużych baz danych. Takiego rodzaju dane są zwykle uśrednione i opracowane na podstawie dużych obszarów. Stąd pomimo bezsprzecznej ich wartości to bardziej szczegółowe dane, opracowane specjalnie dla analizowanego elementu pozwoliłyby wykonywać oceny w bardziej precyzyjny sposób.

LCA wymaga oceny systemu na wszystkich etapach cyklu życia produktu. Dzięki niej można w stosunkowo szybki sposób, dzięki różnym narzędziom otrzymać wyniki które w znaczący sposób mogą wpłynąć na skuteczne wdrażanie polityki zrównoważonego rozwoju. (Handbook on Life Cycle Assessment, 2004).

Każdy produkt oddziałuje na środowisko, a cykl życia większości produktów jest długi i złożony. Dlatego celowe jest dążenie do zminimalizowania oddziaływania produktu na środowisko we wszystkich fazach cyklu

jego życia, a zwłaszcza w fazach, w których to oddziaływanie jest największe. Należy przy tym podejmować działania w możliwie najbardziej efektywny sposób. Takie podejście powinno prowadzić także do redukcji kosztów (także środowiskowych) wytwarzania, użytkowania i pozbywania się produktów oraz poprawy konkurencyjności przedsiębiorstw (Riva, 2006).

Narzędzia LCA stanowią podstawę współczesnego, nowoczesnego zarządzania środowiskiem i są wskazywane, jako absolutnie obowiązkowe przez wiele dokumentów rangi wspólnotowej i narodowej (np. Strategia Wdrażania w Polsce Zintegrowanej Polityki Produktowej, Dokument przyjęty przez Komitet Europejski Rady Ministrów w dniu 25 lutego 2005) (Ministerstwo Środowiska, 2005).

Istnienie każdego produktu czy usługi zaczyna się od wydobycia i przetworzenia materiałów wejściowych, czyli surowców. Później następują różnego rodzaju procesy produkcyjne i związane z nimi transport. Dalej mamy do czynienia z fazą używania czy wykorzystywania danego wyrobu. Wreszcie następuje jego wycofanie z użycia i unieszkodliwienie. W każdym z tych etapów zużywana jest energia i surowce oraz ma miejsce emisja, która może wpływać na środowisko naturalne w różny sposób.

2. LCA paliw kopalnych i paliw z odpadów

LCA jest koncepcją zakładającą, że wszystkie procesy związane z produkcją jakiegoś wyrobu powinny być uwzględnione w analizie, a ich negatywny wpływ powinien obciążać wyrób, dla potrzeb, którego są one realizowane. Innymi słowy skutki środowiskowe realizacji wszystkich etapów cyklu życia muszą być włączone do analizy. W analizie LCA każde użycie surowca, nośnika energii, zasobów naturalnych czy wytworzonej wcześniej energii na każdym etapie cyklu życia jest definiowane w zbiorze wejść.

Fazą produkcji dla paliw kopalnych jest proces wydobycia surowca w kopalni. Powinien uwzględniać wszystkie elementy, które są niezbędne żeby uzyskać finalny produkt. Wchodzi w to inwentaryzacja wszystkich maszyn, urządzeń, podpór i innych elementów oraz zużycie energii, bez których efekt końcowy by nie mógł zaistnieć. Oczywiście dane powinny być zagregowane odpowiednio do jednostki funkcjonalnej przyjętej w analizie. Jest to bardzo trudne, ponieważ w teorii całkowity efekt środowiskowy wydobycia węgla powinien uwzględniać wszystkie elementy podczas całego życia kopalni, najlepiej w fazie, kiedy dochodzi do jej zamknięcia. Wtedy przy ilorazie całościowego wydobycia węgla przez nakład, możemy przypisać 1 Mg odpowiednie obciążenie środowiskowe. Taka agregacja danych byłaby najlepszym możliwym sposobem na ocenę fazy wydobycia. Jednak w warunkach rzeczywistych jest to praktycznie nieosiągalne. Dlatego też, już na tym etapie należy przyjąć takie założenia, aby wynik był możliwie zbliżony do rzeczywistego. W takich wypadkach bierze się pod uwagę pomocniczą jednostkę funkcjonalną i przyjmuje energochłonność i zużycie materiałów w danym, założonym czasie. Jednocześnie w tym czasie szacuje się ilościowo masę wydobytego paliwa. Iloraz tych dwóch czynników, może dać obraz przybliżonego wpływu na środowisko wydobycia 1 Mg paliwa.

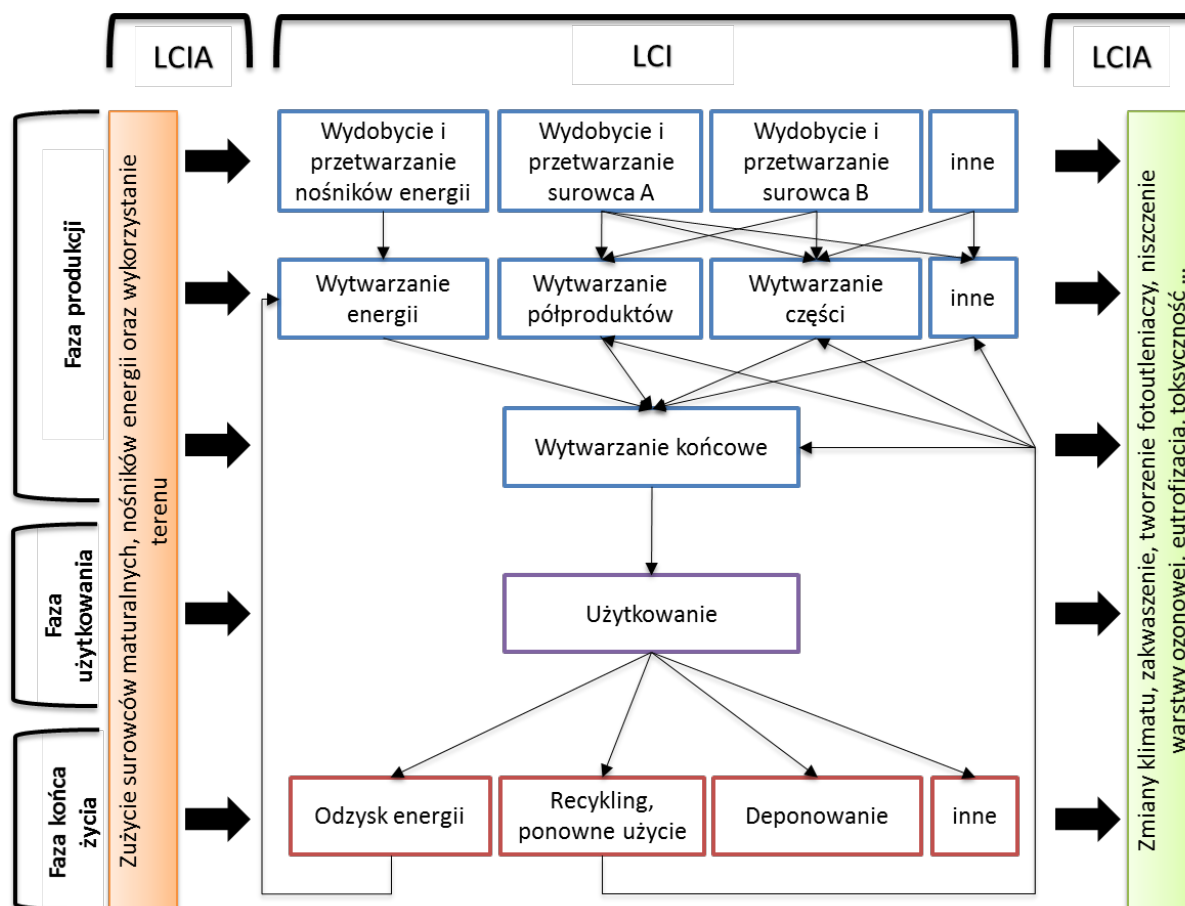
W przypadku paliw z odpadów wyznaczenie pierwszej fazy jest nieco łatwiejsze, ponieważ produkcja paliwa z odpadów jest procesem oddzielnym. Przy założeniu, że materiał użyty do produkcji jest odpadem, który nie został specjalnie wyprodukowany do tego celu, można ominąć analizę LCA dla produkcji danej frakcji odpadów. W tej fazie dla paliwa z odpadów potrzebne są dane dotyczące transportu poszczególnych frakcji do miejsca produkcji oraz energochłonność procesu i zużycie dodatkowych substancji, które pozwalają uformować paliw z odpadów w pożądanym kształt.

W fazie drugiej, należy wziąć pod uwagę wszelkie emisje związane z transportem paliwa do miejsca docelowego spalania, ale również wszystkie procesy związane z dystrybucją i późniejszym przetwarzaniem i magazynowaniem. Dla obydwu typów paliw, jakościowa analiza danych powinna być zbliżona.

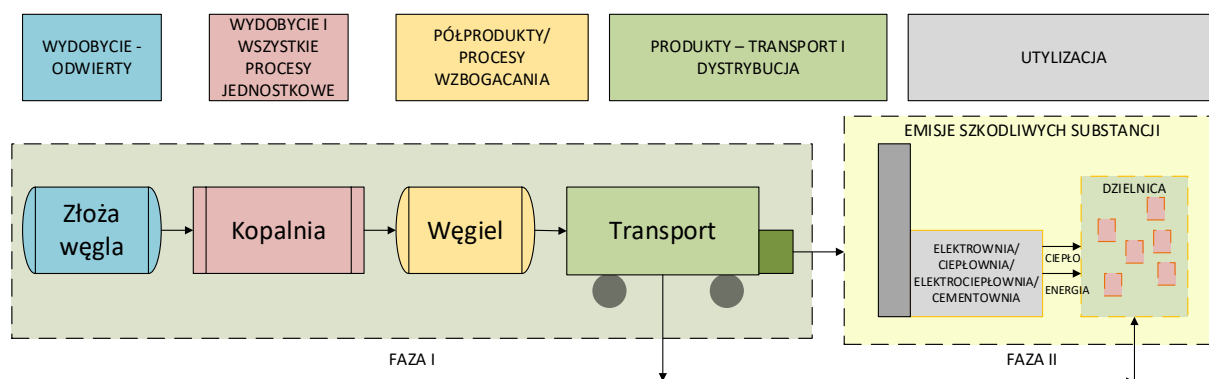
Faza użytkowania to w przypadku paliw faza najbardziej obciążająca środowisko. Biorąc pod uwagę wszystkie aspekty spalania, wymaga bardzo dokładnej inwentaryzacji danych. Należy wziąć pod uwagę zarówno emisję do powietrza, do wody, do gleby jak również energochłonność procesu oraz wydatki energetyczne na oczyszczanie spalin i zagospodarowanie pozostałości po spalaniu, wraz ze ściekami. W tej fazie również można spodziewać się jakościowo podobnych danych zarówno dla paliw kopalnych jak i paliw z odpadów. Jednak dla paliw z odpadów, obciążenie dla środowiska będzie tym różne, im różne frakcje będzie zawierało analizowane paliwo.

Faza utylizacji w przypadku spalania paliw będzie obejmować wszystkie procesy i składniki, związane z oczyszczaniem spalin, zagospodarowaniem popiołu oraz ścieków i innych stałych odpadów po spalaniu. W tym kroku analizy zależnie od uciążliwości środowiskowej paliwa, można napotkać na różne czynniki związane z negatywnym efektem paliw z odpadów na urządzenia lub ogólny przyrost ilości odpadów po spalaniu. Mowa tu również o korozji kotła lub innej komory spalania.

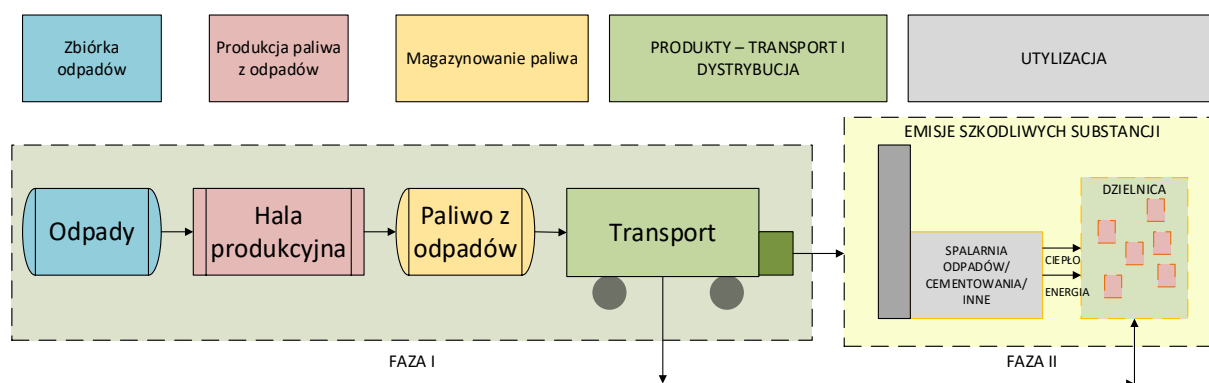
Analiza w pełnym cyklu życia dla paliw powinna uwzględniać wszystkie fazy przedstawione na rysunku 2.1. Schemat etapów analizy LCA dla paliw kopalnych przedstawiono na rysunku 2.2., dla paliw z odpadów na rysunku 2.3.



Rys. 2.1. Fazy analizy LCA.



Rys. 2.2. Schemat etapów analizy LCA dla węgla lub innego paliwa kopalnego.



Rys. 2.3. Schemat etapów analizy LCA dla paliw z odpadów.

Podstawową różnicą w analizie LCA dla paliw kopalnych i paliw z odpadów jest początek analizy. W przypadku odpadów nie bierzemy pod uwagę faz dotyczących tego odpadu jak jeszcze był produktem. Zakłada się, że nie został stworzony by być odpadem tylko jest to jeden ze sposobów jego zagospodarowania. Dlatego też, możemy się spodziewać, że wpływ na środowisko w przypadku pełnego cyklu życia dla paliw z odpadów może być mniejszy niż paliw kopalnych. W przypadku koncepcji gospodarki obiegu zamkniętego jest to bardzo ważna kwestia. Ponieważ dokonując pełnej analizy w całym cyklu życia, możemy wykazać wszystkie pozytywne aspekty ponownego wykorzystania surowców, zamiast produkcji nowych. W przypadku zebrania odpowiednich danych, jesteśmy w stanie powiedzieć jak wiele energii możemy zaoszczędzić wykorzystując odpady wielokrotnie. Spalanie nie jest doskonałym przykładem na zagospodarowanie odpadów, jednak biorąc pod uwagę, że do paliwa trafiają frakcje, które nie nadają się do recyklingu czy też odzysku, spalanie może być najlepszą możliwą opcją.

3. Porównanie analiz

Analizując te wszystkie fazy widać jak skomplikowany i pracochłonny jest etap inwentaryzacji danych, które są niezbędne do analizy pełnego cyklu życia paliwa kopalnego lub paliwa z odpadów. Jednak wiele danych związanych z wydobywaniem, czy też transportem węgla można oszacować i określić z pewnym prawdopodobieństwem lub przyjąć pewne założenia, odniesione do reprezentatywnej próbki danych lub eksperymentów. W przypadku wyznaczania szkodliwości spalania możemy posłużyć się szeregiem wskaźników, aby oszacować skład ilościowy i jakościowy spalin, znając odpowiednie parametry fizykochemiczne węgla oraz parametry i rodzaj kotła, w którym docelowo spalamy paliwo. Należy również znać instalację oczyszczania spalin, a przy tym sprawności towarzyszące poszczególnym urządzeniom odsiarczania, odazotowania, odpylania spalin i sprawności usuwania innych zanieczyszczeń powstających podczas spalania. Trzeba również uwzględnić koszty środowiskowe środków zapobiegawczych dostania się do środowiska spalin, ponieważ one również generują niekorzystny strumień odpadu do środowiska. Zazwyczaj są to chemiczne substancje, które same generują obciążenie środowiskowe. Aby taka analiza była kompletna należy wszystkie te aspekty wziąć pod uwagę i zagregować do odpowiednich szkodliwości. Do pełnej analizy LCA potrzebny jest bilans masowy i materiałowy wszystkich czynników głównych, ale i tych towarzyszących, jak np. dodatki do oczyszczania spalin. Z teoretycznego punktu, jest to klarowne rozwiązanie. Jednak problem pojawia się zestawiając inwentaryzację danych przy dostępności ich w kopalniach. Obecnie jest to duży problem. Nowe zakłady, czy to produkcyjne, czy wydobywcze, są zobligowane i mają narzucone normy i wytyczne, jakim muszą się podporządkować i zbierają wszystkie dane na potrzeby weryfikacji zakładu pod kątem ochrony środowiska. Niestety kopalnie działają w takim systemie, który nie ma regulacji odnośnie zbierania danych o wszystkich procesach i zużytej energii. Nawet, jeśli kopalnia posiada pewną część danych, nie są one dostępne do tego typu analiz. Jednak podczas realizacji projektu naukowego „Opracowanie systemu ekspertowego do oceny efektywności środowiskowej, ekonomicznej i społecznej kopalń węgla kamiennego w Polsce” został stworzony system ekspercki, wraz z pełną analizą LCA oraz energetyczną i multykryterialną i pozyskano komplet danych do walidacji systemu oraz wykonać taką analizę na potrzeby różnych interesariuszy projektu. (W.Stanek i in., 2015) To pokazuje zarówno potrzebę takich analiz, jak i to, że kopalnie przymierzają się do korzystania z tego typu wyników, do oceny środowiskowej istniejących kopalni.

W przypadku węgla lub innych paliw kopalnych, najważniejszym etapem cyklu życia jest tak naprawdę jego energetyczne wykorzystanie, czyli spalanie. W przypadku węgla możemy oszacować lub pozyskać jego skład elementarny oraz przyjmując założenie, że dana partia paliwa jest jednorodna. Jednak podczas spalania lub współspalania odpadów, należy określić skąd jest strumień odpadu kierowany do procesu i jak bardzo może różnić się skład elementarny paliwa z odpadów, w różnych partiach paliwa. Jeśli paliwo z odpadów pochodzi z selektywnej zbiórki, oszacowanie jego składu może być bardziej precyzyjne. Jednak w przypadku zmieszanych odpadów komunalnych jest to bardzo trudne.

W energetyce dominują trzy główne typy kotłów: pyłowe, rusztowych i fluidalne. Ogólny wpływ na środowisko jest obliczany na podstawie parametrów kotła takich jak sprawność oraz wskaźniki tworzenia emisji różnych związków (PM, SO_x, NO_x, CO₂) związanych zarówno z właściwościami paliwa, jak i parametrami samego procesu.

Całkowita emisja z procesu spalania zależy głównie, od jakości węgla spalanego w instalacji i parametrów procesu oraz skuteczności oczyszczania spalin (Stanek i in., 2015).

Wszystkie wymienione czynniki, w tym parametry jakościowe węgla, właściwości kotła i oczyszczania gazów spalinowych powinny być brane pod uwagę przy analizie wpływu na środowisko spalania węgla w każdym systemie energetycznym. Przykłady różnych typów węgla i paliw z odpadów oraz ich oddziaływanie na środowisko zostały zaimplementowane w bazie danych modelu będącego treścią pracy.

Istnieje wiele metodologii LCA, które są powszechnie używane i dostarczają informacji, najczęściej za pomocą specjalistycznego narzędzia, jakim są programy komputerowe, jednak można zauważyć w nich brak odpowiedniego podejścia do pewnych kwestii. Pierwszym elementem, który powinien być uwzględniony to lokalizacja. Ogromny wpływ na otoczenie ma to czy fabryka powstanie blisko ludzi, którym stworzy bezpośrednie zagrożenie, a zupełnie inny, jeśli będzie wybudowana z dala od gęstego zaludnienia.

Kiedy powstaje nowa technologia, pojawia się mnóstwo pytań bez odpowiedzi. Każde prototypy są udoskonalane, aby efekt w postaci wydajności, jakości i sprawności urządzeń lub procesu, był na jak najwyższym poziomie. Bardzo często na etapie już wdrażania samej technologii pojawia się pytanie o jej oddziaływanie na środowisko. Często dopiero wtedy producenci zastanawiają się, gdzie można ulepszyć proces pod kątem zmniejszenia negatywnego oddziaływania na środowisko. W przypadku tematyki spalania paliw i odpadów, często samo zmniejszenie wpływu na środowisko stanowi potrzebę nowego produktu, procesu lub usługi. Jednak pojawia się pytanie, jak przewidzieć wpływ na środowisko, podczas spalania. W tym celu używa się modeli predykcyjnych, które pozwalają za pomocą algorytmów matematycznych przewidzieć z pewnym prawdopodobieństwem dany wynik.

Aby móc przewidzieć skutki dane przedsięwzięcia lub w tym przypadku wpływ spalania na środowisko, oczywiście trzeba zebrać dokładne dane np. odnośnie składu paliwa, ale pewne wielkości, należy przyjąć – z najlepszą możliwą precyzją. Do szacowania skutków środowiskowych można, więc posłużyć się analizą predykcyjną. Ta analiza to proces, w którym wydobywa się z istniejących zbiorów danych te informacje, które mogą posłużyć do określania wzorów i przewidywanych trendów, a więc też przewidywania skutków przyszłych zdarzeń i trendów.

4. Podsumowanie

Rozwój cywilizacji, wdrażanie nowych technologii i rosnące zapotrzebowanie na zasoby naturalne sprawia, że koniecznością stało się zwrócenie szczególnej uwagi na dbałość o stan środowiska. Oznacza to konieczność optymalizacji wpływu na środowisko działalności człowieka tak by negatywne jej skutki były minimalizowane, a nawet eliminowane. Przy czym należy patrzeć na środowisko, jako całość. Konieczne jest, więc podejście holistyczne uwzględniające całą złożoną strukturę wzajemnych powiązań poszczególnych elementów naszego ekosystemu jak również skomplikowane związki przyczynowo - skutkowe. Problematyka jest bardzo skomplikowana i wymaga dużej ostrożności w podejściu, szerokiej perspektywy oraz odpowiednich narzędzi do oszacowania rzeczywistych skutków środowiskowych. Istniejące metodologie oraz narzędzia informatyczne na nich bazujące nie dają możliwości w dobry sposób oszacować wpływu na środowisko paliw przed ich spalaniem. Dodatkowo nie są w stanie uwzględnić dokładnych warunków lokalizacji poszczególnych elementów systemu.

Istotność zagadnień wpływu na środowisko procesów spalania oraz istniejące luki w stosowanych metodologiach byłyby motywacją podjęcia tematyki przedstawionej w niniejszej pracy.

Bibliografia

- [1] Alexandrov, G.A., Ames, D., I in., Technical assessment and evaluation of environmental models and software: Letter to the Editor. *Environmental Modelling and Software*, 26:328-336, 2011
- [2] Al-Mansour F., Zuwała J.: An evaluation of biomass co-firing in Europe. *Biomass and Bioenergy* 34, 2010, 620 – 629
- [3] Atilgan B., Azapagic A., Life cycle environmental impacts of electricity from fossil fuels, *Journal of Cleaner Production*, 106 (2015), p.555-564
- [4] Bengtsson J., Howard N., A life cycle impact assessment, Part 1:Classification and characterisation, BPIC, 2010
- [5] Bilitewski B., Hardtle G., Marek K., Podręcznik gospodarki odpadami. Teoria i praktyka, Wyd. Seidel Przywecki, Warszawa 2006.
- [6] BP Statistical Review of World Energy June 2012, Coal.
- [7] Curran M. A. A Brief History of Life-Cycle Assessment, , Systems Analysis Branch, National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, Ohio, 2006
- [8] Czaplicka K., Bojarska-Kraus M.: Zastosowanie oceny cyklu życia w przemyśle wydobywczym. Metoda szacowania ekwskaźników dla procesów jednostkowych, *Prace Naukowe Gig Górnictwo i Środowisko*, 2/2002, str. 5-16, 2002
- [9] Dębicka M., Żygadło M., The LCA as a method to support waste management system, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, vol. 15, issue 1 (2013).
- [10] Doka G, Doka Life Cycle Assessments: Waste Incineration
- [11] Dz.U. 2013 poz. 21 Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach
- [12] EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013, Technical report No 12/2013, available on website: <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2013>
- [13] EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2016 – NFR sectors 1.A.4.a.i, 1.A.4.b.i, 1.A.4.c.i, 1.A.5.a (small boilers),
- [14] EPA. Emissions From Waste Incineration. Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories
- [15] Goedkoop M.: ReCiPe 2008 A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level, Report, Ruimte en Milieu, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Holandia, 2009
- [16] Górzyński J., "Podstawy analizy środowiskowej wyrobów i obiektów", Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007.
- [17] Guinée, J. B. and Heijungs, R. Life Cycle Assessment. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2005
- [18] Guinée, J.B.; Gorrée, M. I in., Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards. I: LCA in perspective. IIa: Guide. IIb: Operational annex. III: Scientific background. Kluwer Academic Publishers, ISBN 1-4020-0228-9, Dordrecht, 2002, 692 pp.
- [19] Handbook on Life Cycle Assessment, Operational Guide to the ISO Standards, Eco-efficiency in industry and science, Volume 7, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004

-
- [20] ILCD handbook: Analysing of existing Environmental Impact Assessment methodologies for use in Life Cycle Assessment, first edition, 2010, Institute for Environment and Sustainability, Joint research centre, European Commission.
- [21] ISO 14040:2006, Environmental management -- Life cycle assessment -- Principles and framework
- [22] Kordylewski W., Spalanie i paliwa (Combustion and fuels), Wyd. Politechniki Wrocławskiej, 2008
- [23] Nadziakiewicz J., Waclawiak K., Stelmach S., Procesy termiczne utylizacji odpadów, Gliwice 2012
- [24] Pikoń K., Gaska K., Greenhouse gases emission mitigation relevant to changes in MSW management system, Journal of Air & Waste Management Association, 60 (7), pp. 782-788 2010
- [25] Pikoń K., "Model wielokryterialnej analizy środowiskowej złożonych układów technologicznych", monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2011.
- [26] PN-EN ISO 14042 Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Ocena wpływu cyklu życia, PKN, Warszawa 2000.
- [27] PN-EN ISO 14043 Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Interpretacja cyklu życia, PKN, Warszawa 2000.
- [28] Tillman A. M., Significance of decision-making for LCA methodology, Environmental Impact Assessment Review, Volume 20, Issue 1, February 2000, Pages 113–123
- [29] Walendziewski J., Kułczyński M., Surma A., opracowanie naukowe pt. „Określenie potencjału odpadów i ich rodzajów do produkcji stałych paliw alternatywnych”, Sieć Naukowo - Gospodarcza „ENERGIA”, 2007
- [30] Wandrasz J., Wandrasz A., Paliwa formowane, biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych, wydawnictwo „Seidel-Przywecki” Sp. z o.o., 2006, Warszawa
- [31] Wilk R.K.: Podstawy niskoemisyjnego spalania. Gnome. Katowice 2000.
- [32] Zemko M.: Emission inventory in residential sector, SlovenskyHydrometeorologickyUstav, 2016 (materiały z spotkania: LIFE – Małopolska in a healthy atmosphere, Action C.6, task 1, Kraków, 2016.
- [33] Zuwała J.: Life Cycle Approach for Energy and Environmental Analysis of Biomass and Coal Co-firing in CHP Plant with Backpressure Turbine. Journal of Cleaner Production 35, 164-175, 2012

Ocena właściwości fizykochemicznych wybranych odpadów organicznych pod kątem recyklingu

Kacper Kończyk¹, Karolina Ceglarz²

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów

² Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów

Streszczenie

W niniejszym artykule podjęto się oceny właściwości fizykochemicznych bioodpadu pochodzącego ze Śląskiego Centrum Recyklingu, oraz starano się wskazać możliwie najlepszy sposób przeprowadzenia recyklingu organicznego w połączeniu z wykorzystaniem osadu komunalnego po procesie fermentacji.

Słowa kluczowe: odpady komunalne, przetwarzanie biologiczne, kompost, bioodpady

1. Wstęp

We współczesnych czasach kwestia odpadów i ich właściwego zagospodarowania staje się coraz bardziej istotna. Źródła surowców naturalnych z każdym kolejnym rokiem ulegają wyczerpaniu, dlatego coraz częściej poszukuje się możliwie jak najwydajniejszych metod gospodarki odpadami.

Jedną z metod zagospodarowania odpadów jest recykling. Podczas tego procesu odpady są przetwarzane w celu uzyskania produktów, materiałów, bądź też substancji które można wykorzystać w pierwotnym lub zupełnie odmiennym celu. Rozróżnia się trzy podstawowe rodzaje recyklingu, mianowicie recykling materiałowy, chemiczny oraz organiczny, [7].

Jak sama nazwa wskazuje w recyklingu materiałowym mamy do czynienia z procesem, podczas którego z odpadów uzyskuje się konkretny materiał, jaki można przeznaczyć do różnych celów w zależności od jego właściwości i jakości, [7].

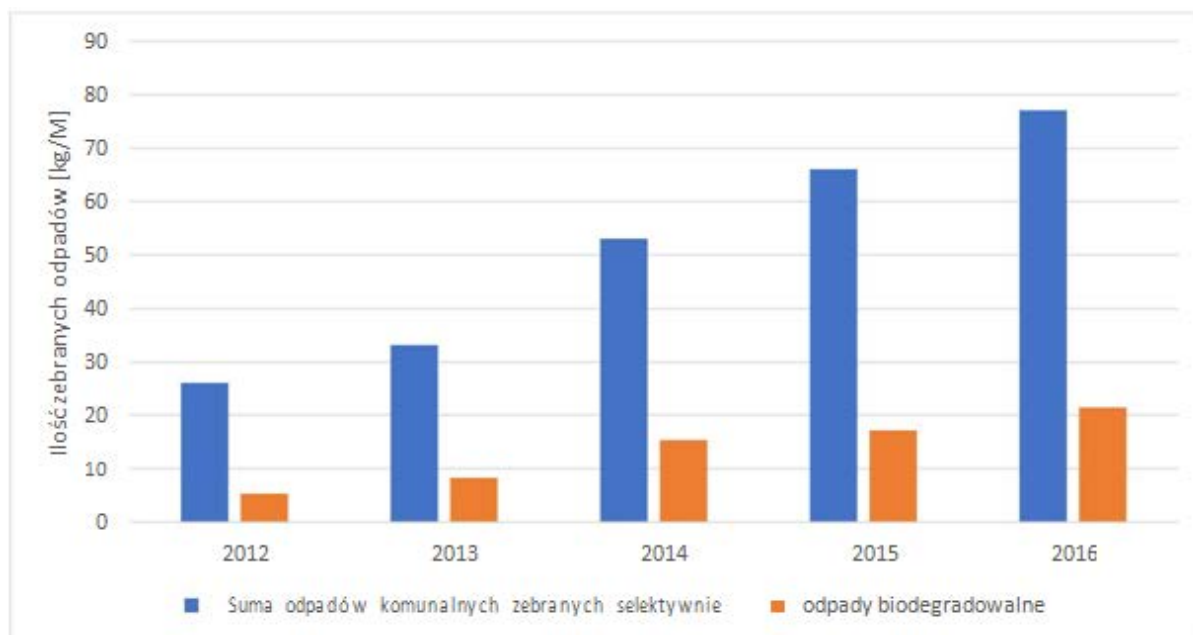
Podczas zastosowania recyklingu chemicznego, nazywanego też surowcowym, odpady przetwarzają się w celu uzyskania wyizolowanego surowca, który może być ponownie wykorzystany, [7].

Recykling organiczny ma zaś na celu wytworzenie produktu po przez wykorzystane procesów tlenowych, lub beztlenowych. Produktem takim może być np. nawóz, który można uzyskać w procesie kompostowania, oraz odzysk energii po przez spalanie biogazu powstającego w procesie beztlenowej fermentacji, [7].

Kompostowanie jest stosunkowo nieskomplikowaną metodą zagospodarowania odpadów biodegradowalnych. Istotną kwestią podczas tego procesu jest jednak jakość materiału wsadowego, który decyduje o parametrach produktu końcowego, [7].

Bioodpady stanowią jedną z nieodłącznych frakcji odpadów komunalnych. Mogą być one gromadzone selektywnie, bądź też wydzielane mechanicznie z frakcji zmieszanych odpadów komunalnych. Każde z tych rozwiązań ma swoje wady i zalety, lecz jeżeli wziąć pod uwagę jakość końcową produktu kompostowania, zdecydowanie najlepszym rozwiązaniem wydaje się selektywna zbiórka bioodpadów u źródła do dedykowanych pojemników. Zapobiega to zanieczyszczeniu frakcji, oraz w znacznej mierze wpływa na wydajność recyklingu organicznego, [1].

Na rysunku 1.1 przedstawiono statystyki selektywnego gromadzenia bioodpadów w Polsce na przestrzeni lat 2012 – 2016.



Rys. 1.1 Selektywnie zbierane odpady komunalne (wyk. własne na podstawie „Infrastruktura komunalna”, GUS), [10].

Z rysunku łatwo można zauważyć, że każdego roku ilość selektywnie zbieranych bioodpadów wzrasta, lecz mimo to niezbędne było wprowadzenie jednolitego systemu zbiórki odpadów dla całego kraju. W Polsce zasady selektywnej zbiórki określa obecnie Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 grudnia 2016 r. w sprawie szczegółowego sposobu selektywnego zbierania wybranych frakcji odpadów, [7,10].

Rozporządzenie to zakłada wprowadzenie ujednoliconego systemu selektywnej zbiórki odpadów dla całego kraju, według którego selektywnie będą zbierane takie frakcje jak :

- papier (pojemnik koloru niebieskiego),
- szkło (pojemnik koloru zielonego),
- metale i tworzywa sztuczne (pojemnik koloru żółtego),
- odpady ulegające biodegradacji, ze szczególnym uwzględnieniem bioodpadów (pojemnik koloru brązowego).

Przepisy te będą realizowane zgodnie z znowelizowaną Ustawą o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz.U. 2018 poz. 1454).

2. Aspekty prawne

Aktualne przepisy prawne dotyczące odpadów zielonych określa znowelizowana ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz.U. 2018 poz. 1454). W drugim rozdziale tej ustawy opisano zadania gmin dotyczące gospodarowania różnymi rodzajami odpadów.

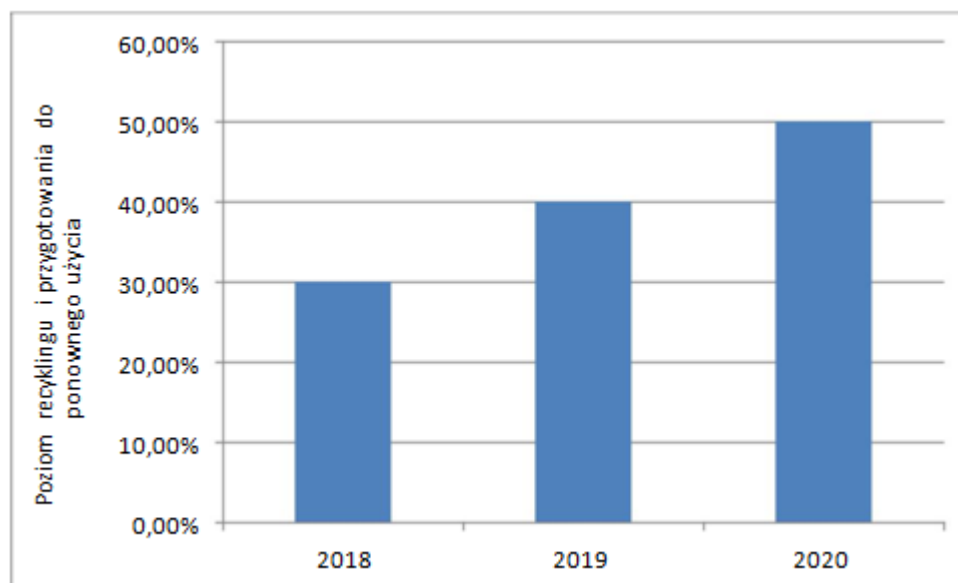
Do najważniejszych obowiązków gminy należy między innymi utworzenie tak zwanych „Punktów Selektywnego Zbierania Odpadów Komunalnych” (PSZOK), które będą mogły przyjmować następujące frakcje:

- przeterminowane leki i chemikalia,
- zużyte baterie i akumulatory,
- zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny,
- meble i inne odpady wielkogabarytowe,

- zużyte opony,
- odpady zielone,
- odpady budowlane i rozbiórkowe stanowiące odpady komunalne.

PSZOKi muszą się znajdować w miejscu łatwo dostępnym dla wszystkich mieszkańców.

Do innych obowiązków gmin, dotyczących odpadów biodegradowalnych, należy ograniczenie do nie więcej niż 35% strumienia bioodpadów kierowanych na składowiska do dnia 16 lipca 2020 r. , [2].



Rys. 2.1 Zobowiązania Polski dotyczące osiągnięcia poziomów recyklingu frakcji takich jak papier, metal, tworzywa sztuczne i szkło (wyk. własne na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 14 grudnia 2016 r. W sprawie poziomów recyklingu, przygotowania do ponownego użycia i odzysku innymi metodami niektórych frakcji odpadów komunalnych), [11].

3. Bioodpady zielone

Bioodpady jak sama nazwa wskazuje stanowią w znacznej większości organiczne części roślin zbierane na terenie gminy. Ustawa o odpadach definiuje je jako : „ ulegające biodegradacji odpady z ogrodów i parków, odpady spożywcze i kuchenne z gospodarstw domowych, gastronomii, zakładów zbiorowego żywienia, jednostek handlu detalicznego, a także porównywalne odpady z zakładów produkujących lub wprowadzających do obrotu żywność” . Istnieją dwie metody zbiórki bioodpadów :

- 1) dowóz przez mieszkańców gminy do punktów gromadzenia,
- 2) metoda zbiórki „do krawężnika”, [1,8].

Pierwsza metoda zakłada, że bioodpady zielone będą gromadzone, a następnie transportowane do wyznaczonych punktów przez samych mieszkańców gminy. Takie rozwiązanie zapewnia niższy nakład logistyczny ze strony władz gminy, lecz zakłada wysoką świadomość ekologiczną mieszkańców. Głównym mankamentem tej metody jest tak zwany „niski stopień uczestnictwa”, czyli innymi słowy stosunkowo małe zaangażowanie mieszkańców.

Metoda „Do krawężnika” polega na gromadzeniu przez mieszkańców bioodpadów zielonych, a następnie ich transporcie do instalacji biologicznego przetwarzania zorganizowanym przez władze gminy. W tym przypadku stopień uczestnictwa jest wyższy co przekłada się na wyższy strumień odpadów kierowanych do recyklingu organicznego.

Obowiązujące obecnie przepisy prawne, obligują gminy do podążania w kierunku pierwszej metody zbiórki odpadów zielonych, czyli tworzenia punktów selektywnej zbiórki. Władze gminy są również odpowiedzialne za edukację ekologiczną mieszkańców, [1].

4. Recykling organiczny

Ustawa o odpadach definiuje recykling organiczny jako : „recykling polegający na obróbce tlenowej, w tym kompostowaniu, lub obróbce beztlenowej odpadów, które ulegają rozkładowi biologicznemu w kontrolowanych warunkach przy wykorzystaniu mikroorganizmów, w wyniku której powstaje materia organiczna lub metan; składowanie na składowisku odpadów nie jest traktowane jako recykling organiczny.” Recykling organiczny może być prowadzony w warunkach tlenowych, lub beztlenowych. Proces kompostowania (warunki tlenowe) uważany jest za jeden z rodzajów recyklingu organicznego. Bardzo często znajduje on zastosowanie w instalacjach biologicznego przetwarzania odpadów, [8].

Do głównych zalet tego procesu można zaliczyć :

- stosunkowo niskie koszty realizacji,
- redukcja masy bioodpadów kierowanych na składowiska o około 30 – 50 %,
- możliwość produkcji nawozu, [1,3].

Należy jednak pamiętać, że jakość produktu końcowego w procesie kompostowania jest bezpośrednio uzależniona od jakości wsadu początkowego. Najlepsze nawozy uzyskuje się kompostując selektywnie zebrane bioodpady. W celu uzyskania jak najlepszych parametrów początkowych wsadu, można zastosować mieszaniny różnych rodzajów odpadów ulegających rozkładowi tlenowemu, [1,6].

Odpady, które można poddać biologicznemu przetwarzaniu dzieli się na 5 grup :

- odpady z rolnictwa, sadownictwa, łowiectwa, leśnictwa,
- odpady z przetwórstwa drewna,
- odpady biodegradowalne z przemysłu spożywczego,
- ulegające biodegradacji organiczne frakcje odpadów komunalnych,
- osady ściekowe, [1].

Aby dany odpad mógł zostać poddany przetwarzaniu biologicznemu musi spełniać następujące wymogi :

- substancje organiczne na poziomie około 60 %,
- wilgotność sięgająca 45 – 60 %,
- stosunek węgla organicznego do azotu (C/N) wynoszący około 25/1,
- stosunek węgla organicznego do fosforu (C/P) wynoszący 100/1,
- zawartość azotu na poziomie minimum 0,3 % s.m.,
- zawartość fosforu w przeliczeniu na P₂O₅ wynosząca minimum 0,2 s.m.,
- zawartość potasu w przeliczeniu na K₂O wynosząca minimum 0,2 s.m.,
- metale ciężkie na dopuszczalnych poziomach, które definiuje Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. Poziomy te wynoszą odpowiednio : (Cr – 100 mg, Cd – 5 mg, Ni – 60 mg, Pb – 140 mg, Hg – 2 mg) na kilogram suchej masy nawozu, [4,9].

Proces kompostowania musi być prowadzony w odpowiednich warunkach zapewniających przede wszystkim odpowiednie napowietrzenie, wilgotność i temperaturę. Bardzo istotna jest zatem właściwa porowatość masy poddawanej kompostowaniu, która zapewnia odpowiednią cyrkulację powietrza.

Innym procesem zaliczającym się do recyklingu organicznego jest fermentacja beztlenowa. Jest to proces mikrobiologiczny, w którym substancje organiczne przekształcane są na metan i dwutlenek węgla. Wyróżniane są cztery etapy fermentacji beztlenowej :

- hydroliza,
- kwasogeneza,
- octanogeneza,
- metanogeneza.

Główną zaletą tego procesu jest produkcja biogazu, oraz uzyskanie produktu pofermentacyjnego, który może być użyty między innymi jako domieszka do materiału wsadowego podczas procesu kompostowania, [1].

5. Charakterystyka badanego odpadu

Badany odpad pochodził ze Śląskiego Centrum Recyklingu. Analiza wizualna wykazała, że składa się ona praktycznie w całości z biodegradowalnych odpadów zielonych o dość niskiej wilgotności i wysokiej porowatości. Rozmiary cząstek roślinnych było dość mocno zróżnicowane, co przedstawia rysunek 5.1.



Rys. 5.1 Badany odpad w stanie surowym (wyk. własne)

6. Metodyka badań

Analizy dla badanego odpadu zostały przeprowadzone według obowiązujących norm. Poszczególne normy wykorzystywane w badaniach prezentuje tabela 6.1.

Tab. 6.1. Normy według których przeprowadzono analizy.

Oznaczenia	Jednostka	Norma
Oznaczenie gęstości nasypowej	kg/m ³	BN-79-6048-02-06
Oznaczenie wilgotności całkowitej	%	PN-Z-15008-02:1993P
Oznaczenie: pH, zawartości substancji organiczej, węgla organicznego, azotu, fosforu i potasu	%	PN-Z-15011-03:2001
Oznaczenie zawartości azotu metodą Kjeldahla	%	PN-G-04523:1992P
Oznaczenie chlorków - metoda Mohra	g/dm ³	PN-ISO 9297:1994P

7. Wyniki badań

Uśrednione wyniki badań zostały podane w poniższych tabelach.

Tab. 7. 1. Podstawowe parametry fizyko – chemiczne

Parametr	Symbol	Uśredniona wartość	Jednostka
Wilgotność całkowita	Wc	8,20	%
Gęstość nasypowa	ρ_n	70,00	kg/m ³
Odczyn	pH	6,50	-
Substancje organiczne	SO	96,83	%
Substancje mineralne	SM	3,17	%
Rozkładalne substancje organiczne	RSO	85,09	%
Nierozkładalne substancje organiczne	NSO	14,91	%
Zawartość chlorków	Cl	1,73	mg/dm ³

Na podstawie tabeli 7.1 można zauważyć, że badany materiał charakteryzuje bardzo niska wilgotność wynosząca nieco ponad 8 %, podczas gdy zalecana wilgotność materiału wsadowego powinna wynosić od 45 % do 60 %. Widoczna jest również bardzo wysoka zawartość substancji organicznych na poziomie 96,83 %, czego należało się spodziewać po analizie wizualnej badanej próbki. Odczyn pH jest natomiast optymalny, [7].

Tab. 7.2. Zawartość mikroskładników.

Parametr	Symbol	Uśredniona wartość	Jednostka
Całkowity węgiel organiczny	TOC	39,99	%
Tlenek potasu	K ₂ O	0,11	%
Tlenek wapnia	CaO	0,12	%
Dekatlenek terafosforu	P ₂ O ₅	1,06	%
Azot	N	1,01	%
Fosfor	P	0,46	%

Tab. 7.3. Wybrane stosunki makroelementów niezbędnych do prowadzenia procesu kompostowania

Parametr	Symbol	Wartość zbadana	Wartość optymalna
Wilgotność całkowita [%]	Wc	8,2	45 - 60
Stosunek węgla do azotu	C/N	39,59	25 - 35
Stosunek węgla do fosforu	C/P	86,93	100
Substancje organiczne [%]	SO	96,83	30

Na podstawie tabeli 7.2, oraz 7.3 można stwierdzić, że stosunek węgla do azotu wynosi prawie 39,6 % co powoduje lekkie przekroczenie wartości optymalnej. Zauważalny jest również lekki niedobór fosforu w odniesieniu do ilości całkowitego węgla organicznego. Widoczna jest też mała zawartość potasu, która potencjalnie utrudnia uzyskanie produktu odpowiedniej jakości.

8. Podsumowanie oraz wnioski

Przeprowadzone analizy zobrazowały, że badany materiał bio nie jest optymalnym wsadem do mono kompostowania. Posiada on zdecydowanie zbyt małą wilgotność, oraz charakteryzuje go zbyt duży udział substancji organicznych. Warto zauważyć, że stosunek C/P jest nieco niższy od zalecanego, natomiast C/N nieco wyższy od optymalnego

W celu poprawienia wydajności procesu kompostowania należy się zastanowić nad dodaniem do badanego materiału innych rodzajów odpadów, które podniosą wilgotność całkowitą, oraz zoptymalizują stosunki C/P i C/N. Badany odpad charakteryzuje wysoka porowatość, dzięki czemu doskonale nada się ona jako materiał strukturalny w mieszaninie, [7].

W tabeli 7.4 przedstawiono zestawienie parametrów niezbędnych do prowadzenia procesu kompostowania dla badanej próbki, oraz potencjalnego osadu komunalnego po procesie fermentacji.

Tab. 8.1. Zestawienie parametrów niezbędnych dla procesu kompostowania dla badanego odpadu, oraz osadu komunalnego po procesie fermentacji

Parametr	Badany odpad	Osad pofermentacyjny	Wartość optymalna
Wilgotność [%]	8,2	97,21	45 - 60
C/N	39,59	5,84	25 - 35
C/P	86,93	13,07	100
Substancje organiczne [%]	96,83	65	30

Tabela 8.2 przedstawia oczekiwane wartości po wymieszanu badanego odpadu z osadem pofermentacyjnym w różnych stosunkach zmieszania. Kolorem czerwonym zaznaczono wartości wykraczające poza wartość optymalną określoną w tabeli 7.4.

Tab. 8.2. Wybrane parametry nawozowe mieszanki w zależności od stosunku zmieszania badanego odpadu i osadu pofermentacyjnego

Stosunek badany odpad: osad	1,5:1	1,3:1	1,2:1	1:1	1:1,2	1:1,3
Wilgotność [%]	54,76	53,94	53,53	52,71	62,43	67,29
C/N	32,61	28,65	26,67	22,72	23,30	23,59
C/P	71,73	63,04	58,69	50,00	51,31	51,96
Substancje organiczne [%]	105,12	95,44	90,60	80,92	87,42	90,67

Mieszając badany odpad z osadem pofermentacyjnym nie sposób osiągnąć optymalnych wartości wszystkich sprawdzanych parametrów. Sporządzenie mieszanki pozwoli jednak na osiągnięcie lepszych parametrów nawozowych. Najlepszy stosunek zmieszania odpadu z osadem to 1,2:1. Dodatkowo rozwiązanie to stanowi sposób na zagospodarowanie odpadu, jakim jest osad komunalny po procesie fermentacji, który obecnie jest problematycznym odpadem.

Bibliografia

- [1] Jędrzak A., Biologiczne przetwarzanie odpadów, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.

- [2] Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach.
- [3] Manczarski P., Kompostowanie odpadów komunalnych, 21.11.2007, www.pziitscedeko.com.pl/referaty/Piotr_Manczarski.pdf.
- [4] Bień J., Okwiet T., Gałwa – Widera M., Worwąg M., Mileczarek M., Wspomaganie procesu kompostowania kondycjonowanymi odciekami kompostowymi, „Uniwersytet Zielonogórski Zeszyty naukowe nr 142”, 2011, Inżynieria Środowiska nr 22.
- [5] Praca zbiorowa pod redakcją Biegańskiej J., Metody analizy w gospodarce odpadami. Zbiór instrukcji do ćwiczeń laboratoryjnych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008.
- [6] Biegańska J., Czop M., Kajda-Szcześniak M., Gospodarka odpadami niebezpiecznymi. Materiały do zajęć laboratoryjnych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010.
- [7] Kończyk K., Badanie właściwości nawozowych kompostu, Projekt inżynierski, Gliwice 2018.
- [8] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach
- [9] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu.
- [10] <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/infrastruktura-komunalna-nieruchomosci/nieruchomosci-budynki-infrastruktura-komunalna/infrastruktura-komunalna-w-2016-r-,3,14.html>
- [11] 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 poz. 2167).

Zaawansowane metody oczyszczania ścieków

Magdalena Karnas^{1,2}, Katarzyna Styszko², Stanisław Zawadzki¹ AquaBlue Sp. z o. o., ul. Józefa Dietla 50 31-039 Kraków,

magdalena.karnas@aqua-blue.pl, stanislaw.zawadzki@aqua-blue.pl,

²Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Kraków, mkarnas@agh.edu.pl, styszko@agh.edu.pl,

Streszczenie

Oczyszczanie ścieków przemysłowych powoduje problemy techniczne i technologiczne. Jest to spowodowane specyficznym składem ścieków, wysokim stężeniem zanieczyszczeń organicznych, a także zawartością specyficznych substancji. Zmienność produkcji przyczynia się do wahań ilości i jakości ścieków. Głównym celem niniejszej pracy było przedstawienie zaawansowanych technik oczyszczania ścieków, stanowiących alternatywę dla konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków. Metody AOPs (ang. advanced oxidation processes) wykorzystują wolne rodniki - głównie rodniki hydroksylowe (OH*), będące czynnikiem utleniającym w procesie. Zaletą metod AOPs wykorzystujących nadtlenek wodoru jest brak produktów ubocznych.

Słowa kluczowe: AOPs, Fenton, rodniki hydroksylowe, UV

1. Wstęp

Oczyszczanie ścieków przemysłowych powoduje problemy techniczne i technologiczne. Jest to spowodowane ich specyficznym składem, wysokim stężeniem zanieczyszczeń organicznych, a także zawartością specyficznych substancji. Zmienność produkcji przyczynia się do wahań ilości i jakości ścieków. Wynika to z aktualnego zapotrzebowania rynku na konkretny produkt [1]. Do usuwania zanieczyszczeń ścieków wykorzystuje się metody fizyczne, chemiczne i biologiczne lub kilka łącznie. Wadą stosowania wyłącznie metody biologicznej jest fakt, że wiele zanieczyszczeń występujących w ściekach negatywnie wpływa na stan mikroorganizmów. A same metody fizyczne nie spowodują rozkładu niektórych zanieczyszczeń, mimo uzyskania wymaganego stopnia oczyszczenia. Alternatywnym sposobem oczyszczania ścieków stają się metody pogłębionego utleniania.

2. Opis metod pogłębionego utleniania

Najbardziej efektywne staje się zastosowanie układów łączących procesy chemiczne i biologiczne utleniania zanieczyszczeń, co spowoduje jednocześnie usunięcie zanieczyszczeń trudno rozkładalnych biologicznie, oraz zmniejszenie zużycia reagentów chemicznych [2, 3]. Oczyszczanie biologiczne generuje duże ilości osadu ze skłonnością do zagniwania i sporej objętości ze względu na stopień uwodnienia, a także mogą zawierać wirusy lub bakterie chorobotwórcze. Stąd użycie metod chemicznego utleniania powoduje intensyfikację procesu tlenowej stabilizacji [4]. Z powodu, że działanie odczynnika Fentona powoduje efekt koagulacji, można uzyskać lepsze zdolności do zagęszczania oraz odwadniania osadów [1].

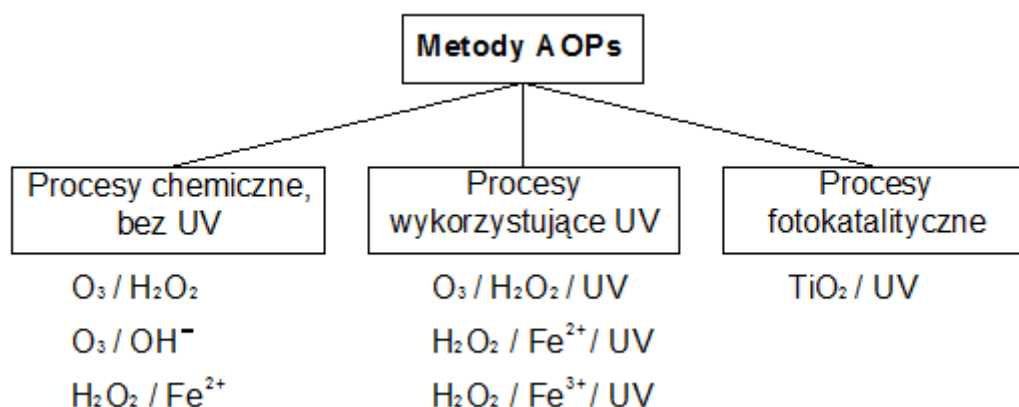
Cechą charakterystyczną metod pogłębionego utleniania AOPs (ang. *advanced oxidation processes*) jest wytwarzanie wolnych rodników, w szczególności wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych OH*. Rodniki te, wchodzi w reakcję z większością zanieczyszczeń organicznych [5, 6, 7, 8].

Tab.2.1. Wartości potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych [V] wybranych utleniaczy [9, 10, 11, 12]

Utleniacz	Potencjał utleniania [V]
Rodnik OH*	2,81
Atom tlenu O	2,42
Ozon O ₃	2,07
Nadtlenek wodoru H ₂ O ₂	1,78
Ditlenek chloru ClO ₂	1,71
Rodnik hydronadtlenkowy HO ₂ *	1,70

Chlor Cl ₂	1,36
Tlen O ₂	1,23

Spośród wielu utleniaczy jedynie nadtlenek wodoru nie wytwarza ze związkami utleniającymi szkodliwych produktów ubocznych. Podczas jego rozkładu powstaje tlen i woda. W skali światowej można zauważyć coraz większy wzrost zużycia nadtlenku wodoru H₂O₂ na cele ochrony środowiska [13, 14, 15]. Zarówno nadtlenek wodoru jak i inne utleniacze przy samodzielnym stosowaniu mogą być za słabe, żeby efektywnie rozkładać zanieczyszczenia w ściekach przemysłowych. Dlatego większe zainteresowanie zyskują metody pogłębionego utleniania AOPs.



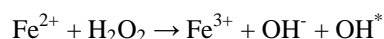
Rys. 2.1. Podział sposobów wytwarzania rodników OH* [16, 17]

Reakcja jonów Fe²⁺ i nadtlenku wodoru to reakcja Fentona. Mieszanina tych reagentów tworzy odczynnik Fentona. Proces utleniania z zastosowaniem odczynnika Fentona jest homogeniczny [18]. Jednak nie ma konkretnych badań z zastosowaniem odczynnika Fentona dla rzeczywistych ścieków pochodzących z przemysłu [3, 17, 19, 20]. Wykorzystanie odczynnika Fentona w Polsce ogranicza się do skali laboratoryjnej, pomimo dostępności i niskich kosztów nadtlenku wodoru [8].

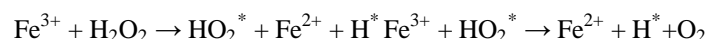
Zaobserwowano, że stosowanie odczynnika Fentona do oczyszczania ścieków powoduje obniżenie wartości wskaźnika ChZT, dla przemysłu zajmującego się syntezą chemiczną, generującego ścieki z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego otrzymano redukcję ChZT 87,8 %, 2-etyloheksanolu – 86,3 %, klejów mocznikowych 88,6 % [1].

2.1. Reakcja Fentona - podstawy

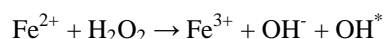
Reakcja Fentona to reakcja rodnikowa – tzn. substratami lub produktami są wolne rodniki. Poprzez reakcję nadtlenku wodoru i jonów Fe²⁺ powstają rodniki OH*, które charakteryzują się wysokim potencjałem utleniającym (tabela 2.1). Przebieg reakcji można przedstawić za pomocą równania:



Modyfikacje reakcji mogą polegać np. na użyciu jonów Fe³⁺:



Następnie klasyczna reakcja Fentona:



Przy stosowaniu jonów Fe²⁺ rodniki OH* powstają natychmiastowo przez szybką reakcję między Fe²⁺ a H₂O₂. A przy użyciu jonów Fe³⁺ rodniki OH* wytwarzane są w dwustopniowym procesie: w powolnej reakcji jonów Fe³⁺ i H₂O₂ i szybkiej między wygenerowanymi jonami Fe²⁺ i H₂O₂ [21].

2.2. Czynniki warunkujące efektywność procesów AOPs

Do podstawowych czynników wpływających na przebieg procesów zaawansowanego utleniania należą:

- stężenie, rodzaj zanieczyszczeń organicznych, występowanie różnych związków organicznych i nieorganicznych powodujących przyspieszenie bądź spadek tempa produkcji rodników hydroksylowych – np. jony żelaza (II), jony miedzi (I), węglany i wodorowęglany, chlorki,
- właściwości środowiska (odczyn pH, mętność),
- oddziaływania utleniacz – zanieczyszczenie, które wynika ze stężenia i rodzaju utleniacza, stosunku stężenia zanieczyszczeń i utleniaczy, czasu reakcji, a w przypadku procesów fotochemicznych – z długości fali,
- umiejscowienia metody AOPs w ciągu technologicznym oczyszczania ścieków / stacji uzdatniania wody [22, 23].

Efekty rozkładu zanieczyszczeń w przypadku stosowania odczynnika Fentona zależą głównie od: dawki H_2O_2 , udziału jonów żelaza – stosunku $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$, temperatury, odczynu i czasu reakcji [1].

Wpływ dawki H_2O_2 : Przy zwiększeniu dawki H_2O_2 następuje wzrost efektów procesu utleniania zanieczyszczeń [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. Wielkość dawki zależy od rodzaju zanieczyszczeń i zakładanego stopnia ich rozkładu. Do utleniania fenoli optymalny stosunek $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{fenol}$ wynosi 3:1:1 [33]. Jednakże przy zastosowaniu bardzo wysokiej dawki H_2O_2 w stosunku do utlenianego substratu nadtlenu wodoru, może się stać czynnikiem, który powoduje wiązanie rodników OH^* [34].

Wpływ jonów żelaza: Efektywność procesu degradacji wzrasta przy zwiększaniu koncentracji jonów żelaza (II) do momentu uzyskania stężenia granicznego, powyżej którego dalsze zwiększanie koncentracji jonów Fe^{2+} jest nieefektywne [24, 26, 29, 30, 31, 32]. Przyjmuje się, że udział jonów Fe^{2+} ponad 50 % w stosunku do H_2O_2 nie usprawnia procesu [8]. W warunkach rzeczywistych należy dobierać stężenie żelaza (II) za każdym razem metodą doświadczalną [1].

Wpływ pH: Do efektywnego przeprowadzenia reakcji z użyciem odczynnika Fentona wymagany jest kwaśny odczyn. Optymalny zakres pH wynosi 3 – 5 [21, 32, 34]. Powyżej tego zakresu następuje redukcja stopnia usuwania zanieczyszczeń, możliwy jest szybki rozkład H_2O_2 , przez co niemożliwe jest wytworzenie odpowiedniej ilości rodników OH^* . pH poniżej 3 sprawia, że w środowisku, w którym zachodzi reakcja pozostaje nadmiar jonów Fe^{2+} . Przyspieszają one rozkład H_2O_2 i powodują zmniejszenie ilości rodników OH^* , które biorą udział w utlenianiu substratów [21].

Wpływ temperatury: Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się szybkość reakcji Fentona [24, 32, 35, 36]. Zalecane jest stosowanie odczynnika Fentona w temperaturze 20 – 40°C [37]. Efektywność reakcji maleje po przekroczeniu zakresu 40 – 50°C, z powodu warunków sprzyjających przyspieszonemu rozkładowi H_2O_2 do tlenu i wody.

Wpływ czasu reakcji: Czas reakcji zmienia się w zakresie od kilkunastu minut do kilku godzin i zależy od czynników opisanych powyżej, a także rodzaju utlenianej substancji [27, 38, 39, 40, 41].

Neutralizacja: Do przeprowadzenia reakcji wymagany jest kwaśny odczyn, stąd wymagana jest późniejsza neutralizacja ścieków. W tym celu wykorzystuje się związki – NaOH lub CaO. Zastosowanie wapna do korekty odczynu oprócz usunięcia zabarwienia po dodawaniu soli żelaza, powoduje powstanie osadu o dobrych właściwościach sedymentacyjnych i odwadniających [5].

2.3. Fotoliza UV

Jest to proces, w którym następuje przemiana chemiczna pod wpływem fotonów – fotony promieniowania ultrafioletowego oddziałują z materią. Promieniowanie UV należy do selektywnych reagentów, które posiadają zdolność do inicjowania lub przebiegu reakcji [42].

Promieniowanie UV charakteryzuje się długością fali z zakresu 100 – 400 nm, niewidzialne dla ludzkiego oka [43]. Pod względem zakresu długości fali promieniowanie UV można podzielić:

- UV-A – promieniowanie o długości fali 315 – 400 nm – największa długość fali, a najniższa energia,
- UV-B – promieniowanie o długości fali 280 – 315 nm,
- UV-C – promieniowanie o długości fali 100 – 280 nm – najmniejsza długość fali, a największa energia [44].

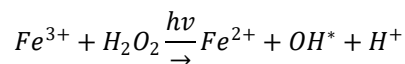
Źródłem naturalnym promieniowania ultrafioletowego jest światło słoneczne. Docierając do Ziemi zawiera promieniowanie podczerwone – 40 – 50 %, światło widzialne – 45 – 50 %, promieniowanie UV – 5 – 9

%. Jako sztuczne źródło uznaje się: świetlówki UV, lampy deuterowe, rtęciowe średnioprężne i wysokoprężne, kwarcowe, halogenowe metalohalogenkowe promienniki UV [45].

Fotoliza może zachodzić na drodze bezpośredniej lub pośredniej. Fotoliza bezpośrednia zachodzi wtedy, gdy absorpcja fotonu powoduje wzbudzenie cząsteczki i zachodzi reakcja chemiczna. Skutkami działania promieniowania UV są: zerwanie wiązań chemicznych, przekształcenie związków organicznych w proste związki, degradacja substancji organicznych, dysocjacja związku utleniającego, co powoduje generowanie reaktywnych rodników [42, 46]. Bezpośrednia absorpcja kwantów promieniowania ultrafioletowego przez cząstkę, która znajduje się w roztworze wodnym zawierającym tlen rozpuszczony inicjuje reakcje chemiczne, w wyniku których powstają cząstki w stanie wzbudzonym. Są one reaktywne. Cząstka wzbudzona jest w stanie wrócić do podstawowego stanu lub zmienić swoją elektronową konfigurację [42]. Fotoliza bezpośrednia zachodzi tylko wtedy, gdy cząstka absorbuje padające promieniowanie. Czynniki warunkującymi zachodzenie reakcji fotochemicznej są: zmiana energii elektronowej w cząsteczce, odpowiednia konfiguracja elektronowa. Dlatego promieniowanie UV musi odznaczać się odpowiednią energią i wydajnością [42].

Reakcja UV-Fenton

Modyfikacje klasycznej reakcji Fentona powodują szybsze powstawanie rodników OH*, dlatego promieniowanie UV ma na celu intensyfikację generowania rodników [1, 47, 48]. Fotochemiczna reakcja Fentona wspomaganą promieniowaniem ultrafioletowym [1]:



Skuteczna dawka promieniowania to 400 J/m² [49, 50, 51]. Przy stosowaniu wyższych dawek generuje

się wyższe koszty. Dawka promieniowania, którą należy zastosować zależy od: jego intensywności – ilości promieniowania UV przypadającego na jednostkę powierzchni, czasu kontaktu – czasu naświetlania [50, 52]:

$$dawka\ UV \left[\frac{W \cdot s}{m^2} = \frac{J}{m^2} \right] = natężenie \left[\frac{W}{m^2} \right] \cdot czasekspozycji [s]$$

Reakcje UV Fenton wykorzystuje się do utleniania pestycydów i barwników. Znalazła także zastosowanie w oczyszczaniu ścieków z przemysłu naftowego. Charakteryzuje się wysoką skutecznością, ale też dużymi kosztami energetycznymi, eksploatacyjnymi [1].

Metody AOPs stosuje się do oczyszczania ścieków pod względem usuwania WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) [53, 54, 55]. Przy użyciu promieni UV możliwe jest obniżenie stężenia WWA nawet do 90 %. W jakim stopniu WWA będą rozłożone decyduje czas naświetlania. Dla trójpierścieniowych węglowodorów skuteczność sięga 87 % - 3 minuty, a dla pięciopierścieniowych 86 % - 5 minut [54]. Niektóre związki pochodzące z rozpadu WWA mogą mieć charakter toksyczny.

Reakcje TiO₂ / UV

W tym układzie wykorzystuje się zjawisko wytwarzania rodników na powierzchni półprzewodnika w postaci TiO₂, pod wpływem promieni UV [56]. TiO₂ w połączeniu z UV wykorzystuje się do dezynfekcji ścieków oczyszczonych, np. w oczyszczalni w Hong Kongu – Chiny i Lozannie – Szwajcaria [57]. Do fotodegradacji stosuje się przy udziale fotokatalizatorów: TiO₂, ZnO, SnO₂, ZnS, CdS. Metoda ta, znalazła zastosowanie przy rozkładzie trudno biodegradowalnych mikrozanieczyszczeń organicznych [58]. Do mikrozanieczyszczeń organicznych zalicza się m. in. farmaceutyki, które są obecne w ściekach i nie usuwane podczas klasycznego procesu oczyszczania, ale też w wodzie powierzchniowej, gruntowej, pitnej, gdzie trafiły przez niepełne

oczyszczenie ścieków. Związki jak ibuprofen czy kwas mefenamowy są odporne na działanie promieniowania UV, ale utleniają się w obecności TiO_2 [58].

3. Podsumowanie

Ścieki przemysłowe mogą zawierać związki, które są niepodatne na degradację, np. pestycydy, fenole, węglowodory aromatyczne czy alifatyczne. Żeby zwiększyć ich podatność na usuwanie, wykorzystuje się zaawansowane metody utleniania AOPs [59]. Promieniowanie UV łączy się z reakcją Fentona, żeby zwiększyć działanie nadtlenku wodoru [1]. Cechą charakterystyczną metod jest wytwarzanie wysoce reaktywnych rodników OH^* , które są nieselektywne, więc wchodzą w reakcję ze związkami organicznymi i nieorganicznymi [60]. W pracy przedstawiono metody oczyszczania ścieków, rolę promieniowania UV, które jest korzystne nie tylko do dezynfekcji oczyszczonych ścieków, w celu ochrony odbiornika i terenu położonego poniżej niego, ale też do zwiększania podatności zanieczyszczenia na degradację.

Mimo, że w wyniku utleniania nadtlenkiem wodoru nie powstają produkty odpadowe, nie jest zapewnione pełne bezpieczeństwo dla środowiska naturalnego, gdyż powstałe produkty pośrednie reakcji utlenienia również mogą mieć charakter toksyczny. Oprócz uwzględnienia stopnia degradacji zanieczyszczenia organicznego, należy też obniżyć ich toksyczność do właściwego poziomu. Redukcja ChZT może zachodzić szybciej niż zmiana toksyczności w tym samym procesie oczyszczania [1]. Zaletą metod AOPs jest możliwość pełnej mineralizacji zanieczyszczeń, przebieg procesów przy ciśnieniu i temperaturze otoczenia, oraz skuteczność przy niewielkich stężeniach zanieczyszczeń.

Bibliografia

- [1] Barbusiński K., Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 1603, Gliwice, 2004.
- [2] Barbusiński K., Filipek K., Zintegrowane chemiczno-biologiczne procesy utleniania zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych, Materiały III Konferencji Naukowo-Technicznej „Oczyszczanie ścieków – Promocje ‘96”, Ustroń-Jaszowiec, 16-18 października 1996.
- [3] Scott J. P., Ollis D. F., Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations, Environ. Prog., 14, 88, 1995.
- [4] Barbusiński K., Kościelniak H., Activated sludge floc structure during aerobic digestion, Wat. Sci. Tech., 36, 107, 1997.
- [5] Barbusiński K., Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenku wodoru, Chemik, 2, 31, 2001.
- [6] Biń A., Zastosowanie procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody, Ochrona Środowiska, 1 (68), 3, 1998.
- [7] Kos L., Perkowski J., Ledakowicz S., Pogłębione utlenianie ścieków włókienniczych z procesu barwienia bawełny, poliestru i poliuretanu, Gaz, Woda i Techn. Sanit., 1, 16, 2001.
- [8] Kowal A. L., Zastosowanie wody utlenionej w procesach oczyszczania wody i ścieków, Gaz, Woda i Techn. Sanit., 1, 3, 1996.
- [9] Czerwiński J., Kłonica A., Ozonek J., Pozostałości farmaceutyków w środowisku wodnym i metody ich usuwania, Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury, 62, 27-42, 2015.
- [10] Kowal A. L., Świdorska-Bróz M., Oczyszczanie wody, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa – Wrocław, 1996.
- [11] Ledakowicz S., Olejnik D., Perkowski J., Żegota H., Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Triton X-114, Przemysł Chemiczny, 80 (10), 453, 2001.
- [12] Praca zbiorowa (red. Nawrocki J., Biłozor S.), Uzdatnianie wody – procesy chemiczne i biologiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Poznań, 2000.

- [13] Ficek M., Ficek M., Nadtlenek wodoru – utleniacz ekologiczny, *Chemik*, 1, 9, 1994.
- [14] Gierżatowicz R., Nadtlenek wodoru w inżynierii ekologicznej, *Ekoinżynieria*, 4 (5), 23, 1995.
- [15] Gierżatowicz R., Pawłowski L., Detoksykacja ścieków cyjankalicznych nadtlaniem wodoru, *Gaz, Woda i Techn. Sanit.*, 1, 26, 1985.
- [16] Huang P. C., Chengdi D., Tang Z., Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Management*, 13, 361, 1993.
- [17] Naumczyk J., Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z zastosowaniem ozonu i nadtlenu wodoru, *Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „Rozwój Technologii w Ochronie wód”*, Międzyzdroje, 8-10 czerwca 1998.
- [18] Nawrocki J., Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody, *Ochrona Środowiska*, 3 (74), 31, 1999.
- [19] Prousek J., Advanced oxidation processes for water treatment – chemical processes, *Chemicke Listy*, 90, 229, 1996.
- [20] Reed B. E., Matsumoto M. R., Jensen J. N., Viadero R., Lin W., Treatment systems – physicochemical processes (literature review), *Wat. Environ. Res.*, 70, 449, 1998.
- [21] Bishop D. F., Stern G., Fleischman M., Marshall L. S., Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste water, *Ind. Engng. Chem., Process Design and Development*, 7, 110, 1968.
- [22] Dąbek L., Zastosowanie sorpcji i zaawansowanego utleniania do usuwania fenoli i ich pochodnych z roztworów wodnych, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17, str. 616-645, 2015.
- [23] Wileńska D., Zaawansowane metody utleniania zanieczyszczeń organicznych, *Katedra Technologii Środowiska Instytutu Ochrony Środowiska i Zdrowia Człowieka Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego*, Gdańsk, 2012.
- [24] Kuo W.G., Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Wat. Res.*, 26, 881, 1992.
- [25] Barbusiński K., Kościelniak H., Majer M., Oczyszczanie wód podziemnych zalegających pod składowiskiem odpadów przemysłowych, *Mat. V Ogólnopolskiego Seminarium „Biotechnologia Środowiskowa”*, cz.II, s. 219, Ustroń-Jaszowiec, 10-12 grudnia 1997.
- [26] Barbusiński K., Kościelniak H., Oczyszczanie ścieków barwnych z produkcji zapalek, *Materiały Ogólnokrajowego Sympozjum „Hydroprezentacje III 2000”*, s. 323, Wisła 6-7 czerwca 2000.
- [27] Barbusiński K., Kościelniak H., Rozkład zanieczyszczeń przemysłowych za pomocą reakcji Fentona, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 4 (2), 153, 1997.
- [28] Kang Y.W., Hwang K., Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Wat. Res.*, 34, 2786, 2000.
- [29] Kwon B.G., Lee D.S., Kang N., Yoon J., Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Wat. Res.*, 33, 2110, 1999.
- [30] Lee B-D., Hosomi M., Murakami A., A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene, *Chemosphere*, 43, 1127, 2001.
- [31] Lee B-D., Hosomi M., Murakami A., Fenton oxidation with ethanol to degrade anthracene into biodegradable 9,10-anthraquinone: a pretreatment method for anthracene-contaminated soil, *Wat. Sci. Technol.*, 38, 91, 1998.
- [32] Lin S.H., Lo C.C., Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Wat. Res.*, 31, 2050, 1997. [33] Eisenhauer H. R., Oxidation of phenolic wastes, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 36, 1117, 1964.
- [33] Tang W. Z., Huang C. P., 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ. Technol.*, 17, 1371, 1996.

-
- [34] Li Z .M., Shea P.J., Comfort S.D., Fenton oxidation of 2,4,6-Trinitrotoluene in contaminated soil slurries. *Environ. Engng.*, 14, 55 (1997).
- [35] Nerud F., Baldrian P., Gabriel J., Ogbeifun D., Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H₂O₂ system. *Chemosphere*, 44, 957, 2001.
- [36] Murphy A. P., Boegli E. J., Price M. K., Moody C. D., A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 166, 1989.
- [37] Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D., Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Wat. Res.*, 31, 1985, 1997.
- [38] Gierżatowicz R., Pawłowski L., *Nadtlenek wodoru w sozotechnice - perspektywy wykorzystania*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1996.
- [39] Lin S.H., Peng C.F., A continuous Fenton's process for treatment of textile wastewater. *Environ. Technol.*, 16, 693, 1995.
- [40] Plant L., Jeff M., Hydrogen peroxide: a potent force to destroy organics in wastewater. *Chemical Engineering*, 101, EE16, 1994.
- [41] Miller J. S., *Kinetyka degradacji wybranych ksenobiotyków w roztworach wodnych metodami fotochemicznymi*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2011.
- [42] Niemczykowska A., Kudlek E., Dudziak M., Rola promieniowania UV w oczyszczaniu wody i ścieków, *Inżynieria Środowiska*, 31, str. 54-74, 2017.
- [43] Pacholczyk M., Ferenc T., Czernicki J., Wpływ słonecznego promieniowania ultrafioletowego (UV) na organizm człowieka, Część I: Charakterystyka wybranych właściwości fizykochemicznych i biologicznych promieniowania UV, *Prace Oryginalne i Kliniczne, Acta Balneologica*, 56, str. 20-26, 2014.
- [44] Wolska A., *Sztuczne promieniowanie optyczne – zasady oceny ryzyka zawodowego*, CIOP- PIB.
- [45] Kot-Wasik A., Dąbrowska D., Namieśnik J., Degradacja związków organicznych w środowisku, *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, 33, str. 700-722.
- [46] Anielak A., *Wysokoefektywne metody oczyszczania wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2015.
- [47] Rubio-Clemente A., Chica E., Peñuela G., Petrochemical Wastewater Treatment by Photo-Fenton Process. *Water, Air, Soil Pollution s.* 226 – 262, 2015.
- [48] Gromiec M., Gromiec T., Dezynfekcja wody i ścieków za pomocą promieniowania UV. *Wodociągi i Kanalizacja* 7-8, s. 44 – 47, 2013.
- [49] Parys S., Dezynfekcja wody pitnej za pomocą promieniowania UV. *Materiały budowlane*, 5, s. 88 – 92, 2001.
- [50] Roeske W., *Dezynfekcja wody pitnej*. Bydgoszcz: Projprzem-EKO, 2007.
- [51] Solecka M., Zastosowanie promieniowania ultrafioletowego do dezynfekcji ścieków miejskich. *Ekologia i Technika*, 9 (3), s. 115 – 121, 2011.
- [52] Turek A., Włodarczyk-Makuła M., Efektywność rozkładu WWA w roztworach wodnych o różnych wartościach pH pod wpływem promieniowania UV. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 18 (3), s. 343 – 357, 2015.
- [53] Turek A., Włodarczyk-Makuła M., Wpływ czasu promieniowania UV na rozpad WWA w ściekach przemysłowych. *Technologia Wody*, 6, s. 88 – 93, 2015.
- [54] Włodarczyk-Makuła M., Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 13, s. 1093 – 1104, 2011.
- [55] Słoboda M., Włodyka-Bergier A., Analiza możliwości zastosowania zaawansowanych metod utleniania do

dezynfekcji ścieków komunalnych. *Logistyka*, 4 (CD3), s. 9773 – 9779, 2015.

- [56] Solecka M., Zastosowanie fotokatalizy TiO₂/UV do dezynfekcji ścieków miejskich. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 10, s. 403 – 406, 2014.
- [57] Adamek E., Jakubczyk J., Baran W., Makowski A., Lipska I., Ziemiańska J., Sobczak A., Fotodegradacja wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku wodnym. *Proceedings of ECOpole*, 5 (1), s. 147 – 153, 2011.
- [58] Gumińska J., Barbusiński K., Kierunki rozwoju innowacyjnych technologii oczyszczania wody i ścieków w perspektywie 2015-2020. Pod red. Barbusiński K., *Aktualne zagadnienia w inżynierii środowiska*. Gliwice: Politechnika Śląska, s. 119 – 130, 2015.
- [59] Sadowska-Bartosz I., Galiniak S., Bartosz G., Reakcja Fentona. *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych*, 63 (3), s. 309 – 314, 2014.

Publikacja składa się z artykułów prezentowanych podczas VI Konferencji Ochrony Środowiska i Energetyki, która odbyła się na Politechnice Śląskiej w Gliwicach, 2018

Monografia została wydana dzięki aktywności studentów specjalności gospodarka odpadami i specjalności Clean Fossil and Alternative Fuels Energy



**Silesian University
of Technology**