

**ZESZYTY NAUKOWE
UNIwersYTETU ZIELONOGÓRSKIEGO
NR 151**

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – 31

ZIELONA GÓRA • 2013

REDAKCJA ZESZYTU NAUKOWEGO:

dr hab. inż. Andrzej Greinert, prof. nadzw. (*Redaktor Naczelny*)

Redaktorzy tematyczni:

prof. dr hab. inż. Andrzej Jędrzak

dr hab. Urszula Kołodziejczyk, prof. nadzw.

dr hab. Zofia Sadecka, prof. nadzw.

dr hab. Marlena Piontek, prof. nadzw.

dr hab. Zygmunt Lipnicki, prof. nadzw.

RADA WYDAWNICZA:

dr hab. inż. Andrzej Pieczyński, prof. UZ (*Przewodniczący*),

mgr Ryszard Błazyński (*Sekretarz*),

Członkowie: prof. dr hab. inż. Marian Adamski, prof. dr hab. Beata Ga-

bryś, prof. dr hab. Marian Nowak, dr hab. inż. Michał Drab, prof. UZ,

dr hab. inż. Van Cao Long, prof. UZ, dr hab. inż. Anna Walicka, prof.

UZ, dr hab. inż. Krzysztof Witkowski, prof. UZ, dr hab. Bohdan Hal-

czak, prof. UZ, dr hab. Zdzisław Wołk, prof. UZ, dr Rafał Ciesielski

Wydano za zgodą J.M. Rektora Uniwersytetu Zielonogórskiego

ISSN 1895-7323

Skład komputerowy: dr hab. inż. Andrzej Greinert, prof. nadzw.

SPIS TREŚCI

Alicja Kot-Niewiadomska – Ocena stanu środowiska gruntowego w rejonie przemysłowym zakładów metalurgicznych „Trzebinia” (ZM I)	5
Magdalena Czarna – Przegląd środków chemicznych stosowanych w zimowym utrzymaniu dróg w Polsce	18
Marcin Pietrzykowski, Wojciech Krzaklewski, Bartłomiej Woś – Zawartość pierwiastków śladowych (Mn, Zn, Cu, Cd, Pb, Cr) w liściach olsz (<i>Alnus</i> sp.) zastosowanych jako gatunki fitomelioracyjne na składowisku odpadów paleniskowych	26
Marek Gąsiorek – Chloroorganiczne zanieczyszczenia środowiska a wskaźnik AOX .	35
Zofia Sadecka, Lech Kuroczycki – Możliwości wykorzystania osadów ściekowych z oczyszczalni w Żarach.....	55
Ewa Ogiółda, Agata Uchman – Ocena hydrauliczna warunków pracy sieci wodociągowej w Łęczycy w gminie Zielona Góra	69
Piontek Marlena, Lechów Hanna – Deterioracja elewacji zewnętrznych wywołana biofilmem.....	77
Piontek Marlena, Lechów Hanna – Produkty biobójcze stosowane w ochronie elewacji przed korozją biologiczną	86
Urszula Kołodziejczyk, Marta Żebrowska – Techniczne metody ochrony przeciwpowodziowej w Polsce	96
Sebastian Werle – Wpływ właściwości osadów ściekowych na możliwość ich termicznego unieszkodliwiania	106
Pązik Rafał, Kostecki Jakub – Dobór optymalnej pojemności zbiornika retencjonującego wody w małych zlewniach deszczowych	113
Marta Kowalik, Monika Zajemska, Anna Poskart, Henryk Radomiak – Spalanie w powietrzu wzbogaconym tlenem jako możliwość ograniczenia emisji CO ₂	123
Ewelina Płuciennik-Koropczuk, Magdalena Wojciech – Analiza statystycznej zmienności składu ścieków w mechaniczno-biologicznej oczyszczalni.....	131
Monika Kazimierczak – Badanie tlenowego rozkładu substancji organicznych w stabilizowanych osadach ściekowych.....	143
Elżbieta Hyncar, Tadeusz Ratajczak, Waldemar Jończyk – Badania jakości węgla według wymagań Unii Europejskiej na przykładzie złoża węgla brunatnego „Bełchatów”	152

ALICJA KOT-NIEWIADOMSKA *

**OCENA STANU ŚRODOWISKA GRUNTOWEGO W REJONIE
POPRZEMYSŁOWYM ZAKŁADÓW METALURGICZNYCH
„TRZEBINIA” (ZM I)**

Streszczenie

Środowisko gruntowe Zakładów Metalurgicznych „Trzebinia” oraz terenów z nimi sąsiadujących od lat narażone jest na wielokierunkową degradację pochodzącą z różnorodnych źródeł przemysłowych. Badania wykazały ekstremalnie wysokie zawartości wielu pierwiastków, w tym m.in. As, Cd, Cu, Zn i Pb. Silne zanieczyszczenie chemiczne obejmuje zarówno teren Zakładów jak również obszary gdzie przez lata rozwijała się zabudowa mieszkalna i mieszkalno-usługowa. Obecnie głównym źródłem zanieczyszczenia w obrębie terenu przemysłowego pozostaje niezabezpieczone składowisko zwalów pchutniczych.

Słowa kluczowe: teren przemysłowy, Zakłady Metalurgiczne „Trzebinia”, środowisko gruntowe

WPROWADZENIE

W Trzebini za główne źródło zanieczyszczenia środowisk powierzchniowych uważa się Zakłady Metalurgiczne „Trzebinia” wraz z towarzyszącą im hałdą odpadów hutniczych, a w dalszej kolejności Zakład Surowców Ogniotrwałych „Górka”, Zakłady Górnicze „Trzebionka” i wiele innych działających w rejonie przedsiębiorstw [Szuwarzyński i Kryza 1995]. Miasto zwraca bowiem uwagę swoim silnie przemysłowym charakterem o głębokich korzeniach historycznych. Obecnie skutkuje to tym, że od lat boryka się ze znacznym odsetkiem ugorów miejskich, jako skutków działalności eksploatacyjnej zasobów naturalnych o wysokim poziomie negatywnego oddziaływania na środowisko.

Teren przemysłowych (dalej jako „tp”) Zakładów Metalurgicznych „Trzebinia” (tzw. stary zakład nr 1 – ZM I) zajmuje powierzchnię 21 ha i zlokalizowany jest w niedalekiej odległości od centrum miasta w rejonie ul. Ko-

* Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN

ściuszki i ul. Dworcowej. Około 15% jego powierzchni zajmuje zwałowisko odpadów po wielkopiecowych procesach metalurgii cynku, miedzi i magnezu, których składowanie zakończono na początku lat 50-tych XX wieku.

Działalność przemysłowa na tym terenie (trwająca niemalże nieprzerwanie od 1894 do 1999 roku) początkowo związana była głównie z przeróbką rud cynkowo-ołowiowych (w tym z produkcją kwasu siarkowego). W latach 50-tych minionego wieku, kiedy to zapoczątkowany został zasadniczy rozwój Zakładów, zmienił się profil ich działalności oraz struktura produkowanego asortymentu. W tym czasie podjęto decyzję o lokalizacji w tym miejscu Huty Magnezu oraz Huty Ogniowej Miedzi, a w późniejszym czasie również m.in. Wydziału rozpylanych proszków metali i wyrobów spiekanych. Po okresie dynamicznego rozwoju, sytuacja finansowa Zakładów oraz zmiany ustrojowe jakie dokonywały się wówczas w Polsce, doprowadziły do ich upadku.

Po ustaniu pierwotnej funkcji terenu część zabudowy przemysłowej, wraz z ciągami technologicznymi, została wyburzona. W chwili obecnej pozostała infrastruktura budowlano-techniczna pozwala na lokalizację w tym miejscu licznych małych i średnich przedsiębiorstw głównie o charakterze usługowym i produkcyjno-usługowym. Obecnie działa ich tutaj około 30. Nieużytkiem ciągle pozostałej rejon zwałowiska odpadów, na którym niewielki stopień pokrycia roślinnością jest wynikiem naturalnej sukcesji.

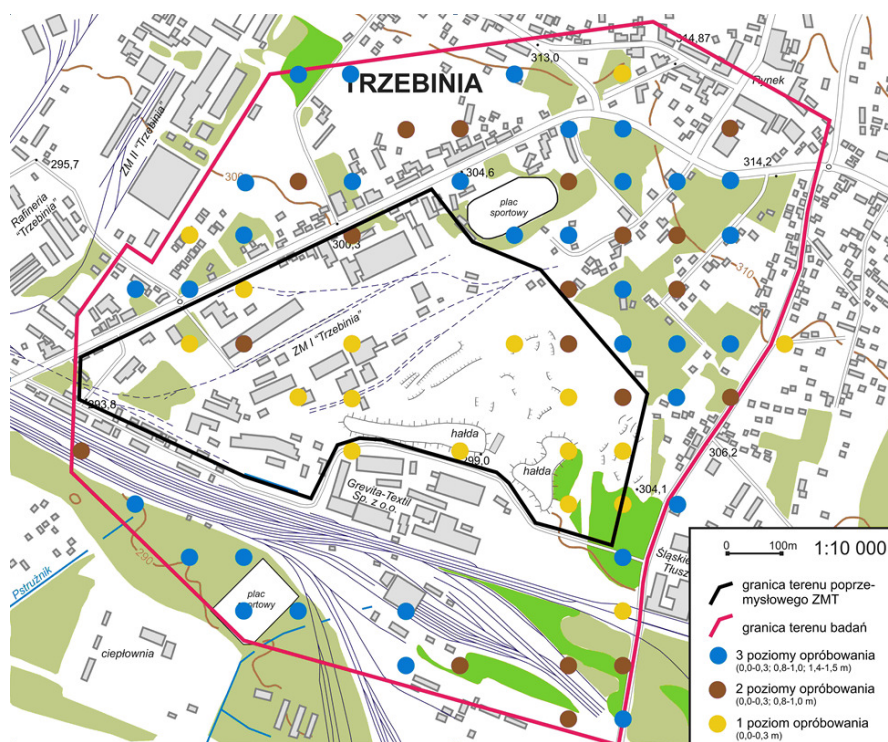
Celem niniejszego artykułu jest charakterystyka i ocena stanu środowiska gruntowego zarówno w obszarze terenu poprzemysłowego jak i jego najbliższym sąsiedztwie. Od lat bowiem obszar ten narażony jest na degradację zarówno chemiczną jak i mechaniczną, związaną z intensywną działalnością przemysłową zarówno Zakładów Metalurgicznych „Trzebinia” jak i innych w tym rejonie.

METODYKA

Na terenie miasta i gminy Trzebinia wykonywane były już kilkakrotnie badania geochemiczne środowiska glebowego. Posiadają one niestety wartość ograniczoną z punktu widzenia prezentacji kartograficznej, gdyż największa skala z jaką przedstawiona była koncentracja pierwiastków to 1:25 000 [Pasieczna 2008], co dla terenu poprzemysłowego o niewielkiej powierzchni pozostaje niewystarczające. Inne opracowania opierały się na znacznie rzadszej sieci bądź też nie prezentowały danych o lokalizacji próbek pobieranych do badań. Dodatkowo w tym rejonie istotne znaczenie dla oceny rzeczywistego stopnia skażenia gleby i interpretacji jego zasięgu, ma analiza naturalnego środowiska geochemicznego. Decyduje o nim obecność wychodni rudonośnych utworów triasowych, będących źródłem anomalnych zawartości w glebie m.in. Zn i Pb, ale również towarzyszących im Cd czy As, pochodzących z wietrzejących

siarczku żelaza. Niemniej jednak realizowany w tym rejonie Szczegółowy atlas geochemiczny Górnego Śląska (arkuch Chrzanów) wykazał podwyższone zawartości w strefie przypowierzchniowej wielu pierwiastków, m.in. Ag, As, Cu, Cd, Zn i Pb. Tworzą one rozległe lokalne anomalie o charakterze antropogenicznym [Pasiczna 2008].

Autorka podjęła próbę oceny skali zanieczyszczenia analizowanego tp w sposób bardziej szczegółowy, poddając badaniom zarówno teren samych Zakładów, jak również tereny przyległe o różnorodnym sposobie zagospodarowania. W tym również tereny mieszkalne, mieszkalno-usługowe czy tereny zieleni miejskiej. Łącznie na obszarze około 1,5 km² pobrano 176 prób gruntów z trzech poziomów głębokościowych: A (0,0-0,3 m) – 76 prób, B (0,8-1,0 m) – 59 prób oraz poziom C (1,4-1,6 m) – 41 prób (rys. 1). Wszystkie próby (o masie od 500 do 1000 g) uzyskano przy użyciu ręcznej sondy firmy Eijkelkamp o średnicy 60 mm. Zebrany materiał poddany został analizom chemicznym pod względem zawartości 23 pierwiastków, węgla organicznego oraz wielkości pH.



Rys. 1. Stan opróbowania badanego obszaru

Fig. 1. Sampling of research area

WYKSZTAŁCENIE GRUNTÓW W REJONIE ZM I TRZEBINIA

W podłożu terenu poprzemysłowego i zwałowiska odpadów ZM I występują utwory triasu, jury, trzeciorzędu i czwartorzędu. Stosunkowo dobrze są one rozpoznane tylko od strony zachodniej Zakładów, z uwagi na istniejące w tym obszarze (głównie w przeszłości) górnictwo rudne i węglowe. Rejon Zakładów, pomimo wykonania kilkudziesięciu otworów geologiczno-inżynierskich, jest rozpoznany zdecydowanie słabiej. Zadaniem prac rozpoznawczych było zbadanie gruntu pod posadowienie konkretnych obiektów przemysłowych. Z tej racji otwory wiercono do maksymalnej głębokości 5-6 m, sporadycznie tylko głębiej do spągu utworów czwartorzędu (do 10 m p.p.t.), których stopień rozpoznania można określić jako dobry [Dokumentacja 1998]. Na samym składowisku wykonano w 1961 roku 25 otworów wiertniczych, w których po przewierceniu warstwy nasypów, nawiercono 0,5 m warstwy piasków [Ocena oddziaływania 1996].

Utwory czwartorzędowe (pochodzenia rzeczno i rzeczno-lodowcowego) występują w podłożu składowisk ciągłą serią o miąższości do kilkunastu metrów – przeciętnie około 10 m. Natomiast miąższość piasków nawierconych w obrębie ZM I wykazywała duże lokalne zróżnicowanie i mieściła się w przedziale od kilkudziesięciu centymetrów do około 6 m [Dokumentacja 1998]. Obserwuje się ponadto wyraźną zależność granulacji i miąższości utworów od przebiegu potoków Pstrużnik i Ropa. W obrębie ich dolin wrasta miąższość utworów piaszczystych i prawdopodobnie miąższość całej serii utworów czwartorzędowych. Ich południowy przebieg (w stronę potoku Chechło) może sugerować, że ich dolinami odprowadzania jest większość wody podziemnej z rejonu Zakładów i składowiska [Ocena oddziaływania 1996]. Nawiercone utwory wykształcone są głównie jako szaro-żółte piaski średnioziarniste zalegające do głębokości około 5 m i o miąższości wzrastającej w kierunku południowym. Są one wilgotne i nawodnione, miejscami w różnym stopniu zaglinione. W ich części spągowej często spotykany jest żwirek wapienny. Charakterystyczne jest również pojawianie się wkładek mułków (do 4 m grubości) lub piasków pylastych o miąższości nawet do 12 m [Dokumentacja 1998]. Utwory piaszczyste podścielone są ilami, glinami pylastymi i piaszczystymi zwięzłymi z przewarstwieniem piasków zwięzłych, miejscami z domieszką piasków i żwirów. Stanowią one prawdopodobnie strefę przejściową do niżej zalegających ilów trzeciorzędowych [Dokumentacja 2007]. W rejonie zabudowy poprzemysłowej bezpośrednio od powierzchni do głębokości nawet 3 m p.p.t. występują grunty nasypowe niebudowlane wytworzone z mieszkanki gruzu budowlanego, tłucznia, piaski, żużlu i popiołu. Lokalnie w obrębie gruntów antropogenicznych (na głębokości około 1 m ppt) pojawiają się dodatkowo warstwy betonów zbrojonych i gruzobetonów. Są to pozostałości starych fundamentów lub innych obiektów, jakie znajdowały się na tym terenie w okresie działalności Zakładów

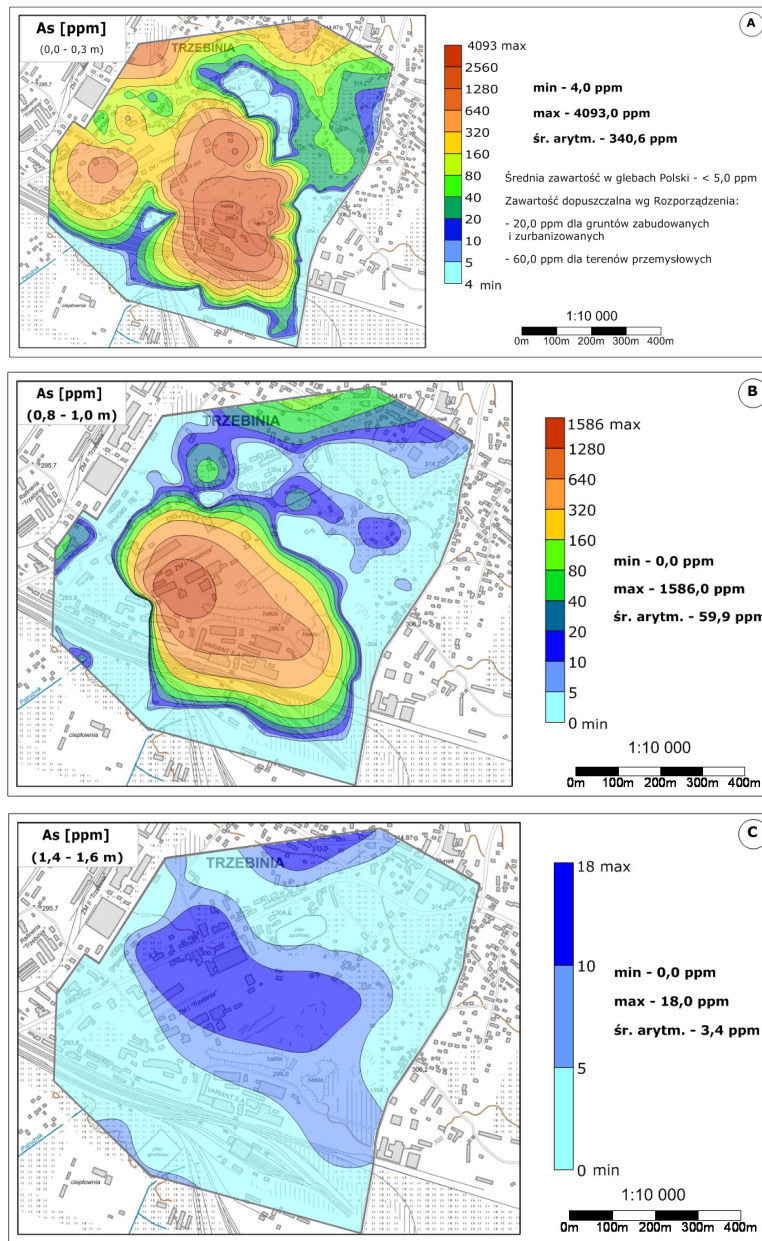
Metalurgicznych. Na pozostałym obszarze zalega około 20 cm warstwa gleby, najczęściej piaszczystej o brunatnym i brunatno-szarym zabarwieniu.

Południowo-wschodnia i wschodnia część terenu przemysłowego zajęta jest przez zwał odpadów po produkcji cynku, miedzi i magnezu, na którym zgromadzono w okresie od 1896 do 1945 roku ponad 515 tys. t odpadów. Według badań wykonanych w 1961 roku, odpady zawierają głównie: Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Zn , Pb , w podrzędnych ilościach natomiast Cu , As , Mn , Mo , Ag [Ocena oddziaływania 1996]. W minionych latach wykorzystano gospodarczo (głównie w drogownictwie) około 40% masy zgromadzonych odpadów. Aktualnie jego powierzchnia całkowita wynosi 3,13 ha, a zwał składa się z dwóch części, z których wyższa, licząca około 14-16 m wysokości, ma powierzchnią 1,94 ha, niższa – 1,19 ha. Oddzielone są one od siebie wyeksploatowanym fragmentem, o poziomie zbliżonym do poziomu na którym posadowiony jest cały zakład. Na zniwelowanym fragmencie pozostawiono prawdopodobnie metrową warstwę odpadów [Ocena oddziaływania 1996].

OCENA STANU ZANIECZYSZCZENIA CHEMICZNEGO GRUNTÓW

Ocenę stanu zanieczyszczenia chemicznego gruntów terenu przemysłowego ZM Trzebinia dokonano częściowo w oparciu o Rozporządzenie Ministra Środowiska z września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Rozporządzenie umożliwia identyfikację zanieczyszczonych gruntów poprzez porównanie stężeń pomierzonych ze stężeniami dopuszczalnymi ustalonymi z uwzględnieniem głębokości, wodoprzepuszczalności gruntów oraz aktualnej i planowanej funkcji terenu. Rozporządzenie uwzględnia 12 spośród 23 badanych przez autorkę pierwiastków. Pomierzone stężenia porównano dodatkowo ze średnimi stężeniami odpowiednich pierwiastków przyjmowanymi dla gleb Polski na podstawie Atlasu Geochemicznego Polski [Lis, Pasieczna 1995].

Z uzyskanych danych wynika, że największy udział w degradacji chemicznej analizowanego obszaru mają As , Cd , Cu , Zn i Pb [Kot 2011]. Tymi pierwiastkami zanieczyszczone są zarówno niekontrolowane grunty antropogeniczne z rejonu zabudowy przemysłowej, jak i grunty naturalne z obszarów przyległych. Przy czym największe ich koncentracje odnotowano właśnie w obrębie zabudowy Zakładów oraz w rejonie hałdy i w jej bezpośrednim sąsiedztwie. Kontaminacja zanieczyszczenia następuje przede wszystkim w warstwie powierzchniowej gruntu, gdzie zawartości poszczególnych pierwiastków zmieniają się w bardzo szerokim zakresie (od kilku do nawet kilkudziesięciu tys ppm) (rys. 2-5).

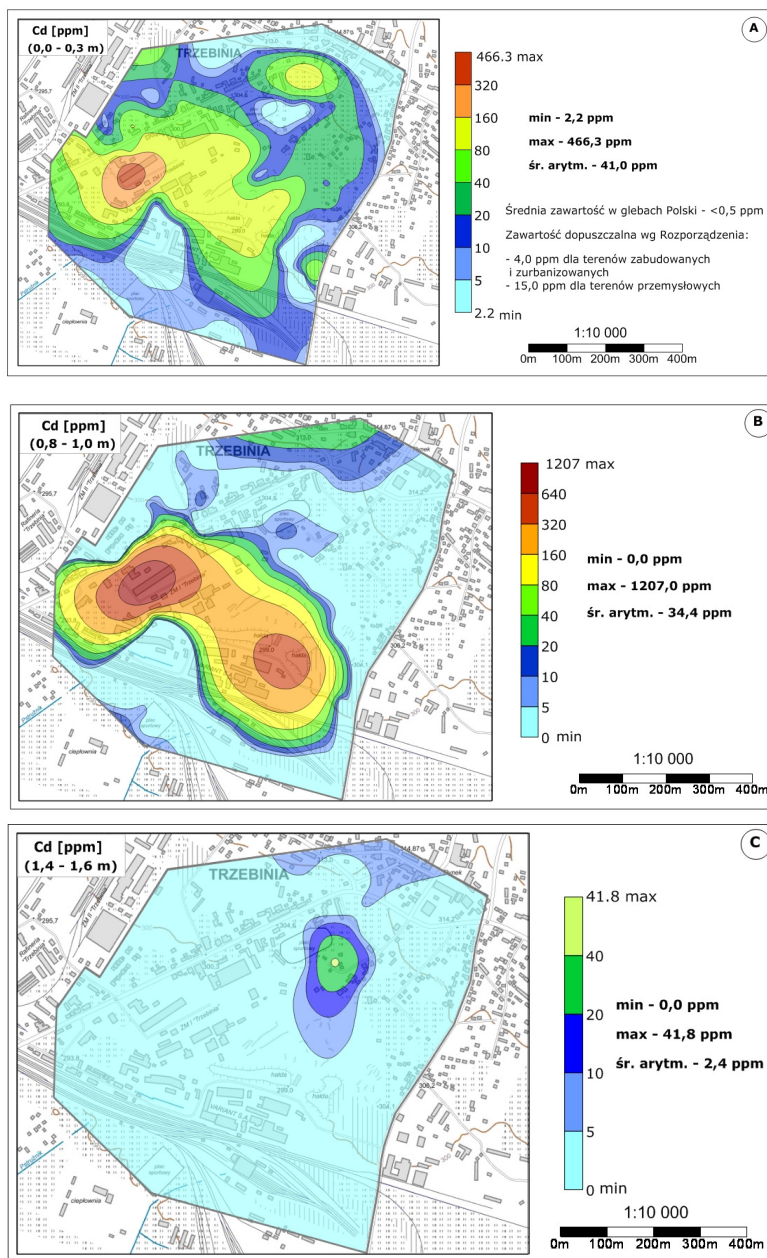


Rys. 2A-C. Rozkład zawartości arsenu (As) w środowisku gruntowym
Fig. 2A-C. Concentration of arsenic (As) in soil environment of research area

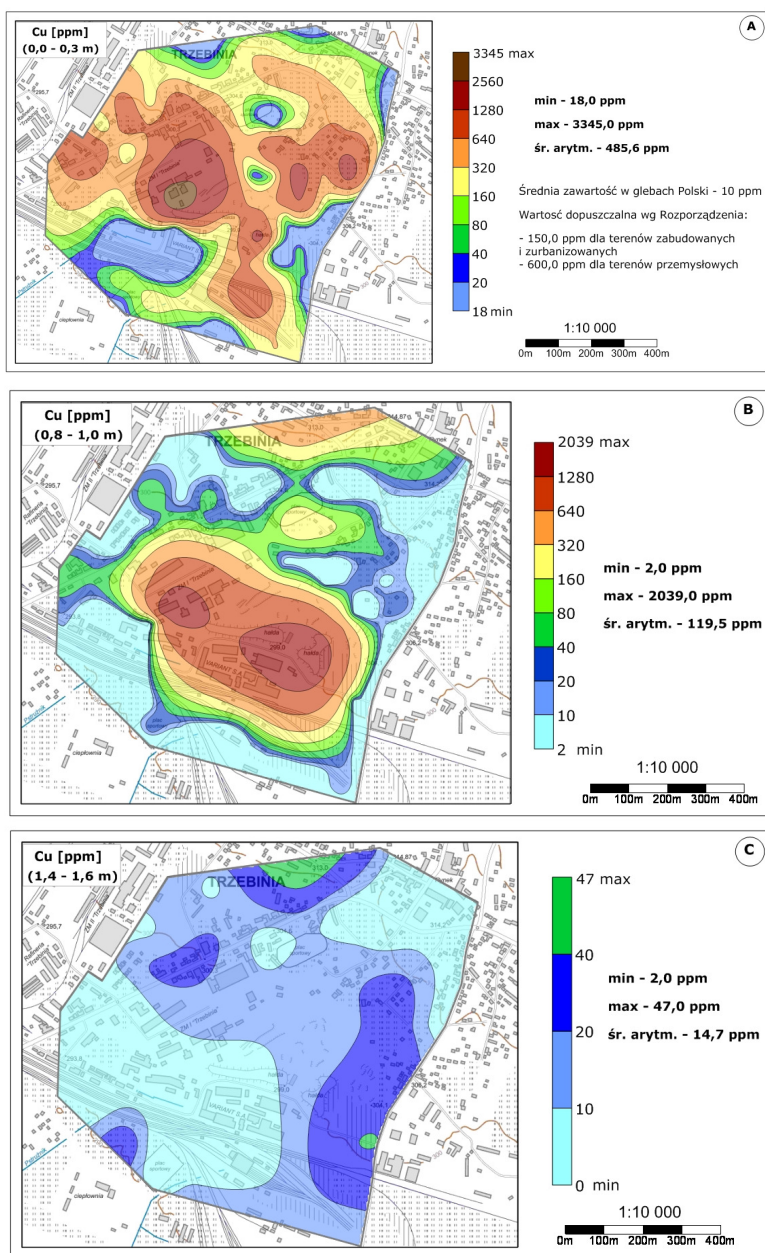
Obserwuje się jednak wyraźny spadek zawartości zanieczyszczeń wraz z głębokością, jednak dopiero około 1,5 m ppt pomierzone zawartości są zbliżone do zawartości średnich przyjmowanych dla gleb w Polsce (rys. 2-5). Biorąc pod uwagę istniejący i planowany sposób zagospodarowania strefy otaczającej teren przemysłowy, tamtejsze grunty powinny spełniać standardy gruntów z grupy B – gruntów zadrzewionych i zakrzewionych, nieużytków, gruntów zabudowanych i zurbanizowanych [Rozporządzenie 2002]. Dopuszczalne wartości na większości analizowanego obszaru są jednak znacznie przekroczone. Jedynie w peryferyjnych północnych lub południowych rejonach stężenia niektórych pierwiastków zgodne są z przytoczoną regulacją prawną (rys. 3).

Pewne wątpliwości budzi problem zaklasyfikowania problemowego obszaru do odpowiedniej kategorii (B lub C) zgodnie z Rozporządzeniem MŚ w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Biorąc pod uwagę planowaną funkcję terenu przemysłowego jako obszaru gdzie koncentrować się będą tylko i wyłącznie produkcja i usługi, powstaje pytanie czy oceny stanu zanieczyszczenia należy dokonać traktując ten obszar jako grunty z grupy B – grunty zabudowane i zurbanizowane, czy też jako grunty z grupy C – tereny przemysłowe. Polityka przestrzenna gminy nie dopuszcza na tym obszarze działalności przemysłowej [SUiKZP 2007]. Podobne zastrzeżenia budzi istniejące zwałowisko, które w chwili obecnej stanowi nieużytek. Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego gminy planuje jednak zachodnią jego część przeznaczyć pod obszary o funkcji produkcyjno-usługowej i usługowej, wschodnia – peryferyjna część ma zostać przekształcona w zieleni urządzoną, w obrębie której wyznaczone zostaną ciągi spacerowe dla pieszych. W tym kontekście słuszne wydaje się zaklasyfikowanie tych terenów do grupy B. Oznacza to jednak, że wielokrotnie przekroczone tu zostały dopuszczalne stężenia wielu pierwiastków, m.in. As, Cd, Cu, Zn, ale również Ag, Ni, Tl czy Hg.

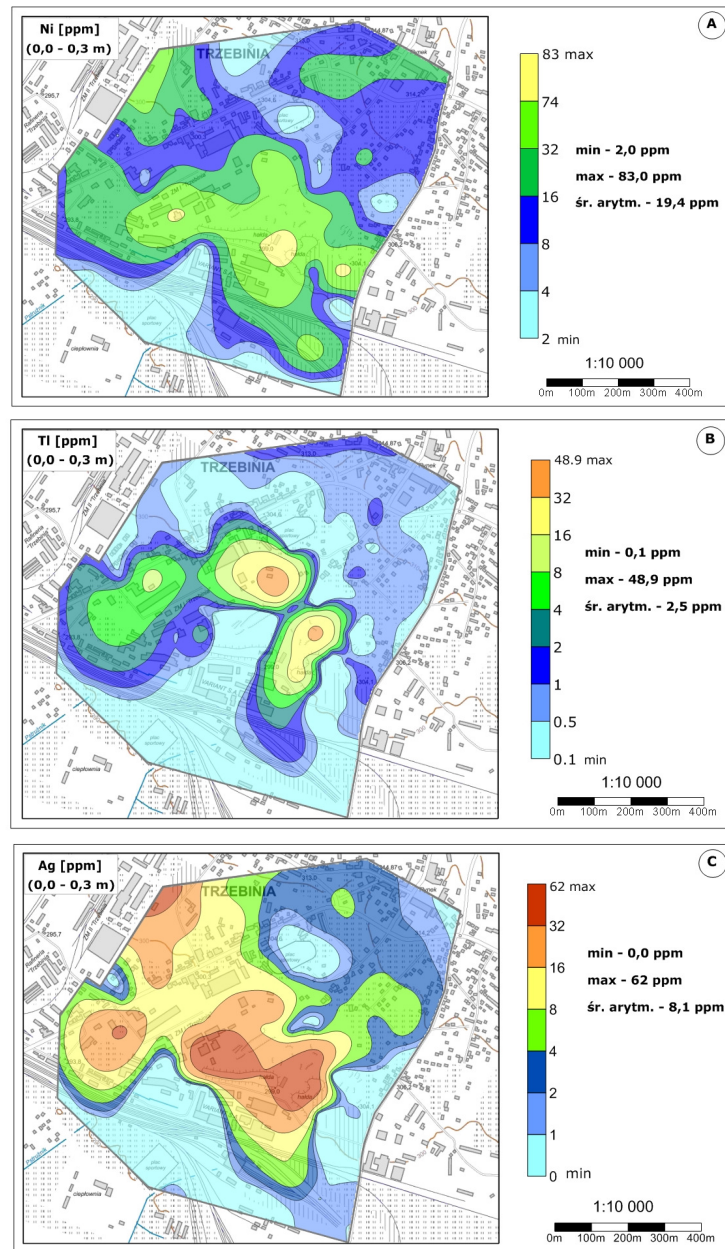
Oprócz wymienionych powyżej, również szereg innych pierwiastków wykazuje zawartości przekraczające średnie charakterystyczne dla gleb Polski. Wymienić to należy m.in. Ag, Fe, Hg, Mn, Ni, S czy Tl. Ich podwyższone zawartości ograniczają się jednak głównie do samego terenu przemysłowego bądź też towarzyszącego mu zwałowiska (rys. 5). Pozostałe tereny są zazwyczaj wolne od zanieczyszczeń lub też anomalne zawartości występują tylko punktowo. W przypadku tych pierwiastków spadek koncentracji wraz z głębokością jest jeszcze bardziej wyraźny, gdyż dla wielu spośród nich już na głębokości 1 m ppt obserwuje się niewielkie odchylenia od średnich zawartości tych pierwiastków w glebach Polski.



Rys. 3A-C. Rozkład zawartości kadmu (Cd) w środowisku gruntowym
Fig.3A-C. Concentration of cadmium (Cd) in soil environment of research area



Rys. 4A-C. Rozkład zawartości miedzi (Cu) w środowisku gruntowym
Fig.4A-C. Concentration of copper (Cu) in soil environment of research area



Rys. 5A-C. Rozkład zawartości Ni, Tl i Ag w warstwie powierzchniowej gruntu
Fig. 5A-C. Concentration of Ni, Tl and Ag in topsoil

PODSUMOWANIE

Teren przemysłowy Zakładów Metalurgicznych Trzebinia przez wiele lat pozostawał pod wpływem wielokierunkowej degradacji, zarówno fizycznej, mechanicznej, jak i chemicznej. Jej źródłem była przede wszystkim działalność samych Zakładów, jak również szeregu innych działających w regionie, a mających silny negatywny wpływ na środowisko naturalne miasta i gminy Trzebinia.

Podstawową przeszkodą utrudniającą właściwe zagospodarowanie analizowanego terenu jest występowanie miększej warstwy nasypów antropogenicznych. Są to utwory niebudowlane pochodzące z rozbiórki starych obiektów przemysłowych i ciągów technologicznych, jak również częściowo ze zwałowiska odpadów. Dodatkowo wykazują one ekstremalnie wysokie zawartości wielu pierwiastków, a biorąc pod uwagę ich źródło – same w sobie stanowią potencjalne źródło zanieczyszczenia chemicznego niżej leżących gruntów naturalnych. Zagrożenie potęguje fakt, iż jest to materiał przepuszczalny, silnie porowaty podścielony również przepuszczalnymi piaskami, co ułatwia infiltrację zanieczyszczeń wraz z opadami atmosferycznymi głębiej do środowiska gruntowo-wodnego. Głównymi pierwiastkami biorącymi udział w degradacji chemicznej terenu przemysłowego ZM I są: As, Cd, Cu, Zn i Pb. Mniejszy udział mają natomiast: Ag, Fe, Mn, Hg, Tl czy Ni.

Podobny zestaw pierwiastków zdiagnozowano dla terenów bezpośrednio przylegających do terenu byłych Zakładów. Maksymalne stężenia są tam wprawdzie znacznie niższe niż w obrębie zabudowy przemysłowej, jednak i tak przekraczają one wartości dopuszczalne dla terenów zabudowanych, zamieszkałych czy zadrzewionych. Kontynuacja istniejących funkcji terenów wymaga więc niewątpliwie uwzględnienia stanu chemicznego gruntów.

Obecnie źródłem ograniczonej, nieorganizowanej emisji pyłów do powietrza i składników niebezpiecznych do gleb drogą wodną, pozostaje składowisko na terenie ZM I. Jest ono elementem degradującym krajobraz oraz glebę, przyczyniając się do całkowitej bezużyteczności rejonu jego lokalizacji dla miasta. Kubatura nagromadzonych odpadów oraz stopień ich zabezpieczenia powodują iż stanowią one największe potencjalne zagrożenie dla wód gruntowych na terenie ZM I.

Spadek zawartości pierwiastków wraz z głębokością może wskazywać na antropogeniczne źródło ich pochodzenia. Należy jednak zwrócić uwagę, że pierwiastki mające największe znaczenie w degradacji chemicznej terenu przemysłowego (As, Cd, Zn i Pb) tworzą również w tym rejonie naturalną anomalie geochemiczną, związaną z występującymi w podłożu dolomitami kruszonośnymi.

LITERATURA

1. Dokumentacja geologiczno-inżynierska dla oceny geotechnicznych warunków posadowienia obiektów projektowanej stacji paliw płynnych 1-2-3 STATOIL w Trzebini ul. Kościuszki, pow. Chrzanów. Zakład Usług Geologicznych „Grunt”, Opole 2007
2. Dokumentacja określająca warunki hydrogeologiczne i system monitoringu wód podziemnych w podłożu składowisk odpadów i terenów przemysłowych Zakładów Metalurgicznych „Trzebinia” w Trzebini. Politechnika Krakowska. Kraków 1998
3. KOT A.; 2011. Wskaźniki geochemiczne do oceny stanu zanieczyszczenia metalami ciężkimi środowiska gruntowego terenu przemysłowego Zakładów Metalurgicznych „Trzebinia”. Materiały VI Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych 2011, Sympozja i Konferencje KKMU Nr 6, AGH, Pro Futuro, str. 603-612
4. LIS J. PASIECZNA A.; 1995. Atlas geochemiczny Górnego Śląska 1:200 000. PIG, Warszawa
5. Ocena oddziaływania na środowisko odpadów ZM „Trzebinia” oraz propozycja ich zagospodarowania. Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice; 1996
6. PASIECZNA A. [red.] LIS J. SZUWARZYŃSKI M. DUSZA-DROBEK A. WITKOWSKA A.; 2008. Szczegółowa mapa geochemiczna Górnego Śląska 1:25 000, arkusz Chrzanów. PIG, Warszawa
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165 poz. 1359)
8. Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego gminy Trzebinia (SUiKZP) 2007, Trzebinia
9. SZUWARZYŃSKI M. KRYZA A.; 1995. Ocena wpływu zakładów przemysłowych – ZG Trzebionka, ZM Trzebini, Rafinerii Nafty w Trzebini, ZSO i in. na rozmieszczenie metali ciężkich w glebach i wodach obszaru Trzebini-Chrzanów. Centr. Arch. Geol., PIG, Warszawa

ASSESSMENT OF SOIL ENVIRONMENT OF “TRZEBINIA” METAL COMPANY POSTINDUSTRIAL AREA

S u m m a r y

Soil environment of Trzebinia Metal Company and adjacent areas for many years are exposed to multi-directional degradation connected with diversity industrial sources. Research results clearly indicate that chemical degradation of examined area is connected with extremely high concentration of As, Cd, Cu, Zn and Pb. The concentration of Ag, Fe, Ni, Mn and Tl are also increased. Chemical pollution has been diagnosed on postindustrial area as well as residential and residential-service areas. Today negative influence on soil-water environment is still present and it is connected with heap of wastes after processing of zinc, lead and copper ore.

Key words: postindustrial area, “Trzebinia” Metal Company, soil environment

MAGDALENA CZARNA*

**PRZEGLĄD ŚRODKÓW CHEMICZNYCH STOSOWANYCH
W ZIMOWYM UTRZYMANIU DRÓG W POLSCE***Streszczenie*

Jednym z podstawowych działań podejmowanych w ramach zimowego utrzymania dróg jest usuwanie śniegu oraz śliskości zimowej przy wykorzystaniu materiałów uszorstniających lub topników do odladzania jezdni albo obydwu metod łącznie. Najczęściej stosowanym materiałem przeciwblozeniowym jest chlorek sodu, jednak jego nadmierne stosowanie powoduje uszkodzenia w nawierzchni drogowej, korozję oraz nieodwracalne zmiany w środowisku przyrodniczym. W pracy scharakteryzowano środki chemiczne, które można stosować w Polsce na drogach publicznych, ulicach oraz placach, a mianowicie: chlorek sodu (NaCl), chlorek wapnia (CaCl_2), chlorek magnezu (MgCl_2), sól drogową (97% NaCl + 2,5% CaCl_2 + 0,2% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), mieszaniny chlorku sodu (NaCl) z chlorkiem wapnia (CaCl_2) oraz mieszaniny chlorku sodu (NaCl) z chlorkiem magnezu (MgCl_2).

Słowa kluczowe: środki chemiczne, zimowe utrzymanie dróg, śliskość zimowa

WSTĘP

Środki chemiczne stosowane w zimowym utrzymaniu dróg powinny szybko, skutecznie oraz trwale likwidować śliskość zimową; być nieszkodliwe dla środowiska przyrodniczego oraz nie powodować korozji i uszkodzeń materiałów tworzących nawierzchnie. W zależności od aktualnie panujących warunków atmosferycznych i związanych z nimi opadów deszczu lub śniegu można zaobserwować na nawierzchni drogowej stopniowo przyrastającą warstwę lodu lub śniegu. Zjawisko to określa się jako śliskość zimową, która może przyjąć następujące formy [Norrman 2000, Bieńka i in. 2006]:

- gołoledź – warstwa lodu o grubości ok. 1 mm powstała na skutek opadów deszczu, mżawki lub mgły roszącej, gdy temperatura nawierzchni drogowej

* studentka studiów doktoranckich na kierunku Inżynieria Środowiska, Wydział Inżynierii Łądowej i Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski

- spada poniżej 0°C, temperatura powietrza wynosi od -6°C do +1°C a wilgotność względna powietrza wynosi ponad 85%,
- lodowica – zamrznięta warstwa wody na nawierzchni drogowej o grubości do kilku cm,
 - szron – para wodna ulegająca kondensacji przy ujemnej temperaturze powietrza,
 - szadź – ziarna lodu rozdzielone pęcherzykami powietrza,
 - śliskość pośniegowa – śnieg pozostały, nieusunięty podczas odśnieżania, stwarzający zagrożenie dla ludzi poruszających się po drodze:
 - śnieg luźny – śnieg niezagęszczony pod wpływem ruchu kołowego,
 - śnieg zajeżdżony – śnieg zagęszczony pod wpływem ruchu kołowego,
 - nabój śnieżny – kilku centymetrowa warstwa ubitego bądź zlodowaciałego śniegu, która przymarzła do drogi,
 - błoto pośniegowe – topniejący śnieg w wyniku działania środków chemicznych.

Utrzymanie dróg podczas sezonu zimowego polega przede wszystkim na ich odśnieżaniu przy użyciu specjalistycznego sprzętu, którego rodzaj uzależniony jest od grubości warstwy śniegu. Jeszcze kilka lat temu drogi odśnieżano dopiero po zakończeniu opadów. Obecnie ze względu na zwiększone natężenie ruchu dąży się do usuwania śniegu na bieżąco. Standardy utrzymania dróg zarządzanych przez oddziały GDDKiA określono w załączniku do zarządzenia Nr 10 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 17 lutego 2011 roku. Natomiast środki, które mogą być używane na drogach publicznych, ulicach i placach oraz warunki ich stosowania wskazano w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 października 2005 roku w sprawie rodzajów i warunków stosowania środków, jakie mogą być używane na drogach publicznych oraz ulicach i placach (Dz.U. z 2005 r., Nr 230, poz. 1960). W Polsce dopuszcza się stosowanie następujących środków:

- niechemiczne:
 - piasek o średnicy cząstek od 0,1 do 1 mm,
 - kruszywo naturalne lub sztuczne o uziarnieniu do 4 mm;
- chemiczne w postaci stałej:
 - chlorek sodu (NaCl),
 - chlorek magnezu (MgCl₂),
 - chlorek wapnia (CaCl₂);
- chemiczne w postaci zwilżonej:
 - chlorek sodu (NaCl),
 - chlorek magnezu (MgCl₂),
 - chlorek wapnia (CaCl₂);
- mieszanki środków niechemicznych i chemicznych.

Szczegółowe warunki stosowania środków niechemicznych oraz chemicznych w postaci stałej przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Szczegółowe warunki stosowania środków niechemicznych oraz chemicznych w postaci stałej (Dz.U. z 2005 r., Nr 230, poz. 1960)

Tab.1. Detailed conditions for applying non-chemicals and chemicals in the solid form (Journal of Laws from 2005, No. 230, item 1960)

Lp.	rodzaj działalności i stan nawierzchni	temperatura [°C]	NaCl [g/m ²]	mieszaniny NaCl z CaCl ₂ (MgCl ₂) w proporcji od 4:1 do 3:1 [g/m ²]	mieszaniny NaCl z CaCl ₂ (MgCl ₂) w proporcji 2:1 [g/m ²]
1	zapobieganie powstawaniu: - oblodzenia - gołoledzi	do -2	do 15	-	-
		od -3 do -6	15 ÷ 20	-	
		od -7 do -10	20 ÷ 30	do 15	
		powyżej -10	-	15 ÷ 20	
2	zapobieganie powstawaniu śliskości pośniegowej*	do -2	do 10	-	-
		od -3 do -6	10 ÷ 15		
		od -7 do -10	15 ÷ 20	do 15	
		powyżej -10	-	15 ÷ 20	
3	likwidacja: - gołoledzi - oblodzenia - śliskości pośniegowej* - pozostałości świeżego opadu śniegu po przejściach pługów	do -2	do 20	-	-
		od -3 do -6	20 ÷ 25	-	
		od -7 do -10	25 ÷ 30	do 20	
		powyżej -10	-	20 ÷ 30	około 25

* śliskość pośniegowa oznacza śliskość zimową powstałą w wyniku zalegania przymarzniętej do nawierzchni dróg publicznych oraz ulic i placów pozostałości nieusuniętego śniegu, pokrywającego je częściowo lub całkowicie

Szczegółowe warunki stosowania środków niechemicznych oraz chemicznych w postaci zwilżonej przedstawiono w tab. 2.

Tab. 2. Szczegółowe warunki stosowania środków niechemicznych oraz chemicznych w postaci zwilżonej (Dz.U. z 2005 r., Nr 230, poz. 1960)

Tab. 2. Detailed conditions for applying non-chemicals and chemicals in the moist form (Journal of Laws from 2005, No. 230, item 1960)

Lp.	roztwór wodny		temperatura stosowania [°C]	powód stosowania					
	substancja	stężenie [%]		gołoledź		oblodzenie		zapobieganie oblodzeniu	
				dawka	warunek stosowania	dawka	warunek stosowania	dawka	warunek stosowania
1	chlorek sodu (NaCl)	25	do -6	40 ÷ 100 ml/m ²	natychmiast po wystąpieniu gołoledzi	80 ÷ 100 ml/m ²	natychmiast po wystąpieniu oblodzenia	100 ÷ 160 ml/m ²	na początku opadu śnieżnego
2	chlorek wapnia (CaCl ₂)	15	do -5						
3	chlorek wapnia (CaCl ₂)	30	do -10						
4	chlorek magnezu (MgCl ₂)	30	do -10						

Zgodnie z wytycznymi zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 października 2005 roku w sprawie rodzajów i warunków stosowania środków, jakie mogą być używane na drogach publicznych oraz ulicach i placach (Dz. U. z 2005 r., Nr 230, poz. 1960) do usuwania oraz łagodzenia skutków śliskości zimowej w Polsce wykorzystuje się następujące materiały chemiczne:

- chlorek sodu NaCl (sól kamienna sucha),
- solanka – 20 ÷ 25% roztwór chlorku sodu NaCl lub chlorku wapnia CaCl₂,
- sól zwilżona – 30% solanki + 70% suchej soli NaCl,
- sól drogowa – 97% NaCl + 2,5% CaCl₂ + 0,2% K₄Fe(CN)₆,
- techniczny chlorek wapnia (77 ÷ 80% CaCl₂),
- chlorek magnezu MgCl₂,
- mieszaniny NaCl z CaCl₂ lub z MgCl₂ w stosunku wagowym:
 - 4:1 – 80% NaCl + 20% CaCl₂ (MgCl₂),

- 3:1 – 75% NaCl + 25% CaCl₂ (MgCl₂),
- 2:1 – 67% NaCl + 33% CaCl₂ (MgCl₂).

CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH ŚRODKÓW CHEMICZNYCH STOSOWANYCH W ZIMOWYM UTRZYMANIU DRÓG W POLSCE

Chlorek sodu NaCl spełnia wiele wymagań, które stawia się środkom stosowanym w zimowym utrzymaniu dróg – szybko i skutecznie topi lód oraz śnieg, obniżając przy tym temperaturę zamarzania roztworu wodnego, zapobiega gołoledzi, jednocześnie nie obciążając budżetu jednostek odpowiedzialnych za utrzymanie dróg w sezonie zimowym. Szerokie możliwości pozyskiwania NaCl o różnym uziarnieniu (sól kamienna, warzona, morska) i zawartości substancji chemicznych sprawiają, iż w dalszym ciągu jest to środek chętnie stosowany do zwalczania śliskości zimowej, mimo że stosowanie soli do odladzania jest postrzegane coraz częściej jako poważne źródło szkód środowiskowych i gospodarczych [Kołodziejczyk 2007, Kołodziejczyk i Ćwiakała 2009, Findlay i Kelly 2011]. Chlorek sodu wykazuje skuteczne działanie do temp. -6°C. Można go stosować w postaci stałej (sypkiej), solanki (20 ÷ 25% roztwór NaCl) oraz soli zwilżonej (30% solanki i 70% suchej soli NaCl) [Czarna i Kołodziejczyk 2012]. Sól zwilżona powoduje szybsze topnienie lodu i śniegu oraz nie jest znoszona przez wiatr. Właściwości fizyczne i chemiczne chlorku sodu zapisano zgodnie z procedurami UE w Karcie Charakterystyki Substancji Chemicznej zgodnej z Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH), Załącznik II oraz z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008 (CLP) – Polska.

Chlorek wapnia CaCl₂ jest związkiem nieorganicznym, otrzymywanym podczas produkcji węgla sodu metodą amoniakalną (Solvaya). Jest to związek higroskopijny, który podczas procesu egzotermicznego, jakim jest hydratacja, pochłania parę wodną, aż do momentu całkowitego rozpuszczenia się w rozpuszczalniku (woda). Procesowi hydratacji towarzyszy wydzielanie ciepła – w związku z tym wykorzystanie chlorku wapnia jako topnika gwarantuje osiągnięcie dobrych efektów w zwalczaniu śliskości zimowej. Wadą stosowania tego środka przeciwośliskościowego jest utrudnione przechowywanie oraz aplikacja – z uwagi na wysoką higroskopijność [Bach, Pawłowska i Pietrzak 2009]. Ponadto wysokie koszty zakupu – kilkakrotnie wyższe niż w przypadku chlorku sodu – powodują, że środek ten jest nadal niechętnie stosowany przez służby odpowiedzialne za zimowe utrzymanie dróg. Chlorek wapnia działa skutecznie w niskich temperaturach (do -20°C) [Turunen 1997, Bełbacz 2008]. Stosowany jest jako dodatek do soli drogowej lub w postaci mieszaniny chlorku wapnia z chlorkiem sodu [Bieńka i in. 2006]. Właściwości fizyczne i chemiczne chlorku sodu zapisano zgodnie z procedurami UE w Karcie Charakterystyki Sub-

stancji Chemicznej zgodnej z Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH), Załącznik II oraz z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008 (CLP) – Polska.

Chlorek magnezu ($MgCl_2$) jest środkiem przeciwołodziennym, pozyskiwanym ze zbiorników słonych lub na drodze reakcji chemicznej [Fortuna 1981]. Nazywany jest również „strażnikiem zamarzania”, gdyż działa skutecznie do temperatury $-15^{\circ}C$ [Forman i in. 2003]. Z uwagi na wysoką higroskopijność należy go przechowywać w szczelnych, zamkniętych opakowaniach. Chlorek magnezu stanowi alternatywę dla powszechnie stosowanego chlorku sodu, ponieważ 1 kg chlorku magnezu zastępuje średnio 10 kg NaCl. Właściwości fizyczne i chemiczne chlorku sodu zapisano zgodnie z procedurami UE w Karcie Charakterystyki Substancji Chemicznej zgodnej z Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH), Załącznik II oraz z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008 (CLP) – Polska.

Sól drogowa jest mieszaniną chlorku sodu (97% NaCl), chlorku wapnia (2,5% $CaCl_2$) oraz heksacyjanożelazianu potasu (0,5% $K_4Fe(CN)_6$). Dodatek heksacyjanożelazianu potasu $K_4Fe(CN)_6$ pozwala uniknąć zbrylania soli, które jest naturalnym zjawiskiem związanym z małą higroskopijnością chlorku sodu. Sól drogowa stosowana w zimowym utrzymaniu dróg powinna zawierać co najmniej 90% chlorku sodu, a maksymalnie: 8% substancji nierozpuszczalnych w wodzie, 3% wody oraz 20 mg/kg heksacyjanożelazianu potasu. W zależności od uziarnienia soli drogowej możemy wyróżnić sól drobnoziarnistą, w której przeważają ziarna o średnicy mniejszej niż 1 mm oraz sól gruboziarnistą, w której przeważają ziarna o średnicy ok. 3 mm. Dotychczasowe badania wykazują, że najbardziej optymalny skład soli drogowej to: 60 ÷ 80% ziaren o średnicy 1 ÷ 3 mm, 10 ÷ 25% ziaren o średnicy 3 ÷ 6 mm, maksymalnie 5% ziaren o średnicy mniejszej niż 0,18 mm oraz maksymalnie 5% ziaren o średnicy powyżej 6 mm [Bieńka i in. 2006]. Właściwości fizyczne i chemiczne chlorku sodu zapisano zgodnie z procedurami UE w Karcie Charakterystyki Substancji Chemicznej zgodnej z Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH), Załącznik II oraz z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008 (CLP) – Polska.

Skuteczność działania **mieszanin chlorku sodu (NaCl) i chlorku wapnia ($CaCl_2$)** oraz **chlorku sodu (NaCl) i chlorku magnezu ($MgCl_2$)** została potwierdzona już w 1975 roku na Międzynarodowym Kongresie Utrzymania Dróg w Salzburgu. Mieszaniny dają dobry efekt likwidacji śliskości zimowej, przede wszystkim w niskiej temperaturze (poniżej $-6^{\circ}C$). W Polsce stosuje się mieszanki o następującym stosunku wagowym:

- 4:1 – 80% NaCl i 20% $CaCl_2$ ($MgCl_2$),
- 3:1 – 75% NaCl i 25% $CaCl_2$ ($MgCl_2$),
- 2:1 – 67% NaCl i 33% $CaCl_2$ ($MgCl_2$).

Do rozpoczęcia procesu topnienia śniegu chlorek sodu potrzebuje ciepła – dostarcza je chlorek wapnia, który łatwo pochłania wilgoć z powietrza, gdyż jest związkiem higroskopijnym. Zaletą stosowania mieszanin są niższe koszty w porównaniu do suchej soli. Ponadto mieszanina w proporcji 19:1 chroni NaCl przed zbrylaniem [Bieńka i in. 2006].

PODSUMOWANIE

W Polsce w zimowym utrzymaniu dróg stosuje się różne związki chemiczne, których zadaniem jest zapobieganie oraz likwidacja śliskości zimowej. Jednak poza usuwaniem śliskości środki te niekorzystnie oddziałują na środowisko przyrodnicze – rośliny, zwierzęta, glebę, wody powierzchniowe – rzeki i jeziora, wody podziemne oraz drogi i budowle. Stąd też przed jednostkami zarządzającymi zimowym utrzymaniem dróg stoi wielkie wyzwanie – wybór takiego środka chemicznego, który zapewni przejezdność dróg w każdych warunkach atmosferycznych, ale również – nie spowoduje pogorszenia stanu środowiska przyrodniczego oraz dróg.

LITERATURA

1. BACH A.; PAWŁOWSKA B.; PIETRZAK M. 2009. *Zwalczanie skutków zimy*. Zieleń Miejska Nr 1 (22).
2. BEŁBACZ D. 2008. *Zimowe utrzymanie nawierzchni betonowych*. Budownictwo Technologie Architektura Nr 1 (41).
3. BIEŃKA J. 2006. *Wytyczne zimowego utrzymania dróg. Załącznik do Zarządzenia Nr 18 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 30 czerwca 2006 roku*. Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa.
4. CZARNA M.; KOŁODZIEJCZYK U. 2012. *O skuteczności środków chemicznych stosowanych w zimowym utrzymaniu dróg*. Magazyn Autostrady Nr 12.
5. FINDLAY S.; KELLY V. 2011. *Emerging indirect and long-term road salt effects on ecosystems*. Annals of the New York Academy of Sciences (1223), Issue: The Year in Ecology and Conservation Biology, New York.
6. FORMAN R. 2003. *Road Ecology: Science and Solutions*. Island Press.
7. FORTUNA E. 1981. *Zwalczanie śliskości zimowej na drogach samochodowych w Polsce*. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa.
8. KOŁODZIEJCZYK U. 2007. *Wpływ chlorku sodu stosowanego w zimowym utrzymaniu dróg na kapilarność gruntów*. Geologos Nr 11.

9. KOŁODZIEJCZYK U.; ĆWIAKAŁA M. 2009. *Evaluation of efficiency of use of aggregates and chemical compounds for winter road maintenance*. Civil and Environmental Engineering Reports No 3.
10. NORMAN J. 2000. *Slipperiness on roads – an expert system classification*. Meteorological Appl. Nr 7.
11. TURUNEN M. 1997. *Measuring salt and freezing temperature on roads*. Meteorological Appl. Nr 4.

OVERVIEW OF CHEMICALS APPLIED TO WINTER ROAD MAINTENANCE IN POLAND

S u m m a r y

One of the basic action taken in the framework of winter road maintenance is the removal of snow and winter slipperiness with the use of abrasive materials or fluxes for surface de-icing or both methods jointly. The anti-icing material which is applied most frequently is sodium chloride, however, its overuse results in damages to the road surface, corrosion, as well as irreversible changes to the natural environment. The author of the work characterized chemicals which are applied on the Polish public roads, streets and squares, and in particular: sodium chloride (NaCl), calcium chloride (CaCl₂), magnesium chloride (MgCl₂), road salt (97% NaCl + 2,5% CaCl₂ + 0,2% K₄Fe(CN)₆), mixture of sodium chloride (NaCl) with calcium chloride (CaCl₂), and the mixture of sodium chloride (NaCl) with magnesium chloride (MgCl₂).

Key words: chemical agents, winter road maintenance, winter slippery

MARCIN PIETRZYKOWSKI, WOJCIECH KRZAKLEWSKI,
BARTŁOMIEJ WOŚ*

**ZAWARTOŚĆ PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH (MN, ZN, CU,
CD, PB, CR) W LIŚCIACH OLSZ (*ALNUS* SP.) ZASTOSOWA-
NYCH JAKO GATUNKI FITOMELIORACYJNE NA SKŁADO-
WISKU ODPADÓW PALENISKOWYCH**

Streszczenie

W pracy przedstawiono koncentrację wybranych pierwiastków śladowych (Mn, Zn, Cu, Cd, Pb i Cr) w liściach olszy zielonej, szarej i czarnej, wprowadzonych doświadczalnie na składowisko odpadów paleniskowych ze spalania węgla brunatnego „Lubień” Elektrowni PGE „Bełchatów” (Polska Centralna). Najbardziej podatnymi pierwiastkami na kumulację przez olsze były cynk i mangan oraz miedź. Akumulacja pozostałych metali (chromu, ołowiu i kadmu) była bardzo niska. Stwierdzono, że wzrastająca w warunkach osadnika olsza szara charakteryzowała się, w porównaniu do pozostałych wprowadzonych gatunków, istotnie wyższą akumulację manganu (Mn) i miedzi (Cu). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w warunkach składowiska popiołów nie występuje zagrożenie nadmiernym pobraniem pierwiastków śladowych przez olsze.

Słowa kluczowe: popioły, odpady paleniskowe, olsza, pierwiastki śladowe

WSTĘP

W celu zapobiegania erozji i stabilizacji składowisk odpadów paleniskowych stosuje się różnego rodzaju metody techniczne polegające na pokrywaniu powierzchni różnymi substancjami w tym: emulsjami bitumicznymi i asfaltowymi [Haynes 2009]. Metody te są jednak bardzo kosztowne. Stabilizację i zabezpieczenie tego rodzaju obiektów prowadzi się także metodami biologicznymi, poprzez zadarnianie lub wprowadzenie roślin drzewiastych, po wcześniejszym zastosowaniu wierzchniej warstwy izolacyjnej z żyznego utworu

* Uniwersytet Rolniczy, Wydział Leśny, Katedra Ekologii Lasu

mineralnego [Carlson i Adriano 1991; Čermák 2008; Haynes 2009; Pietrzykowski i in. 2010].

Po zakończeniu eksploatacji, objęte badaniami składowisko odpadów paleniskowych „Lubień”, planuje się przeznaczyć pod zalesienie. Jedną z rozważanych do zastosowania metod rekultywacji jest zalesianie gatunkami pionierskimi. Zgodnie z tą metodą, dopiero po wstępnej poprawie właściwości substratu i zainicjowaniu procesu glebotwórczego przez gatunki pionierskie, możliwe jest wprowadzenie gatunków docelowych o większych wymaganiach siedliskowych. W warunkach przedmiotowego składowiska planuje się zalesienia pioniersko-fitomelioracyjne złożone z gatunków z rodzaju olsza (*Alnus* sp.) [Krzaklewski i in. 2012]. Stąd między innymi wynika konieczność zbadania możliwości przystosowawczych olsz do niekorzystnych właściwości odpadów paleniskowych, wśród których decydujące znaczenie mają: deficyt azotu, duża podatność na ubicie, złe stosunki powietrzno-wodne, nadmiernie alkaliczny odczyn, wysokie wartości zasolenia, duża zmienność przestrzenna tych cech [Krzaklewski i in. 2005; Čermák, 2008; Haynes, 2009]. Dostępne dane literaturowe wskazują, że odpady paleniskowe z elektrowni „Bełchatów” nie wykazują podwyższonej koncentracji pierwiastków śladowych [Stolecki 2005]. Jednak niekorzystne dla wzrostu roślin warunki substratowe, a także wciąż słabo rozpoznane wzajemne relacje poszczególnych pierwiastków i ich cykle biogeochemiczne w układach powstających na antropogenicznych utworach składowiska odpadów paleniskowych, mogą wpływać na zaburzenia procesów pobierania i akumulacji pierwiastków w roślinach. To z kolei, w przypadku gleb technogennych znacznie różniących się pod względem właściwości w stosunku do gleb naturalnych, może wpływać na reakcje fitotoksyczne pierwiastków śladowych i zaburzenia w procesie żywienia mineralnego wprowadzonych gatunków drzew.

W niniejszej pracy oceniono koncentrację wybranych pierwiastków śladowych (Mn, Zn, Cu, Cd, Pb, Cr) w liściach 3 gatunków olsz: zielonej (*Alnus viridis* (Chaix) DC. in Lam. & DC.), szarej (*Alnus incana* (L.) Moench) i czarnej (*Alnus glutinosa* Gaertn.) wprowadzonych eksperymentalnie na składowisko odpadów paleniskowych jako gatunki pioniersko-fitomelioracyjne. Wyniki pracy stanowią jeden z elementów oceny adaptacji tych gatunków do tworzących się warunków wzrostu na tego rodzaju obiektach, w kontekście opracowania skutecznej metody rekultywacji biologicznej, a także wzbogacenia informacji o cyklach biogeochemicznych pierwiastków w powstających układach.

OBIEKT I METODY

Opis terenu badań

Elektrownia „Bełchatów” i należące do niej składowisko odpadów paleniskowych „Lubień” zlokalizowane są w Polsce Centralnej (N 51 27; E 19 27). Składowisko „Lubień” eksploatowane jest od 1980 roku i obecnie zajmuje około 440 ha powierzchni. Odpady paleniskowe zawierają około 85% popiołów i 15% żużli i deponowane są aktualnie metodą hydrotransportu. Opady atmosferyczne w rejonie składowiska kształtują się w granicach od 550 do 600 mm rocznie, średnia temperatura roczna wynosi od 7,6 do 8° C. Okres wegetacji trwa od 210 do 218 dni.

Opis doświadczenia

Pionierskie doświadczenie polowe Katedry Ekologii Lasu UR w Krakowie polegało na wprowadzeniu 3 gatunków olsz na składowisko odpadów paleniskowych, które w przyszłości może być objęte rekultywacją biologiczną lub przejściowo obudową techniczno-biologiczną. Gatunki olsz w tych warunkach mogą pełnić funkcje fitomelioracyjne, w tym szczególnie inicjować proces glebotwórczy. Omawiane doświadczenie założono we wrześniu 2005 roku na utworzonym w latach 2003-2004 płaskim fragmencie półki osadnika. Przed wyznaczeniem poletek doświadczalnych i posadzeniem sadzonek, na całej powierzchni półki zastosowano jednolicie hydroobsiew osadem pościekowym w ilości 4 Mg (s.m.)·ha⁻¹, wymieszanym z nasionami traw *Dactylis glomerata* i *Lolium multiflorum* (200 kg·ha⁻¹). Następnie wykonano nawożenie mineralne NPK w dawkach N – 60, P – 36, K – 36 kg·ha⁻¹ i wyznaczono w blokach pletka doświadczalne o wymiarach 6×13 m, na których zastosowano różne kombinacje substratów ulepszających (węgiel brunatny i neogeński piasek kwaśny). Pozostawiono także wariant kontrolny bez stosowania substratów ulepszających. Na każdym poletku wysadzono po 50 sadzonek olszy czarnej, szarej i zielonej [Krzaklewski i in. 2012].

W niniejszej pracy, mając na względzie jedynie ocenę adaptacji olsz oraz sorpcję pierwiastków śladowych w warunkach substratu niezmienionego, spośród różnych wariantów doświadczenia na wyznaczonych poletkach, wybrano 12 (tj. po 4 powtórzenia × 3 gatunki olsz) na których nie stosowano podsypki z węgla brunatnego i neogeńskich piasków. Na poletkach tych zastosowano jednolite startowe nawożenie mineralne NPK i hydroobsiew osadami pościekowymi.

Ocena parametrów wzrostowych

Na każdym poletku badawczym oceniono przeżywalność wprowadzonych gatunków olsz, jako procent liczby drzewek po 5 latach wzrostu w stosunku do

wprowadzonej liczby początkowej. W przypadku olszy szarej i czarnej pomierzono grubość w szyi korzeniowej (d_0) z dokładnością do 0,01 cm oraz wysokość (h) z dokładnością do 0,01 m. W przypadku olszy zielonej pomierzono jedynie wysokość (h). Wykorzystane w tej pracy uzupełniające wyniki pomiarów dla olszy szarej i czarnej zostały opublikowane w opracowaniu Krzaklewski i in. [2012].

Pobór próbek glebowych i badania laboratoryjne

W 2008 roku na każdym poletku pobrano próbki substratów z warstwy 0-40 cm z 5 punktów rozmieszczonych regularnie po przekątnej każdego poletka. Utworzono z nich 12 próbek mieszanych reprezentatywnych dla poszczególnych poletek. Jesienią 2008 roku pobrano próbki liści dla oznaczenia koncentracji pierwiastków śladowych, zgodnie z metodyką w tym zakresie [Baule i Fricker 1973], tj. z górnej części korony z wystawy SW z 5 drzewek rozmieszczonych po przekątnej każdego poletka.

W próbkach substratu glebowego oznaczono [Ostrowska i in. 1991]: pH metodą potencjometryczną w H_2O i 1 M KCl (proporcja gleba : roztwór 1:2,5); przewodnictwo elektrolityczne właściwe (PEW) konduktometrycznie (w proporcji gleba : roztwór 1:5); zawartość Zn, Cu, Cd, Pb i Cr po trawieniu w mieszaninie HNO_3 ($d = 1.40$) i 60% $HClO_4$ w proporcji 4:1 z użyciem metody AAS. W próbkach liści po trawieniu w stężonym HNO_3 oznaczono zawartość Zn, Cu, Cd, Pb i Cr metodą AAS.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej stosując program Statistica 8.1 (hipotezy badawcze testowano z prawdopodobieństwem $p=0,05$). Istotność różnic pomiędzy średnimi wartościami analizowano z zastosowaniem testu RIR Tukeya.

WYNIKI

Podstawowe właściwości odpadów paleniskowych i zawartość pierwiastków śladowych

Badane odpady paleniskowe charakteryzowały się zasadowym odczynem (pH_{H_2O} 7,9-8,0; pH_{KCl} 7,8-7,9) i wysokimi wartościami przewodnictwa elektrolitycznego (PEW 474,2-534,06 $\mu S \cdot cm^{-1}$). Koncentracja badanych pierwiastków śladowych w substracie wynosiła odpowiednio: manganu (Mn) 103,50-118,69; cynku (Zn) 43,04-47,81; miedzi (Cu) 18,70-22,34; kadmu (Cd) 0,86-1,26; ołowiu (Pb) 16,67-18,97; chromu (Cr) 17,08-19,37 $mg \cdot kg^{-1}$. Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy koncentracją tych pierwiastków w podłożu (odpadach paleniskowych) na wyznaczonych poletkach doświadczalnych z wprowadzonymi gatunkami olsz (tab. 1).

Tab. 1. Wybrane właściwości substratów glebowych oraz koncentracja pierwiastków śladowych (pobranymi z głębokości 0-40 cm) na poletkach doświadczalnych z wprowadzonymi gatunkami olsz na składowisku odpadów paleniskowych „Lubień”

Tab. 1. Selected properties of soil substrate and concentration of trace elements (0-40 cm) on experimental plots with introduced alders species on combustion waste dump "Lubień"

Wariant ¹	pH _{H2O}	pH _{KCl}	PEW	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	Cr
			μS·cm ⁻¹						
Olsza zielona	7,94 (7,83-8,07) ²	7,86 (7,79-7,93)	526,37 (460,50-597,00)	111,25 (100,75-119,5)	47,24 (44,60-50,30)	22,34 (18,63-28,15)	1,26 (1,05-1,55)	16,67 (14,13-19,93)	17,08 (14,68-18,95)
Olsza szara	7,95 (7,68-8,24)	7,89 (7,53-8,24)	474,2 (286,50-579,50)	103,50 (100,75-119,5)	43,04 (32,60-52,93)	18,70 (12,80-24,95)	0,86 (0,43-1,33)	17,05 (12,83-19,30)	19,37 (12,85-30,28)
Olsza czarna	8,00 (7,88-8,11)	7,88 (7,70-8,01)	534,06 (378,25-788,50)	118,69 (102,25-126,25)	47,81 (40,90-53,88)	21,66 (20,13-22,50)	1,08 (0,63-1,40)	18,97 (16,80-22,03)	18,58 (15,28-21,60)

Objaśnienie:
¹ - wariant oznacza substrat w bloku doświadczalnym z danym gatunkiem olszy;
² - podano wartości średnie i zakresy z 4 powtórzeń (poletek) dla danego wariantu

Udatność i wymiary olsz

Przeżywalność i wymiary olszy szarej i czarnej (podane w literaturze: Krzaklewski i in. 2012) kształtowały się następująco: przeżywalność 87 i 76%; grubość w szyi korzeniowej (d_0) wynosiła średnio: olszy szarej 4,26 cm, olszy czarnej 5,17 cm, wysokość (h) olszy szarej 233,47 cm, olszy czarnej 302,61 cm. W przypadku olszy zielonej ocenionej w niniejszej pracy przeżywalność wynosiła 72%, a wysokość 74,37 cm (tab. 2).

Tab. 2. Przeżywalność, grubość w szyi korzeniowej (d_0) i wysokość (h) olsz testowanych na składowisku odpadów paleniskowych „Lubień”

Tab. 2. Survival, root collar diameter (d_0) and height (h) of alders examined on combustion waste dump "Lubień"

Gatunek	Przeżywalność [%]	d_0 [cm]	h [m]
Olsza zielona	72 ± 24^1	- ³	$74,37 \pm 40,63$
Olsza szara ²	87 ± 4	$4,26 \pm 1,78$	$233,47 \pm 70,17$
Olsza czarna ²	76 ± 11	$5,17 \pm 1,52$	$302,61 \pm 80,14$

¹ - średnia $\pm$ odchylenie standardowe

² - dane opublikowane w pracy Krzaklewski i in. [2012]

³ - nie pomierzono ze względu na wielopniowość formy krzewiastej

Koncentracja pierwiastków śladowych w liściach olsz

Koncentracja pierwiastków śladowych w liściach olszy zielonej wynosiła (w $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$): Mn 32,21; Zn 48,42; Cu 8,09; Pb 0,66; Cd 0,04; Cr 1,97; olszy szarej odpowiednio: Mn 123,85; Zn 47,79; Cu 12,22; Pb 0,93; Cd 0,05; Cr 1,69; olszy czarnej: Mn 35,13; Zn 45,08; Cu 7,64; Pb 0,84; Cd 0,04; Cr 1,67. W przypadku manganu (Mn) i miedzi (Cu) stwierdzono statystycznie istotną różnicę pomiędzy wartościami średnimi koncentracji w liściach olszy szarej (odpowiednio Mn 123,85; Cu 12,22 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), a olszy czarnej (Mn 35,13; Cu 7,64 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i olszy zielonej (Mn 32,21; Cu 8,09 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (tab. 3).

Tab. 3. Koncentracja wybranych pierwiastków śladowych w liściach olsz wzrastających na składowisku odpadów paleniskowych „Lubień”

Tab. 3 Concentration of selected trace elements in the leaves of alders growing on combustion waste dump "Lubień"

Gatunek	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr
	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$					
Olsza zielona	32,21 ^a (16,14-50,49)	48,42 (44,38-53,96)	8,09 ^a (5,80-11,10)	0,66 (0,30-0,84)	0,04 (0,01-0,08)	1,97 (1,44-2,43)
Olsza szara	123,85 ^b (66,35-190,85)	47,79 (39,98-55,63)	12,22 ^b (9,61-14,40)	0,93 (0,78-1,20)	0,05 (0,03-0,07)	1,69 (1,54-1,88)
Olsza czarna	35,13 ^a (25,14-45,55)	45,08 (34,88-56,48)	7,64 ^a (6,44-8,73)	0,84 (0,56-1,16)	0,04 (0,03-0,05)	1,67 (1,43-1,91)
^{a, b} – tymi samymi literami oznaczono grupy jednorodne pod względem wartości średnich, grupy oznaczone różnymi literami różnią się istotnie z $p = 0,05$						

DYSKUSJA

W badanych odpadach paleniskowych nie stwierdzono wartości przekraczających dopuszczalnych stężeń oznaczonych pierwiastków śladowych według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165, poz. 1359). Fakt ten potwierdzają dostępne w tym zakresie dane literaturowe [Stolecki 2005]. Koncentracja pierwiastków śladowych w liściach analizowanych gatunków olsz również nie przekraczała wartości podawanych dla olsz wzrastających w naturalnych ekosystemach. W przypadku pierwiastków śladowych spełniających ważne role fizjologiczne w roślinach (Mn, Zn, Cu) nie stwierdzono również zagrożenia ze strony ich niedoboru [Kabata-Pendias, Pendias, 1999].

Określenie wskaźnika bioakumulacji (WB), stanowiącego stosunek koncentracji pierwiastka w roślinie do jego zawartości w glebie, wyraża zdolność roślin do pobierania pierwiastka z gleby (Kabata-Pendias, Pendias 1999). Analizując uzyskane wartości WB stwierdzono, że najbardziej podatnym pierwiastkiem na kumulację był cynk (wartości WB od 0,94 do 1,11) i mangan (WB od 0,30 do 1,20), a następnie miedź (WB od 0,36 do 0,65). Zdolność akumulacji przez olsze pozostałych analizowanych metali była bardzo niska i wynosiła w przypadku chromu od 0,09 do 0,12; ołowiu od 0,04 do 0,05 i kadmu od 0,03 do 0,05. Według danych literaturowych [Kabata-Pendias, Pendias, 1999] kadm jest metalem śladowym najbardziej mobilnym i najłatwiej kumulowanym przez rośliny. W świetle powyższych wyników można stwierdzić, że w warunkach przedmiotowego osadnika pobieranie i akumulacja chromu, ołowiu i kadmu przez rośliny może być hamowana. Na pobieranie metali ciężkich z gleby największy wpływ mają: skład granulometryczny, właściwości sorpcyjne, zawartość glebowej materii organicznej oraz odczyn gleby. Wśród wymienionych czynników w warunkach przedmiotowego osadnika decydujące znaczenie może mieć silnie zasadowy odczyn ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ 7,9-8,0; pH_{KCl} 7,8-7,9), który jak wiadomo, wpływa na obniżenie mobilności metali w roztworze glebowym i ich sorpcję przez rośliny.

Oprócz właściwości substratów glebowych duże znaczenie dla kumulacji pierwiastków śladowych ma także specyfika fizjologiczna poszczególnych gatunków roślin [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Spośród wprowadzonych 3 gatunków olsz najwyższymi współczynnikami akumulacji metali charakteryzowała się olsza szara. Widoczne to było szczególnie w przypadku manganu, gdy wskaźnik WB dla olszy szarej (1,20) był czterokrotnie większy niż w przypadku olszy zielonej (0,29) i olszy czarnej (0,30). Podobnie w przypadku miedzi, gdzie wartość WB dla olszy szarej wynosiła 0,65 i była prawie dwukrotnie wyższa niż w przypadku olszy zielonej i olszy czarnej, dla których wynosiła odpowiednio 0,36 i 0,35. To, oprócz dużych zdolności adaptacyjnych tego gatunku, może także wskazywać na ewentualną przydatność w fitoremediacji. Wymaga to jednak dalszych testów w warunkach gleb i substratów charakteryzujących się podwyższoną koncentracją pierwiastków śladowych.

Podsumowanie

- W warunkach osadnika odpadów paleniskowych ze spalania węgla brunatnego nie stwierdzono zagrożenia dla wzrostu wprowadzonych 3 gatunków olsz ze strony przekroczonej koncentracji badanych pierwiastków śladowych;
- Spośród testowanych na składowisku popiołów gatunków z rodzaju olsza (*Alnus* sp.) istotnie wyższą akumulację manganu (Mn) i miedzi (Cu) wyka-

zywała olsza szara. W przypadku pozostałych badanych pierwiastków różnice koncentracji w liściach olsz nie były istotne;

- Niskie wartości wskaźnika bioakumulacji (WB) świadczą o niskiej sorpcji pierwiastków śladowych (Cr, Pb i Cd) z odpadów paleniskowych, co związane jest z alkalicznym odczynem (wysokie wartości pH) obniżającym mobilność tych pierwiastków w substracie;
- Zawartość manganu (Mn), cynku (Zn) i miedzi (Cu) w liściach analizowanych gatunków olsz wskazuje na brak zagrożenia ze strony niedoboru tych mikroelementów.

LITERATURA

1. BAULE, H.; FRICKER, C.; 1973. Nawożenie drzew leśnych. PWRiL, Warszawa.
2. CARLSON, C.L.; ADRIANO, D.C.; 1991. Growth and elemental content of two tree species growing on abandoned coal fly ash basins. *Journal of Environmental Quality* 20(3), 581-587.
3. ČERMÁK, P.; 2008. Forest reclamation of dumpsites of coal combustion by-products (CCB). *Journal of Forest Science* 54 (6), 273-280.
4. DZ. U. NR 165, POZ. 1359. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.
5. HAYNES, R.J.; 2009. Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites – Challenges and research needs. *Journal of Environmental Management*, 90(1), 43-53.
6. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS H.; 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
7. KRZAKLEWSKI, W.; PIETRZYKOWSKI, M.; FRUKACZ T.; 2005. Charakterystyka PEW i pH odpadów paleniskowych Elektrowni "Bełchatów" zdeponowanych na składowisku "Lubień". *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie* 6, 48-50.
8. KRZAKLEWSKI, W.; PIETRZYKOWSKI, M.; WOŚ, B.; 2012. Survival and growth of alders (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn. and *Alnus incana* (L.) Moench) on fly ash technosols at different substrate improvement. *Ecological Engineering*, 49, 35-40.
9. OSTROWSKA, A.; GAWLIŃSKI, S.; SZCZUBIAŁKA, Z.; 1991. Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
10. PIETRZYKOWSKI, M.; KRZAKLEWSKI, W.; GAIK, G.; 2010. Ocena wzrostu zalesień z dominacją sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) na polstkach doświadczalnych na odpadach paleniskowych Elektrowni "Bełcha-

- tów". Inżynieria Środowiska. Zeszyty Naukowe, Uniwersytet Zielonogórski 17, 65-74.
11. STOLECKI L.; 2005. Wpływ sposobów składowania odpadów paleniskowych w wyrobisku końcowym odkrywki Bełchatów na środowisko wodne. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wrocław.

CONCENTRATION OF TRACE ELEMENTS (Mn, Zn, Cu, Cd, Pb, Cr) IN ALDER (*ALNUS* SP.) LEAVES USED AS PHYTOMELIORATION SPECIES ON FLY ASH DISPOSAL

S u m m a r y

The paper presents concentration of selected trace elements (Mn, Zn, Cu, Cd, Pb and Cr) in the leaves of green, grey and black alders, introduced experimentally as phytomelioration species on fly ash disposal "Lubień" (in Central Poland, PGE "Bełchatów" Power Plant). The largest accumulation of the trace elements by alder species was noted in case of zinc, manganese and copper. Accumulation of the other metals (chromium, lead and cadmium) in the alder leaves was very low. An extra reducing factor of the trace elements mobility in soil and uptake by trees was caused by alkaline pH (7.9-8.0 in H₂O). It was found that gray alder growing on fly ash was characterized by significantly higher accumulation of manganese (Mn) and copper (Cu), compared to the rest of the introduced alder species. Based on the results we assumed that there is no risk of toxic trace elements concentration for introduced species in the fly ash technosols substrate.

Key words: fly ash disposal, alder, trace elements

MAREK GAŚIOREK***CHLOROORGANICZNE ZANIECZYSZCZENIA
ŚRODOWISKA A WSKAŹNIK AOX***Streszczenie*

Przedstawiono podział, właściwości i znaczenie związków chloroorganicznych stanowiących zanieczyszczenia środowiska. Wskazano, iż metody chromatograficzne są jedynymi, pozwalającymi na pełną analizę chloroorganicznych zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych. Podkreślono, że najłatwiej stan zagrożenia tymi zanieczyszczeniami można ocenić poprzez wskaźnik AOX.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenia chloroorganiczne, halogenowane węglowodory, adsorbowalne związki halogenoorganiczne, AOX

WPROWADZENIE

Powszechnie wiadomo, iż substancje chemiczne stanowią duże zagrożenie dla środowiska. Wydaje się, iż ostatnio ta negatywna rola przypisywana jest częściej związkom organicznym. Wiele z nich należy uznać za substancje szkodliwe dla zdrowia, a nawet potraktować jako trucizny o różnorodnym działaniu toksycznym. Związki te, rozumiane jako zanieczyszczenia środowiska stały się poważnym problemem ekologicznym.

Do tego typu substancji należy bezwzględnie zaliczyć różnego typu związki halogenoorganiczne, czyli takie, które w swoich cząsteczkach posiadają jeden lub więcej atomów chlorowca – najczęściej chlor, rzadziej fluot, brom lub jod. W niewielkich ilościach występują jako produkty naturalnie wytwarzane przez organizmy żywe, lub powstają w większych ilościach w wyniku takich procesów jak pożary lasów czy wybuchy wulkanów. Ilość związków halogenoorganicznych pochodząca ze źródeł naturalnych i tak jest niewielka w porównaniu z ilością tych zanieczyszczeń pochodzącą ze źródeł antropogenicznych. Zdecydowanie największym emitorem tych substancji do środowiska jest przemysł i szeroko rozumiana sfera usług. Zanieczyszczenia chloroorganiczne (udział

* Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska

pozostałych chlorowcopochodnych jest znacznie mniejszy) przenikają do środowiska z uwagi na:

- działalność przemysłu, w tym stosowanie technologii wykorzystujących związki chloru,
- stosowanie w rolnictwie, sadownictwie i leśnictwie pestycydów chloroorganicznych,
- nie zawsze prawidłową utylizację termiczną odpadów,
- przenikanie zanieczyszczeń chloroorganicznych ze składowisk odpadów,
- odprowadzanie niedostatecznie oczyszczonych ścieków do środowiska gruntowo-wodnego,
- wykorzystywanie substancji chloroorganicznych w takich dziedzinach jak: usługi, medycyna itp.

Zanieczyszczenia halogenoorganiczne środowiska to najczęściej: halogenowane węglowodory, pestycydy chloroorganiczne i inne związki chlorowcoorganiczne, w tym: dioksyny, polichlorowane bifenyle, trihalometany, freony itp. [Alloway i Ayres 1999, Beran i Gryglewicz 1997, Grochowalski 1996, Grochowalski i Chrząszcz 1997, Knypl i Knypl 1997, Makles i in.2001, Płaza 1994, Sokołowski 1994].

Z uwagi na zjawisko izomerii, związki halogenoorganiczne są bardzo liczne i różnorodne. Wystarczy zaznaczyć, iż polichlorowane bifenyle łącznie z dioksynami mogą występować w postaci 419 odmian izomerycznych [Beran i Gryglewicz 1997, Grochowalski i Chrząszcz 1997, Sokołowski 1994]. Oznaczanie w próbkach środowiskowych zawartości zanieczyszczeń halogenoorganicznych jest więc zadaniem trudnym i często bardzo czasochłonnym, mimo iż zwykle w tym celu stosowane są metody instrumentalne [Dojlido i Zerbe 1997]. Problem jest niezwykle ważny, ponieważ dane uzyskane z ilościowych analiz ww. próbek pozwalają na właściwą ocenę stanu środowiska i jego zagrożeń, zwłaszcza że istotnym jego elementem jest człowiek. Często stosuje się szybsze i mniej kosztowne oznaczanie grupy związków w postaci sumarycznego wskaźnika wydaje się korzystnym rozwiązaniem tego problemu. W przypadku zanieczyszczeń halogenoorganicznych stosuje się najczęściej wskaźnik AOX (adsorbable organic halogens), który określa sumaryczną zawartość halogenu w związkach organicznych zdolnych do adsorpcji na węglu aktywnym [Bellok 1997, Dojlido i Zerbe 1997, Dmitruk i in.2010, Gekeler 2001, Juszczuk i in.2010, Piaścik 2006, Olsieńska i Figna 2007]. Akty normatywno-prawne chętnie posługują się wskaźnikiem AOX ustalając np. najwyższe dopuszczalne jego wartości w wodach, ściekach itp. Należy jednak pamiętać, że istotą parametru AOX jest uzgodniona metoda pomiarowa.

Celem pracy było udzielenie odpowiedzi na pytanie, czy zagrożenie środowiska związkami chlorowcoorganicznymi należy oceniać poprzez sumaryczne wskaźniki np. AOX, czy też raczej korzystać z oznaczeń pojedynczych związ-

ków (ewentualnie wyselekcjonowanych grup związków) i w ten sposób oceniać ich wpływ na człowieka i środowisko.

ZANIECZYSZCZENIA CHLOROORGANICZNE – PODZIAŁ I BUDOWA

Jak wiadomo typowe związki halogenoorganiczne występujące w próbkach środowiskowych można podzielić na kilka grup, a każdą z nich można podzielić na szereg innych [Beran i Gryglewicz 1997, Dmitruk i in.2006, Dojlido 1997, Grochowalski 1996, Grochowalski i Chrzęszcz 1997, Knypl i Knypl 1997, Kowal i Świdorska-Bróz 2009, Makles i in.2001, Płaza 1994, Sokołowski 1994]. Z wiadomych względów, w klasyfikacji zanieczyszczeń chlorowcoorganicznych zdecydowanie przeważają związki chloroorganiczne. Biorąc pod uwagę strukturę cząsteczek tych związków, ale także zagrożenie jakie stanowią dla środowiska, można wyróżnić następujące grupy tych zanieczyszczeń:

- halogenowane węglowodory alifatyczne, w tym:
 - lotne chlorowane węglowodory alifatyczne
 - trihalometany (THM)
 - freony
- halogenowane węglowodory aromatyczne, w tym:
 - polichlorowane benzeny (PCBz) i ich alkilopochodne
 - polichlorowane bifenyle (PCB)
 - inne polichlorowane węglowodory aromatyczne
- uboczne produkty dezynfekcji wody, w tym:
 - kwasy halogenooctowe (HAA)
 - chlorofenole
- dioksyny, w tym:
 - polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD)
 - polichlorowane dibenzofurany (PCDF)
- pestycydy chloroorganiczne, np. DDT i jego metabolity
- inne zanieczyszczenia chloroorganiczne

Lotne chlorowane węglowodory alifatyczne

Lotne chlorowane węglowodory alifatyczne to grupa chloropochodnych węglowodorów alifatycznych charakteryzujących się stosunkowo niskimi temperaturami wrzenia i dość dużą prężnością par. Najbardziej znane to: chlorek metylenu (dichlorometan), czterochlorek węgla (tetrachlorometan), 1,2-dichloroetan, chlorek winylu (chloroeten), tetrachloroetylen (1,1,2,2-tetrachloroeten), trichloroetylen (1,1,2-trichloroeten) i inne [Dojlido 1997]. Budowa ich cząsteczek jest stosunkowo prosta, co pokazują poniższe wzory:

CH_2Cl_2 chlorek metylenu	CCl_4 czterochlorek węgla
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ dichloroetan	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ chlorek winylu
$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ tetrachloroetylen	$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ trichloroetylen

Trihalometany (THM)

Trihalometany, zwane inaczej haloformami są chlorowcowymi pochodnymi metanu o wzorze ogólnym CHX_3 , gdzie pod symbolem X znajduje się chlor lub brom. Trihalometany najczęściej występują jako uboczne produkty dezynfekcji wody przy pomocy chloru. Głównym przedstawicielem trihalometanów jest trichlorometan (chloroform) CHCl_3 . Pozostałe THM-y to: bromodichlorometan CHBrCl_2 , dibromochlorometan CHBr_2Cl i tribromometan (bromoform) CHBr_3 [Dojlido 1995, Nawrocki 2005].

Freony

Freony, inaczej chlorofluorowęglowodory są halogenopochodnymi węglowodorów alifatycznych. W ich cząsteczkach atomy wodoru zostały zastąpione atomami fluoru i chloru [Szperliński 2002, Wesołowski 2010]. Jest to obszerna grupa halogenowanych węglowodorów, w ramach której można wyróżnić: chloro-fluorowęglowodory (CFC), wodoro-chloro-fluorowęglowodory (HCFC), wodoro-fluorowęglowodory (HFC) i inne [Wesołowski 2010]. Typowe freony, znajdujące zastosowanie np. w chłodnictwie są najczęściej pochodnymi metanu lub etanu. Poniższe wzory pokazują, iż zwykle są to związki o nieskomplikowanej budowie:

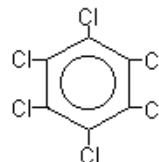
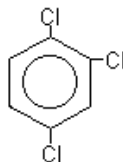
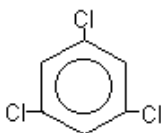
CFCl_3 freon 11 (trichlorofluorometan), CHFCl_2 freon 21 (dichlorofluorometan)

$\text{CClF}_2\text{-CCl}_2\text{F}$ freon 113 (1,2,2-trichloro-1,1,2-trifluoroetan)

Zagrożenie środowiska freonami sprowadza się do ich udziału w efekcie cieplarnianym oraz w powstawaniu tzw. dziury ozonowej. Jest to szeroki i odrębny temat [Szperliński 2002, Radović 1997].

Polichlorowane benzeny (PCBz) i ich alkilopochodne

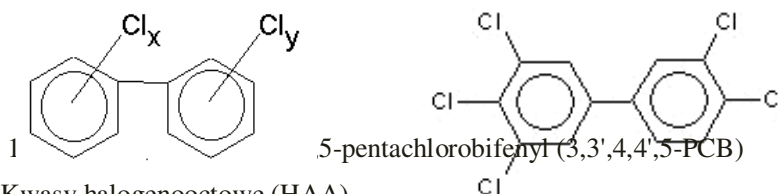
Polichlorowane benzeny wraz z ich pochodnymi należą do stosunkowo prostych związków organicznych, jednak są to substancje szkodliwe, niebezpieczne dla zdrowia [Alloway i Ayres 1999, Dojlido 1995].



1,3,5-trichlorobenzen 1,2,4-trichlorobenzen heksachlorobenzen (HCB)

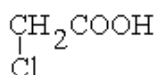
Polichlorowane bifenyly (PCB)

Polichlorowane bifenyly mogą występować w postaci 209 odmian izomerycznych tzw. kongenerów, co wynika z faktu, iż do każdego z dwóch pierścieni można wprowadzić od jednego do pięciu atomów chloru [Beran i Gryglewicz 1997]. Obok przedstawiono wzór strukturalny 3,3',4,4',5-pentachlorobifenylu.

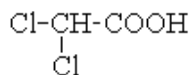


Kwasy halogenooctowe (HAA)

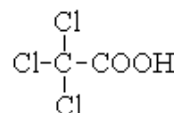
Kwasy halogenooctowe to następna obok haloformów grupa związków będąca produktem ubocznym chlorowania wody [Kowal i Świdorska-Bróz 2009, Nawrocki 2005, Dojlido i in.1999]. Najważniejszym z nich jest kwas monochlorooctowy (MCAA).



kwas monochlorooctowy



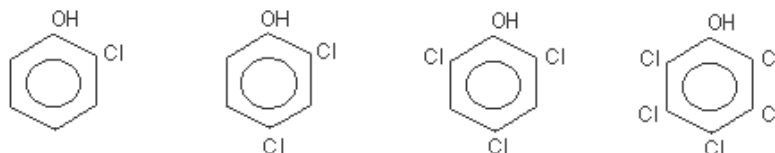
kwas dichlorooctowy



kwas trichlorooctowy

Chlorofenole

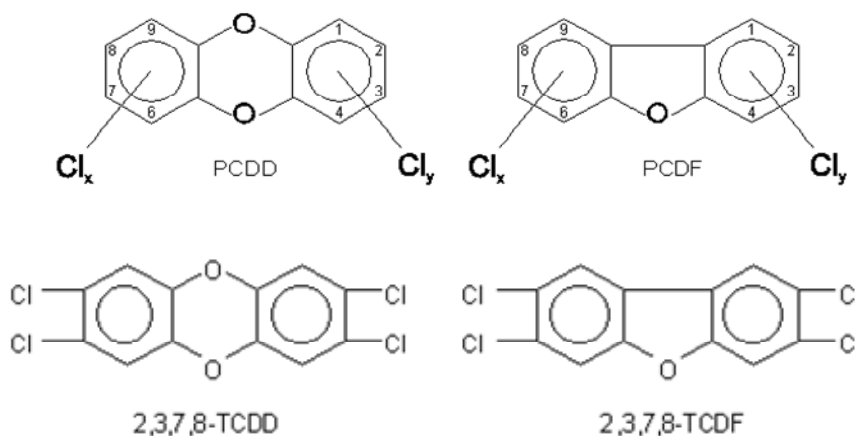
Chlorofenole to pochodne węglowodorów aromatycznych, charakteryzujące się obecnością grupy hydroksylowej i jednym lub kilkoma podstawnikami chlorowymi. Mogą powstawać w różnych procesach technologicznych m.in. podczas dezynfekcji chlorem wody i ścieków [Dmitruk i in.2006].



2-chlorofenol 2,4-chlorofenol 2,4,6-trichlorofenol pentachlorofenol

Polichlorowane dibenzodoksyny (PCDD) i polichlorowane dibenzofurany (PCDF)

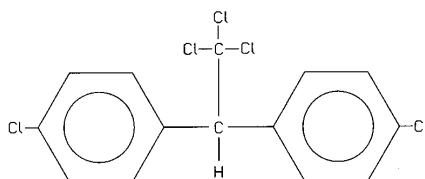
Jeśli przyjmiemy, że dioksynami będziemy nazywać pochodne chlorowe di-benzo-(1,4)-dioksyny i dibenzofuranu, to mogą one występować w postaci 210 kongenerów, w tym 75 to polichlorowane dibenzodoksyny, a 135 to polichlorowane dibenzofurany [Grochowalski i Chrzęszcz 1997, Sokołowski 1994]. Poniżej przedstawiono możliwości podstawienia atomów chloru w cząsteczkach prekursorów PCDD i PCDF ($1 \leq x \leq 4$, $1 \leq y \leq 4$, $1 \leq (x+y) \leq 8$, oraz wzory strukturalne przykładowych dioksyn: 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodoksyny i 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuranu



Należy jednak zaznaczyć, że spotyka się również szersze rozumienie pojęcia „dioksyny” i wtedy można nim objąć: polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF), a nawet inne: polichlorowane terfenyle (PCT), polichlorowane kwaterfenyle (PCQ) itp. [Sokołowski 1994, Płaza 1994, Knypl i Knypl 1997, Grochowalski i Chrząszcz 1997].

Pestycydy chloroorganiczne

Do najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń środowiska z pewnością należą pestycydy, w tym pestycydy chloroorganiczne. Najbardziej znane to DDT i jego metabolity [Biziuk 2001]. Z chemicznego punktu widzenia DDT jest chloropochodną difenyloetanu stąd też jego nazwa: 1,1,1-trichloro-2,2-(4-chlorofenyl)-etan.



CHARAKTERYSTYKA ZWIĄZKÓW AOX

Halogenoorganiczne zanieczyszczenia środowiska to efekt głównie działalności człowieka. Aby ocenić w miarę szybko stan środowiska zagrożonego tymi zanieczyszczeniami stosuje się kilka wskaźników. Najczęściej stosowanym jest wskaźnik AOX (adsorbable organic halogens). Jest to umowny parametr analityczny, określający całkowitą zawartość w próbce środowiskowej związków organicznych zawierających chlorowce, adsorbujących się na węglu aktywnym w określonych warunkach wykonywania oznaczenia [Czarniecka i in.2007, Gekeler 2001, Jancewicz i in.2011, Juszczak i in.2010, Piaśnik 2006]. Wiadomo, iż wśród zanieczyszczeń halogenoorganicznych główną rolę odgrywają związki chloroorganiczne, ponieważ to one są powszechnie wykorzystywane w działalności człowieka. Sam problem powstawania związków AOX jest bardzo rozległy i wymaga jako całość oddzielnych opracowań. Wystarczy wspomnieć, iż główne źródła związków oznaczanych jako AOX do środowiska to:

- przemysł chemiczny, tekstylny, celulozowo-papierniczy i inne, wykorzystujące procesy chlorowania,
- przemysł metalurgiczny (procesy termiczne, spalanie, spiekanie itp.),
- rolnictwo, sadownictwo, leśnictwo wykorzystujące pestycydy chloroorganiczne,
- zakłady stosujące dezynfekcję wody lub ścieków w oparciu o procesy chlorowania,
- instalacje spalające odpady lub osady ściekowe,
- inne (awarie urządzeń elektrotechnicznych, odcieki ze składowisk itp.)

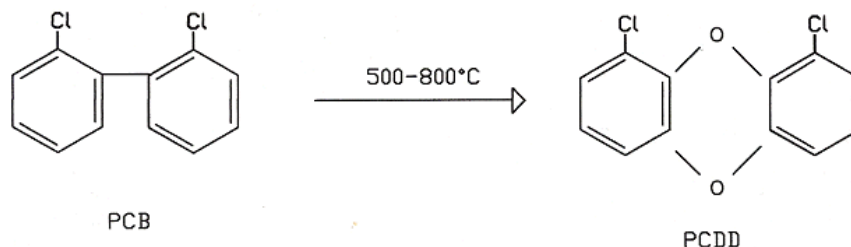
Przemysł chemiczny, a zwłaszcza przemysł syntezy organicznej często stosuje procesy chlorowania aby uzyskać półprodukty do dalszych syntez lub otrzymać końcowe produkty chloroorganiczne o pożądanych właściwościach. Należą do nich: rozpuszczalniki (dichlorometan, trichloroetylen, chloroform), środki gaśnicze (czterochlorek węgla), półprodukty do polimeryzacji (chlorek winylu), środki dezynfekcyjne, impregnacyjne, lecznicze, barwniki itp. Duże ilości chloroorganicznych zanieczyszczeń zawierają ścieki przemysłowe z fabryk produkujących chlor, sodę lub z zakładów celulozowo-papierniczych wykorzystujących przy przeróbce celulozy gazowy chlor lub dwutlenek chloru [Gekeler 2001].

Z emisją zanieczyszczeń chloroorganicznych mamy także do czynienia w związku z produkcją i dalej wykorzystywaniem pestycydów (DDT, heksachlorocykloheksan, pentachlorofenol i inne) [Dojlido 1995, Dojlido 1997, Gekeler 2001, Szweczyk i Długoński 2007]. Eliminacja szkodników zagrażających uprawom rolnym, sadom, ogrodom i lasom poprzez stosowanie pestycydów skutkuje jednak zanieczyszczeniem środowiska gruntowo-wodnego.

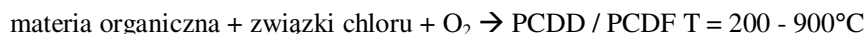
Innym źródłem zagrożenia środowiska, a zwłaszcza człowieka są procesy dezynfekcji wody za pomocą chloru. Są one niezwykle istotne ponieważ doty-

czą wody przeznaczonej do spożycia przez ludność. Chlor reagując z substancjami organicznymi zawartymi w wodzie tworzy różnego rodzaju uboczne produkty dezynfekcji, w tym THM-y, kwasy halogenooctowe, halogenowane ketony oraz aldehydy, chlorofenole i szereg innych [Nawrocki 2005]. Należy zaznaczyć, że wśród związków halogenoorganicznych dominują chloropochodne, a ogólna zawartość tych zanieczyszczeń zależy od takich czynników jak: dawka chloru, zawartość organicznych prekursorów, temperatura, pH i szereg innych [Kowal i Świdarska-Bróż 2009, Dojlido 1995].

Niezwykle toksycznymi chloroorganicznymi zanieczyszczeniami są chlorowane węglowodory aromatyczne, a zwłaszcza polichlorowane bifenyle i dioksyny. PCB znalazły szerokie zastosowanie, z uwagi na doskonałe właściwości elektrotechniczne (ciecze transformatorowe, elektroizolacyjne, hydrauliczne, smary, półprodukty do farb, tworzyw sztucznych, plastifikatorów itp.). Z uwagi na powyższe, każdy produkt zawierający PCB jest potencjalnym źródłem skażenia środowiska. Realnymi emitarami PCB są składowiska odpadów, spalarnie odpadów i osadów ściekowych, a także awarie urządzeń elektrotechnicznych np. stacji transformatorowych. Nieprawidłowa eksploatacja spalarni może prowadzić do emisji stosunkowo dużych ilości dioksyn zgodnie poniższym schematem. Dioksyny ze względu na swoją biologiczną aktywność uznano za jedno z najgroźniejszych trucizn.



Dioksyny pojawiają się wszędzie tam, gdzie w obecności powietrza wystąpią wspólnie trzy czynniki: związki chloru, substancje organiczne i wysoka temperatura:



Dioksyny pojawiają się zatem podczas spalania odpadów organicznych, zwłaszcza komunalnych, ale także w odciekach ze składowisk odpadów i w ściekach przemysłowych. Mimo, iż są to związki nie mające żadnego zastosowania, stanowią czasami zanieczyszczenia towarzyszące produkcji chemicznej (np. produkcja pestycydów) i wydostając się poza obieg technologiczny stają się niezwykle toksycznym zanieczyszczeniem środowiska [Tuppurainen i in. 1998, Grochowski 2001, Wielosiński 2001, Wielosiński 2002].

Właściwości fizyczno-chemiczne zanieczyszczeń chloroorganicznych ułatwiają ich rozprzestrzenianie się w środowisku. Związki te trudno rozpuszczają się w wodzie, ale są lipofilne. Często są odporne na działanie podwyższonej temperatury i promieniowania widzialnego a rozkładowi ulegają w wysokiej temperaturze (np. nieodwracalny rozkład dioksyn w temperaturze $> 1200^{\circ}\text{C}$). Wykazują się dużą zdolnością do sorpcji w glebie, pyłach i osadach. Większość z nich (PCB, dioksyny) charakteryzują się niewielką biodegradowalnością, zdolnością do biokumulacji, trwałością we wszystkich elementach środowiska (persystencja). Wszystkie zanieczyszczenia chloroorganiczne wykazują się mniej lub bardziej toksycznym oddziaływaniem na organizmy żywe, w tym na organizm człowieka. Chlorowane węglowodory alifatyczne, a w znacznie większym stopniu chloropochodne aromatyczne i chloroorganiczne pestycydy przyczyniają się do wielu chorób, m.in. powodują zaburzenia układu nerwowego, uszkadzają organy wewnętrzne, obniżają zdolności immunologiczne organizmu itp. Często wykazują działania kancerogenne, także embriogenne i mutagenne. Szczególnie negatywnie wyróżniają się w tym przypadku polichlorowane bifenyle, a zwłaszcza dioksyny [Szewczyk i Długoński 2007, Grochowalski 2001, Grochowalski 2002, Lulek 2000, Gribble 1974, Grochowalski i Chrzęszcz 1997, Sokołowski 1994, Starek 2001, Makles i in. 2001].

W przypadku dioksyn i polichlorowanych bifenyli oznacza się w sumie 29 najbardziej toksycznych kongenerów PCDD/PCDF i PCB. Poziom toksyczności próbki wyrażony wartością TEQ (Toxic Equivalency) uzależniony jest od stężenia zanieczyszczenia i jego równoważnego współczynnika toksyczności TEF (Toxic Equivalent Factor). Różnice w toksyczności poszczególnych kongenerów są znaczne, czego wyrazem jest duże zróżnicowanie wartości współczynników TEF. Widać to w tabeli 1 pokazującej kongenery o najwyższej i najniższej wartości współczynnika TEF.

Najbardziej toksyczna jest 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioksyna; stąd współczynnikowi TEF tej dioksyny przypisano wartość równą 1. Taką samą wartością tego współczynnika charakteryzuje się 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzodioksyna. Porównując wartości współczynników TEF należy stwierdzić, że dioksyny są bardziej toksyczne niż PCB. Często jednak poziom toksyczności TEQ dla PCB jest wyższy, niż dla PCDD/PCDF z uwagi na to iż te pierwsze występują w większym stężeniu. Ryzyko wynikające z narażenia na PCB może być porównywalne, a nawet większe niż ryzyko związane z dioksynami.

Tab.1. Kongenery PCDD/F i PCB o najwyższym i najniższym równoważnym współczynnikiem toksyczności (TEF) [Van den Berg i in.1998]

Tab.1. PCDD/F and PCB congeners with the highest and lowest toxic equivalent factor (TEF) [Van den Berg et al.1998]

Kongener PCDD	Współczynnik TEF	Kongener PCDF	Współczynnik TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-P5CDD	1		
OCDD	0,0001	OCDF	0,0001
Kongener Non-orto PCB	Współczynnik TEF	Kongener Mono-orto PCB	Współczynnik TEF
PCB 126	0,1	PCB 114,156,157	0,0005
PCB 81	0,0001	PCB 167	0,00001

WARTOŚCI PARAMETRU AOX DLA PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

Jak już pisano, stan zanieczyszczenia środowiska związkami chloroorganicznymi można oceniać oznaczając zawartość poszczególne substancji albo poprzez sumaryczne wskaźniki np. AOX. Jest on stosowany najczęściej w przypadku wód, ścieków, osadów rzek i jezior, gruntów itp.[Jancewicz i in.2011, Czarniecka i in.2007, Bojakowska i Bellok 2001].

Polskie prawo uwzględnia wskaźnik AOX przy ocenie wód podziemnych, ustalając wartość graniczną AOX od 0,01 do powyżej 0,3 g Cl/m³, w zależności od klas czystości wody [Rozp.Min.Środ. 2008]. Zgodnie z polskim prawodawstwem przy wprowadzaniu ścieków do wód i ziemi najwyższa dopuszczalna wartość AOX, w zależności od rodzaju ścieków i ich pochodzenia wynosi: 0,5-5,0 g Cl/m³, a przy wprowadzaniu do kanalizacji – 1,0 g Cl/m³ [Rozp.Min.Środ. 2009, Rozp.Min.Bud. 2006].

Stosunkowo wysokimi wartościami wskaźnika AOX charakteryzują się ścieki, zwłaszcza ścieki przemysłowe (celulozownie, zakłady papiernicze), ale także szpitalne i komunalne, co pokazuje tabela 2 [Dmitruk i in. 2010]. W przypadku wód, zagrożenie chloroorganicznymi zanieczyszczeniami dotyczy głównie wód powierzchniowych. Tabela 3 pokazuje zawartość substancji AOX w wodach niektórych rzek polskich. Należy dodać, iż wody powierzchniowe w Polsce nie mogą być zaliczone do wód czystych pod względem zawartości związków AOX [Piaścik 2006]. Dla porównania oznaczono również substancje AOX w osadach Wisły i stwierdzono, iż ich zawartość waha się w granicach od 11,5 mg Cl/kg do 36,1 mg Cl/kg [Piaścik 2006].

Tab.2. Parametr AOX w ściekach [Dmitruk i in. 2010]

Tab.2. AOX parameter in wastes [Dmitruk et al. 2010]

Oznaczany parametr	Rodzaj ścieków (lokalizacja)	Wartość stężenia, $\mu\text{g Cl/dm}^3$	Rok
AOX	Ścieki bytowo-gospodarcze, oczyszczone (Polska)	250,0	2007
	Ścieki (przemysł spożywczy) oczyszczone	82,0	
	Ścieki z drukarni (Polska)	109,0-184,0	
	Ścieki z pralni (Polska)	170,0	
	Ścieki bytowe	50,0-250,0	-
	Ścieki miejskie, oczyszczone	42,0-1530,0	-
	Ścieki szpitalne, oczyszczone	261,0-2840,0	-
	Ścieki z celulozowni, oczyszczone	1700,0-23 000,0	-
	Ścieki z zakładów papierniczych (Kanada)	87 000,0	-
	Ścieki przemysłowo-gospodarcze, oczyszczone (Rejon Gazy)	106,0	2004, 2006
	Ścieki przemysłowe (Rejon Gazy)	84,0-42 874,0	

Jest to zgodne z obserwacjami innych autorów [Bojakowska i Bellok 2001], wg których niezanieczyszczone osady rzeczne charakteryzują się wartością wskaźnika AOX mniejszą niż 20 mg Cl/kg. Jeśli wartość wskaźnika AOX przekracza 50 mg Cl/kg to prawdopodobnie są to osady zanieczyszczone antropogenicznymi związkami chloroorganicznymi. Wskaźnik AOX niezanieczyszczonych osadów jeziornych, zwykle bogatszych w materię organiczną, wynosi około 80 mg Cl/kg. Osady jeziorne zanieczyszczone charakteryzują się wskaźnikiem AOX przekraczającym 90-100 mg Cl/kg. Osady zawierające polichlorowane zanieczyszczenia np. PCB wykazują się podwyższoną wartością parametru AOX.

Tab. 3. Zawartość AOX w wodach rzek polskich [Piaścik 2006]

Tab. 3. AOX content in the waters of polish rivers [Piaścik 2006]

Pochodzenie próbki	AOX [$\mu\text{g Cl/dm}^3$]
Kacza/Gdynia	< 10-28,6
Wisła/ Warszawa	66
Ner/Rozogów	11,2-20,0
Ner/Konstantynów	43,0-146,0
Ner/Mirosławiec	31,0-130,0
Ner/Szydłów	33,0-81,1
Ner/Małyń	24,0-80,4
Wisła/Nowe Brzesko	15,8-51,6
Wisła/Jabłonna	20,5-41,9
Wisła/Leszkowy	18,1-124

Przykładowe zawartości związków AOX w innych próbkach środowiskowych przedstawiają się następująco [Bojakowska i Bellok 2001, Włodarczyk-Makuła i Janosz-Rajczyk 2006]:

- osady ściekowe z oczyszczalni: 170-300 mg Cl/kg,
- gleba: około 40,5 mg Cl/kg,
- gleba lesna: 20-360 mg Cl/kg.

W przypadku wody do picia poddanej chlorowaniu o zawartości AOX w dużej mierze decydują trihalometany, a zwłaszcza trichlorometan. Przykładowe zawartości samego trichlorometanu w próbkach pobranych w kilku miastach Polski zawierały się w przedziale: 11-82 $\mu\text{g/dm}^3$ [Dojlido 1995], co w przeliczeniu na wskaźnik AOX daje wartość: 9,8-73,1 $\mu\text{g Cl/dm}^3$.

OZNACZANIE ŚRODOWISKOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ CHLOROORGANICZNYCH A WSKAŹNIK AOX

Oznaczanie w próbkach środowiskowych zawartości zanieczyszczeń chloroorganicznych jest niezwykle trudnym i skomplikowanym zadaniem. Próbki środowiskowe często są złożonymi układami, wielofazowymi i wieloskładnikowymi. Można indywidualnie oznaczać wybrane związki chloroorganiczne lub ich zespoły, albo ich sumaryczną zawartość, wyrażając ją za pomocą wskaźników sumarycznych np. AOX.

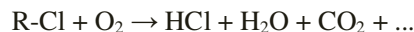
Istnieje wiele metod analitycznych stosowanych do oznaczeń w/w substancji, lecz obecnie najczęściej wykorzystuje się metody chromatograficzne, które w niektórych przypadkach są jedynymi, pozwalającymi na pełną analizę jakościową i ilościową. Zwykle stosuje się chromatografię gazową lub cieczową, które należą do typowych metod instrumentalnych, umożliwiających oznaczanie takich substancji jak: trihalometany, chlorofenole, polichlorowane bifenyle czy dioksyny. [Dojlido i Zerbe 1997]. Współczesna chromatografia gazowa stosuje kapilarne kolumny chromatograficzne i szereg czułych detektorów. W przypadku oznaczania pochodnych chloroorganicznych typowymi detektorami są ECD i MS. Bezpośrednie oznaczanie chloroorganicznych zanieczyszczeń zwykle jest poprzedzane przygotowaniem próbki do analizy chromatograficznej, polegającym na wydzieleniu i ewentualnym zagęszczeniu oznaczanych związków. Ogólnie stosowaną metodą wydzielenia analitu z matrycy jest ekstrakcja. Można wyróżnić trzy typy ekstrakcji: ekstrakcja ciecz-ciecz, ekstrakcja ciecz-ciało stałe (SPE, MSPE) i ekstrakcja ciecz-gaz. Ta ostatnia realizowana jest metodą statyczną (head space, HS) lub metodą dynamiczną (purge and trap, PT) [Bartulewicz i in. 1997a, Bartulewicz i in. 1997b].

Istnieją jednak metody pozwalające na bezpośrednią analizę chromatograficzną np. norma PN-C-04549-1 [PN-C-04549-1:1999] umożliwia oznaczenie THM-ów i innych chlorowanych węglowodorów w wodzie na drodze bezpośredniego dozowania próbki na kolumnę chromatograficzną. Oznaczanie PCB w próbkach środowiskowych wymaga jednak wydzielenia analitu z matrycy, oczyszczenia, zatężenia oraz analizy metodą kapilarnej chromatografii gazowej przy zastosowaniu detektora ECD lub MS. Procedury postępowania, sprzęt i odczynniki oraz warunki chromatografowania zostały opisane w polskiej normie dotyczącej oznaczania zawartości wybranych polichlorowanych bifenyli (PCB nr. 28,52,101,118,138,153,180) w wodzie [PN-C-04579-1, 1999].

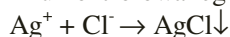
Oznaczanie dioksyn to zespół szczególnie trudnych i czasochłonnych a jednocześnie kosztownych procedur [Grochowski 2000]. Próbkę zadaje się wzorcową mieszaniną PCDD/PCDF znaczoną izotopem węgla ^{13}C . Analit wydziela się zwykle na drodze ekstrakcji np. toluenem. Następnie oczyszcza, np. na drodze długotrwałej dializy techniką SPM (Semi Permeable Membranes). Typowy czas dializy to 40-72 godz. Analizę jakościową i ilościową dioksyn prowadzi się stosując technikę wysokorozdzielczej chromatografii gazowej z wykorzystaniem kolumn kapilarnych i spektrometrów masowych jako detektorów. Podstawą do oznaczania zawartości dioksyn jest norma EN-1948, wprowadzona w krajach Unii Europejskiej od 1997 r. Norma ta dotyczy jedynie analizy próbek gazowych [EN-1948].

Ocena stanu zanieczyszczenia środowiska substancjami chloroorganicznymi okazuje się być kłopotliwa, trudna i kosztowna, o ile ma być dokonana w oparciu o oznaczenia indywidualnych związków. Zawartość związków chloroorganicznych może być wyrażona za pomocą wskaźników sumarycznych (TOX,

AOX, EOX), spośród których najczęściej stosowany jest AOX. Analityka oznaczeń AOX w próbkach środowiskowych opiera się na międzynarodowej normie opisującej oznaczanie adsorbowlanych na węglu aktywnym związków halogenoorganicznych (AOX) [PN-EN ISO 9562:2007]. W praktyce dotyczy to głównie związków chloroorganicznych. Metoda sprowadza się do trzech etapów: adsorpcji tych związków na węglu aktywnym, spalaniu ich w atmosferze tlenu i kulometrycznym oznaczeniu produktów spalania [Jancewicz i in.2011]. Stężenie chlorków nieorganicznych powinno być mniejsze niż 1 g/dm^3 . Przed procesem adsorpcji próbkę zakwasza się kwasem azotowym (V) do $\text{pH} < 2$. Adsorpcję można prowadzić na drodze: wytrąsania, mieszania z krążkiem węglowym lub metodą kolumnową. Po procesie adsorpcji sorbent węglowy przemywa się roztworem azotanu (V) sodu w celu usunięcia chlorków nieorganicznych. Następnie węgiel aktywny wraz z zaadsorbowanymi związkami chloroorganicznymi zostaje spalony w strumieniu tlenu w temperaturze co najmniej 950°C [Jancewicz i in.2011, Juszczuk i in.2010]. Reakcja spalania chloropochodnych zachodzi zgodnie ze schematem:

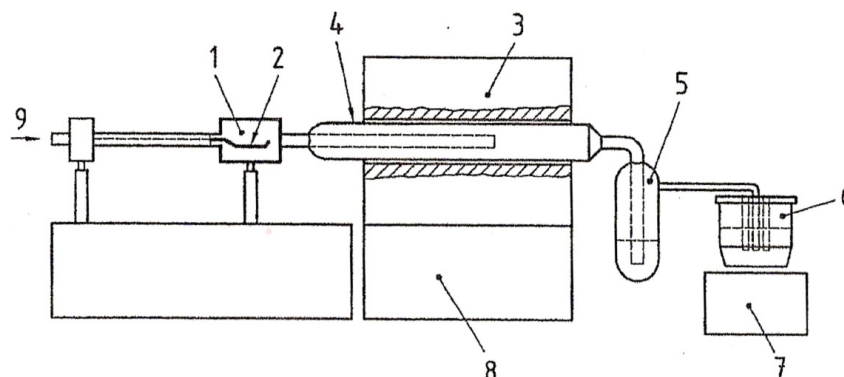


Powstający w wyniku reakcji chlorowodor oznacza się najczęściej na drodze kulometrycznego miareczkowania argentometrycznego [Juszczuk i in.2010, Piaśnik 2006, Drewes i Jekel 1998, Schulz i Hahn 1998]. Naczyńko kulometryczne zawiera dwie zanurzone w elektrolicie elektrody: srebrną anodę i elektrodę kombinowaną jako katodę. Po wprowadzeniu produktów spalania chloropochodnych do elektrolitu powstające w nim aniony Cl^- reagują z kationami Ag^+ , które pojawiają się w wyniku kontrolowanego procesu elektrolitycznego.



Całkowite związanie anionów Cl^- skutkuje wzrostem stężenia kationów Ag^+ , co oznacza punkt końcowy miareczkowania. Ilość kationów Ag^+ wytworzonych do osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania, a zatem i zawartość anionów Cl^- oblicza się w oparciu o prawo Faradaya, biorąc pod uwagę wielkość ładunku elektrycznego pochłoniętego do chwili zakończenia miareczkowania. Metoda jest zalecana jako referencyjna do oznaczania AOX w wodzie i ściekach [PN-EN ISO 9562: 2007]. Schemat aparatury do oznaczania AOX pokazano na rys. 1.

Obecnie dostępnych jest na rynku kilkanaście typów analizatora AOX. Składają się one przeważnie z kilku modułów sterowanych komputerowo, pozwalających na pełną analizę i edycję wyników. Przykładem takiego urządzenia może być analizator LTX 2000+ firmy Labtech [LABTECH]. Aparat ten pozwala na oznaczenia AOX, ale także TX, EOX i VOX. Niektóre parametry charakteryzujące ten analizator: czas analizy w przypadku AOX do 6 minut, maksymalna temperatura pieca 1200°C , precyzja lepsza niż 1,5% w zakresie 10-50 $\mu\text{g Cl}$.



Elementy analizatora: 1 - wprowadzenie próbki z AOX, 2 - próbka z AOX, 3 - piec, 4 - rura do spalania, 5 - absorber wypełniony kwasem, 6 - celka kulometryczna, 7 - mieszkadło, 8 - urządzenie kontrolujące temperaturę i przepływ gazu, 9 - wlot gazu do spalania.

Rys. 1. Schemat analizatora do oznaczeń AOX [PN-EN ISO 9562:2007]

Fig.1. Scheme of the analyser for determination of AOX [PN-EN ISO 9562:2007]

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Chlorowcoorganiczne, a głównie chloroorganiczne zanieczyszczenia środowiska stanowią liczną grupę związków organicznych różniących się strukturą, właściwościami fizyczno-chemicznymi i aktywnością biologiczną. Podstawowym przyczyną pojawiania się tych związków jest działalność gospodarcza człowieka, a głównym źródłem emisji tych substancji do środowiska jest przemysł i jego otoczenie. Zanieczyszczenia te występując w gazach odlotowych, ściekach, odpadach przenikają do powietrza, wód, osadów dennych czy gleby. Zdarza się, że emisja tych zanieczyszczeń do środowiska ma charakter wtórny, np. z uwagi na wadliwie prowadzoną utylizację termiczną odpadów.

Zanieczyszczenia chloroorganiczne mają kilka cech wspólnych m.in. odporność na działanie czynników fizyczno-chemicznych, niewielka biodegradowalność, persystencja, zdolność do biokumulacji i wysoka toksyczność w stosunku do organizmów żywych, w tym także człowieka. Obecnie można zaobserwować dążenie do minimalizacji zawartości tych substancji w działalności człowieka. Są to działania inżynierskie jak i prawne. Wiele procesów technologicznych przebiegających z udziałem chloru (dezynfekcja, wybielanie itp.) można już zastąpić procesami z udziałem innych utleniaczy. Przykładem może być wykorzystanie ozonu lub dwutlenku chloru w przypadku dezynfekcji wody.

Jak wiadomo, do szczególnie niebezpiecznych zanieczyszczeń należą pestycydy chloroorganiczne, polichlorowane bifenyle i dioksyne. Z jednej strony zaliczane są do zanieczyszczeń trwałych, trudnodegradowalnych, a z drugiej cechują się kancerogennością, teratogennością i mutagennością. Mimo, iż związki te w większości nie są już produkowane i stosowane, to częściowo są jeszcze używane w istniejących urządzeniach. Inne, jak dioksyne nigdy w sposób celowy nie były produkowane. Należy jednak dodać, iż problem zagrożenia środowiska substancjami chloroorganicznymi nie został definitywnie rozwiązany. Nie potrafimy dokonać całkowitej eliminacji procesów, w ramach których wspomniane zanieczyszczenia pojawiają się jako produkty uboczne.

Tak więc działaniom minimalizującym emisję chloroorganicznych zanieczyszczeń do środowiska musi towarzyszyć monitoring i oznaczanie zawartości tych substancji w próbkach środowiskowych. Można to robić na dwa sposoby:

- oznaczać poszczególne związki chloroorganiczne lub zespoły tych związków stosując odpowiednie metody instrumentalne (np. chromatografia gazowa),
- oznaczać sumaryczny parametr AOX przy pomocy analizatorów AOX.

Należy stwierdzić, że sposób drugi, z uwagi na stosunkowo krótki czas oznaczenia i względnie niską jego cenę powinien być preferowny wszędzie tam, gdzie chcemy dokonać oceny zagrożenia środowiska organicznymi substancjami, zawierającymi chlor. Jeśli chcemy poznać zawartość poszczególnych związków, śledzić ich rozprzestrzenianie się i przemiany w danym elemencie środowiska należy dokonać oznaczeń w oparciu o chromatograficzne metody instrumentalne.

Podsumowanie można zakończyć następującymi wnioskami:

- problem zanieczyszczenia środowiska substancjami halogenoorganicznymi nie został definitywnie rozwiązany, stąd m.in. konieczność monitoringu tych związków,
- należy dbać o dalszy rozwój metod umożliwiających ocenę zagrożenia środowiska zanieczyszczeniami halogenoorganicznymi (oznaczanie zawartości poszczególnych zanieczyszczeń, sumaryczny parametr AOX),
- istnieje potrzeba ciągłych działań inżynieryjno-prawnych w celu dalszej minimalizacji zawartości związków AOX w środowisku.

LITERATURA

1. ALLOWAY B.J., AYRES D.C., 1999. Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska., Wyd. PWN, Warszawa.
2. BARTULEWICZ J., GAWŁOWSKI J., BARTULEWICZ E., 1997a. Pobieranie i przygotowanie prób do oznaczania związków organicznych meto-

- dami chromatografii., Wyd. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
3. BARTULEWICZ J., GAWŁOWSKI J., BARTULEWICZ E., 1997b. Zastosowanie chromatografii gazowej i cieczowej do analizy zanieczyszczeń środowiska., Wyd. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
 4. BELLOK A., 1997. Parametr grupowy AOX jako wskaźnik zanieczyszczenia wód związkami chlorowcoorganicznymi., *Prz.Geol.*, 45 (5), 509-512.
 5. BERAN E., GRYGLEWICZ S., 1997. PCB odpad niebezpieczny w środowisku., *Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB-STOP.*, Wrocław, listopad 1997.
 6. BIZIUK M. (red.), 2001. Pestycydy występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie., Wyd.Naukowo-Techniczne., Warszawa.
 7. CZARNIECKA J., DZIUBEK A.M., MACÍKIEWICZ J., 2007. Badanie wpływu jakości wody na powstawanie adsorbowlanych chlorowcopochodnych związków organicznych (AOX)., *Ochrona środowiska.*, 29 (2), 41-41.
 8. DMITRUK U., DOJLIDO J., JANCEWICZ A., KWIATKOWSKA A., 2010. Związki chloroorganiczne w ściekach w zlewni rzeki Utraty., *Gaz, Woda i Technika Sanitarna.*, 7/8, 36-41.
 9. DMITRUK U., ZBIEĆ E., DOJLIDO J., 2006. Występowanie i oznaczanie chlorofenoli w środowisku wodnym., *Ochrona środowiska*, 28(3), 25-28.
 10. DOJLIDO J., 1995: *Chemia wód powierzchniowych.*, Wyd. Ekonomia I Środowisko, Białystok.
 11. DOJLIDO J.R.(red.), 1997. *Ekologia i ochrona środowiska.*, Wyd. Politechnika Radomska, Radom.
 12. DOJLIDO J., ZERBE J., 1997. *Instrumentalne metody badania wód i ścieków.*, Wyd. Arkady, Warszawa.
 13. DOJLIDO J., ZBIEĆ E., ŚWIETLIK R., 1999. Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks (Poland)., *Wat.Res.*, 33 (14), 3111-3118.
 14. DREWES J., JEKEL M., 1998. Behavior of DOC and AOX using advanced treated wastewater for groundwater recharge., *Water Res.*, 32(10), 3125-3133.
 15. EN-1948., 1997: EN 1948-1,2,3., 1997. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs and PCDFs. Part 1: Sampling. Part 2: Extraction and clean-up. Part 3: Identification and Quantification
 16. GEKELER W., 2001. Powstawanie AOX ze środków piorących I czystości zawierających chlor., *Gaz, Woda i Technika Sanitarna.*, 8, 1-4.
 17. GRIBBLE G.W., 1974. TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin). Deadly molecule., *Chemistry.*, 47 (2), 15-18.

18. GROCHOWALSKI A., 1996. Dioksyne a środowisko. Historia, dzień dzisiejszy i perspektywy., II Ogólnopolskie Sympozjum "Dioksyne-Człowiek-Środowisko", Kraków, 19-20.06.1996
19. GROCHOWALSKI A., CHRZĄSZCZ R., 1997. PCDDs/Fs levels in suspended particular matter in ambient air from the Krakow City, Poland., DIOXIN'97, 17th International Symposium on Chlorinated Dioxins, PCBs and Related Compounds., Indianapolis, USA, August, Organohalogen. Comp., 32, 76-80.
20. GROCHOWALSKI A., 2000. Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodioksyn, dibenzofuranów i bifenili., Monografia 272., Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej, Kraków 2000.
21. GROCHOWALSKI A., 2001. Dioksyne. Międzynarodowa Konferencja "Dioksyne w przemyśle i środowisku", Kraków, 21-22.06.2001.
22. GROCHOWALSKI A., 2002. Normalizacja., 4, 3-10.
23. JANCEWICZ A., DMITRUK U., KWIATKOWSKA A., 2011: Badanie zawartości wybranych substancji halogenoorganicznych (AOX) w wodzie i ściekach., Ochrona Środowiska., 33 (1), 25-29.
24. JUSZCZYK D., BEBEK M., MITKO K., 2010. Oznaczanie adsorbowlanych organicznie związanych chlorowców (AOX) w wodzie i ściekach., Prz.Geol., 58 (1), 65-68.
25. KNYPL E., KNYPL M., 1997. Dioksyne mniej straszne., Regionalne Centrum Edukacji Ekologicznej., Bielsko-Biała.
26. KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., 2009. Oczyszczanie wody., Wyd.PWN, Warszawa.
27. LABTECH., <http://www.labtech.eu>.
28. LULEK J., 2000. PCB czy dioksyne węzłem gordyjskim końca stulecia?., Materiały konferencyjno-szkoleniowe programu PCB – STOP., Wrocław.
29. MAKLES Z., ŚWIĄTKOWSKI A., GRZYBOWSKI S., 2001. Niebezpieczne dioksyne., Wyd.Arkady, Warszawa.
30. NAWROCKI J., 2005. Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody – doświadczenia ostatnich 30 lat., Ochr.Środ., 27 (4), 3-12.
31. OLSIŃSKA U., FIGNA E., 2007. Monitoring adsorbowlanych chlorowcopochodnych związków organicznych (AOX) w wodach powierzchniowych i podziemnych ujmowanych dla celów wodociągowych, cz.1., Ochr.Środ., 29 (1), 16-20.
32. PIAŚCIK M., 2006. Parametr AOX jako wskaźnik zanieczyszczenia środowiska związkami chloroorganicznymi., Analityka Nauka i Praktyka, 4, 23-27.
33. PŁAZA G., 1994. Dioksyne-niebezpieczne związki., Ochrona powietrza i problemy odpadów, 28 (2), 39-42.
34. PN-EN ISO 9562:2007. Jakość wody. Oznaczanie adsorbowlanych, organicznie związanych chlorowców (AOX).

35. PN-C-04579-1, 1999. Badanie zawartości wybranych polichlorowanych bifenyli (PCB). Oznaczanie PCB nr.28,52,101,118,138, 153,180 w wodzie metodą chromatografii gazowej.
36. PN-C-04549-1, 1999. Woda i ścieki: Badanie zawartości chlorowcowych pochodnych. Węglowodorów. Oznaczanie chloroformu, bromoformu, dibromochlorometanu, bromodichlorometanu, dichlorometanu, tetrachlorometanu, trichloroetyleny, tetrachloroetyleny, 1,1,1-trichloroetanu oraz 1,1,2,2-tetrachloroetanu w wodzie metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem bezpośredniego dozowania próbki.
37. RADOVIĆ U., 1997. Zanieczyszczenia atmosfery. Źródła oraz metody szacowania wielkości emisji zanieczyszczeń., Opracowanie Zakładu Ergonometrii, Centrum Informatyki Energetyki, Warszawa.
38. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny wód podziemnych. Dz. U. nr 143, poz. 896.
39. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie 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. nr 27, poz. 169.
40. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z 14 lipca 2006 r. w sprawie realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych. Dz. U. nr 136, poz. 964.
41. SCHULZ S., HAHN H., 1998. Generation of halogenated organic compounds in municipal waste water., *Water Sci. Tech.*, 37 (1), 303-309.
42. SOKOŁOWSKI M., 1994. Dioksyne - ocena zagrożeń środowiska naturalnego oraz metody ich wykrywania., Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
43. STAREK A., 2001. Polichlorowane bifenyle – toksykologia – ryzyko zdrowotne., V Konferencja szkoleniowo-informacyjna programu PCB – STOP, Wrocław 27.04.2001.
44. SZEWCZYK R., DŁUGOŃSKI J., 2007. Mikrobiologiczny rozkład pentachlorofenolu., *Biotechnologia.*, 1 (76), 121-134.
45. SZPERLIŃSKI Z., 2002. Chemia w ochronie i inżynierii środowiska., Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
46. TUPPURAINEN K., HALONEN I., RUOKJARVI I., TARHANEN J., RUUSKANEN J., 1998. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: a review., *Chemosphere*, 36, 1493-1511.
47. VAN DEN BERG M. i in., 1998. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife., *Environ. Health Perspect.*, 106, 775-792.

48. WESOŁOWSKI A., 2010. Przyszłość czynników chłodniczych., Chłodnictwo i klimatyzacja., 8 (146), 11.
49. WIELGOSIŃSKI G., 2001. Powstawanie dioksyn w procesach termicznej utylizacji odpadów., Międzynarodowa Konferencja "Dioksyny w przemyśle i środowisku", Kraków, 21-22.06.2001
50. WIELGOSIŃSKI G., 2002. Ograniczanie emisji dioksyn z procesu spalania odpadów., VI Konferencja Naukowa "Dioksyny w przemyśle i środowisku", Kraków, 26-27.09.2002.
51. WŁODARCZYK-MAKUŁA M., JANOSZ-RAJCZYK M., 2006. Wymywanie WWA, AOX i metali ciężkich z mieszaniny gleby i osadów ściekowych. Inżynieria i ochrona środowiska., 9 (4), 409-420.

CHLORINATED ORGANIC POLLUTANTS OF ENVIRONMENT AND AOX INDEX

S u m m a r y

The classification, properties and importance of chlorinated organic compounds as environmental pollutants were discussed. It was indicated that the chromatographic methods are the only ones to complete analysis of chloroorganic pollutants in environmental samples. It was shown that the easiest way for assessment of environmental hazard state by these pollutants can be through a AOX index

Key words: chlorinated pollutants, halogenated hydrocarbons, adsorbable halogenated organic compounds, AOX

ZOFIA SADECKA*, LECH KUROCZYCKI**

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH Z OCZYSZCZALNI W ŻARACH

Streszczenie

W pracy przedstawiono dane dotyczące gospodarki osadami w oczyszczalni ścieków w Żarach. Omówiono właściwości fizyczno-bakteriologiczne oraz zawartość metali w osadach ściekowych, kwalifikujące je do zagospodarowania. Przedstawiono wprowadzone w oczyszczalni solarne suszenie osadów, i możliwości ich wykorzystania..

Słowa kluczowe: osady ściekowe, suszenie solarne, wykorzystanie osadów

WSTĘP

W ostatnim okresie lansowany jest termin „bioodpady” (*biosolids*). Termin ten oznacza, że osady ściekowe są materiałem organicznym mającym niezaprzeczalną wartość użytkową. Przyjęcie tego terminu jest uzasadnione tym bardziej, że wielu specjalistów i przedstawicieli grup decydenckich jest zdania, że przyrodnicze, w tym rolnicze wykorzystanie osadów jest i pozostanie nadal najlepszym, perspektywicznym rozwiązaniem problemu osadów ściekowych, szczególnie dla oczyszczalni małych i średniej wielkości. Wynika to ze stosunkowo niskich kosztów tego sposobu zagospodarowania jak i stosunkowo małego ryzyka dla środowiska – pod warunkiem respektowania odpowiednich przepisów.

Przez komunalne osady ściekowe rozumie się pochodzące z oczyszczalni ścieków osady z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji służących do oczyszczania ścieków komunalnych i innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych [Dz. U. nr 39/2007, poz. 251]. Strategicznym kierunkiem zagospodarowania osadów w Polsce powinno być ich przyrodnicze

* Uniwersytet Zielonogórki, Instytut Inżynierii Środowiska

** doktorant kierunku inżynieria środowiska; Uniwersytet Zielonogórki, Instytut Inżynierii Środowiska

wykorzystanie. Istnieje jednak wiele uwarunkowań ograniczających ten sposób ostatecznego unieszkodliwiania osadów. Są to m.in.:

- niespójność przepisów regulujących zasady i warunki przyrodniczego wykorzystania osadów,
- brak rozwiązań systemowych związanych z wykorzystaniem osadów,
- brak skutecznego systemu kontroli wykorzystania osadów,
- nadmierne zawartości metali ciężkich i substancji szkodliwych, szczególnie w osadach pochodzących z dużych miast,
- możliwość skażenia sanitarnego osadów oraz brak odpowiednich terenów, na których stosowanie osadów byłoby ekonomicznie uzasadnione.

Możliwości zagospodarowania osadów ściekowych są wypadkową wielu czynników. Są to: właściwości fizyczne (wilgotność, podatność na odwadnianie, wartość opałowa, ciepło spalania), chemiczne (stężenie np. metali ciężkich, dioksyn i furanów) oraz sanitarne (obecność bakterii, wirusów, drożdży, grzybów, cyst pierwotniaków, jaj robaków). Istotne są również względy ekonomiczne – akceptowalny poziom kosztów przeróbki i unieszkodliwiania oraz względy prawne – aktualne uregulowania legislacyjne polskie i unijne.

Realizowana w Polsce budowa nowych i modernizacja istniejących oczyszczalni ścieków, a także konieczność zwiększania efektywności oczyszczania ścieków spowodowały znaczny wzrost ilości osadów. Wzrastająca ilość osadów, wysokie koszty przeróbki, coraz wyższe wymagania jakościowe oraz nowe regulacje prawne wymuszają konieczność poszukiwania nowych rozwiązań w gospodarce osadowej, szczególnie w zakresie ich ostatecznego zagospodarowania. Powstające w procesach oczyszczania ścieków osady powinny być na terenie oczyszczalni poddane przeróbce w celu:

- zmniejszenia objętości osadów (zagęszczanie),
- mineralizacji związków organicznych (stabilizacja osadów, zmniejszająca zagniwalność),
- dezaktywacji organizmów chorobotwórczych – higienizacja osadu,
- zmniejszenia objętości i masy – odwadnianie, suszenie lub spalanie osadu.

W Polsce podstawowym aktem prawnym, dotyczącym gospodarki odpadami jest ustawa z 2001r. o odpadach. Ustawa określająca postępowanie z odpadami zalicza do odpadów również komunalne osady ściekowe. Zgodnie z załącznikiem nr 1 ustawy, osady ściekowe należą do kategorii Q9 i są to pozostałości z procesów usuwania zanieczyszczeń, nie zaliczane do odpadów niebezpiecznych, zgodnie z katalogiem odpadów oznaczone kodem 19 08 09 [Dz. U. nr 62 poz. 628 z p. zm.].

Zgodnie z wymogami ustawy, odpady powinny być w pierwszej kolejności poddawane odzyskowi lub unieszkodliwiane w miejscu ich powstania (art. 13 ust. 1).

Zgodnie z zapisami w załączniku nr 5 do ustawy, symbol odzysku R10 dopuszcza rozprowadzanie osadów na powierzchni ziemi, w celu nawożenia, ulepszania właściwości gleby lub rekultywacji gleby i ziemi.

Sposób prowadzenia odzysku nieprzetworzonych osadów – oznaczonych symbolem R10 zawarty został w art. 43 ustawy. Zgodnie z zapisami artykułu, komunalne osady ściekowe mogą być stosowane:

- w rolnictwie, rozumianym jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz,
- do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne,
- do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu,
- do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu,
- do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz.

Bardzo ważnym czynnikiem dopuszczającym stosowanie osadów jest poddanie ich stabilizacji. Cytując zapisy art. 32 ust. 2 ustawy, komunalne osady ściekowe mogą być stosowane tzn. rozprowadzane na powierzchni ziemi lub wprowadzane do gleby, jeżeli są ustabilizowane oraz przygotowane odpowiednio do celu i sposobu ich stosowania, w szczególności przez poddanie ich obróbce biologicznej, chemicznej, termicznej lub innemu procesowi, który obniża podatność komunalnego osadu ściekowego na zagniewanie i eliminuje zagrożenie dla środowiska lub zdrowia ludzi.

Szczegółowe zasady stosowania nieprzetworzonych osadów określone zostały w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002r. – w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U.02.134.1140).

Uchwałą Rady Ministrów nr 219 z 29 października 2002r. przyjęty został *Krajowy Plan Gospodarki Odpadami - KPGO* (MP nr 11, poz.159). Plan podaje, że w Polsce powstało w 2001 roku 360 tys. Mg suchej masy osadów, z tego 42% wytwarzanych komunalnych osadów ściekowych unieszkodliwiono przez składowanie (w myśl prawodawstwa unijnego składowanie nie jest procesem unieszkodliwiania), a procesowi odzysku poddano 22% (w tym w celach przemysłowych 8%, a w rolnictwie 14% osadów).

W Polsce kompostuje się 7% osadów ściekowych, a przekształca termicznie jedynie 2%. W oczyszczalniach ścieków komunalnych magazynowano ok. 27% osadów ściekowych. W KPGO znalazła się również lista możliwych kierunków zagospodarowania wytworzonych osadów. Preferowaną metodą postępowania z nimi ma być kompostowanie. KPGO zakłada, że ilość osadów kompostowanych w 2014 r. może wzrosnąć nawet do 20% ich całkowitej masy wytworzonej w kraju.

Gospodarka osadami ściekowymi nie posiada długoletniej tradycji i nie do czekała się jeszcze w naszym kraju uznanych standardów. Problem gospodaro-

wania osadami nadal stanowi kwestię otwartą, szczególnie ze względów finansowych. Funkcjonujące do tej pory różne technologie odzysku i unieszkodliwiania osadów ściekowych są rozwiązaniami często indywidualnymi, realizowanymi wybiórczo, a w ostatnich latach daje się w kraju wyraźnie zauważyć trend do wdrażania nowoczesnych przedsięwzięć w tej dziedzinie [Oleszkiewicz 1998].

Bardzo ważną i w miarę bezpieczną metodą jest wykorzystanie osadów ściekowych do rekultywacji po uprzedniej przeróbce termicznej i higienizacji. Problematykę związaną z przeróbką i zagospodarowaniem osadów ściekowych przedstawiono na przykładzie oczyszczalni ścieków w Żarach (woj. lubuskie), w której włączono do eksploatacji urządzenia do solarnego suszenia osadów ściekowych.

IŁOŚĆ I SKŁAD CHEMICZNY OSADÓW POWSTAJĄCYCH W OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W ŻARACH

W wyniku procesów oczyszczania ścieków na oczyszczalni „Złota Struga” w Żarach w ciągu roku powstaje ok. 3 600 Mg odwodnionego osadu o zawartości suchej masy w granicach 19%. Charakterystykę składu fizyczno-chemicznego i bakteriologicznego osadów przedstawiono w tab. 1.

Tab.1. Charakterystyka składu fizyczno-chemicznego osadów ściekowych powstających w oczyszczalni ścieków „Złota Struga” w Żarach

Tab.1. Characteristic of physical – chemical analysis of sewage sludge in sewage treatment “Złota Struga” in Żary

Wskaźnik	Jednostka	Średnie wartości wskaźnika w roku		
		2010	2011	2012
pH	-	6,6-7,9	6,4-7,8	6,9-7,6
Sucha masa	%	82,73	77,4	67,77
Sucha masa organiczna	% s.m.	72,30	51,88	59,60
Azot ogólny	% s.m.	2,36	3,35	4,86
Fosfor ogólny	% s.m.	2,65	2,34	2,53
Wapń	% s.m.	3,70	6,05	4,06
Magnez	% s.m.	0,47	0,53	0,45
Liczba żywych jaj pasożytów	-	0,00	0,00	0,00
Obecność bakterii <i>Salmonella</i>	-	brak	brak	brak

Prowadzone w latach 2010-2012 systematyczne badania jakości osadów wskazywały, że nie zawierały one żywych jaj pasożytów przewodu pokarmowego oraz bakterii z grupy *Salmonella* (tab. 1). Osady charakteryzowały się

zawartością suchej masy organicznej w zakresie od 51,88 do 72,30% s.m, azotu ogólnego od 2,36 do 4,86% s.m, oraz fosforu od 2,34 do 2,53% s.m.

Dane dotyczące zawartości metali w osadach z oczyszczalni ścieków w latach 2010-2012 przedstawiono graficznie na rys.1-7, a średnie roczne stężenia analizowanych metali w osadach zestawiono w tabeli 2.

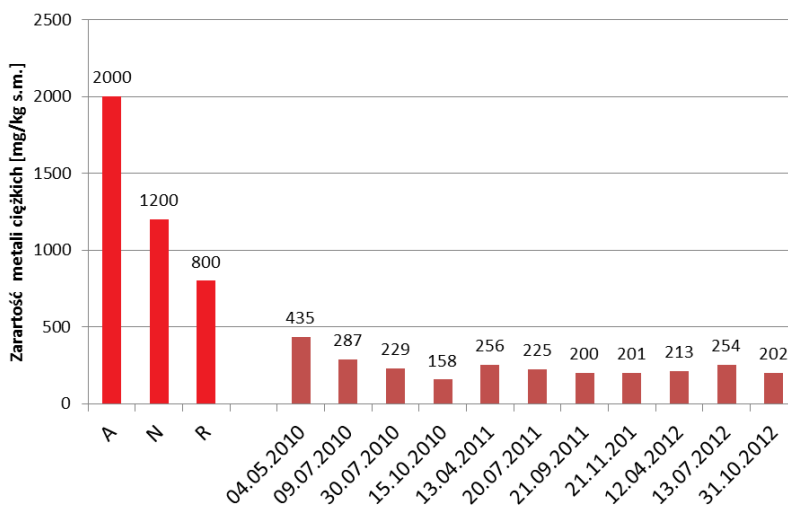
Na diagramach (rys. 1-7) porównano poziom zawartości metali ze standardami określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz.U. nr 62 poz. 628] stosując oznaczenia:

A – poziom metalu dopuszczający osady do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne oraz do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowaniu terenu,

N – poziom metalu dopuszczający osady do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu oraz do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz,

R – poziom metalu dopuszczający osady do stosowania w rolnictwie, rozumianym jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz.

Miedź

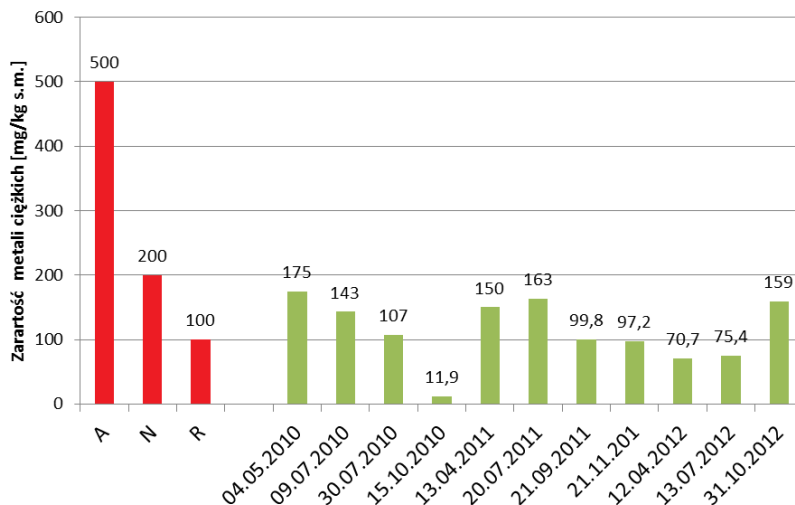


Rys. 1. Zawartość miedzi w osadach z oczyszczalni ścieków w Żarach w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi

Fig. 1. Copper contents in sewage sludge from sewage treatment in Żary in comparison with standards

Zawartość miedzi w osadach w latach 2010-2012 kształtowała się na poziomie od 158 do 435 mg/kg suchej masy osadu. Zawartości te są ponad dwukrotnie niższe od wartości dopuszczającej osady do stosowania w rolnictwie, rozumianym jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzonych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz.

Nikiel

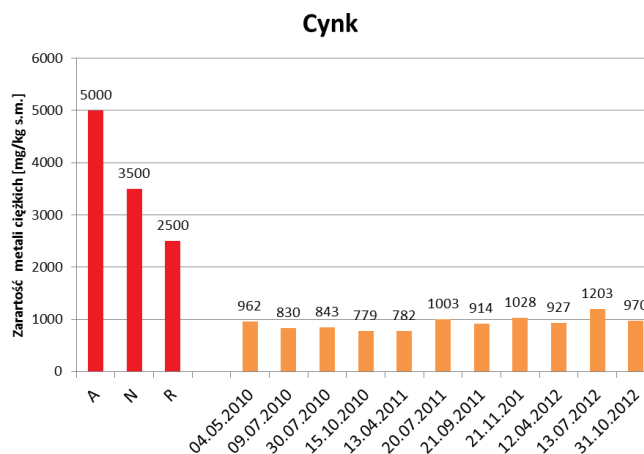


Rys. 2. Zawartość niklu w osadach z oczyszczalni ścieków w Żarach w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi

Fig. 2. Nickel contents in sewage sludge from sewage treatment in Żary in comparison with with standards

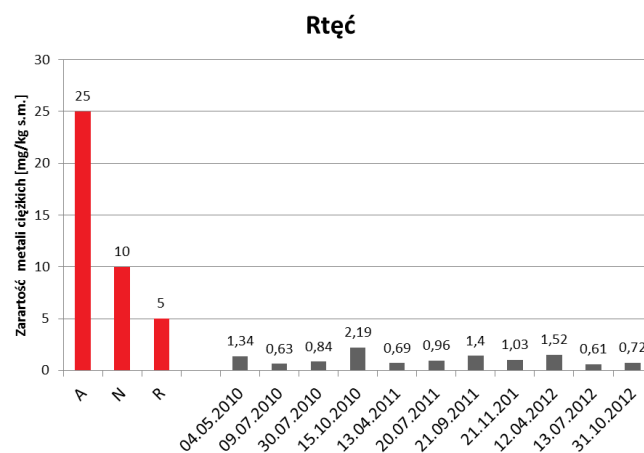
Zawartość niklu w osadach kształtowała się w latach 2010 - 2012 na poziomie od 11,9 do 175,0 mg/kg suchej masy osadu (rys. 2). Wielkości te dyskwalifikują osady do stosowania w rolnictwie. Stwierdzone zawartości niklu w osadach w maju i lipcu 2010 r. oraz w kwietniu i lipcu 2011 r. a także w październiku 2012 r. pozwalają na stosowanie tych osadów wyłącznie do rekultywacji terenów.

Zawartości cynku w osadach w latach 2010-2012 kształtowały się na poziomie od 779 do 1203 mg/kg suchej masy osadu i nie przekraczały dopuszczalnych wartości określonych dla osadów stosowanych w rolnictwie (rys. 3).

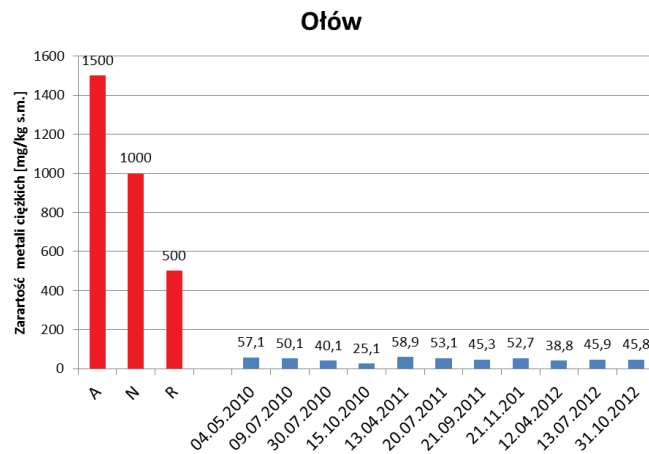


Rys. 3. Zawartość cynku w osadach z oczyszczalni ścieków w Żarach w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi
 Fig.3. Zinc contents in sewage sludge from sewage treatment in Żary in comparison with standards

Zawartości rtęci w osadach ściekowych osiągały wartości od 0,61 do 2,19 mg/kg suchej masy osadu. Poziom zawartości rtęci w osadach był ponad 2-krotnie niższy od poziomu wyznaczonego normą dopuszczającą osady do stosowania w rolnictwie (rys. 4).

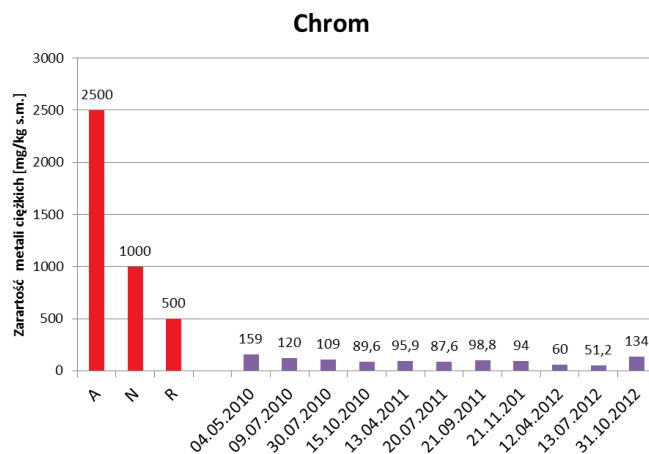


Rys. 4. Zawartość rtęci w osadach z oczyszczalni ścieków w Żarach w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi
 Fig. 4. Mercury contents in sewage sludge from sewage treatment in Żary in comparison with standards



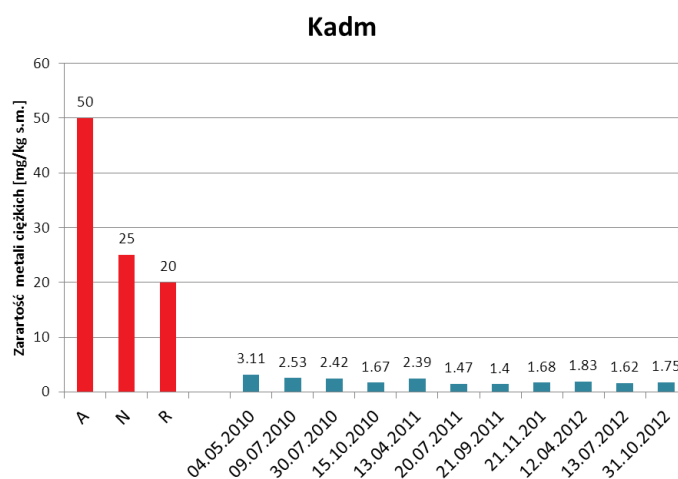
Rys. 5. Zawartość ołowiu w osadach z oczyszczalni ścieków w Żarach w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi
 Fig.5. Lead contents in sewage sludge from sewage treatment in Żary in comparison with standards

Zawartość ołowiu w osadach od 53,8 do 279,8 mg/kg s.m. klasyfikuje osady jako nadające się do stosowania w rolnictwie (rys. 5).



Rys. 6. Zawartość chromu w osadach z oczyszczalni ścieków w Żarach w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi
 Fig. 6. Chrome contents in sewage sludge from sewage treatment in Żary in comparison with standards

Zawartość chromu w osadach wynosiła od 51,2 do 159,0 mg/kg s.m. (rys. 6). Najwyższą zawartość chromu w osadach (159,0 mg/kg s.m.) stwierdzono w maju 2010r. W pozostałych miesiącach 2010r. oraz w latach 2011 i 2012 zawartości chromu były zdecydowanie niższe, umożliwiające stosowanie osadów w rolnictwie.



Rys. 7. Zawartość kadmu w osadach z oczyszczalni ścieków w Żarach w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi
 Fig. 7. Cadmium contents in sewage sludge from sewage treatment in Żary in comparison with standards

Zawartości kadmu w osadach od 1,40 do 3,11 mg/kg (rys.7) nie przekraczały wartości dopuszczającej osady do stosowania w rolnictwie.

Wyniki badań dotyczące zawartości metali w osadach ściekowych w latach 2010 i 2012 zestawiono w tabeli 2.

Z danych zawartych w tabeli 2 oraz przedstawionych na diagramach (rys. 1-7) wynika, że zawartość metali kwalifikuje osady z oczyszczalni w Żarach do ich przyrodniczego wykorzystania, za wyjątkiem zawartości niklu, które uniemożliwiają ich wykorzystanie w rolnictwie do uprawy płodów rolnych do celów handlowych oraz do produkcji pasz.

Tab. 2. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych w latach 2010-2012

Tab. 2. Contains of heavy metals in sewage sludge in 2010-2012

Metale	Jednostka	Średnia zawartość metali w osadach w roku			Wartość dopuszczalna
		2010	2011	2012	
Miedź	mg/kg s.m.	277,25	220,50	223,00	800
Nikiel	mg/kg s.m.	109,23	127,50	101,70	100
Cynk	mg/kg s.m.	853,50	931,75	1033,33	2500
Rtęć	mg/kg s.m.	1,25	1,02	0,95	5
Ołów	mg/kg s.m.	43,10	52,50	43,50	500
Kadm	mg/kg s.m.	2,43	1,74	1,73	20
Chrom	mg/kg s.m.	119,40	94,08	81,73	500

SOLARNE SUSZENIE OSADÓW

Dotychczas w procesie suszenia osadów ściekowych stosowano przede wszystkim suszenie konwekcyjne lub kontaktowe. Jako źródło ciepła najczęściej wykorzystywane są: olej opałowy, gaz ziemny i gaz fermentacyjny, rzadziej energia słoneczna.

Solarne suszenie osadów ściekowych różni się od innych, obecnie szeroko stosowanych technologii suszenia przede wszystkim temperaturą procesu. W suszarniach typu bębnowego, fluidalnego, tarczowego odparowanie wody zachodzi w temperaturze $>100^{\circ}\text{C}$.

W suszarniach solarnych natomiast, proces suszenia prowadzony jest przy znacznie niższych temperaturach, przy jednoczesnym wykorzystaniu efektu cieplarnianego, powstającego w obiekcie suszarni pokrytej płytami poliwęglanowymi przepuszczającymi promienie słoneczne.

Siłą napędową procesu suszenia jest różnica ciśnień cząstkowych pary wodnej w powietrzu suszącym i pary nasyconej w warstwie nad powierzchnią osadów. Ciepło niezbędne do odparowania wody z osadów jest pobierane z energii promieniowania słonecznego. Czas suszenia osadów ściekowych w suszarniach słonecznych zależy głównie od:

- natężenia promieniowania słonecznego (ilości ciepła dostarczanego do warstwy osadów ściekowych),
- temperatury powietrza suszącego i jego wilgotności względnej,
- prędkości strumienia powietrza suszącego,
- wysokości warstwy osadów.

W październiku 2008 r. na terenie oczyszczalni ścieków „Złota Struga” w Żarach przystąpiono do realizacji inwestycji związanej z budową nowoczesnej solarnej suszarni osadów ściekowych. Suszarnia o powierzchni ok. 4176 m² została zlokalizowana na terenie oczyszczalni. Widok na hale suszarnicze przedstawiono na fot. 1 i 2.



*Fot. 1. Widok na hale suszarni solarnej w Żarach
w czasie robót montażowych (fot. autor)*

Fot. 1. View on solar drying building in Żary during assembly works (fot. author)



*Fot.2. Widok_hali z przewracarką osadów ściekowych
w czasie rozruchu technologicznego (fot. autor)*

Fot. 2. View on solar drying building during start - up (fot. author)

Dla potrzeb słonecznego suszenia osadów z oczyszczalni ścieków w Żarach została wybudowana suszarnia złożona z trzech hal o parametrach przedstawionych w tab. 3. Odwodniony osad jest dostarczany i rozplantowywany równomiernie na powierzchni hali suszarniczej. W wyniku intensywnego nasłonecz-

nienia w miesiącach letnich osad podlega ciągłemu suszeniu w układzie on-line. Na początkowym odcinku hali zawsze znajduje się osad bardziej uwodniony, który w miarę zmniejszania wilgotności przesuwany jest przy pomocy przewracarki na koniec hali [Sobczyk 2009].

Tab. 3. Parametry suszarni solarnej w Żarach

Tab. 3. Characteristic parameters of solar drying in Żary

Parametry charakterystyczne	Jednostka	Ilość
Hala suszarni		
Szerokość	m	12
Długość	m	116
Powierzchnia	m ²	1392
Szerokość efektywna	m	11,3
Długość efektywna	m	112
Powierzchnia efektywna suszenia	m ²	1266
Wentylacja		
Ilość wentylatorów w hali	szt.	14
Typ wentylatorów	-	DR-500
Wydajność		
Masa odparowywanej wody	Mg/rok	2703
Masa wysuszonego osadu	Mg/rok	871
Ubytek masy osadu	%	76
Średnia zawartość s.m. w osadzie	% s.m.	78
Zapotrzebowanie na energię elektryczną	kWh/1 Mg	26

Ze względu na zachodzące równolegle z suszeniem procesy mineralizacji, wysuszony osad ma neutralny, ziemisty zapach, mniejszą o ok. 70% objętość, nie absorbuje ponownie wody i może być składowany na wolnym powietrzu [Sobczyk 2009]. Widok na granulat wysuszonego solarnie osadu przedstawia fot. 3.



Fot.3. Granulat solarnie wysuszonych osadów ściekowych (fot. autor)

Fot. 3. Solar dried sewage sludge granulat (fot. author)

FINALNE ZAGOSPODAROWANIE SOLARNIE WYSUSZONYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Według dotychczasowych licznych doświadczeń, osady ściekowe z oczyszczalni miejskich po odpowiedniej solarnej obróbce termicznej połączonej z higienizacją wpływają korzystnie na wegetację roślin.

W znacznej części badań uzyskano stosunkowo niskie pobranie metali ciężkich przez rośliny uprawiane na glebach nawożonych osadami ściekowymi. Dotyczy to szczególnie ołowiu i miedzi, których stężenie w roślinach uprawianych na osadach ściekowych, zasobnych w metale ciężkie, często nie różniło się od stężeń stwierdzanych w glebach o niskiej zawartości tych metali [Dymaczewski i inni 2011]. Większość autorów stwierdza natomiast znaczną mobilność kadmu i cynku, a więc i ich przyswajalność dla roślin.

Ze względu na fakt, że kadm jest bardziej toksyczny dla roślin i zwierząt niż cynk, przy rolniczym i rekultywacyjnym wykorzystaniu osadów ściekowych szczególnie istotne jest nie przekroczenie dopuszczalnych stężeń kadmu [Gebhardt i inni 1988].

Problem powyższy nie występuje w omawianej oczyszczalni ścieków ponieważ zawartości kadmu w osadach od 1,40 do 3,11 mg/kg suchej masy osadu nie przekraczały w latach 2010-2012 wartości dopuszczającej osady do stosowania w rolnictwie.

Osady ściekowe o znacznej zawartości substancji organicznej, podwyższają w glebach zawartość próchnicy, azotu, fosforu, wapnia i magnezu. Zawartość potasu w glebie przy ich stosowaniu może ulec nawet obniżeniu [Sadecka 2013]. Poprawia się też pojemność sorpcyjna gleby, wysycenie kompleksu sorpcyjnego zasadami, a pH w większości gleb wzrasta [Trojanowska 2013].

Istotnym przedsięwzięciem w zagospodarowaniu wysuszonych osadów ściekowych, może być ich wykorzystanie do rekultywacji terenów pogórnich. Do przeprowadzania takich prac można z powodzeniem stosować osady ściekowe, które w znacznym stopniu poprawią właściwości rolnicze i przyrodnicze terenów zdegradowanych przez działalność wydobywczą.

Jest to także bardzo korzystne rozwiązanie mające na celu rozwiązanie problemu ostatecznego zagospodarowania osadów z oczyszczalni ścieków.

LITERATURA

1. DYMACHEWSKI, Z., OLESZKIEWICZ, J., SOZAŃSKI, M.; 2011. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych oddział w Poznaniu

2. GEBHARDT, H., GRÜN, R., PUSCH, F.; 1988. Zur Anreicherung von Schwermetallen in Böden und Kulturpflanzen durch praktische Klärschlammdüngung. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd., t.151, 307-310
3. OLESZKIEWICZ, J.; 1998. Gospodarka osadami ściekowymi. LEM s.c., Kraków
4. SADECKA, Z.; 2013. Fermentacja i ko fermentacja osadów ściekowych. IV Ogólnopolska Konferencja Szkoleniowa. Metody Zagospodarowania Osadów Ściekowych. Starachowice-Kozienice, 57-70.
5. SOBCZYK, R.; 2009. Studium techniczne dla oczyszczalni ścieków „Złota Struga” w Żarach. EKOTOP Piła
6. TROJANOWSKA, K.; Ekonomiczne aspekty suszenia osadów ściekowych w suszarniach solarnych. IV Ogólnopolska Konferencja Szkoleniowa Metody Zagospodarowania Osadów Ściekowych. Starachowice-Kozienice, 40-46.
7. KRAJOWY PLAN GOSPODARKI ODPADAMI (Monitor Polski nr 11, poz.159).
8. ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 01.08.2002r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. nr 134, poz. 1140).
9. USTAWA O ODPADACH z dnia 27.04.2001r. (Dz.U. nr 62 poz. 628 z p. zm.)

TECHNICAL USAGE OF SEWAGE SLUDGE

S u m m a r y

In this article data depending sewage sludge management in sewage treatment plant in Żary were presented. They are qualified on the basis of physical-bacteriological properties and metal contains in sewage sludge to usage. Solar drying applied in sewage treatment plant produces pelet which may be used in recultivation of post-mining excavation.

Key words: sewage sludge, solar drying, sludge usage

EWA OGIOŁDA*, AGATA UCHMAN**

OCENA HYDRAULICZNA WARUNKÓW PRACY SIECI WODOCIĄGOWEJ W ŁĘŻYCY W GMINIE ZIELONA GÓRA

Streszczenie

Artykuł przedstawia wyniki obliczeń hydraulicznych sieci wodociągowej w Łężyicy k. Zielonej Góry przeprowadzonych przy pomocy programu Epanet. Umożliwiły one ocenę parametrów sieci pracującej w warunkach zróżnicowanego zużycia wody – odpowiadającego zarówno wartościom dla stanu istniejącego, jak i dla wariantów symulacyjnych. Uzyskane rezultaty były podstawą wniosków istotnych w prowadzeniu procesu eksploatacji.

Słowa kluczowe: sieć wodociągowa, obliczenia hydrauliczne, obliczenia symulacyjne

WSTĘP

Dostarczanie odbiorcom wody o wymaganej jakości, w wystarczającej ilości i pod odpowiednim ciśnieniem, a także o akceptowalnej cenie to zadanie systemu wodociągowego oraz służb nim zarządzających, nałożone na nie przez Ustawę z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz.U. 2001 nr 72 poz. 747 z p. zm.).

Systemy zaopatrzenia w wodę są projektowane przy założeniu wieloletniej eksploatacji, która przebiega w zróżnicowanych warunkach – zmienia się liczba odbiorców wody, sieci są rozbudowywane, a zużycie jednostkowe wody często również odbiega od zapotrzebowania przyjętego na etapie projektowania. Wraz z tymi wartościami zmianom ulegają także parametry pracy systemu. Istnieją narzędzia, które pozwalają na wykonanie obliczeń hydraulicznych systemów, zarówno na etapie projektowania, jak i eksploatacji. Uzyskiwane wyniki pozwalają określić wpływ wprowadzanych zmian na parametry pracy systemu dostawy wody [Denczew 2003, Kotowski 2010].

* Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Sieci i Instalacji Sanitarnych

** Uniwersytet Zielonogórski, studentka kierunku Inżynieria Środowiska

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Przedmiotem analizy jest sieć wodociągowa w Łężycy położonej w gminie Zielona Góra, oddalonej od miasta o 5 km. Zabudowa na jej terenie to budynki jednorodzinne, brak tu obiektów typowo rolniczych, prowadzona jest działalność o charakterze handlowym i usługowym, funkcjonuje ogrodnictwo oraz ferma drobiu. Woda jest więc zużywana na cele bytowe mieszkańców oraz cele gospodarcze – podlewanie upraw, czy cele hodowlane. Liczba mieszkańców wynosi 774 osoby (stan z dn. 31.12.2011).

Dane dotyczące rocznego zużycia wody z podziałem na elementy zagospodarowania przestrzennego zamieszczono w tabeli 1.

Tab. 1. Roczne zużycie wody w Łężycy [Zestawienie zużycia wody, 2011]

Tab.1. Annual water consumption in Łężycy [Zestawienie zużycia wody, 2011]

Elementy zagospodarowania przestrzennego		Zużycie wody [$\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$]
mieszkalnictwo	jednorodzinne	17875
usługi	sklep	115
przemysł	ogrodnictwo, ferma	195
suma		18185

Łężycy zaopatrywana jest przez odrębny system zaopatrzenia w wodę. Ujęcie składa się z 2 studzien wierconych, wykonanych w 1996 r., zlokalizowanych w obrębie obszaru zabudowy. W stacji uzdatniania woda surowa jest kierowana na dwa filtry ciśnieniowe ϕ 1200mm, stabilizacja składu chemicznego wody prowadzona jest natomiast na filtrach wypełnionych warstwą złoża odkwaszającego. Zasoby eksploatacyjne ujęcia wynoszą $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Sieć wodociągowa zasilana jest przez 2 pompy głębinowe typu SP-27-9 firmy Grundfos, charakteryzuje się układem mieszanym pierścieniowo - promienistym. Długość rurociągów wykonanych z polietylenu wynosi ok. 7400 m, z czego ok. 6850 m to rurociągi o średnicy ϕ 90 mm, a pozostałe to ϕ 110 mm. Łężycy jest rozbudowywana, wobec czego zwiększa się liczba odbiorców wody, w miarę jak sukcesywnie następuje podłączanie kolejnych domów do wykonanej sieci wodociągowej i eksploatacja przyłączy [Uchman, 2007].

METODYKA BADAŃ

Analizę parametrów pracy systemu przeprowadzono przy użyciu programu EPANET opracowanego przez Dział Zaopatrzenia w Wodę i Gospodarki Wodnej Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska.

Program umożliwia przeprowadzenie zarówno obliczeń hydraulicznych sieci wodociągowych, jak i oceny jakości przepływającej wody. Punktem wyjścia do obliczeń jest graf sieci oraz dane opisujące poszczególne jego elementy [Rossman, 2000]:

- rurociągi – średnica, długość, chropowatość, współczynnik strat miejscowych,
- węzły obliczeniowe – rzędne rurociągu, rozbiór wody,
- pompy – współrzędne charakterystyki,
- zbiorniki – rzędne zwierciadła, rzędna terenu.

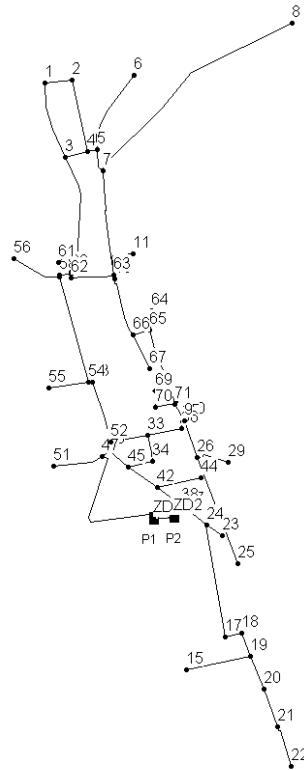
Rezultatami obliczeń są wartości ciśnienia w węzłach sieci, natężenia i prędkości przepływu oraz straty ciśnienia w poszczególnych rurociągach. Dane wejściowe i wyniki obliczeń przedstawiane są zarówno w formie tabelarycznej, jak i graficznej (grafy, profile linii ciśnień, rozkłady ciśnienia itd.).

Program umożliwia wybór formuły, przy pomocy której następuje obliczanie strat ciśnienia: Darcy – Weisbacha, Hazena – Williamsa i Chezy – Manninga. W prezentowanych obliczeniach wybrano formułę Darcy – Weisbacha [Mielcarzewicz, 2000]:

$$\Delta h = \lambda \frac{l}{d} \frac{v^2}{2g}$$

gdzie: Δh – strata ciśnienia na odcinku, m,
 λ – współczynnik liniowych oporów tarcia,
 l – długość rurociągu, m,
 d – wewnętrzna średnica rurociągu, m,
 v – prędkość przepływu, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$,
 g – przyspieszenie ziemskie, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Przy pomocy programu EPANET opracowano model hydrauliczny sieci o układzie mieszanym, którego podstawą jest 7 obwodów zamkniętych. Na całość składają się 62 węzły i 71 rurociągów, pompownia i zbiornik dolny. Graf przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Graf sieci wodociągowej w Łężyca
Fig. 1. Graph of water network in Łężyca

WYNIKI BADAŃ

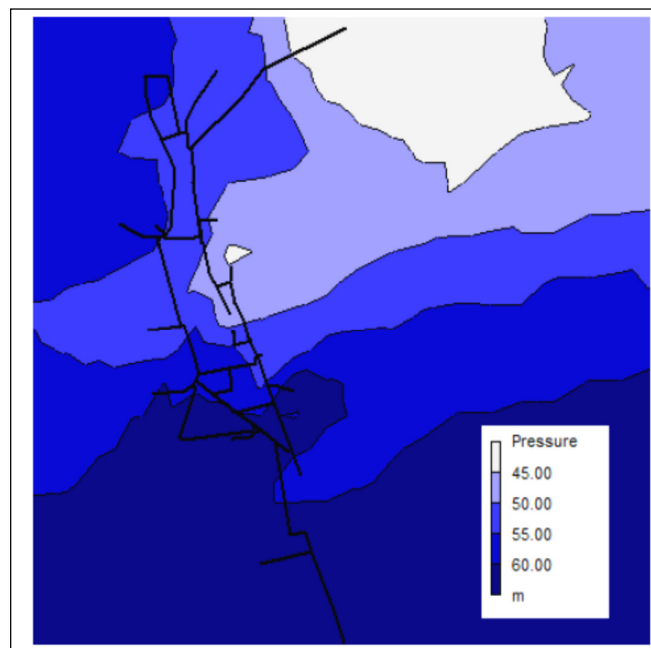
Prezentowane wyniki dotyczą obliczeń przeprowadzonych dla maksymalnego rozbioru wody, przy uwzględnieniu różnych wariantów obciążenia sieci. Wielkości rozborów ustalono na podstawie zużycia, zależnego od liczby i lokalizacji odbiorców, a odpowiednio do specyfikacji programu EPANET podano je jako rozbiory węzłowe. Określono także rzędne terenu w poszczególnych węzłach sieci oraz rzędne ciśnienia gospodarczego, obliczone przy uwzględnieniu wysokości zabudowy. Chropowatość rurociągów założono na poziomie $k = 0,4 \text{ mm}$ [Kotowski, 2010]. Z parametrów obliczanych przez program w trakcie analizy skupiono się na prędkościach przepływu, charakteryzujących kolejne odcinki rurociągów i rzędnych ciśnienia w poszczególnych węzłach.

Na wstępie wykonano analizę stanu istniejącego – przeprowadzono obliczenia odpowiadające aktualnej wielkości zużycia wody. Zakresy parametrów pracy systemu zamieszczono w tabeli 2 a graficzną prezentację rozkładu ciśnienia przedstawiono na rys. 2.

Tab. 2. Zakres parametrów istniejącej sieci wodociągowej

Tab. 2. Ranges of exploited water network parameters

Parametr	wartości minimalne	wartości maksymalne
Prędkość przepływu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	0,01	1,21
Ciśnienie wody [m]	41,74	60,06



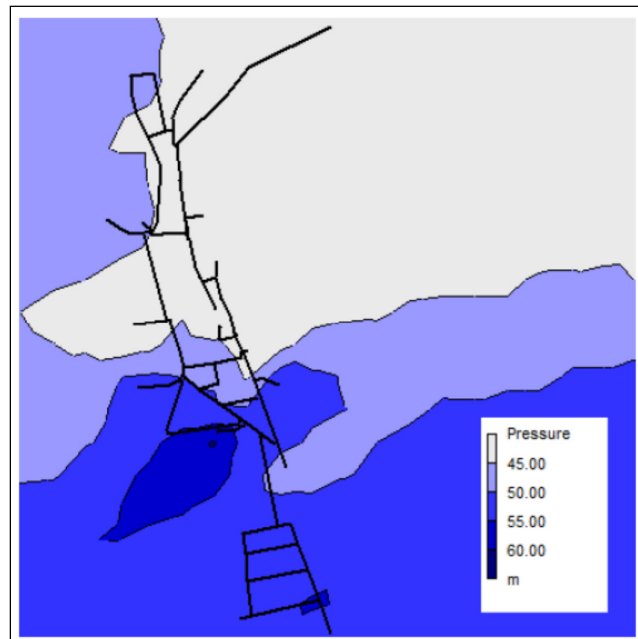
Rys. 2. Rozkład ciśnienia w istniejącej sieci wodociągowej

Fig. 2. Contour plot of pressure in exploited water network

Przeprowadzono także obliczenia symulacyjne, w których zapotrzebowanie na wodę oszacowano, uwzględniając perspektywy rozbudowy, a jednostkowe wskaźniki zużycia wody przyjęto na poziomie odpowiadającym stanowi istniejącemu. Dodatkowe rozbiory wody uwzględniono tam, gdzie projektowane są przyłącza wodociągowe. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 3 i na rys. 3.

Tab. 3. Zakres parametrów dla perspektywicznego zapotrzebowania na wodę
 Tab.3. Ranges of designed water demand parameters

Parametr	wartości minimalne	wartości maksymalne
Prędkość przepływu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	0,01	1,41
Ciśnienie wody [m]	33,16	53,13

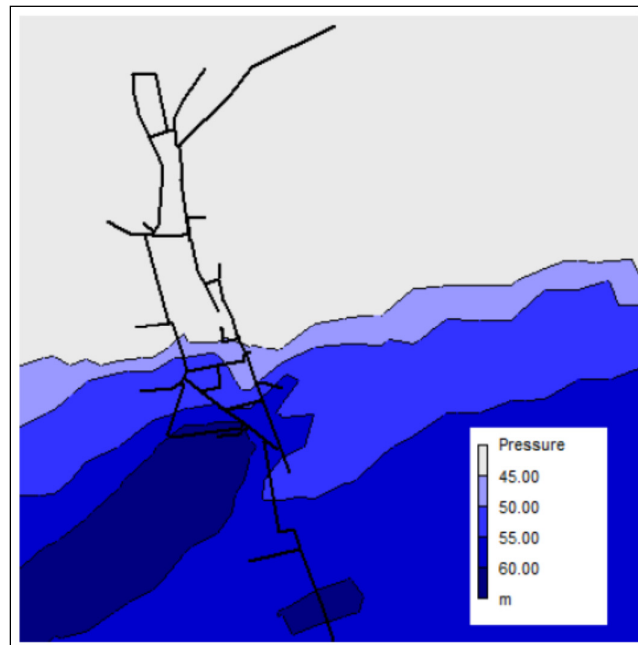


Rys. 3. Rozkład ciśnienia w sieci wodociągowej – obliczenia symulacyjne
 Fig.3. Contour plot of pressure in water network – simulation calculation

Kolejne obliczenia przeprowadzono dla rozbioru maksymalnego z uwzględnieniem pożaru. W jednym z węzłów założono dodatkowy rozbiór $5 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ na wypadek pożaru. Uzyskane wyniki – ujemne wartości ciśnienia w części węzłów obliczeniowych wykazały, że praca 2 pomp nie zapewni odpowiedniego ciśnienia w warunkach ekstremalnego rozbioru. Przeprowadzono zatem obliczenia symulacyjne, w których założono zasilanie układu przez 3 pompy – parametry zamieszczono w tabeli 4, a graficzną prezentację rozkładu ciśnienia przedstawiono na rys. 4.

Tab. 4. Zakres parametrów w warunkach rozbioru maksymalnego z pożarem
Tab.4. Ranges of parameters during maximum water demand with fire

Parametr	wartości minimalne	wartości maksymalne
Prędkość przepływu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	0,01	1,77
Ciśnienie wody [m]	14,22	58,09



Rys. 4. Rozkład ciśnienia w sieci wodociągowej – rozbiór maksymalny z pożarem
Fig. 4. Contour plot of pressure in water network - maximum water demand with fire

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Przeprowadzone przy użyciu programu EPANET obliczenia hydrauliczne pozwoliły na analizę warunków pracy sieci. Uzyskane wartości parametrów pracy systemu wskazują, że ciśnienie, zarówno przy aktualnym obciążeniu sieci, jak i po podłączeniu w kolejnych latach nowych odbiorców, w godzinach maksymalnego rozbioru pozwoli na czerpanie wody w każdym punkcie sieci. W warunkach ekstremalnych – zaistnienia pożaru - ciśnienie będzie wystarczające pod warunkiem zainstalowania kolejnej pompy.

Wartości prędkości przepływu na wielu odcinkach są zbyt niskie – sytuacja ulegnie poprawie w miarę rozbudowy miejscowości i wzrostu zużycia wody, jednak zastosowanie rurociągów o mniejszych średnicach skutkowałyby problemami z czerpaniem wody w przypadku zaistnienia pożaru. W przebiegu eksploatacji należy zatem pamiętać o potrzebie płukania rurociągów.

W obliczeniach wykazano możliwość wykorzystania modeli hydraulicznych do oceny parametrów systemu wodociągowego. Szczególnie przydatne są one do wykonywania obliczeń symulacyjnych.

LITERATURA

1. DENCZEW, S.; KRÓLIKOWSKI, A.; 2003. Podstawy nowoczesnej eksploatacji układów wodociągowych i kanalizacyjnych. Arkady, Warszawa.
2. KOTOWSKI, A.; PAWLAK, A.; WÓJTOWICZ, P.; 2010. Modelowanie miejskiego systemu zaopatrzenia w wodę na przykładzie osiedla mieszkaniowego Baranówka w Rzeszowie. Ochrona Środowiska vol. 32 nr 2, 43-48.
3. MIELCARZEWICZ, E.; 2000. Obliczanie systemów zaopatrzenia w wodę. Arkady, Warszawa.
4. ROSSMANN, L.; 2000. EPANET 2, Users Manual. National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268.
5. UCHMAN, A.; 2007. Operat wodnoprawny na pobór wód podziemnych dla potrzeb wodociągu Łężyca gm. Zielona Góra oraz odprowadzanie do zlewni popłuczyn ze stacji uzdatniania wody w Łężycy. Zielona Góra.
6. Zestawienie zużycia wody za rok 2011 dla miejscowości Łężyca. Komunalny Zakład Gospodarczy Gminy Zielona Góra. Zawada.

ESTIMATION OF HYDRAULIC WORK CONDITIONS OF WATER PIPE NETWORK IN ŁĘŻYCA IN ZIELONA GÓRA COMMUNE

S u m m a r y

The results of water network in Łężyca in Zielona Góra commune carried out with EPANET are presented in this paper. They make possible to evaluate parameters of both current water consumption and simulation calculation – for conditions of water demand designed in future. Conclusions should be important for exploitators of water network.

Key words: water network, hydraulic calculation, simulation calculation

PIONTEK MARLENA*, LECHÓW HANNA**

DETERIORACJA ELEWACJI ZEWNĘTRZNYCH WYWOŁANA BIOFILMEM

Streszczenie

Zewnętrzne elewacje ulegają niszczeniu w wyniku obecności mikroorganizmów, które tworzą na nich czynną warstwę, określaną jako biofilm. Zjawisko prowadzi do zmian w strukturze materiału oraz obniżenia ich wartości użytkowej. Ochrona elewacji zewnętrznych polega na redukowaniu lub eliminowaniu czynników sprzyjających korozji biologicznej. Artykuł stanowi kompendium wiedzy na temat zjawiska deterioracji elewacji wywołanej czynnikami biologicznymi.

Słowa kluczowe: biofilm, deterioracja, elewacje zewnętrzne

WSTĘP

Trwałość elewacji zewnętrznych oraz jak najdłuższe zachowanie odpowiedniej ich estetyki, są dla użytkowników budynku bardzo istotne. Deterioracja (od łacińskiego „*deterior*” – słabszy, gorszy) jest zjawiskiem niepożądanym, związanym z osłabieniem cech użytkowych. Wszystkie materiały techniczne, stosowane na elewacjach (drewno, kamień, klinkier, szkło, aluminium i inne), są narażone na działanie mikroorganizmów, występujących w środowisku naturalnym [Zyska i Żakowska 2005, Gutarowska 2009]. Drobnoustroje *osadzają się na powierzchniach, tworząc skupiska, otoczone ochronną warstwą śluzu, które noszą nazwę biofilmów lub błon biologicznych*. Proces biologicznego niszczenia materiałów jest określany jako biodeterioracja, biokorozja lub korozja biologiczna i ściśle wiąże się z metabolizmem organizmów. Powstanie biofilmu mogą inicjować drobnoustroje należące do jednego lub różnych, pod względem taksonomicznym, gatunków. Najczęściej materiały techniczne kolonizowane są przez: bakterie, sinice, promieniowce, grzyby, glony, mchy i porosty [Gaylarde i Gaylarde 2005, Zyska i Żakowska 2005, Piontek i Lechów 2012]. Konstrukcja

* Zakład Ekologii Stosowanej, Instytut Inż. Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski

** doktorantka kierunku inżynieria środowiska, WILiŚ UZ

biofilmu jest bardzo złożona i zwiększa ochronę skupionych w nim organizmów, przed niekorzystnymi czynnikami zewnętrznymi. Z tego względu usunięcie biofilmu jest trudniejsze, niż pojedynczych organizmów [Kołwzan 2011].

Zadziwiające zdolności adaptacyjne mikroorganizmów do zmiennych warunków otoczenia sprawiają, że rozkład materiałów technicznych jest zjawiskiem nagminnym [Żakowska 2006].

Biokorozja dotyczy zarówno elewacji budynków starych, pozbawionych płaszcza ochronnego, jak i nowych z ociepleniem, na których stosuje się cienkowarstwowe tynki mineralne [Piontek i Lechów 2012]. Zjawisko powoduje straty ekonomiczne, zagrożenie budowlane, na skutek osłabienia cech użytkowych materiału oraz zmniejszenie estetyki wizualnej. Widoczne oznaki istnienia biokorozji manifestują się często pod postacią barwnych nalotów (fot. 1), które wywołują barwniki wytwarzane przez komórki organizmów zasiedlających powierzchnię (np. chlorofile, karotenoidy) [Gaylarde i in. 2011].



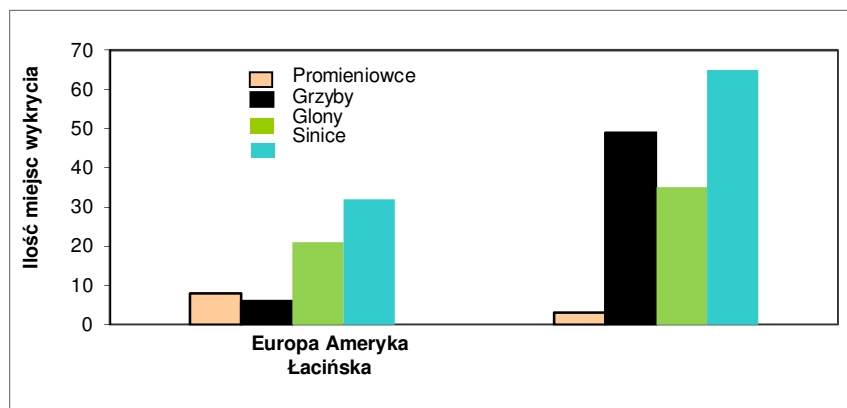
Fot. 1. Przykładowa elewacja z widoczną korozją biologiczną - budynek stołówki do remontu, UZ

Phot. 1. Sample elevation with a visible biological corrosion - canteen building for renovation, University of Zielona Góra

WYNIKI I DYSKUSJA

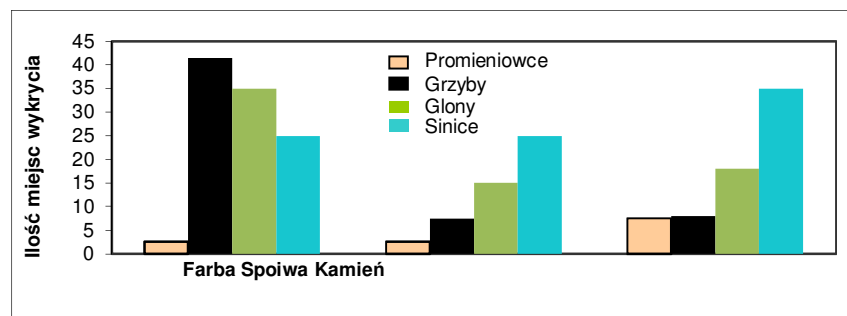
Powstanie biologicznej deterioracji warunkuje szereg czynników. Najważniejszymi z nich są: odpowiednia dla rozwoju mikroorganizmów wilgotność, pH, właściwości fizyko-chemiczne materiału oraz warunki klimatyczne [Warscheid i Braams 2000, Zyska 2001]. Do czynników środowiskowych należy zaliczyć: temperaturę i wilgotność powietrza, prędkość i kierunek wiatru, nasłonecznienie oraz sąsiedztwo zieleni zwiększające emisję zanieczyszczenia biologicznego [Karyś 2010].

Elewacje w zależności od położenia geograficznego i rodzaju materiału są kolonizowane przez grupy organizmów z różnym nasileniem (rys. 1, 2) [Gaylarde i Gaylarde 2005].



Rys. 1. Ilościowe zestawienie miejsc, w których wykryto organizmy z danej grupy jako główny składnik biomasy na budynkach w Europie i Ameryce Łacińskiej [Gaylarde i Gaylarde 2005]

Fig.1. Total number of sites where each microbial group was detected as major biomass on buildings in Europe and Latin America [Gaylarde i Gaylarde 2005].



Rys.2. Porównanie ilościowe miejsc, w których poszczególne grupy mikroorganizmów miały największy udział w biomacie biofilmu utworzonego na farbie, spoiwie oraz kamieniu [Gaylarde i Gaylarde 2005]

Fig.2. Comparison of total number of sites at which each of the various groups of microorganisms was the major biomass in biofilms on paint, composites and stone [Gaylarde i Gaylarde 2005].

Zachodzące w ostatnich latach zmiany klimatyczne, często łagodniejsze zimy oraz wilgotne i ciepłe pory letnie, przyczyniają się do powstania bardziej dogodnych warunków rozwoju biokorozji na elewacjach. W większym stopniu

narażone na biodeteriorację są powierzchnie uszkodzone. Przyczyną wstępnej degradacji materiałów technicznych mogą być zanieczyszczenia, znajdujące się w powietrzu atmosferycznym (agresywne pyły i gazy) oraz kwaśne deszcze [Lorenc i Mazurek 2007]. Mikroorganizmy, wraz z wilgocią, wnikają, przez powstałe szczeliny i pęknięcia, w strukturę materiału, powodując jego naprężenia, a w konsekwencji fizyczne uszkodzenia [Warscheid i Braams 2000, Cwalińska 2003]. Natężenie porażenia biologicznego powierzchni zależy również od porowatości materiału. Drobnoustroje chętnie osiadają w osłoniętych od wiatru wnękach elewacji lub głębokich załamaniach (fot. 2). Intensywność biokolonizacji powierzchni porowatych jest zdecydowanie większa, niż powierzchni gładkich [Gaylarde i Gaylarde 2005].

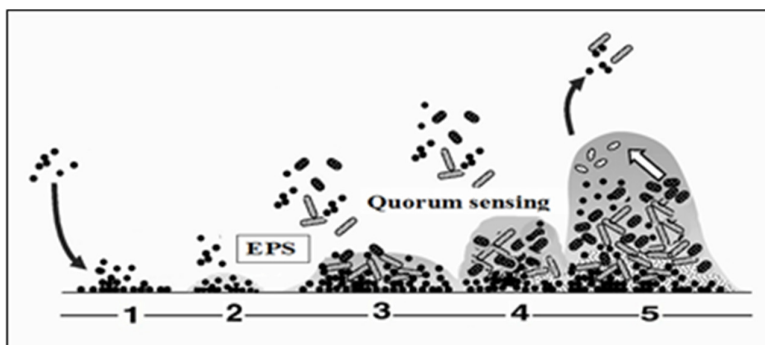


Fot. 2. Załamanie ściany z biokorozją – Hala Sportowa UZ
Phot. 2. The collapse of the walls with biocorrosion – *Sports Hall of UZ*

Najważniejszym czynnikiem inicjującym powstanie biokorozji jest wilgoć w materiale, jak i w otaczającym powietrzu. Wilgotność materiału budowlanego zależy od jego właściwości sorpcyjnych [Karyś i Marszałek 2001]. Ze względu na małe nasłonecznienie, a przez to wyższą wilgotność, najbardziej na biodeteriorację narażone są elewacje północne oraz elewacje niezabezpieczone przed wilgocią. Często przyczyną zawilgocenia fasad są błędy wykonawcze, spowodowane złą obróbką blacharską, niewłaściwym zastosowaniem materiałów wykończeniowych, powodującym brak możliwości akumulowania wilgoci oraz jej oddawania błędami montażu lub nieszczelnościami rynien, zadaszeń i innych elementów mających za zadanie ochronę przed nadmiernym zawilgoceniem [Rogiński 2005]. Dodatkowym czynnikiem potęgującym zjawisko są niedociągnięcia oraz zaniechania izolacji pionowej fundamentów i ścian, powodujące zawilgocenie i wytwarzanie korozyjnych roztworów wodnych związków chemicznych podciąganych z gruntu [Karyś i Marszałek 2001].

Drobnoustroje, kolonizujące elewacje, wykorzystują składniki odżywcze, pochodzące z zanieczyszczeń na powierzchni, a następnie w miarę dostępności, korzystają ze związków zawartych w materiale. Łatwo degradowane są materiały z powodu swojej wartości odżywczej [Zyska 2001]. Materiały techniczne można podzielić na: organiczne i nieorganiczne [Szymański 1997]. W pierwszych (np. drewno) dochodzi do rozkładu substancji organicznej i jej całkowitego przekształcenia na potrzeby pokarmowe mikroorganizmów pod wpływem enzymów, wydzielanych do środowiska zewnętrznego. Materiały nieorganiczne (kamień, zaprawy beton, cegły, szkło, tworzywa sztuczne) są natomiast narażone na korozję pod wpływem wytwarzanych przez drobnoustroje kwaśnych metabolitów (np. kwasu szczawiowego, glukonowego, cytrynowego), które tworzą kompleksy z jonami np. wapna i magnezu, pobieranymi z materiału, przyczyniając się do osłabienia jego struktury [Żakowska 2006, Gutarowska 2009].

Mikroorganizmy tworzą na kolonizowanych powierzchniach błonę biologiczną (biofilm). Proces formowania jest złożony (rys. 3) i rozpoczyna się w momencie osiadania pojedynczych komórek na powierzchni [Czaczyk 2009]. Całość struktury drobnoustroje stabilizują, wytwarzając substancje polimeryczne, tzw. EPS (extracellular polymeric substances). W celu utrzymania kolonii posługują się swoistym sposobem przekazywania informacji, wynikającym z zagęszczenia. W momencie osiągnięcia kworum wysyłają do innych komórek w biofilmie sygnał chemiczny, informujący o stanie i potrzebach kolonii. Ta zdolność porozumiewania się została określona jako „quorum sensing” [Kotwzan 2011].



Rys. 3. Formowanie biofilmu na powierzchniach: 1-adhezja początkowa(odwracalna), 2-adhezja zasadnicza(nieodwracalna), 3-tworzenie mikrokoloni, 4-dojrzwanie biofilmu, 5- migracja [Czaczyk 2009]

Fig. 3. Biofilm formation on surfaces: 1-initial adhesion(reversible), 2- fundamental adhesion(irreversible), 3-creation of microcolonies, 4- maturation of biofilm, 5- dispersion [Czaczyk 2009]

W skupiskach mikroorganizmy wykazują odmienne cechy, niż komórki żyjące w pojedynczej, wolnej postaci [Kołwzan 2011]. Pełnią nowe funkcje, współpracują, przekazując sobie substancje odżywcze oraz otaczają się warstwą wydzielanego przez siebie śluzu [Zyska 2001]. Po osiągnięciu pewnej grubości krytycznej następuje odrywanie się komórek z peryferyjnych części błony biologicznej i przemieszczenie w kierunku nowych powierzchni [Czaczyk 2009].

Poszczególne obszary biofilmu różnią się gęstością, dostępnością substancji organicznych, zawartością tlenu. W związku z tym, organizmy w błonie charakteryzują się różną aktywnością metaboliczną, a nawet jej brakiem. Takie zachowania minimalizują dyfuzję niekorzystnych substancji z zewnątrz (np. środków biobójczych) i zwiększają możliwości przetrwania kolonii [Kołwzan 2011].

Biofilm wpływa na zmiany wyglądu i struktury materiału technicznego (tab. 1) [Cwalina 2003].

Tab. 1. Zmiany wyglądu i struktury kamieni indukowane przez mikroorganizmy [w Cwalina 2003 wg Kumar i Kumar, 1999]

Tab. 1. Microbiologically influenced alterations in the stones appearance and structure [in Cwalina 2003 according to Kumar and Kumar, 1999]

Mikroorganizm Microorganism	Zmiana Alteration
Bakterie autotroficzne <i>Autotrophic bacteria</i>	Czarna skorupa, czarno-brązowe patyny, odwarstwianie, proszkowanie Black crust, black-brown patinas, exfoliation, powdering
Bakterie heterotroficzne <i>Heterotrophic bacteria</i>	Czarna skorupa, czarne patyny, odwarstwianie, zmiana koloru Black crust, black patinas, exfoliation, colour change
Promieniowce <i>Actinomycetes</i>	Białawo-szary proszek, patyny, biały wykwit (nalot krystaliczny) Whitish-gray powder, patinas, white efflorescence
Sinice <i>Cyanobacteria</i>	Patyny i warstwy różnego koloru i konsystencji Patinas and sheets of various colours and consistency
Grzyby <i>Fungi</i>	Kolorowe plamy i łaty, odwarstwianie, wżery Coloured stains and patches, exfoliation, pitting
Głony <i>Algae</i>	Patyny i warstwy różnego koloru i konsystencji Patinas and sheets of various colours and consistency
Porosty <i>Lichens</i>	Skorupy, łaty i wżery Crusts, patches and pitting

Powoduje zmianę porowatości, związaną z dyfuzją pary wewnątrz materiału, absorbuje zanieczyszczenia i prowadzi do zmiany warunków tlenowych na beztlenowe w zajmowanym obszarze. Grupy mikroorganizmów w błonie, przyczyniają się w różny sposób do deterioracji materiałów technicznych [Cwalina

2003]. Często powodem niszczenia elewacji są kwasy, wytwarzane jako uboczny produkt oddychania i fotosyntezy organizmów tworzących biofilm. Taką formę biodegradacji wykazują bakterie, np. siarkowe, utleniając składniki pokarmowe zawierające siarkę do kwasu siarkowego, rozkładającego kamień, bądź bakterie nitryfikacyjne z wytworzeniem korozyjnego kwasu azotowego [Warscheid 2000]. Deterioracja zainicjowana przez bakterie prowadzi do obniżenia wartości pH w materiale i powstania głębokich zniszczeń w zaprawie oraz cegle klinkierowej [Zyska i Żakowska 2005]. Promieniowce, występujące w symbiotycznym środowisku biofilmu, rozkładają przez wytwarzane enzymy zewnątrzkomórkowe związki organiczne, także o dużych cząsteczkach. Wolne tempo wzrostu promieniowców często przyczynia się do tego, że materiały są atakowane z opóźnieniem (w późniejszych etapach), prowadząc do poważniejszych uszkodzeń niż te, których dokonują np. grzyby [Aleksander 1975]. Te z kolei rozkładając wydzielają kwaśne produkty metaboliczne (np. kwas szczawowy, cytrynowy) do podłoża, powodując zmiany w strukturze materiału i w efekcie, np. kruszenie cegieł i zapraw. Wzrost bakterii i grzybów w biofilmie potęguje obecność sinic, które gromadzą zaadsorbowane związki nieorganiczne, ułatwiając przywieranie cząsteczek stałych z powietrza i wzmacniając w ten sposób strukturę błony. Bakterie, grzyby, sinice i glony są sprawcami powstania przebarwień na ścianach. Biomasa glonów, sinic i grzybów ułatwia wzrost mchów i porostów, które mogą potęgować uszkodzenia powierzchni w skutek ingerencji plechy w strukturę materiału. Porosty, w wyniku przemian metabolicznych wytwarzają biogenne kwasy organiczne i inne czynniki chelatujące, powodując wystąpienie ubytków, pęknięć oraz wżerów powierzchni. Najbardziej podatne na ich degradujące działanie są minerały węglanowe i krzemiany żelazowo-magnezowe, a najmniej skalenie. Biodegradacji, wywołanej obecnością porostów ulegają także granit i kwarcyt [Warscheid 2000, Cwalina 2003].

WNIOSKI

Osiadanie mikroorganizmów na elewacjach, w sprzyjających warunkach, inicjuje powstanie deterioracji. Proces jest niekorzystny i dotyczy wszystkim materiałów technicznych. Najczęściej powierzchnie kolonizowane są przez: bakterie, promieniowce, grzyby, glony, sinice mchy oraz porosty. Organizmy wpływają na osłabienie właściwości użytkowych materiałów. Przyczyniają się do zmian w strukturze na skutek degradacji związanych z poborem substancji odżywczych z podłoża, bądź wydzielaniem degradujących metabolitów. Prowadzi to do zmian wytrzymałości materiału (pęknięcia, kruszenia, rozwarstwiania, powstania wżerów i ubytków). Widoczne oznaki biodeterioracji manifestują się w postaci nieestetycznych, barwnych nalotów o różnym nasileniu.

Głównym czynnikiem powodującym powstanie biokorozji jest wilgoć, utrzymująca się na powierzchni oraz w materiale technicznym. Brak odpowiedniego zabezpieczenia przed nią, warunki środowiskowe oraz skład chemiczny materiału, odpowiadający drobnoustrojom, potęgują zjawisko.

Mikroorganizmy potrafią formować na powierzchniach biofilmy, które wykazują zwiększoną odporność na działanie niekorzystnych czynników zewnętrznych oraz środków biobójczych. Biofilm stanowi zbiorowisko organizmów, chronionych warstwą wytwarzanych przez nie śluzów. Usunięcie biofilmu jest znacznie trudniejsze, niż miałyoby to miejsce w przypadku pojedynczych drobnoustrojów.

Dotychczas stosowane metody w celu zredukowania, a najlepiej całkowitego wyeliminowania deterioracji elewacji przez mikroorganizmy nie przyniosły definitywnego rozwiązania. Dlatego ważne jest dalsze analizowanie tego zjawiska, a w efekcie poprawa skuteczności metod przeciwdziałania.

LITERATURA

1. ALEKSANDER M.; 1975. Ekologia mikroorganizmów. PWN Warszawa.
2. CWALINA B.; 2003. Rola mikroorganizmów w deterioracji naturalnych kamieni budowlanych. *Journal of Polish Mineral Engineering Society*. Vol. 1, 39-48.
3. CZACZYK, K.; 2009. Czynniki warunkujące tworzenie się biofilmów na powierzchniach abiotycznych. Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych. V Konferencja Naukowa Łódź. Politechnika Łódzka, 20-30
4. GAYLARDE, C., C.; GAYLARDE, P.,M; 2005. A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 55, 131-139.
5. GAYLARDE, C.C.; MORTON, L.H.G.; LOH, K.; SHIRAKAWA, M.A.; 2011. Biodeterioration of external architectural paint films - A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Nr 3, 1189 -1198.
6. GUTAROWSKA, B.: 2009. Niszczenie materiałów technicznych przez drobnoustroje, Centralna Biblioteka Rolnicza im. M. Oczapowskiego, 2009, <http://www.cbr.edu.pl/relacje/rfn2009/niszczenie.pdf>
7. KARYŚ, J.; 2010. Różnorodne formy korozji biologicznej występujące na elewacjach budynków. *Ochrona przed korozją*. Nr 2 (53), 38-46.
8. KARYŚ, J.; MARSZAŁEK, K.; 2001. Czynniki fizyczne warunkujące porażenie budynków przez grzyby i owady w: J. Ważny, J. Karyś (red), *Ochrona budynków przed korozją biologiczną*, Arkady, 201-218.

9. KOŁWZAN, B.; 2011. Analiza zjawiska biofilmu. Ochrona Środowiska; Nr 4, 3-14.
10. LORENC, M., W.; MAZUREK, S.; 2007. Wykorzystać kamień. Studio JASA, Wrocław, 107-114.
11. PIONTEK, M.; LECHÓW H.; 2012. Ocena skuteczności biocydów w zastosowaniach zewnętrznych w budownictwie. Ochrona przed korozją. Nr 9s/A, ss 276.
12. ROGIŃSKI, J.; 2005. Korozja w budownictwie WSZOP Katowice.
13. SZYMAŃSKI, E.; 1997. Materiałoznawstwo budowlane, WSiP Warszawa.
14. WARSCHIED, T.; BRAAMS, J.; 2000. Biodeterioration of stone: a review. International Biodeterioration & Biodegradation, Volume 46, 343-368.
15. ZYSKA, B.; 2001. Katastrofy, awarie i zagrożenia mikrobiologiczne w przemyśle i budownictwie, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.
16. ZYSKA, B.; ŻAKOWSKA, Z.; (red.); 2005. Mikrobiologia materiałów, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.
17. ŻAKOWSKA, Z.; 2006. Mikroorganizmy w procesie biodeterioracji i biodegradacji materiałów technicznych. Ochrona przed korozją. Nr 9s/A, 12-15.

DETERIORATION OF THE EXTERNAL FAÇADE CAUSED BY BIOFILM

S u m m a r y

The external elevations are destroyed as a result of the presence of micro-organisms that make them active layer known as a biofilm. This phenomenon leads to changes in the structure of the material and reduce their value. Privacy exteriors is reducing or eliminating factors that contribute to biological corrosion. The article is a compendium of knowledge about the phenomenon of deterioration elevation caused by biological factors.

Key words: biofilms, deterioration, external facades

PIONTEK MARLENA^{*}, LECHÓW HANNA^{**}

PRODUKTY BIOBÓJCZE STOSOWANE W OCHRONIE ELEWACJI PRZED KOROZJĄ BIOLOGICZNĄ

Streszczenie

Artykuł ma na celu przybliżenie zagadnień związanych z ochroną elewacji przed czynnikami biologicznymi. Produkty biobójcze (biocydy) są stosowane do zwalczania organizmów, powodujących korozję biologiczną na elewacjach. Zawierają jedną lub więcej substancji czynnych. Różnią się składem, sposobem działania i aplikacji oraz przeznaczeniem. Zapobiegawczo, dodawane są do materiałów już w fazie ich produkcji. Działają biobójczo w miejscu wystąpienia biokorozji oraz jako środki konserwujące powierzchnię. Zastosowanie biocydów opóźnia lub uniemożliwia biodegradację spowodowaną przez mikroorganizmy. Pod wpływem czynników środowiskowych, właściwości produktów biobójczych zmieniają się. Warunkiem koniecznym w przypadku wystąpienia korozji biologicznej jest ustalenie i likwidacja przyczyn jej powstania.

Słowa kluczowe: biocydy, korozja biologiczna, elewacje zewnętrzne

WSTĘP

Elewacje ulegają z czasem korozji biologicznej. Wystawione na działanie czynników środowiskowych (wiatr, deszcz, promieniowanie UV) tracą swoje pierwotne właściwości, szczególnie hydrofobowe. W praktyce nie istnieje materiał, który posiadałby zdolność hamowania rozwoju biokorozji na czas nieograniczony [Wójcik 2008]. Biodegradację wzbudzają organizmy żywe, których obecność negatywnie wpływa na trwałość materiału. Głównym czynnikiem warunkującym powstanie zjawiska jest utrzymująca się w materiale i na jego powierzchni wilgoć, skład chemiczny podłoża oraz warunki środowiskowe [Warscheid i Braams 2000]. Proces degradacji inicjują, gromadzące się na powierzchni elewacji, zanieczyszczenia mineralno-organiczne, stanowiące pożywkę dla osiadających organizmów. Wzbudzona korozja biologiczna powodu-

^{*} Zakład Ekologii Stosowanej, Instytut Inż. Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski

^{**} doktorantka kierunku inżynieria środowiska, WILiŚ UZ

je obniżenie walorów estetycznych elewacji, demonstrując się barwnymi przebarwieniami [Piontek i in. 2012] (fot. 1). Najczęściej elewacje atakowane są przez: bakterie, sinice, promieniowce, grzyby, glony, mchy i porosty. Problem występuje powszechnie na całym świecie [Gaylarde i Gaylarde 2005]. W celu przeciwdziałania oraz eliminacji biokorozji stosuje się środki biobójcze.



Fot. 1. Przykładowe elewacje z widoczną korozją biologiczną
Phot.1. Examples of elevations with a visible biological corrosion

Zastosowanie bioaktywnych substancji chemicznych, znacznie ogranicza rozwój korozji biologicznej [Souza de i Gaylarde 2002] (fot. 2).



Fot. 2. Elewacje po zastosowaniu produktu biobójczego w wyznaczonych polach
Phot. 2. Elevations after application of the biocidal product in the designated fields

Produkty biobójcze (biocydy) definiowane są jako środki zawierające jedną lub więcej substancji czynnych, której przeznaczeniem jest niszczenie, odstraszanie, unieszkodliwianie organizmów szkodliwych, zapobieganie ich działaniu lub zwalczanie w jakikolwiek sposób inny, niż działanie czysto fizyczne lub mechaniczne. Termin „substancja czynna” oznacza substancję lub mikroorganizm, działające na organizmy szkodliwe lub przeciwko nim. Wykaz substancji czynnych, zidentyfikowanych jako substancje czynne produktów biobójczych

zamieszczony jest w załączniku I Dyrektywy 98/8/WE oraz w załączniku II Rozporządzenia Komisji (WE) NR 1451/2007 z dnia 4 grudnia 2007 r. Wszystkie produkty biobójcze wprowadzone do obrotu na terytorium Polski podlegają obowiązkowi rejestracji w Urzędzie Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych (URPLW MiPB) i zanim znajdą się na rynku, muszą posiadać pozwolenia na obrót, które wydaje Minister Zdrowia. Na stronie internetowej Urzędu znajduje się aktualny wykaz produktów, na które wydano pozwolenia na obrót lub pozwolenia tymczasowe. Od 1 września 2013 r. Dyrektywę 98/8/WE Parlamentu Europejskiego zastąpi Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012 z dnia 22 maja 2012 r., które harmonizuje obowiązujące w Unii Europejskiej (UE) przepisy dotyczące udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych. Umożliwia wprowadzanie biocydów do obrotu bezpośrednio na całym rynku UE bez konieczności wydawania odrębnych pozwoleń krajowych lub stosowania procedury wzajemnego uznawania. Międzynarodowe ustawodawstwo zwiększa nacisk na wymagania ekologiczne w zakresie oddziaływania produktów biobójczych na środowisko. Głównym dążeniem jest zmniejszenie szkodliwego działania biocydów na środowisko naturalne przy zachowaniu jak najlepszej skuteczności. W załączniku nr V Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012 produkty biobójcze zostały podzielone na 4 kategorie w zależności od ich przeznaczenia (tab. 1).

Tab. 1 Grupy produktowe produktów biobójczych obowiązujące od 01 września 2013 r.

Tab. 1 Biocidal product-types and their descriptions and enters into force on September 1, 2013

Kategoria Product-type	Grupy Main group	Przeznaczenie The use of
I	Grupy 1-5 Group 1-5	Produkty do dezynfekcji, glonobójcze, służące do utrzymania higieny człowieka i higieny weterynaryjnej, utrzymanie czystości żywności, pasz i wody do picia Products for disinfection, algaecides, used for human hygiene and veterinary hygiene, cleaning food, feed and drinking water
II	Grupy 6-13 Group 6-13	Produkty do konserwacji błon, drewna, skóry, włókien, gumy, płynów chłodzących, materiałów budowlanych, zapobiegające powstaniu śluzu itp. Products for the preservation of films, wood, leather, fiber, rubber, liquid cooling, building materials, to prevent the formation of mucus, etc.

III	Grupy 14-20 Group 14-20	Produkty do zwalczania gryzoni, ptaków, ryb, owadów i innych Products to control rodents, birds, fish, insects and other
IV	Grupy 21-22 Group 21-22	Inne produkty biobójcze- przeciwporostowe w środowisku wodnym oraz płyny do balsamowania i preparowania Other antifouling biocides in water and fluids for embalming and taxidermist

Do ochrony elewacji przeznaczone są produkty z kategorii I (grupa 2) oraz kategorii II (grupa 6, 7, 8 i 10).

WYNIKI I DYSKUSJA

Środki biobójcze są dodawane do materiałów budowlanych, takich, jak farby czy tynki już podczas produkcji lub są stosowane jako końcowy element wykończeniowy, tworząc powłokę zabezpieczającą. Obecna oferta rynkowa produktów biobójczych jest bardzo rozbudowana. Zastosowanie biocydów zwykle zapewnia prawidłowe funkcjonowanie elewacji przez co najmniej 10 lat. Niekiedy jednak oznaki korozji biologicznej na powierzchni są widoczne już po kilku miesiącach [Eversdijk i in. 2012]. Spowodowane jest to: wadami konstrukcyjnymi, niewłaściwą hydrofobowością materiału, utratą właściwości biobójczych. Trwałość produktów biobójczych zależy od wielu czynników, do których zalicza się między innymi: odporność materiałów elewacyjnych na wymywanie oraz warunki środowiskowe, w szczególności wilgotność i temperaturę. Biocydy są narażone na wyługowanie z podłoża przez działanie alkaliów, wymywanie przez nadmiar wilgoci oraz utratę skuteczności pod wpływem promieniowania UV [Shirakawa i in. 2010, Wittmer i in. 2011]. Dobór rodzaju i stężenia biocydów ma ogromne znaczenie. Podstawowe kryteria doboru uwzględniają rodzaj i właściwości materiału oraz wrażliwość zwalczanych mikroorganizmów. Najważniejszym czynnikiem decydującym o ochronie materiału przed korozją są właściwości hydrofobowe, inaczej mówiąc utrzymanie tzw. "powłoki suchej" [Gaylarde i Morton 2011]. Największy wpływ na ten czynnik ma panujący w danym rejonie klimat [Shirakawa i in. 2010]. Niezależnie od skuteczności produktu biobójczego, warunkiem koniecznym w przypadku zainicjowanej już biokorozji jest ustalenie i likwidacja przyczyn jej powstania. W przeciwnym razie zastosowanie biocydu będzie rozwiązaniem tymczasowym, niwelującym problem tylko przez pewien okres, a korozja biologiczna ponownie uaktywni się wraz z utratą w czasie właściwości biobójczych zastosowanego środka.

Biocydy różnią się składem, zawartością substancji czynnych oraz przeznaczeniem (tab. 2).

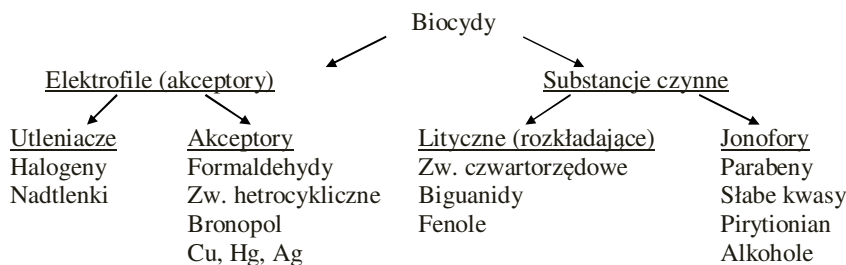
Tab. 2. Skład, przeciwdziałanie i zastosowanie przykładowych biocydów do zastosowań na elewacjach

Tab. 2. The composition, countering and the use of sample biocides for elevations

Skład Composition	Przeciwdziałanie Countering	Zastosowanie The use of
czwartorzędowe związki amoniowe, benzylo-C12-16-alkilodimetyl, chlorki zaw. 9-10 g/100ml (zaw. 10%) quaternary ammonium compounds, benzyl-C12-16-alkyldimethyl, chlorides content of 9-10 g/100 ml (incl 10%)	grzyby fungi	do usuwania z powierzchni betonowych, kamiennych (tarasy, balkony, schody, mury, elewacje) to remove from the surface of concrete, stone (terraces, balconies, stairs, walls, facades)
tiabendazol, zaw. 98% wag. thiabendazole inc. 98% by weight	grzyby fungi	do konserwacji powierzchni zewnętrznych for the preservation of the external surface
alkilodimetylobenzyloamono chlorek, zaw. 3% wag. Alkyldimethylbenzylamino Chloride, incl 3% by weight	grzyby, glony, mech fungi, algae, moss	do usuwania z pow. mineralnych to remove from the surface of mineral
2-oktylo-2H-izotiazol-3-on zaw. 100g/kg 2-octyl-2H-isothiazol-3-one, incl 100 g / kg	grzyby, glony fungi, algae	do konserwacji powierzchni akrylowych (farb, tynków, spoiw) maintenance acrylic surface groups (paint, plaster, adhesives)

Obecnie na rynku znajduje się szereg produktów biobójczych, wykorzystujących aktywne związki organiczne, skutecznie eliminujące mikroorganizmy. Należą do nich m. in. pochodne fenoli czy węglowodorów alifatycznych oraz heterocykliczne związki zawierające w swym składzie atomy siarki lub azotu.

Biocydy ze względu na mechanizm działania można podzielić na cztery kategorie (rys. 1) [Chapman 2003].

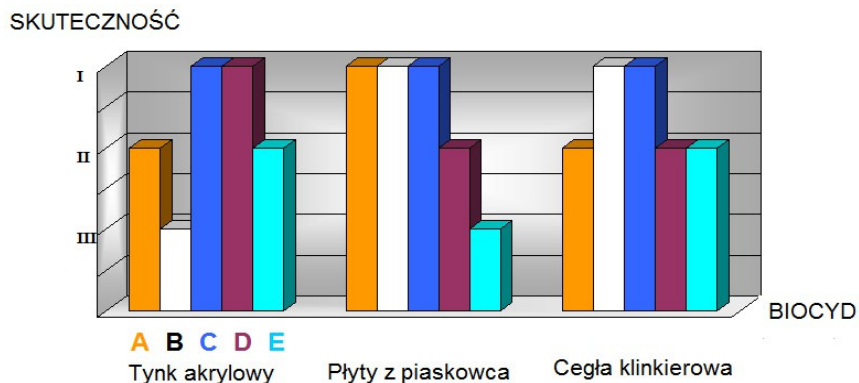


Rys. 1 Podział biocydów ze względu na mechanizm działania [Chapman 2003]

Fig. 1 Distribution of biocides due to mechanism of action [Chapman 2003]

Środki elektrofilowe obejmują produkty, zawierające nieorganiczne jony srebra, miedzi i rtęci oraz organiczne na bazie formaldehydu i isotiazolinu. Działają w oparciu o konwencjonalne reakcje podstawienia, substytucji oraz eliminacji chemicznej, powodując dezaktywację enzymów komórkowych, inicjują powstanie wewnątrzkomórkowych wolnych rodników, przyczyniających się do śmierci mikroorganizmów. Utleniacze, takie jak chlorowce czy nadtlenki, charakteryzują się szybkim i bezpośrednim działaniem na skutek radykalnych reakcji utleniania substancji organicznych. Kationowe biocydy: chlorheksydyny, czwartorzędowe związki amoniowe oraz alkohole (np. fenoksyetanol) destabilizują błony, co prowadzi do szybkiego obumierania komórek. Zmieniają przepuszczalność błony komórkowej, co zakłóca właściwą wymianę substancji odżywczych ze środowiskiem, a następnie powoduje denaturację enzymów w membranie cytoplazmy. Słabe kwasy, takie, jak: sorbinowy czy benzoesowy zakłócają zdolność błony komórkowej do utrzymania właściwego poziomu pH, powodując zakwaszenie komórek wewnętrznych i powszechne zakłócenie metabolizmu [Chapman 2003].

Biocydy oparte na pochodnych izotiazolinu są powszechnie stosowane w produktach biobójczych do ochrony farb i lakieru. Pochodne triazyny, chlorofenolu i benzoizotiazolinonu zabezpieczają kleje, spoiwa, powłoki malarskie oraz tynki [Bester i Lamani 2010]. Często zastosowanie znajdują mieszaniny substancji biobójczych, które są kombinacją środków grzybobójczych i algicydów, takich, jak np: N-(3,4-dichlorophenyl)-N, N- dimetylomocznik (diuronu), karbendazym [Chapman 2003]. Kombinacja chlorometyloizotiazolonu i metyloizotiazolonu w stosunku 3:1 jest szeroko stosowanym środkiem konserwującym. Skuteczność działania produktów biobójczych jest różna i zależy od właściwego doboru środka do rodzaju powierzchni oraz zwalczanych mikroorganizmów [Piontek i Lechów 2012] (rys. 2).



A - chlorek alkilobenzylodimetyloamoniowy 1,25%

B - amoniowe środki powierzchniowo czynne 5%

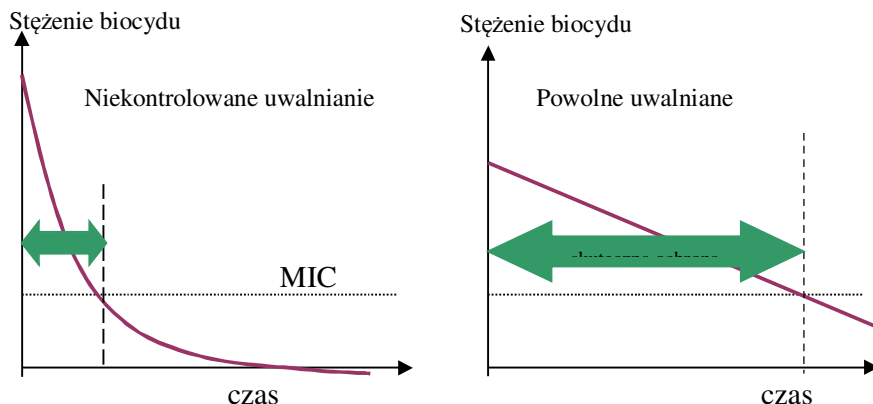
C - chlorek benzalkoniowy-24% **D** - chinochlamina 2-amino-3-chloro-1,4-naftochinon 25%

E - czwartorzędowe związki amoniowe, chlorki benzylo-C12-18-alkilodimetylowe 1,25%

Rys. 2. Wyniki skuteczności środków biobójczych na badanych powierzchniach w ocenie wizualnej, I-wysoka skuteczność, II-średnia skuteczność, III-niska skuteczność [Piontek i Lechów 2012]

Fig. 2. Results of the effectiveness of biocides on the tested surfaces in the evaluation of the visual, I- high efficiency, II- average efficiency, III- low efficiency [Piontek i Lechów 2012]

Na świecie prowadzone są liczne badania mające na celu poprawę skuteczności produktów biobójczych, np. za pomocą technologii powolnego uwalniania biocydu do materiału budowlanego. Modyfikacje oparte są na dążeniu do ograniczenia ilości produktu biobójczego, przy zachowaniu odpowiedniej odporności biologicznej [Wangler i in. 2012]. Nowa technologia powinna umożliwić utrzymywanie stężenia czynnika aktywnego powyżej skutecznego minimalnego stężenia hamującego (MIC-minimum inhibition concentration), przy jednoczesnym zmniejszeniu minimalnego stężenia bójczego (MBC-minimum biocides concentration) (rys. 3). Organizmy, które przetrwają powyżej wartości MIC uważane są za odporne na działanie biocydu.



Rys. 3. Wpływ metody kontrolowanego uwalniania na stężenie produktu biobójczego w czasie [Eversdijk i in. 2012]

Fig. 3. Effect of controlled release system on biocide concentrations in time [Eversdijk i in. 2012]

WNIOSKI

Produkty biobójcze stosowane są w celu zapobiegania oraz zwalczania korozji biologicznej, występującej na elewacjach zewnętrznych w budownictwie. Ich działanie opiera się na wykorzystaniu jednej lub wielu substancji czynnych, powodujących degradację organizmów. Charakteryzują się określonym przeznaczeniem do rodzaju materiału oraz gatunku zwalczanych mikroorganizmów. Biocydy dodawane są do materiałów budowlanych (np. tynki, farby) w fazie produkcji oraz jako środki konserwujące powierzchnie. Powoduje to zwiększenie odporności elewacji na biokorozję, prowadzącą do degradacji materiału. Działania te nie zapewniają ochrony na czas nieograniczony. Produkty biobójcze tracą z czasem swoje właściwości. Dzieje się tak na skutek działania czynników środowiskowych (temperatury, promieniowania UV). Największe znaczenie ma hydrofobowość materiału elewacyjnego. Utrzymująca się na powierzchni i w głębi materiału wilgoć, powoduje wymywanie środka biobójczego i tym samym zmniejszenie ochrony przed korozją biologiczną. Najważniejszym czynnikiem przeciwdziałania jest ustalenie i usunięcie przyczyn powstania biokorozji. Rosnące wymagania ekologiczne, powodują szereg zmian na rynku produktów biobójczych. Wzrasta bowiem zagrożenie skażenia środowiska substancjami czynnymi, wchodzącymi w skład biocydów. Dlatego wymaga się, aby ich zawartość w produkcie była możliwie najmniejsza przy zachowaniu skuteczności działania.

LITERATURA

1. BESTER, K.; LAMANI, X.; 2010. Determination of biocides as well as some biocide metabolites from facade run-off waters by solid phase extraction and high performance liquid chromatographic separation and tandem mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography*, Vol. 1217, 5204-5214.
2. CHAPMAN, J.S.; 2003. Biocide resistance mechanisms. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 51, 133-138.
3. EVERS DIJK, J.; ERICH, S.J.F.; HERMANN, S.P.M.; ADAN, O.C.G.; DE BOLLE, M.; DE MEYER, K.; BYLEMANS, D.; BEKKER, M.; TEN CATE, A.T.; 2012. Development and evaluation of a biocide release system for prolonged antifungal activity in finishing materials. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, 640-644.
4. GAYLARDE, C.C.; GAYLARDE, P.M.; 2005. A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 55, 131-139.
5. GAYLARDE, C.C.; MORTON, L.H.G.; LOH, K.; SHIRAKAWA, M.A.; 2011. Biodeterioration of external architectural paint films - A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 3, 1189-1198.
6. DYREKTYWA 98/8/WE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY Z DNIA 16 LUTEGO 1998 R. dotycząca wprowadzania do obrotu produktów biobójczych.
7. PIONTEK, M.; LECHÓW H.; 2012. Ocena skuteczności biocydów w zastosowaniach zewnętrznych w budownictwie. *Ochrona przed korozją*. Nr 9s/A, ss 276.
8. PIONTEK, M.; ŁUSZCZYŃSKA, K.; LECHÓW, H.; SZUSZKIEWICZ, A.; 2012. Skuteczność biocydów do zastosowań zewnętrznych w budownictwie. *Ochrona przed korozją* 2012, Vol. 55, nr 1, s. 2-7.
9. ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (WE) NR 1451/ 2007 Z DNIA 4 GRUDNIA 2007 r. w sprawie drugiej fazy 10-letniego programu pracy określonego w art. 16 ust. 2 dyrektywy 98/8/WE Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczącej wprowadzania do obrotu produktów biobójczych.
10. ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY (UE) NR 528/ 2012 Z DNIA 22 MAJA 2012 w sprawie udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych.
11. SHIRAKAWA, M.A.; TAVARES, R.G.; GAYLARDE, C.C.; TAQUEDA, M.E.S.; LOH, K.; JOHN, V.M.; 2010. Climate as the most important factor determining anti-fungal biocide performance in paint films. *Science of the Total Environment*, Vol. 408, 5878-5886.

- 12.SOUZA DE, A.A.; GAYLARDE, C.C.; 2002. Biodeterioration of varnished wood with and without biocide: implications for standard test methods. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 49, 21-25.
- 13.WANGLER, T.P; ZULEEG, S.; VONBANK, R.; BESTER, K.; BOLLER, M.; CARMELIET, J.; BURKHARDT, M.; 2012. Laboratory scale studies of biocide leaching from facade coatings. *Building and Environment*, Vol. 54, 168-173.
- 14.WARSCHEID, T.; BRAAMS, J.; 2000. Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 46, 43-368.
- 15.WITTMER, I.K.; SCHEIDEGGER, R.; STAMM, C.; GUJER, W.; BADER, H.P.; 2011. Modelling biocide leaching from facades. *Water Research*, Vol. 45, 3453-3460.
- 16.WÓJCIK, R.; 2008. Odporność pocienionych wypraw elewacyjnych na zawilgocenie i porastanie glonami. *Materiały Budowlane*, Nr 3, ss.38.

BIOCIDAL PRODUCTS USED IN FACADE PROTECTION AGAINST BIOLOGICAL CORROSION

S u m m a r y

The article is to explain the issues related to the protection of the facade against biological agents. Biocidal products (biocides) are used to control organisms, causing biological corrosion on facades. Contain one or more active substances. Differ in composition, mode of action, and the application and intended purpose. Preemptively are added to materials already in the stage of their production. Work biocidal in place of biocorrosion, as well as preservatives. The use of biocides retards or prevents the biodeterioration caused by microorganisms. Under the influence of environmental factors, the nature of the biocidal products vary. A prerequisite for developing biological corrosion is to determine and winding-up of its reasons..

Key words: biocides, biological corrosion, external facades

URSZULA KOŁODZIEJCZYK, MARTA ŻEBROWSKA*

TECHNICZNE METODY OCHRONY PRZECIWPowODZIOWEJ W POLSCE

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było przypomnienie o wciąż aktualnych problemach związanych ze skuteczną ochroną przeciwpowodziową oraz metodach stosowanych w walce z żywiołem jakim jest wielka woda. W artykule zwrócono szczególną uwagę na dwa rodzaje ochrony tj. ochronę czynną i ochronę bierną, które realizowane są przy udziale technicznych metod ochrony przeciwpowodziowej.

Słowa kluczowe: powódź, czynna i bierna ochrona przeciwpowodziowa, techniczne metody ochrony przeciwpowodziowej

WSTĘP

Powodzie na ziemiach polskich od dawna były przyczyną dotkliwych klęsk. Jest to zjawisko przyrodniczo-gospodarcze, najczęściej wynikające z wezbrania rzeki lub potoku, przynoszące szkody gospodarcze i społeczne. Nie każde wezbranie generuje powódź, nie każda powódź wynika z wezbrania naturalnego cieku wodnego. Dlatego też nie jest możliwe zabezpieczenie się przed skutkami wszystkich powodzi, ani dokładne przewidzenie przebiegu każdej z nich.

W ostatnich latach, mimo podjętych działań w tym zakresie wielkie powodzie miały miejsce na Odrze i Wiśle. Przyniosły one olbrzymie straty gospodarcze. To jednoznacznie wskazuje, że powinno się dążyć do zminimalizowania skutków powodzi, głównie przez wyprzedzającą prognozę oraz odpowiednie przygotowanie kilku sposobów ochrony przeciwpowodziowej.

Powszechnym sposobem ochrony przeciwpowodziowej jest ochrona czynna. Jest to przygotowanie na czas odpowiedniej rezerwy dla wód powodziowych w istniejących zbiornikach wodnych i budowa nowych zbiorników. Innym rodzajem zabezpieczeń jest ochrona bierna, której zadaniem jest utrzymanie

* Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Instytut Inżynierii Środowiska

w należyтым stanie technicznym obwałowań przeciwpowodziowych i obiektów stale piętrzących wodę, a nie będących zbiornikami retencyjnymi, oraz drożności koryt rzecznych.

Wreszcie, zabezpieczeniem przeciwpowodziowym jest również podjęcie działań organizacyjnych, takich jak: wdrożenie krajowych i lokalnych programów ochrony przed powodzią i jej skutkami, intensywne działanie sztabów antykrzysowych z udziałem specjalistów od gospodarki wodnej i innych odpowiednich służb oraz działania informacyjne (ostrzeganie mieszkańców terenów zagrożonych powodzią).

PODZIAŁ METOD OCHRONY PRZECIWPOWODZIOWEJ

Ochrona przeciwpowodziowa obejmuje wiele metod służących do zapobiegania powodziom lub do ograniczenia ich rozmiarów i skutków [Ciepielowski 1992, Kołodziejczyk 2002, 2005 i 2007, Borys i Rycharska 2007 i inni], w tym:

- metody budowlane (tzw. konstrukcyjne, techniczne), obejmujące obiekty i działania fizyczne,
 - metody niebudowlane (tzw. niekonstrukcyjne, czyli niezmieniające parametrów powodzi, ale mające wpływ na wywołane przez nie skutki), np. prewencja przeciwpowodziowa oraz działalność informacyjna i edukacyjna.
- Metody budowlane dzielone są na intensywne i ekstensywne.

- metody intensywne to: sterowanie pojemnością wodną w zlewni rzecznej; powiększenie przepustowości koryta rzeczного; budowle przeciwpowodziowe; ochrona wydzielonych obszarów (przemysł, miasto),
- metody ekstensywne to: przemodelowanie powierzchni terenu; ochrona przed erozją gleb; opóźnianie odpływu powierzchniowego, spowodowanego przez deszcz i/lub śnieg; wzrost infiltracji.

METODY TECHNICZNE

Metody techniczne ochrony przeciwpowodziowej obejmują te działania, których celem jest nieszkodliwe i kontrolowane przeprowadzenie wielkich wód. Do środków tych należy budownictwo wodne, jak również sygnalizacja i prognozowanie wezbrań. Środki techniczne leżą przeważnie w gestii inżynierów budownictwa wodnego i melioracyjnego.

Pod względem stosowanych metod technicznych, ochrona przeciwpowodziowa dzieli się na:

- ochronę czynną, która wpływa na zjawisko tworzenia się fali wezbraniowej poprzez:
 - zbiorniki retencyjne,

- poldery,
- retencyjne przysposobienie dorzecza,
- ochronę bierną, której celem jest zapewnienie bezpiecznego odprowadzenia fali wezbraniowej. Przykładem są:
 - wały przeciwpowodziowe,
 - kanały ulgi,
 - regulacja rzek,
 - osłona hydrometeorologiczna,
 - prognoza zagrożeń powodziowych.

ZBIORNIKI RETENCYJNE

Zbiorniki retencyjne budowane są, między innymi, do celów gromadzenia wody w okresach jej nadmiaru i opróżniania w okresie deficytów [Ciepielowski 1992]. Zadaniem ich jest obniżenie wysokości, czyli spłaszczenie fali powodziowej w danym przekroju doliny rzecznej. Umożliwiają one racjonalne prowadzenie zintegrowanej gospodarki wodami opadowymi i powierzchniowymi w dorzeczu funkcjonującym powyżej tego przekroju [Mikulski 1998]. Dzięki zastosowaniu zbiorników retencyjnych przepływ wód w międzywalu jest równomierny, a wały przeciwpowodziowe mogą spełniać swoje funkcje ochronne.

Obok ochrony przeciwpowodziowej mają one także inne zastosowanie, takie jak: zaspokojenie potrzeb energetycznych, gospodarczych, przyrodniczych, żeglugowych i rekreacyjnych.

Według Dębskiego [1978] zbiorniki przeciwpowodziowe mogą powstać poprzez zamknięcie doliny przegrodą dolinową oraz przez odcięcie od rzeki jej terenów zalewowych przy pomocy wałów ochronnych usypanych wzdłuż rzeki.

Według Kołodziejczyk [2002] rolę zbiorników retencyjnych pełnić mogą oczka wodne, stawy, wyrobiska poeksploatacyjne, czasze cofkowe spiętrzeń na ciekach melioracji podstawowych i rzekach głównych, jeziora, śródlęsne zbiorniki przeciwpowodziowe itd.

W Polsce występują sztuczne zbiorniki retencyjne, związane z energetycznym wykorzystaniem spadku na budowłach piętujących, oraz naturalne zbiorniki retencyjne, które stanowią niektóre jeziora (tab. 1).

Tab. 1. Największe zbiorniki retencyjne w Polsce

Tab. 1. The utmost Poland's retention reservoirs

Lp.	Zbiornik	Rzeka	Rok uruchomienia	Całkowita pojemność (hm ³)
1.	Solina	San	1968	472,0
2.	Włocławek	Wisła	1970	408,0
3.	Jeziorko	Warta	1990	202,8
4.	Rożnów	Dunajec	1941	169,3
5.	Goczałkowice	Mała Wisła	1956	166,8
6.	Dobczyce	Raba	1986	125,0
7.	Otmuchów	Nysa Kłodzka	1933	124,5
8.	Nysa	Nysa Kłodzka	1972	113,6
9.	Turawa	Mała Panew	1948	106,2
10.	Tresna	Soła	1967	100,0

POLDERY

Poldery są to tereny przystosowane do zalewania w czasie powodzi. W okresie między powodziąmi są one używane jako łąki, pola orne oraz lasy [Kołodziejczyk 2002]. Poldery to obniżone tereny za wałem, które można zalewać w sposób kontrolowany. Gdy przychodzi wysoka fala, wpuszcza się tam wodę przez tzw. jazy. To jeden z najbardziej zalecanych przez Unię Europejską sposobów walki z powodzią.

RETENCYJNE PRZYSPOSOBIENIE DORZECZA

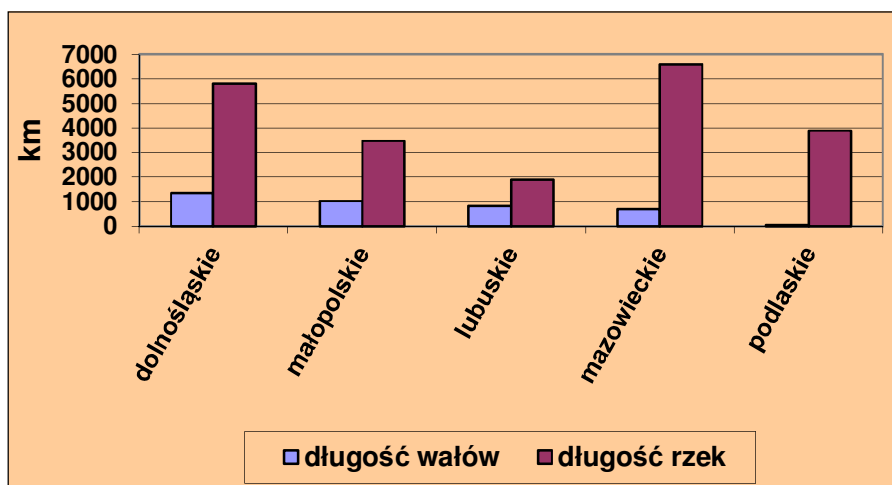
Podobny efekt, jaki dają zbiorniki można uzyskać przez zwiększenie zdolności retencyjnej dorzecza. Jest to szczególnie wskazane wtedy, gdy nie ma warunków do budowy zbiorników. Retencyjne przysposobienie dorzecza i budowa zbiorników powinny być zastosowane równocześnie.

Powiększenie retencji zlewni osiągamy przez zwiększenie powierzchni zalesienia, podpiętrzenie wód w ciekach naturalnych, stawach i jeziorach, oraz przez odpowiednią agrotechnikę i nawożenie (orka przed zimą i wykonana na dużą głębokość zwiększa retencję wodną; orka dokonana w poprzek zbocza utrudnia spływ wody po pochyłościach terenu i ułatwia wsiąkanie wody w grunt).

WAŁY PRZECIWPOWODZIOWE

Obwałowanie rzek ma na celu ochronę terenów przed ich zalaniem przez uformowaną falę wezbraniową. Jest to najpowszechniejszy i najprostszy sposób ochrony przed powodzią, znany i stosowany od starożytności. Jednak skuteczność tego sposobu nie może być gwarantowana, ponieważ zawsze istnieje potencjalne ryzyko uszkodzenia czy przerwania wału lub przelania się wody przez wał, np. wskutek utworzenia się zatoru.

Według danych z końca 2012 r., w Polsce jest ogółem ok. 8,5 tys. km wałów przeciwpowodziowych. Najwięcej w województwach: dolnośląskim, małopolskim, lubuskim i mazowieckim, a najmniej w województwie podlaskim (rys. 1), chociaż długość wałów nie zawsze idzie w parze z długością rzek.



Rys. 1. Długość wałów przeciwpowodziowych i rzek w wybranych województwach
 Fig. 1. Length of the flood bank and rivers in the particular voivodeship

KANAŁY ULGI

Kanały ulgi, nazywane również kanałami przeciwpowodziowymi, najczęściej budowane są tam, gdzie ze względu na zabudowę miejską i osiedlową niemożliwe jest zwiększenie poprzecznego przekroju koryta rzeki. Ich celem jest przejście części przepływu powodziowego i tym samym złagodzenie wzmożonych przepływów wody.

REGULACJA RZEK

Regulacja rzek polega na uformowaniu i utrwaleniu takiego kształtu koryta rzeki, jaki jest potrzebny, aby cel regulacji mógł być osiągnięty. Według Dębskiego [1978] cele regulacji to:

- ochrona od powodzi i ułatwienie nieszkodliwego przepływu wody,
- dostosowanie rzeki do potrzeb rolnictwa i leśnictwa:
 - przystosowanie poziomu wody i przepływu w rzece do potrzeb wodnych doliny,
 - zapewnienie równowagi hydrodynamicznej rzeki oraz stałości dna i linii brzegowej,
 - w zależności od potrzeby nawadnianie lub odwadnianie użytków rolnych w dolinie rzeki,
- dostosowanie koryta do żeglugi i spławu,
- dostosowanie koryta rzeki i zwierciadła wody w rzece do różnych celów (np. do budowy ujęcia wody użytkowej, poprawy warunków przepływu pod mostami itp.).

Modyfikacja koryta rzeki polegać może na zwiększeniu jego spadku, zmniejszeniu oporów ruchu lub zwiększeniu przekroju poprzecznego cieku. Przedsięwzięcia te zwiększają zdolność przepustową, co powoduje zmniejszenie powierzchni i czasu trwania zalewów [Mosiej i in. 1992]. Niestety, wymienione zabiegi mogą powodować szkodliwą ingerencję w środowisko. Regulacja rzeki powinna być tak przeprowadzona, aby nie powodowała erozji dna i brzegów koryta, nadmiernej straty retencji dolinowej oraz likwidacji nadbrzeżnych ekosystemów, których istnienie uzależnione jest od okresowego zatapienia.

SYSTEM OSŁONY HYDROMETEOROLOGICZNEJ

Zadaniem osłony hydrometeorologicznej jest wczesne ostrzeżenie o mającym nastąpić przyborze wód na rzekach oraz określeniu wielkości tego przyboru i jego przebiegu w czasie. Osłona ta gwarantuje sprawny system obliczania kulminacji wezbrań, czasu ich wystąpienia, objętości fal itd.

Osłonę hydrometeorologiczną wykonują jednostki Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej dla obszarów większych dorzeczy, odcinków rzek i zbiorników wodnych na wyznaczonym terenie (rys. 2).



Rys. 2. Mapa zasięgu oddziałów [www.imgw.pl]
 Fig. 2. Map of the polish branches [www.imgw.pl]

Zgodnie z Dyrektywą 2007/60/WE do podstawowych funkcji systemu osłony hydrometeorologicznej zaliczamy:

- zbieranie danych z sieci posterunków obserwacyjnych oraz analiz i prognoz meteorologicznych,
- tworzenie banków danych i ich eksploatacja,
- kontrola poprawności danych,
- obliczenia, redakcja biuletynów, prognoz i ostrzeżeń,
- rozpowszechnianie komunikatów w tym ostrzeżeń powodziowych,
- gromadzenie dokumentacji prognoz, ocena ich sprawdzalności, prace metodyczne,
- tworzenie komputerowych systemów wspomagania synoptyka hydrologa i dyżurnego operatora komitetu przeciwpowodziowego.

Mozna wyróżnić trzy grupy informacji dostarczanych przez system osłony hydrometeorologicznej:

- opis aktualnej sytuacji z ostatnich dni,
- prognozy,
- charakterystyki stałe i statyczne służące do ocen i porównań.

Prognoza meteorologiczna zawiera m.in. informacje o: temperaturze powietrza, prędkości i sile wiatrów, natężeniu opadów, a także – o awarii budowli piętrzących lub innych zakłóceniach przepływu.

Według Światowej Organizacji Meteorologicznej (WMO) prognozy klasyfikuje się na:

- krótkoterminowe: o czasie wyprzedzenia dwóch dób od momentu stawiania prognozy,
- średnioterminowe: o czasie wyprzedzenia od dwóch do dziesięciu dób od momentu stawiania prognozy,
- długoterminowe: o czasie wyprzedzenia ponad dziesięciu dób,
- sezonowe: o czasie wyprzedzenia kilku miesięcy.

PROGNOZA ZAGROŻEŃ POWODZIOWYCH

W zakresie identyfikacji i monitorowania rozwoju zagrożenia powodziowego kluczową rolę odgrywają wodowskazy. Miejsce, w którym prowadzone są obserwacje stanów wody, nazywa się posterunkiem wodowskazowym. Na podstawie codziennych obserwacji stanów wody oblicza się stany charakterystyczne i wyznacza ich strefy. Spośród stanów charakterystycznych wymienić należy WW (wysoka woda) – najwyższy stan roczny oraz NW (niska woda) – najniższy stan roczny.

Na podstawie wieloletnich pomiarów stanów wody określa się stany ostrzegawcze i alarmowe. Stany te ustala się dla poszczególnych odcinków rzek in-

dywidualnie, zależnie od kształtu przekroju poprzecznego koryta i doliny oraz zagospodarowania terenów przybrzeżnych.

Stan ostrzegawczy jest to umowny stan wody informujący o możliwości wystąpienia zagrożenia powodziowego w przypadku dalszego wzrostu stanu wody. Najczęściej jako stan ostrzegawczy przyjmuje się stan o 10 cm niższy od stanu wody brzegowej, który oznacza takie napełnienie koryta, przy którym woda jeszcze nie występuje z brzegów, ale dalszy, nawet niewielki jej przybór grozi wylewem. Meldunki o przekroczeniu stanu ostrzegawczego są podstawą do ogłoszenia pogotowia przeciwpowodziowego.

Stan alarmowy leży zwykle w pobliżu wody brzegowej. Przekroczenie tego stanu wskazuje na zagrożenie zalaniem przybrzeżnych terenów w przypadku dalszego przyboru wody. Osiągnięcie lub niewielkie przekroczenie zwykle nie pociąga za sobą większych konsekwencji i strat ekonomicznych. Pozwala natomiast na podjęcie działań zabezpieczających i jest sygnałem do wzmożonego czuwania oraz ochrony ludności i mienia znajdujących się na terenach zalewowych. W wielu przypadkach dopiero znaczne przekroczenie stanu alarmowego jest sygnałem do ogłoszenia alarmu powodziowego.

Równie istotnym narzędziem w prognozowaniu zagrożeń powodziowych jest monitoring powierzchni wody w okresie zagrożenia zatorowego.

PODSUMOWANIE

Powódź na terenie Polski jest zjawiskiem częstym i bardzo groźnym. Tylko w ciągu ostatnich 20 lat na Wiśle i na Odrze wystąpiły co najmniej 4 duże powodzie o prawdopodobieństwie występowania rzędu $p = 1\%$ (woda 100 letnia). Infrastruktura ochrony przeciwpowodziowej, tak czynnej jak i biernej, jest niewystarczająca, a jej stan techniczny nie najlepszy. Dotyczy to szczególnie obwałowań i małych piętren. Konieczne jest zbadanie aktualnego stanu technicznego tych urządzeń hydrotechnicznych oraz podjęcie odpowiednich działań profilaktycznych i modernizacyjnych.

LITERATURA

1. BORYS M., 2007. Przepisy i wymogi oraz aktualny stan obwałowań przeciwpowodziowych w Polsce. Instytut Melioracji i Użytków Zielonych, Falenty.
2. BORYS M.; RYCHARSKA J., 2007. Stan obwałowań przeciwpowodziowych w Polsce. 12 Międzynarodowa Konferencja Technicznej kontroli zapór, Stare Jabłonki. Wydaw. IMGW, Warszawa.

3. CIEPIEŁOWSKI A., 1992. Zbiorniki wodne i ich rola w ochronie przeciwpowodziowej. [W:] Ochrona przed powodzią. Instytut Melioracji i Użytków Zielonych, Falenty, 173-200.
4. DĘBSKI K., 1978. Regulacja rzek. PWN, Warszawa.
5. Dyrektywa 2007/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2007 r. w sprawie oceny ryzyka powodziowego i zarządzania nim.
6. KOŁODZIEJCZYK U., 2002. Geologiczno-inżynierskie badania wałów przeciwpowodziowych i ich podłoża jako metoda prognozy zagrożeń powodziowych na lubuskim odcinku Odry. Oficyna Wydawnicza UZ, Zielona Góra.
7. KOŁODZIEJCZYK U., 2005. Prewencja powodziowa na Ziemi Lubuskiej. Natura, z. 11, Zielona Góra, 23-36.
8. KOŁODZIEJCZYK U., 2007. Rola małej retencji w ochronie przeciwpowodziowej lubuskiego odcinka Odry. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Nr 135, Zielona Góra, 133-141.
9. MIKULSKI Z., 1998. Gospodarka wodna. PWN, Warszawa.
10. MOSIEJ K.; CIEPIEŁOWSKI A., 1992. Regulacja rzek i obwałowania. Ochrona przed powodzią. Instytut Melioracji i Użytków Zielonych, Falenty, 97-171.
11. ŻBIKOWSKI A., 1992. Ochrona przed powodzią. Instytut Melioracji i Użytków Zielonych, Falenty.

THE TECHNICAL METHODS FLOOD PROTECTION

S u m m a r y

The main purpose of this thesis was taking look back on the current problems related to effective flood protection and methods applied in grapple with the elements as high water. In this article the particular pressure was taken on two sorts of buffer i.e. active and passive prevention which are executing with cooperation of the flood's protection methods.

Key words: flood, active and passive flood protection, technical methods of flood protection

SEBASTIAN WERLE***WPŁYW WŁAŚCIWOŚCI OSADÓW ŚCIEKOWYCH NA
MOŻLIWOŚĆ ICH TERMICZNEGO UNIESZKODLIWIANIA***Streszczenie*

W pracy przedstawiono analizę porównawczą podstawowych właściwości osadów ściekowych i biomasy tradycyjnej: trocin sosnowych, dębowych i z wierzby oraz słomy rzepakowej i pszenicznej. Osady ściekowe mogą być unieszkodliwiane w procesach termicznych. Do tych metod zaliczyć należy głównie spalanie (współspalanie), zgazowanie i pirolizę.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, spalanie, zgazowanie, piroliza

WPROWADZENIE

Na podstawie prognoz demograficznych szacuje się, że ilość osadów ściekowych, która będzie produkowana w Polsce wzrośnie w 2018 r. do 706 tysięcy ton suchej masy [GUS 2012]. W ciągu ostatnich dwudziestu lat nastąpiła zasadnicza zmiana w sposobie zagospodarowywania osadów ściekowych. Wystąpiły ograniczenia w składowaniu oraz rolniczym wykorzystaniu osadów ściekowych [Sadecka i in. 2011]. Z tego względu pojawiła się silna potrzeba rozwoju metod termicznych [Werle i Wilk 2010]. Do głównych metod utylizacji palnych substancji organicznych zalicza się: spalanie (i współspalanie), zgazowanie i pirolizę [Werle 2012].

Według Rozporządzenia Ministra Gospodarki [Dz.U. z 2012 r. poz. 1229] biomasa to stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, a także przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji. Ze względu na znaczną zawartość substancji organicznych w osadach ściekowych, a tym samym na ich podatność na procesy rozkładu, osady ściekowe uznaje się za ulegające biodegradacji, czyli są biomasą. Należy jednocześnie zaznaczyć, iż chcąc wykorzystywać osady ściekowe w procesach termicznych i dla celów ustalenia,

* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Techniki Ciepłej

jakie obowiązki wynikają z przepisów ochrony środowiska, korzystać należy z definicji Ministra Środowiska podanej w Rozporządzeniu w sprawie standardów emisyjnych z instalacji [Dz.U. 2011 nr 95 poz. 558].

Wykorzystanie osadów ściekowych jako paliwa wymaga określenia podstawowych właściwości palnych. Parametry te powinny odpowiadać wymaganiom jakie są stawiane paliwom w celu ich energetycznego wykorzystania. Skład elementarny osadów ściekowych, zawartość pierwiastków śladowych oraz związków nieorganicznych zależne są od wielu czynników, przy czym główną rolę może odgrywać region kraju lub świata.

W pracy przedstawiono wyniki szczegółowej analizy fizyko-chemicznej suchszych osadów ściekowych wytworzonych w dwóch polskich oczyszczalniach ścieków. Wyniki zostały porównane z pięcioma paliwami biomasowymi: słomą pszeniczną, rzepakową, wierzbą energetyczną, trocinami sosnowymi i dębowymi. Analiza obejmowała skład elementarny paliw, analizę techniczną oraz szczegółową analizę popiołu.

TERMICZNE METODY UTYLIZACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Termiczne metody utylizacji osadów ściekowych nie są jak dotąd szeroko stosowane w skali przemysłowej, gdyż są ciągle procesem słabo rozpoznanym i udokumentowanym. Spełnienie wymagań Unii Europejskiej odnośnie strumienia energii generowanej z odnawialnych źródeł energii, nie jest możliwe do zrealizowania bez wprowadzenia technologii termicznej utylizacji odpadów. Podstawowym procesem termicznej utylizacji jest proces spalania. Wiąże się on jednak ze sporymi nakładami finansowymi na budowę nowych instalacji i systemów oczyszczania spalin. Ponadto bardzo często wprowadzenie procesu spalania w danym rejonie wiąże się ze sprzeciwem mieszkańców, którzy obawiają się negatywnego wpływu instalacji na środowisko.

Jedną z racjonalnych, niskonakładowych alternatyw wykorzystania komunalnych osadów ściekowych jest odzysk energii na drodze ich współspalania z węglem w istniejących obiektach energetycznych [Werle 2011]. Współspalanie osadów ściekowych prowadzone jest w krajach Europy Zachodniej w wielu elektrowniach. W Polsce jak dotychczas nie współspala się osadów ściekowych w kotłach energetycznych, chociaż podejmowane są wstępne próby mające pozwolić na dokonanie technicznej oceny takiego rozwiązania. Za zastosowaniem kotłów energetycznych jako instalacji współspalania odpadów przemawiają przede wszystkim względy techniczne: wykorzystanie istniejącej infrastruktury obiektów energetyki zawodowej, jak również uwarunkowania prawne. Obok pieców cementowych, to właśnie kotły energetyczne są instalacjami, które mogłyby potencjalnie najłatwiej, co nie znaczy, że bezpośrednio, spełnić

wymagania dotyczące standardów emisyjnych i zachowania określonych warunków procesowych.

Zgazowanie posiada w stosunku do wymienionych wyżej metod najwięcej zalet [Werle i Wilk 2011]. Zaliczyć do nich należy przede wszystkim mniejszą ilość powstałych tlenków (jako skutek niedomiaru tlenu w trakcie procesu) oraz mniej rozbudowaną (a zatem tańszą) instalację do oczyszczania powstałego gazu procesowego (syngazu), a także wielokierunkowość zastosowania wytworzonego gazu. Może być on spalany w kotłach energetycznych, piecach przemysłowych, turbinach gazowych i silnikach spalinowych.

Piroliza to proces degradacji (rozkładu) cząsteczki związku chemicznego pod wpływem dostatecznie wysokiej temperatury w środowisku beztlenowym. Najpopularniejsza jest technologia Oil From Sludge [Basu 2010] prowadząca do uzyskania paliwa ciekłego.

O możliwości termicznego przekształcania osadów ściekowych decydują takie parametry jak: wilgotność, kaloryczność, zachowywanie się podczas termicznej obróbki, ale również emisja zanieczyszczeń i powstające odpady. Niektóre z nich, takie jak: wysoka wilgotność czy też duży udział części lotnych oraz niska gęstość i topliwość popiołów utrudniają ich energetyczne wykorzystanie. Istotne jest również to, że parametry wyjściowe dostarczanych osadów będą się różnić w zależności od dostawcy oraz pory roku. Będą to głównie różnice wynikające z pochodzenia osadów z terenów uprzemysłowionych czy też terenów o charakterze rolniczym. Wymaga to na eksploatatorze instalacji zagwarantowania prawidłowej pracy układu niezależnie od jakości dostarczanego paliwa.

METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Do badań porównawczych podstawowych właściwości paliw oraz popiołu po ich spopieleniu wybrano: słomę pszeniczną, rzepakową, trociny wierzby energetycznej, sosny i dębu. Z kolei jako przykład biomasy niekonwencjonalnej zastosowano dwa różne suszone osady ściekowe oznaczone jako nr 1 i 2. Osad nr 1 pochodził z mechaniczno – biologicznej oczyszczalni ścieków, a osad nr 2 z oczyszczalni mechaniczno-biologiczno-chemicznej z symultanicznym strącaniem fosforu. W obu przypadkach część biologiczna oczyszczalni pracowała w układzie niskoobciążonego osadu czynnego, co pozwala na skuteczne usuwanie ze ścieków azotu. Powstające w oczyszczalniach osady poddawane są procesowi fermentacji, a następnie po odwodnieniu są suszone w suszarce cylindrycznej na półkach podgrzanych do 260°C (osad nr 1) i przy użyciu gorącego powietrza o temperaturze 150°C w suszarce taśmowej (osad nr 2). Osad nr 1 ma formę granulatu, a osad nr 2 nieregularnie ciętych „makaroników”. Analizę elementarną biomasy tradycyjnej i osadów ściekowych wykonano stosując po-

miar automatyczny z wykorzystaniem promieniowania podczerwonego. Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach została określona z wykorzystaniem spektrometrii absorpcyjnej. Zawartość wilgoci oznaczono zgodnie z procedurą PN-EN 14774-3:2010. Udział części lotnych w materiałach przyjętych do badań został określony na podstawie standardów umieszczonych w PN-EN 15402:2011. Zawartość substancji mineralnej (popiołu) w badanych paliwach uzyskano dokonując pomiaru zgodnie z wytycznymi z PN-EN 15403:2011. Wartość opałowa została obliczona z wykorzystaniem udziałów masowych głównych pierwiastków w paliwach [Werle i Wilk 2012].

WYNIKI BADAŃ

Skład osadów ściekowych i substratów zaliczonych do biomasy „tradycyjnej” przedstawiono w tabeli 1, a skład chemiczny popiołów w tabeli 2.

Tab. 1. Skład elementarny oraz właściwości biomasy tradycyjnej i osadów ściekowych [Werle 2013]

Tab. 1. Ultimate and proximate analysis results and the lower heating value of traditionall biomass and sewage sludge [Werle 2013]

Parametr Parameter		trociny sawdust			słoma straw		osady ściekowe sewage sludge	
		sosna pine	wierzba willow	dąb oak	rzepak rape	pszenica wheat	1	2
Udział masowy, mass fraction	C	0,46	0,44	0,47	0,43	0,42	0,28	0,32
	H	0,058	0,054	0,0563	0,0547	0,0526	0,0381	0,0436
	N	0,0001	0,0031	0,0004	0,006	0,0095	0,0359	0,0488
	O	0,39	0,37	0,41	0,37	0,37	0,14	0,15
	S	0,0002	0,0004	0,0003	0,0015	0,0013	0,0181	0,0167
	F	0,00001	0,00001	0,00004	0,00003	0,00004	0,00003	0,00013
	Cl	0,00003	0,00004	0,00004	0,00042	0,00124	0,00033	0,00217
	Wilgoć, Moisture	0,09	0,111	0,059	0,106	0,09	0,053	0,053
	Popiół, Ash	0,004	0,021	0,002	0,037	0,055	0,442	0,365
	Zawartość części lotnych, Volatile matter content	0,77	0,71	0,77	0,70	0,68	0,49	0,51
Wartość opałowa, Lower heating value, MJ/kg		16,8	15,8	17,1	15,4	15,5	10,7	13,0

Tab. 2. Skład chemiczny popiołów [Werle 2013]

Tab. 2. Chemical analysis of ash [Werle 2013]

%	trociny sawdust			słoma straw		osady ściekowe sewage sludge	
	sosna pine	wierzba willow	dąb oak	rzepak rape	pszenica wheat	1	2
SiO ₂	24,5	2,14	6,64	5,32	29,9	25,2	27,7
Fe ₂ O ₃	2,47	0,4	0,63	0,37	0,32	12,4	15,8
Al ₂ O ₃	6,01	0,52	1,4	0,66	0,62	6,91	5,98
Mn ₃ O ₄	2,23	0,05	2,3	0,13	0,36	0,34	0,17
TiO ₂	0,34	0,05	0,11	0,07	0,04	0,66	1,00
CaO	23,5	39,4	17,3	34,3	9,32	22,4	15,2
MgO	5,9	3,45	3,12	3,06	3,95	2,28	3,49
SO ₃	3,67	2,53	3,82	6,74	4,8	5,94	4,64
P ₂ O ₅	3,15	6,12	3,97	6,48	7,55	14,2	20,8
Na ₂ O	0,84	0,21	0,31	0,19	0,13	0,99	0,75
K ₂ O	11,6	14,1	34,4	17,6	33	0,93	1,61
BaO	0,1	0,14	0,43	0,13	0,07	0,09	0,12
SrO	0,07	0,13	0,09	0,25	0,02	0,08	0,05
Cl	0,78	0,42	1,12	0,93	2,15	0,08	0,16
CO ₂	13,9	29,4	23,5	23,5	6,84	6,57	1,51
AI	0,58	45,44	1,39	34,35	8,42	53,68	39,93
R _{b/a}	1,44	21,24	6,84	9,18	1,53	1,19	1,06
BAI	0,199	0,0280	0,0182	0,0208	0,0097	6,46	6,70

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na niższą zawartość węgla i tlenu, a także zawartość części lotnych w osadach ściekowych oraz wyższą zawartość siarki i zawartość popiołu, niż w przypadku biomasy tradycyjnej. Mniejsza była również wartość opałowa osadów. Analizując skład chemiczny popiołu można stwierdzić, że osady ściekowe charakteryzują się zdecydowanie wyższą zawartością związków żelaza, tytanu, fosforu a niższą zawartością związków potasu. Różnice w składzie chemicznym popiołu mają wyraźny wpływ na wartości wskaźników charakterystycznych popiołu: AI (wskaźnik opisujący skłonność do żużlowania), Rb/a (wskaźnik opisujący skłonność do obrastania powierzchni ogrzewalnych) oraz BAI (wskaźnik opisujący skłonność do tworzenia aglomeratów popiołu). Wskaźniki te są istotne, jeśli rozpatruje się procesy termicznej utylizacji osadów ściekowych. Widać również, że osady ściekowe charakteryzują się znacznie niższą skłonnością do foulingu (obrastania) powierzchni,

w których przeprowadza się termiczny proces utylizacji oraz – niestety – znacznie większą skłonnością do żużlowania i aglomeracji.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wzrost ilości komunalnych osadów ściekowych oraz zakaz ich składowania, a także możliwe w przyszłości ograniczenie ich rolniczego wykorzystania powodują, że zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych jest niezwykle ważnym zagadnieniem ekologicznym, technicznym i ekonomicznym. Rozwój termicznych metod unieszkodliwiania osadów wydaje się być najbardziej słuszny, gdyż pozwala na zmniejszenie ilości osadów z jednoczesnym procesem produkcji energii elektrycznej lub ciepła. Dodatkowo należy podkreślić, że produkcja tzw. zielonej energii z uwagi na zobowiązania prawne stała się koniecznością. Mając na uwadze dużą elastyczność paliwową układów produkujących zieloną energię w oparciu o procesy termiczne, wydaje się być oczywiste, że osady ściekowe stanowią konkurencyjny i bardzo atrakcyjny materiał do wykorzystania. Termiczne metody unieszkodliwiania osadów wiążą się z ich spalaniem (współspalaniem), zgazowaniem bądź pirolizą. Decyzja o wyborze metody termicznego unieszkodliwiania osadów ściekowych musi być poprzedzona określeniem właściwości palnych tej grupy paliw odpadowych.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na duże różnice w składzie pomiędzy osadami ściekowymi i biomasą tradycyjną. Szczególnie ważne wydaje się być połączenie niższej zawartości tlenu i wyższej zawartości części lotnych w osadach ściekowych, co skutkuje obniżeniem tendencji to generowania szkodliwych tlenków w procesach termicznej obróbki. Jednocześnie biorąc pod uwagę skład chemiczny popiołu na uwagę zasługuje fakt, że osady ściekowe charakteryzują się zdecydowanie wyższą zawartością związków żelaza, tytanu, fosforu oraz niższą zawartością związków potasu. Różnice w składzie chemicznym popiołu mają wpływ na wartości wskaźników charakterystycznych popiołu. Osady ściekowe charakteryzują się znacznie niższą skłonnością do foulingu (obrastania) powierzchni, w których przeprowadza się termiczny proces utylizacji. Jest to bardzo pozytywna cecha wskazująca na duży potencjał wykorzystania osadów w procesach termicznych.

LITERATURA

1. BASU P.; 2010. Biomass gasification and pyrolysis. Practical Design and Theroy. Elsevier. ss. 306.
2. Rocznik Statystyczny. Ochrona Środowiska. GUS Warszawa 2012

3. SADECKA Z.; MYSZOGRAJ S.; SUCHOWSKA-KISIELEWICZ M.; 2011. Aspekty prawne przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogóskiego, Nr 144 (24), 5-16
4. WERLE S.; WILK R.K.; 2010. A Review Of Methods For The Thermal Utilization Of Sewage Sludge: The Polish Perspective. Renewable Energy, Nr 35, 1914-1919.
5. WERLE S.; 2012. Analysis of the possibility of the sewage sludge thermal treatment. Ecological Chemistry and Engineering A, Nr 19, 137-144.
6. WERLE S.; 2011. Wielowariantowa analiza możliwości współpalania osadów ściekowych w kotłach energetycznych opalanych węglem. Archives of Waste Management and Environmental Protection, Nr 13, 21-38.
7. WERLE S., WILK R.K.; 2011. Analiza przydatności gazu ze zgazowania osadów ściekowych w gazownictwie. Rynek energii, Nr 5, 23-27
8. WERLE S.; 2013. Potential and properties of the granular sewage sludge as a renewable energy source. Journal of Ecological Engineering, Nr 1, 17-21
9. WERLE S.; WILK R.K.; 2012. Experimental investigation of the sewage sludge gasification process in the fixed bed gasifier. Chemical Engineering Transactions, 29, 715-720.

INFLUENCE OF SEWAGE SLUDGE PROPERTIES ON THE THERMAL MANAGEMENT PROCESSES

S u m m a r y

The analysis of various biomass materials indented to be used as fuel thermal processes has shown that there is always a range of the results sometimes with a big gap between minimum and maximum. Most noticeable for the sewage sludge was the highest share of ash, nearly 50% of the dry substance, compared to all the other fuels. Additionally it should be emphasis that the combination of low oxygen content and low volatile matter in sewage sludge indicates a low potential for creating large amounts of inorganic vapors during combustion and another thermal processes. Moreover, sewage sludge is characterizing by lower fouling tendency in comparison to traditional biomass. It is positive aspect of using sewage sludge as a fuel.

Key words: sewage sludge, combustion, gasification, pyrolysis

PAŹIK RAFAŁ^{*}, KOSTECKI JAKUB^{}**

**DOBÓR OPTYMALNEJ POJEMNOŚCI ZBIORNIKA
RETENCJONUJĄCEGO WODY
W MAŁYCH ZLEWNIACH DESZCZOWYCH**

Streszczenie

Dobór pojemności zbiorników retencyjnych jest istotnym czynnikiem wpływającym na sprawność kanalizacji deszczowej. Jego dobór jest uzależniony od wielkości deszczu, wartości odpływu oraz czasem dopływu wód do zbiornika. Celem niniejszej pracy było określenie wpływu niewłaściwego doboru pojemności zbiorników przetrzymujących wody deszczowe, w małych zlewniach miejskich w pracach projektowych poprzedzających etap realizacyjny.

Słowa kluczowe: zlewnia miejska, mały zbiornik retencyjny

WSTĘP

Podtopienia terenów wynikające z występowania intensywnych opadów deszczowych są problemem powszechnie spotykanym. Szczególne znaczenie ma to w przypadku kanalizacji deszczowej oraz ogólnospławnej. Zjawiska te, choć występujące okresowo, przyczyniać mogą się do zniszczenia mienia. Jednym z rozwiązań tego problemu jest budowa małych zbiorników retencyjnych. Aby spełniały one swą rolę, powinny być zaprojektowane w odpowiedni sposób. Jednak nie rzadko, rzeczywista wielkość opadu przekracza wartości obliczeniowe, co jest skutkiem częstych błędów projektowych lub wykonawczych.

Elementami kanalizacji deszczowej, mającymi wpływ na skuteczność jego działania są np. zbiorniki magazynujące okresowo wody deszczowe. Ich celem jest odciążenie odbiorników, którymi mogą być rzeki, kanały, rowy bądź dalsze kolektory deszczowe. Przy wciąż rozwijających się aglomeracjach miejskich i rozbudowywanych terenach coraz trudniej wykorzystać, celem odwodnienia,

^{*} doktorant Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Uniwersytetu Zielonogórskiego

^{**} Zakład Ochrony i Rekultywacji Gruntów, Instytut Inżynierii Środowiska Uniwersytetu Zielonogórskiego

istniejące systemy kanalizacyjne. Dołączane dodatkowo zlewnie o powierzchni $F < 1 \text{ km}^2$ traktowane jako bardzo małe mogą powodować konieczność zagospodarowania wód deszczowych we własnym zakresie [Szling i Paczeński, 2004]. W takich sytuacjach często proponowanym rozwiązaniem jest wykorzystanie ww. zbiorników, które stanowią odciążenie odbiornika. Zgromadzone w zbiornikach ścieki deszczowe mogą więc być odprowadzane stopniowo do sieci.

Innym powszechnie stosowanym rozwiązaniem jest zrzut ścieków deszczowych bezpośrednio do gruntu poprzez systemy rozsączające. Część wód jest odprowadzana natychmiast do gruntu, a pozostała ilość jest magazynowana w zbiorniku, skąd w miarę upływu czasu jest rozsączana, aż do jego opróżnienia. Odbiornik, np. istniejący system kanalizacyjny, pracuje wówczas bez zmian, zgodnie ze stanem dotychczasowym w zakresie strumieni przyjmowanych wód.

Przy obliczaniu pojemności zbiorników, oprócz prawdopodobieństwa pojawienia się deszczu, uwzględnia się czas dopływu do zbiornika odpowiadający czasowi z projektu sieci kanalizacyjnej [Błaszczyk, 1983]. Ten ostatni, w sposób bardzo istotny decyduje o pojemności zbiornika. Jego błędne obliczenie lub przyjęcie może powodować niedoszacowanie pojemności zbiornika. Dla bardzo małych odpływów (w stosunku do dopływu dla deszczu miarodajnego, obliczanego dla sieci kanalizacyjnej), może się okazać, że deszcz przy danym prawdopodobieństwie będzie trwał dłużej niż czas dopływu wyznaczany na podstawie wyliczeń sieci, i dobór pojemności nie będzie do końca prawidłowym i dającym maksymalną objętość wód deszczowych w czasie [Imhoff i Imhoff, 1996; Marzejon, 2012; Niedzielski i Sowiński, 1981]. Krytycznym może się okazać deszcz bardzo długi o bardzo małym natężeniu, a nie deszcz krótki o natężeniu dużym [Edel, 2002; Marzejon, 2012].

Niektóre metody obliczeniowe, m.in. metoda Aftanasa-Błaszczyka uwzględnia to i umożliwia prawidłowy dobór najważniejszego parametru [Niedzielski i Sowiński, 1981]. Wielu projektantów pokazuje jednak, że czas dopływu do zbiornika nie jest w rzeczywistości wystarczająco dokładnie analizowany, a jego dobór najczęściej polega na przyjęciu wartości w granicach od 15 do 30 minut. Nie gwarantuje to jednak wyznaczenia prawidłowej pojemności zbiornika i prowadzić może do przeciążeń sieci.

Przyjęcie czasu trwania deszczu w granicach 15-30 minut lub wysokości deszczu na poziomie 25 mm spotykane jest również w opracowaniach producentów takich jak [Ekobudex 2012] czy [Wavin 2012]. W materiałach [Pipelife 2012] zaleca się przyjmowanie czasu w przedziale od 15-360 min. Często zalecane są również metody uproszczone bazujące np. na różnicy w ilości wody dopływającej i odpływającej ze zbiornika [ATV-A138, 2002; Ekobudex, 2012; Geiger i Dreiseitl, 1999; Sawicka-Siarkiewicz, 2003].

Szeroko również opisał stosowanie różnych metod Kotowski [2011], jednak o metodzie uproszczonej jedynie krótko tam wspomniano.

Konieczność odprowadzenia minimalnej ilości wód wynika często z restrykcyjnych wymogów podawanych przez właścicieli istniejących odbiorników lub – w przypadku wykorzystania gruntu jako odbiornika – gdy jego współczynnik filtracji spełnia warunek $10^{-3} < k_f < 10^{-6}$ [Wavin, 2012].

Celem niniejszej pracy była analiza wpływu wyznaczanego czasu dopływu deszczu do zbiornika na jego pojemność. Analizie poddano metodę Aftanasa-Błaszczyka, Mołokowa i Szygorina, Mullera-Neuhausu oraz metodę różnicy na wlocie i wylocie ze zbiornika.

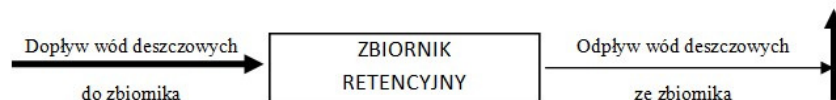
ZAŁOŻENIA OGÓLNE

Coraz częściej w terenach zurbanizowanych, celem odciążenia istniejących odbiorników wód opadowych, nakazuje się zrzut do nich wód deszczowych w ilości minimalnej, która może wynosić zaledwie ok. 5-10% przepływu obliczeniowego dla sieci. Tak mały odpływ daje małe szanse do opróżnienia zbiornika w ciągu 3-6 h [Edel, 2002]. Zasadnym wydaje się więc budowa małych zbiorników retencyjnych, które pozwolą na dobór najkrótszego czasu opróżniania i pozwolą na przyjęcie przez zbiornik kolejnego dużego opadu bezpośrednio po ustaniu poprzedniego.

Dla potrzeb niniejszej pracy do analizy przyjęto zlewnię o powierzchni zredukowanej 600000 m² (60 ha). Prawdopodobieństwo pojawienia się deszczu założono na poziomie $p = 20\%$ (takie jak dla obliczeń sieci). Odpływ wody na wylocie ze zbiornika retencyjnego zachodzi bez wahań zależnych od wysokości lustra wody.

Przyjęto wysokość opadu rocznego $H = 600 \text{ mm}$, długość kanalizacji $L = 1800 \text{ m}$, a średnia prędkość w kanałach $v = 2,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Wyliczony minimalny czas dopływu do zbiornika dla deszczu obliczeniowego sieci ($Q_{D(15)}$) wynosi $t_d = 15,0 \text{ min}$. Wielkość natężenia deszczu dla przykładowej małej zlewni wyznaczono zgodnie z metodą Błaszczyka. Większe natomiast zlewnie ($F > 2 \text{ km}^2$) powinny być już modelowane hydrodynamicznie zgodnie z [PN-EN 752; Kaźmierczak, Kotowski 2012; Kotowski, Kaźmierczak, Dancewicz 2010].

Przyjęto zbiornik przepływowy wg rysunku 1, bez możliwości wykorzystania przelewu.



Rys. 1. Schemat układu retencyjnego

Fig. 1. Scheme of the drainage system

METODYKA BADAŃ

Obliczenia retencji wykonano w oparciu o metodę Mullera-Neuhaus, Mołokowa i Szygorina oraz uproszczoną. Wykresy wykorzystywane w dwóch pierwszych metodach uniemożliwiają odczyty dla bardzo małych odpływów, stąd też wartości przyjmowano w sposób przybliżony.

Pojemności zbiorników wyliczono dla różnych wartości odpływów i w przypadku metody uproszczonej - dla różnych czasów trwania deszczu. Podobne zalecenia (związane z różnymi czasami odpowiadającymi maksymalnej pojemności) spotyka się m.in. w opracowaniach Edela [2002], Imhoffa i Imhoffa [1996] i Marzejon [2012], a także w wytycznych ATV-A117 [2006] i ATV 138 [2002]. Powyższe zalecenia spełnia również metoda Aftanasa-Błaszczyka i wg niej także wykonano obliczenia pojemności. Obliczenia wydajności gruntu (odpływ) wykonano w oparciu o dostępną literaturę [Geiger i Dreiseitl 1999; Wavin, 2012].

WYNIKI BADAŃ

Wyniki obliczeń dla zbiorników odprowadzających wody deszczowe do odbiornika zawarto w tabelach 1-4. Tabela 5 zawiera wartości pojemności dla zbiorników odprowadzających wody deszczowe do gruntu. Dla przyjętej wysokości zbiornika wynoszącej $b = 1,2$ m i powierzchni wsiąkania równej powierzchni zbiornika, odpływ pozostawał bez zmian.

Na rysunku 2 przedstawiono zależność pojemności zbiornika od długości trwania deszczu, dla różnych wartości odpływu, dla obliczeń wykonanych metodą uproszczoną. Czerwonymi punktami oznaczono szczytowe wymagane pojemności przy różnych odpływach. Każdy deszcz był rozpatrywany od początku tj. czasu wyznaczonego dla sieci (od 15 min). Dodatkowo wyznaczono, przy pomocy regresji potęgowej, krzywą (oznaczoną kolorem czerwonym) przedstawiającą pojemność zbiornika w zależności od czasu najbardziej niekorzystnego. Dla każdego prawdopodobieństwa pojawienia się deszczu i zmiennej

wysokości opadu rocznego, będzie ona opisywana oczywiście inną zależnością potęgową.

Tab. 1 Pojemność zbiornika obliczona metodą Mullera-Neuhaus

Tab. 1 Required capacity of the tank calculated by Muller-Neuhaus method

Prawdopodob. deszczu	Opad roczny	Pow. zredukowana	Czas dopływu	Natężenie deszczu	Wysokość opadu	Dopływ	Odptyw			Wymagana poj. zbiornika	Czas opróżniania
p	H	F_{ZR}	t_d	q	h	Q_D	Q_O	$\acute{e}$	$f(x)$	V	t_o
%	mm	ha	min.	$dm^3 \cdot (s \cdot ha)^{-1}$	mm	$dm^3 \cdot s^{-1}$	$dm^3 \cdot s^{-1}$	-	-	m^3	h
20	600	60	15	131	11,8	7886	1000	0,13	0,99	7035	1,95
							700	0,09	1,16	8260	3,28
							600	0,08	1,24	8789	4,07
							500	0,06	1,33	9415	5,23
							400	0,05	1,43	10181	7,07
							300	0,04	1,57	11169	10,3
							200	0,03	1,77	12561	17,4
							180	0,02	1,82	12923	19,9
							100	0,01	2,11	14941	41,5

$\acute{e}, f(x)$ parametry charakterystyczne dla metody

Tab. 2 Pojemność zbiornika obliczona metodą Mołokowa i Szygorina

Tab. 2 Required capacity of the tank calculated by Molokow and Szygorin method

Prawdopodob. deszczu	Opad roczny	Pow. zredukowana	Czas dopływu	Natężenie deszczu	Wysokość opadu	Dopływ	Odptyw			Wymagana poj. zbiornika	Czas opróżniania zbiornika
p	H	F_{ZR}	t_d	q	h	Q_D	Q_O	$\acute{a}$	$f(x)$	V [	t_o
%	mm	ha	min.	$dm^3 \cdot (s \cdot ha)^{-1}$	mm	$dm^3 \cdot s^{-1}$	$dm^3 \cdot s^{-1}$	-	-	m^3	h
20	600	60	15	131	11,8	7886	1000	0,13	1,25	8853	1,97
							700	0,09	1,62	11527	3,47
							600	0,08	1,78	12624	4,42
							500	0,06	1,95	13840	5,86
							400	0,05	2,14	15185	8,26
							300	0,04	2,35	16668	12,8
							200	0,03	2,58	18301	23,66
							180	0,02	2,63	18647	27,84
							100	0,01	2,83	20095	67,2

$\acute{a}, f(x)$ parametry charakterystyczne dla metody

Tab. 3 Pojemność zbiornika obliczona metodą uproszczoną

Tab. 3 Required capacity of the tank calculated by simplified method

Prawdopodob. deszczu	Opad roczny	Pow. zredukowana	Czas dopływu	Natężenie deszczu	Wysokość opadu	Dopływ	Odpływ	Objętość dopływu	Objętość odpływu	Wymagana poj. zbiornika	Czas opróżniania zbiornika
p	H	F_{ZR}	t_d	q	h	Q_D	Q_O	V_D	V_O	V_l	t_o
%	mm	ha	min.	$dm^3 \cdot (s \cdot ha)^{-1}$	mm	$dm^3 \cdot s^{-1}$	$dm^3 \cdot s^{-1}$	m^3	m^3	m^3	h
20	600	60	63	50,2	19,0	3015	1000	11396	3780	7616	2,12
			106	35,5	22,6	2127	700	13531	4452	9079	3,60
			134	30,3	24,4	1818	600	14619	4824	9795	4,53
			176	25,2	26,7	1515	500	15995	5280	10715	5,95
			245	20,2	29,7	1214	400	17840	5880	11960	8,31
			377	15,2	34,3	909	300	20567	6786	13781	12,8
			691	10,1	41,9	606	200	25119	8292	16827	23,4
			808	9,1	44,1	546	180	26450	8726	17723	27,4
			1943	5,1	58,5	308	100	35072	11400	23672	65,8

Tab. 4 Pojemność zbiornika obliczona metodą Aftanasa-Błaszczyka

Tab. 4 Required capacity of the tank calculated by Aftanas-Blaszczyk method

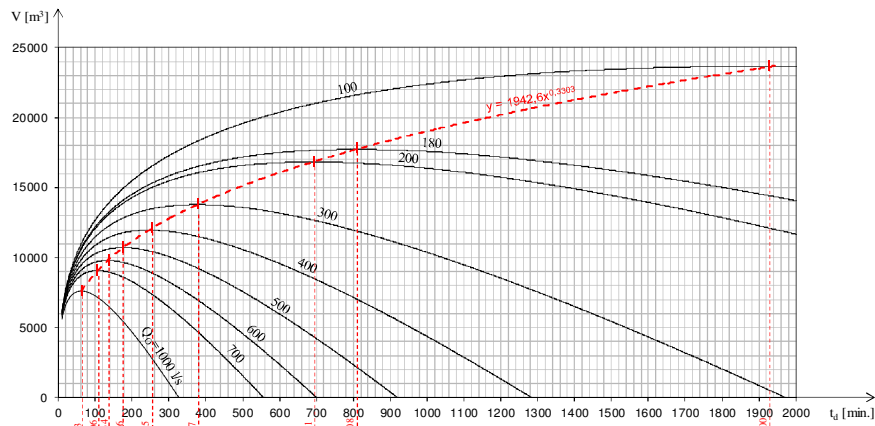
Prawdopodob. deszczu	Opad roczny	Pow. zredukowana	Czas dopływu	Natężenie deszczu	Dopływ	Odpływ					Wymagana poj. zbiornika	Czas opróżniania zbiornika
p	H	F_{ZR}	t_d	q	Q_D	Q_o	β	γ	δ	$f(\beta, \delta)$	V	t_o
%	mm	ha	min.	$dm^3 \cdot (s \cdot ha)^{-1}$	$dm^3 \cdot s^{-1}$	$dm^3 \cdot s^{-1}$	-	-	-	-	m^3	h
20	600	60	15	131	7886	1000	0,13	0,60	1,00	1,00	7079	2,12
						700	0,09	0,51	1,00	1,23	8752	3,60
						600	0,08	0,47	1,00	1,34	9545	4,53
						500	0,06	0,43	1,00	1,49	10550	5,95
						400	0,05	0,39	1,00	1,68	11890	8,31
						300	0,04	0,34	1,00	1,95	13826	12,8
						200	0,03	0,28	1,00	2,40	17033	23,4
						180	0,02	0,26	1,00	2,53	17973	27,4
						100	0,01	0,19	1,00	3,41	24198	65,8

$\beta, \gamma, \delta, f(\beta, \delta)$ - parametry charakterystyczne dla metody

Tab. 5 Pojemność zbiornika dla rozsączania w gruncie

Tab. 5 Required capacity of the tank calculated for ground infiltration

Prawdopodob. deszczu	Opad roczny	Pow. zredukowana	Czas trwania deszczu	Natężenie deszczu	Dopływ	Wysokość zbiornika	Powierzchnia wsiąkania	Współczynnik filtracji
p	H	F_{ZR}	t_d	q	Q_D	b	A	k_f
%	mm	ha	min.	$dm^3 \cdot (s \cdot ha)^{-1}$	$dm^3 \cdot s^{-1}$	m	m^2	$m \cdot s^{-1}$
20	600	60	63	50,2	3015	1,2	6347	0,00032
			106	35,5	2127	1,2	7566	0,00019
			134	30,3	1818	1,2	8163	0,00015
			176	25,2	1515	1,2	8929	0,00011
			245	20,2	1214	1,2	9967	0,00008
			377	15,2	909	1,2	11484	0,00005
			691	10,1	606	1,2	14022	0,00003
			808	9,1	546	1,2	14769	0,00002
			1943	5,1	303	1,2	19727	0,00001



Rys. 2. Wykres maksymalnych pojemności zbiornika w zależności od czasu dopływu (metoda uproszczona)

Fig. 2. Dependency of the max capacities of the tank and the inflow time (simplified method)

WNIOSKI

Na podstawie wykonanych obliczeń można stwierdzić, że wyznaczenie pojemności zbiornika w oparciu o czas wg obliczeń sieci bądź przyjmowanie go

w granicach 15-30 min., lub nawet 360 min., dla wartości odpływu stanowiącego do ok. 10% dopływu (wg obliczeń sieci), może nieść ze sobą znaczne niedowymiarowanie zbiorników retencyjnych w małych zlewniach miejskich. Dotyczy to szczególnie metody uproszczonej, gdzie różnice w pojemności osiągają nawet ponad 200%. Jest to widoczne zwłaszcza w przypadku gdy odpływ stanowi ok 30% dopływu (wg obliczeń sieci). A im mniejszy odpływ, tym większym błędem mogą być obciążone obliczenia.

Czas opróżniania, który powinien wynosić 3-6 h wydłuża się. Przy zbyt małym odpływie może to powodować znaczny wzrost teoretycznej pojemności zbiornika i bardzo długi czas jego opróżniania. Może to powodować brak możliwości przyjęcia kolejnego dużego deszczu, następującego bezpośrednio po poprzednim.

Dla bardzo małych odpływów, problemu dla zbiorników nie stanowią deszcze krótkie o obliczeniowym dla sieci natężeniu, lecz deszcze długie o natężeniu małym. Niosą one ze sobą znaczną objętość wód koniecznych do zagospodarowania. Dla odpływu stanowiącego zaledwie ok. 1-2% dopływu wg. długości sieci, czas opróżniania wynosi 2-3 dób. Jest to ryzykowne i w takich sytuacjach należy rozważyć zmianę rozwiązania.

Obliczone pojemności zbiorników wg wszystkich metod różnią się dość znacznie. Może to wynikać z trudności związanych z prawidłowym przybliżonym odczytem funkcji $f(x)$. Najbardziej zbliżone wyniki do metody Aftanasa-Błaszczyka dawała metoda uproszczona. Może to potwierdzać słuszność wyznaczania wymiarów zbiornika w oparciu o metodę uproszczoną iteracyjną.

Podobnie sytuacja wygląda w przypadku zbiornika retencyjno-rozsączającego. Mimo korzystnie założonej powierzchni wsiąkania, dającej wymagane do celów analizy wartości bardzo małych odpływów, już dla gruntu od współczynnika $k_f < 8 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, pojawia się konieczność przyjęcia czasu dopływu większego niż wg. obliczeń sieci. Odpowiada on tą wartością już piaskom średnio i drobnoziarnistym [Geiger i Dreiseitl, 1999; Wavin, 2012]. Dla takich rozwiązań, warto również przeprowadzać obliczenia pojemności zbiornika metodą kolejnych przybliżeń. Pomimo czasochłonności tej metody da to to jednak pewność w zakresie doboru odpowiedniej pojemności.

Dość bezpiecznym wydaje się również obliczanie zbiornika (wg dowolnej metody), przyjmując prawdopodobieństwo o klasę wyższe niż w obliczeniach sieci zgodnie z zaleceniami m. in. [Kotowski 2011]. Uzyskamy tym sposobem pewien zapas i zbiornik będzie mniej narażony na niedowymiarowanie.

W podsumowaniu należy podkreślić, że dobór poprawnej pojemności zbiornika retencyjnego lub retencyjno - rozsączającego stanowi ważny etap przy projektowaniu systemu odwadniania. Błędne założenia mogą prowadzić do dużych niedokładności a to przełożyć się może na efektywność działania całej sieci. Z tego powodu ważna jest dokładna analiza obliczeń pojemności i sprawdzenie na jaki odpływ możliwe jest zaprojektowanie zbiornika.



HUMAN CAPITAL
HUMAN – BEST INVESTMENT



Autor jest stypendystą w ramach Poddziałania 8.2.2 „Regionalne Strategie Innowacji”, Działania 8.2 „Transfer wiedzy”, Priorytetu VIII „Regionalne Kadry Gospodarki” Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Unii Europejskiej i z budżetu państwa

LITERATURA

1. ATV-A138, 2002. Wytyczne – Wymiarowanie obiektów do rozsączania wód opadowych.
2. ATV-A117, 2006. Wytyczne – Wymiarowanie deszczowych zbiorników retencyjnych.
3. BŁASZCZYK P. (red.), 1983. Zasady planowania i projektowania systemów kanalizacyjnych w aglomeracjach miejsko- przemysłowych i dużych miastach. Zakład Wyd. Inst. Kształtowania Środ., Warszawa, ss. 149.
4. EDEL R., 2002. Odwodnienie dróg. Wydawnictw komunikacji i łączności. Warszawa, ss. 320.
5. EKOBUDDEX, 2012. Podręcznik projektowania. Rozsączanie, retencja, magazynowanie. Komory drenażowe S. C. Odwodnienia nowej generacji.
6. GEIGER W., DREISEITL H., 1999. Nowe sposoby odprowadzania wód deszczowych. Oficyna Wydawnicza Projprzem – EKO. Bydgoszcz; ss. 334.
7. IMHOFF K., IMHOFF K.R., 1996. Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków: Poradnik. Oficyna Wydawnicza Projprzem – EKO. Bydgoszcz; ss. 450.
8. Kaźmierczak B., Kotowski A. 2012. Weryfikacja przepustowości kanalizacji deszczowej w modelowaniu hydrodynamicznym. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław; ss. 144.
9. KOTOWSKI A., KAŻMIERCZAK B., DANCEWICZ A., 2010. Modelowanie opadów do wymiarowania kanalizacji. Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN. Warszawa; ss. 170.
10. KOTOWSKI A. 2011. Podstawy bezpiecznego wymiarowania odwodnienia terenów. Wydawnictwo Seidel-Przywecki. Warszawa; ss. 528.
11. MARZEJON K., 2012. ABC zagospodarowania wody deszczowej. Magazyn instalatora, Nr 3, 6.
12. NIEDZIELSKI W., SOWIŃSKI M., 1981. Obliczanie kanalizacyjnych zbiorników retencyjnych. Ochrona Środowiska, Nr 434/3-4, (20-21), s. 55-58.
13. PIPELIFE, 2012. System skrzynek retencyjno – rozsączających Stormbox
14. PN-EN 752-1 do 7, Zewnętrzne systemy kanalizacyjne (PKN 2000-2002).

15. SAWICKA-SIARKIEWICZ H., 2003. Ograniczenie zanieczyszczeń w spływach powierzchniowych z dróg. Ocena technologii i zasady wyboru. Instytut Ochrony Środowiska. Warszawa; ss. 53.
16. SZLING Z., PACZEŚNIAK E., 2004. Odwodnienia budowli komunikacyjnych. Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław; ss. 225.
17. WAVIN, 2012. Katalog produktów: Systemy zagospodarowania wody deszczowej Q-Bic i Azura.

OPTIMUM REQUIRED CAPACITY OF THE TANK IN THE SMALL DRAINAGE BASIN

S u m m a r y

The capacity of the tank is an important factor affecting the efficiency of the drainage system. Its selection depends on the size of the rain and the water inflow to the tank. The purpose of this study was to determine the effect of improper selection of capacity of tanks in small urban catchments.

Key words: urban catchment, small drainage tank

**MARTA KOWALIK, MONIKA ZAJEMSKA, ANNA POSKART,
HENRYK RADOMIAK***

**SPALANIE W POWIETRZU WZBOGACONYM TLENEM JAKO
MOŻLIWOŚĆ OGRANICZENIA EMISJI CO₂**

Streszczenie

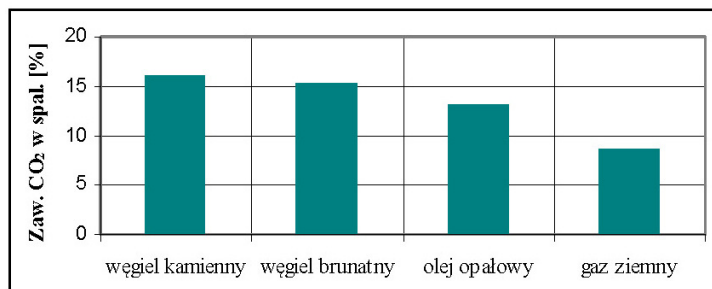
W artykule, opierając się na przeglądzie literatury oraz obliczeniach analitycznych i numerycznych spalania węgla kamiennego, przedstawiono wpływ atmosfery utleniającej na tworzenie się CO₂ w spalinach. Wyniki obliczeń przedstawiono graficznie i dokonano ich analizy. Przeprowadzona analiza wykazała, że spalanie węgla w powietrzu wzbogaconym tlenem prowadzi do wzrostu koncentracji CO₂ w spalinach, co pozwala na jego ograniczenie w drodze sekwestracji.

Słowa kluczowe: spalanie w powietrzu wzbogaconym tlenem, emisja dwutlenku węgla, węgiel kamienny

WSTĘP

Według światowych danych [IEA 2012], aż 40% energii pochodzi obecnie z węgla. Jest to w skali światowej jedyny surowiec energetyczny, pozwalający na stabilne zaspokojenie potrzeb energetycznych w długim czasie, co wynika z wielkości zasobów, ich rozproszonej lokalizacji oraz w miarę stabilnych, wolno wzrastających cen. Przewiduje się, że w perspektywie najbliższych kilkudziesięciu lat znaczenie węgla jako paliwa w produkcji energii będzie utrzymywać się nadal na wysokim poziomie [Okulski 2010; 2011]. Zasadniczym problem procesu spalania węgla jest formowanie się zanieczyszczeń, szczególnie tlenków azotu, tlenków siarki, tlenku węgla oraz dwutlenku węgla. Opierając się na analitycznych obliczeniach spalania poszczególnych paliw można stwierdzić, że największa jednostkowa emisja CO₂ pochodzi ze spalania węgla kamiennego oraz węgla brunatnego (rys. 1).

* Politechnika Częstochowska, Zakład Pieców Przemysłowych i Ochrony Środowiska

Rys. 1. Jednostkowa emisja CO₂Fig. 1. CO₂ emissions

Dwutlenek węgla emitowany do atmosfery, uznawany jest zdaniem większości specjalistów za gaz odpowiedzialny w dużej mierze za efekt cieplarniany. Biorąc pod uwagę fakt, iż około 80% energii w Polsce pochodzi z procesów spalania węgla emisja CO₂ w najbliższych latach jest nieunikniona [Małopolska i in. 2008].

Od kilku lat problematyka emisji dwutlenku węgla stała się jednym z głównych celów polityki energetycznej Unii Europejskiej. Zgodnie z założeniami pakietu klimatyczno-energetycznego, każdy kraj członkowski został zobligowany do podjęcia działań mających na celu ograniczenie emisji CO₂.

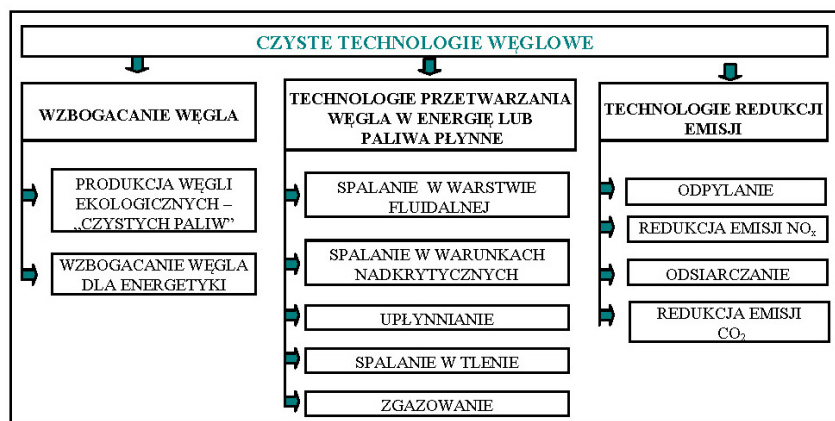
CZyste TECHNOLOGIE WĘGLOWE

Współczesne wymagania odnoszące się do dbałości o środowisko naturalne, a szczególnie o racjonalne wykorzystanie zasobów energii pierwotnej oraz ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery, wymuszają potrzebę poszukiwania nowoczesnych rozwiązań zapewniających bezpieczeństwo energetyczne. Ogromnym wsparciem w realizacji tego przedsięwzięcia było wdrożenie tzw. Czystych Technologii Węglowych (CTW). Przez czyste technologie węglowe należy rozumieć „*technologie zaprojektowane w celu poprawy skuteczności wydobywania, przeróbki, przetwarzania oraz utylizacji węgla i zwiększenia akceptowalności tych procesów z punktu widzenia wpływu na środowisko naturalne*” [KOM 2011; OECD/IEA 1993; Kubica i in. 2007].

Nowoczesne procesy i technologie prowadzące do zmniejszenia negatywnego wpływu spalania węgla mogą zachodzić na każdym z trzech etapów [Lorenz 2010]:

- etap I – przed spalaniem,
- etap II – w trakcie spalania,
- etap III – po spalaniu.

Do tej pory opracowano i wdrożono już wiele różnych technologii i rozwiązań, które można zaliczyć do CTW. Wybrane czyste technologie węglowe przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Czyste technologie węglowe [Lorenz 2010]

Fig. 2. Clean coal technologies [Lorenz 2010]

SPALANIE W POWIETRZU WZBOGACONYM TLENEM

Od kilku lat spośród proponowanych CTW główną uwagę koncentruje na sobie technologia spalania w powietrzu wzbogaconym tlenem, zwana też „technologią spalania w tlenie” lub „oxy- spalaniem”. Wynika to przede wszystkim z faktu, iż stanowi ona jedno z podstawowych rozwiązań mających na celu ograniczenie emisji dwutlenku węgla [Halawa i in. 2008; Sioshansi 2009].

Spalanie w tlenie stanowi zatem kluczowy element technologii CCS (z języka angielskiego – Carbon Capture and Storage), mającej na celu wychwytywanie, transport i podziemne składowanie CO₂ [Al-Fattah i in. 2011].

Ogólną istotą technologii spalania w powietrzu wzbogaconym tlenem jest podawanie do komory powietrza o stężeniu tlenu powyżej 21%. W wyniku spalania w wysokiej koncentracji O₂ powstające spaliny zawierają głównie CO₂ oraz H₂O. Para wodna ulega kondensacji, a otrzymany strumień gazu o bardzo dużym stężeniu dwutlenku węgla jest gotowy do transportu do miejsca składowania i magazynowania w głębokich formacjach geologicznych na setki i tysiące lat [Nowak i in. 2012].

Publikacje na temat spalania tlenowego wskazują na wiele zalet tego procesu, a mianowicie [Toftegaard i in. 2010, Zheng 2011, Jia in. 2010]:

- uzyskanie wysokiej koncentracji dwutlenku węgla,

- zmniejszenie objętości spalin,
- ograniczenie emisji NO_x w wyniku usunięcia z procesu spalania azotu atmosferycznego,
- ograniczenie emisji SO_x ,
- wzrost sprawności kotła w wyniku obniżenia strat niecałkowitego i niezupełnego spalania,
- zmniejszenie gabarytów kotła, kanałów czy wydajności urządzeń pomocniczych ze względu na zredukowane strumienie gazów,
- obniżenie kosztów inwestycyjno-eksploatacyjnych dla instalacji oczyszczania gazów.

WPŁYW ZAWARTOŚCI TLENU W POWIETRZU NA STĘŻENIE CO_2 W SPALINACH- OBLICZENIA ANALITYCZNE I NUMERYCZNE

Do obliczeń wykorzystano węgiel kamienny o następującym składzie: c-77,1%, h-4,6%, n-1,2%, s-1,1%, o-5,7%, w-2,4%, a-7,9%.

Stężenie dwutlenku węgla w spalinach obliczono za pomocą programu komputerowego opracowanego w Zakładzie Pieców Przemysłowych i Ochrony Środowiska Politechniki Częstochowskiej. Okno programu obliczeniowego przedstawiono na fot. 1.

Program do obliczeń spalania paliw stałych i ciekłych

Oblicz Zakończ

wartość stosunku nadmiaru powietrza, α
1.2

udział tlenu w powietrzu, $x\text{O}_2$ [%]
30

Skład paliwa, [%]

Składnik	Wartość [%]	Wartość opałowa, Q_d [kJ/kg]
c	77.1	32825.466
h	4.6	V_{omin} [m ³ /kg] 1.6876369
s	1.1	V_{amin} [m ³ /kg] 5.6254563
n	1.2	V_{arzez} [m ³ /kg] 6.7505475
o	5.7	V''_{s} [m ³ /kg] 7.0921775
w	2.4	V''_{ss} [m ³ /kg] 6.5395675

Oblicz wartość stosunku nadmiaru powietrza

podaj wartość $[\text{CO}_2]$ z pomiarów [%]

$[\text{CO}_2]_{\text{max}}$ [%]

α

Skład spalin suchych, [%]

Składnik	Wartość [%]
$[\text{CO}_2]$	22.312141
$[\text{O}_2]$	5.1613103
$[\text{N}_2]$	72.407175
$[\text{SO}_2]$	0.11937429

Oblicz ciepło właściwe spalin

temperatura spalin, t_{sp} [°C]

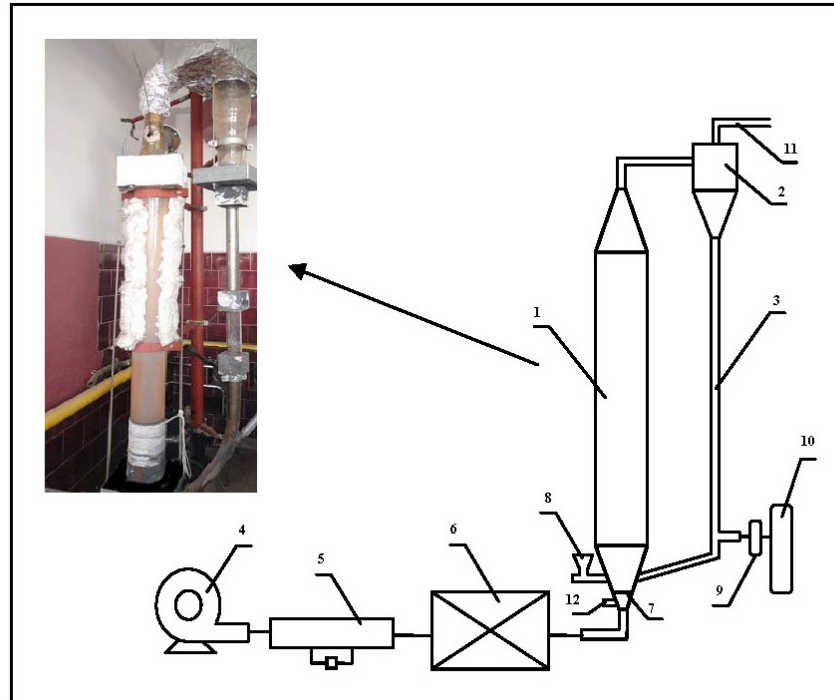
ciepło właściwe spalin, c_{sp} [kJ/(m³·K)]

Skład spalin wilgotnych [%]

Składnik	Wartość [%]
$[\text{CO}_2]$	20.573618
$[\text{O}_2]$	4.7591501
$[\text{N}_2]$	66.765335
$[\text{SO}_2]$	0.11007286
$[\text{H}_2\text{O}]$	7.7918241

Fot. 1. Okno programu do obliczeń temperatury spalania paliw stałych
Phot.1. The program window of program for determining the combustion temperatures of solids fuels

Obliczenia numeryczne przeprowadzono przy użyciu programu CHEMKIN dla kolumny fluidyzacyjnej, stanowiącej zasadniczy element stanowiska eksperymentalnego przedstawionego na rys. 3.



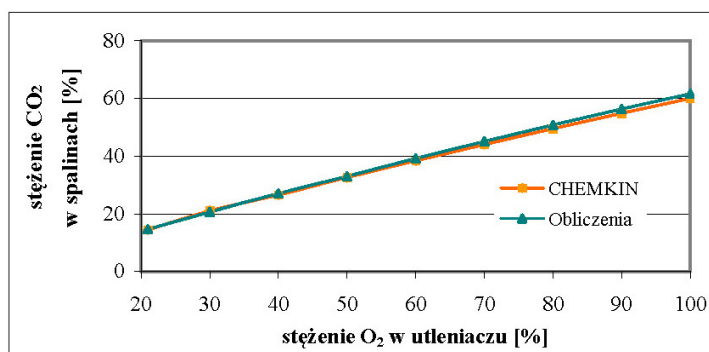
Rys. 3. Schemat stanowiska eksperymentalnego: 1- kolumna fluidyzacyjna, 2- cyklon, 3- układ nawrotu, 4- wentylator, 5- kryza, 6- podgrzewacz, 7- ruszt, 8- podajnik węgla, 9- rotametr, 10- butla z tlenem, 11- wylot spalin, 12- pomiar ciśnienia

Fig. 3. Experimentation post model: 1- fluidization column, 2- cyclone, 3- system recirculate, 4- air fan, 5- measuring orifice plate, 6- air heater, 7- fire grate, 8- feed mechanism of coal, 9- rotameter, 10- oxygen cylinder, 11- flue gas, 12- pressure gauges

Obliczenia numeryczne wykonano dla reaktora idealnego wymieszania przyjmując stosunek nadmiaru powietrza $\lambda=1,25$. W obliczeniach uwzględniono również: zawartość tlenu w utleniaczu w zakresie 21%÷100%, ciśnienie – 1 atm., temperaturę spalania – 1000÷1200K, oraz temperaturę powietrza – 573K.

WYNIKI BADAŃ

Uzyskane wyniki obliczeń analitycznych oraz numerycznych stężenia CO_2 dla różnych udziałów O_2 w atmosferze gazowej zestawiono na zasadzie analizy porównawczej na rys. 4.



Rys. 4. Stężenie CO_2 w zależności od zawartości O_2 w atmosferze gazowej

Fig. 4. CO_2 concentration depending on the content of oxygen in the gas atmosphere

Zarówno obliczenia analityczne jak i numeryczne potwierdziły, że udział dwutlenku węgla w spalinach silnie zależy od zawartości tlenu w atmosferze gazowej. Wraz ze wzrostem O_2 w utleniaczu stężenie CO_2 rośnie, osiągając przy 50% wartości tlenu około 33%. Spalanie węgla w atmosferze gazowej o zawartości O_2 równej 90% pozwala na zwiększenie koncentracji dwutlenku węgla o 83% w porównaniu do spalania w powietrzu.

Jak wynika z rys. 4. wyniki obliczeń analitycznych są bardzo zbliżone do wyników obliczeń numerycznych. Maksymalny błąd względny (przy 90% O_2) $\Delta = -1,46\%$, a maksymalny błąd bezwzględny przy tej samej wartości O_2 określono na poziomie $\delta = -2,59\%$. Średni błąd względny wynosił $\Delta = -0,75\%$, natomiast błąd bezwzględny $\delta = -1,54\%$.

WNIOSKI

Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na określenie wielkości stężenia dwutlenku węgla w spalinach przy zmiennym udziale tlenu w atmosferze gazowej. Z przeprowadzonej analizy wynika, że stężenia dwutlenku węgla silnie zależy od składu chemicznego utleniacza. Spalanie w wysokiej koncentracji tlenu po-

zwala na zwiększenie stężenia CO₂ w spalinach z 16,5% (O₂=21%) do 55% (O₂=90%).

Wzrost koncentracji dwutlenku węgla jest niezwykle istotny z punktu widzenia procesu sekwestracji. Możliwość ograniczania emisji CO₂ do atmosfery poprzez jego wychwytywanie, transport i podziemne składowanie, jest obecnie najbardziej obiecującą technologią wyeliminowania tego produktu ze spalin.

Uzyskane w ramach obliczeń numerycznych wyniki wykazały dużą zbieżność z obliczeniami. Zatem, przyjęty do obliczeń model spalania węgla można uznać za prawidłowy.

LITERATURA

1. AL-FATTAH S.M., BARGHOUTY M.F., BUREAU G., DABBOUSI B.O., FILLACIER S., THIEZ P.L., MCQUALE C., MUNIER G., ROYER-ADNOT J., 2011. Carbon Capture and Storage: Technologies, Policies, Economics, and Implementation Strategies. CRC Press, 1 edition, November 2.
2. HALAWA T., HARASIMOWICZ L., 2008. Elektrownie opalane węglem bez emisji CO₂. Energetyka, Nr 12, ss. 822-832.
3. IEA, 2012. Key World Energy Statistics, International Energy Statistic.
4. JIA L., TAN, T.; ANTHONY E.J., 2010. Emissions of SO₂ and NO_x during Oxy-Fuel CFB Combustion Tests in a Mini-Circulating Fluidized Bed Combustion Reactor. Energy Fuels, 24 (2), pp. 910-915.
5. KOM, 2011. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i komitetu Regionów-Plan działania w zakresie energii do roku 2050, Bruksela, dnia 15.12.2011.
6. KUBICA K., SZŁĘK A., WILK R., 2007. Czyste technologie węglowe – badania, rozwój i upowszechnianie wyników, Monografia Instytut Techniki Ciepłej, Gliwice.
7. LORENZ U., 2010. Gospodarka węglem kamiennym energetycznym. Wyd. IGSMiE PAN, ss. 66-75.
8. MAŁOPOLSKA M., ZARĘBSKA K., 2008. Problematyka emisji ditlenku węgla w Polsce. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, T. 24, Z. 3/3, ss. 187-196.
9. NOWAK W., CZAKIER T., 2012. Spalanie tlenowe dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytywaniem CO₂. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
10. OECD/IEA, 1993. Clean coal technologies. Option for future, Paris .
11. OLKUSKI T., 2010. Uwarunkowania ekonomiczne i ekologiczne wytwarzania energii elektrycznej w kraju i na świecie. Przegląd Górniczy, Nr 7-8, T. 66, ss. 39-45.

12. OLKUSKI T., 2011. Zasoby węgla kamiennego- najpewniejsze źródło energii. Przegląd górniczy, Nr 7-8, ss. 42-45.
13. SIOSHANSI F.P., 2009. Generating Electricity in a Carbon - Constrained. World, Academic Press, 1 edition, September 30.
14. TOFTEGAARD M.B., BRIX J., JENSEN P.A., GLARBORG P., JENSEN A.D., 2010. Oxy-fuel combustion of solid fuels, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 36, No. 5, pp. 581-622.
15. ZHENG L., 2011. Oxy-Fuel Combustion for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture. Woodhead Publishing, May 28.

THE COAL COMBUSTION IN OXYGEN-ENRICHED ATMOSPHERE AS THE WAY TO REDUCE CARBON DIOXIDE EMISSIONS

S u m m a r y

This paper presents the impact of the content of the gas atmosphere on the concentration of carbon dioxide in flue gas based on literature review and numerical and analytical calculations. The obtained results were presented graphically and there was made a comparative analysis. The research results prove that the coal combustion in oxygen-enriched atmosphere leads to CO₂ concentration in flue gas increase, what allows to its reduction by the sequestration.

Key words: combustion in oxygen-enriched atmosphere, carbon dioxide emission, hard coal

**EWELINA PŁUCIENNIK-KOROPCZUK^{*},
MAGDALENA WOJCIECH^{**}**

ANALIZA STATYSTYCZNEJ ZMIENNOŚCI SKŁADU ŚCIE- KÓW W MECHANICZNO-BIOLOGICZNEJ OCZYSZCZALNI

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki analizy statystycznej zmienności składu ścieków w kolejnych procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania. Rozkład stężeń zanieczyszczeń oraz podstawowe wartości statystyk opisowych przedstawiono za pomocą wykresów pudełkowych. Wykonano również oceny współzależności między wskaźnikami $ChZT_{Cr}$, BZT_5 i OWO dla próbek ścieków po kolejnych procesach oczyszczania.

Słowa kluczowe: zmiany składu ścieków, $ChZT_{Cr}$, BZT_5 , OWO , zawiesina ogólna, statystyczne miary, wykres pudełkowy, korelacja

WPROWADZENIE

Skład ścieków miejskich jest zróżnicowany, zmienny w czasie i zależy od wielu czynników m.in. od charakteru i wielkości aglomeracji oraz udziału ścieków przemysłowych [Dymaczewski i in. 1997, Klimiuk i in. 2008].

Rozporządzenie 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 określa minimalną częstotliwość pobierania próbek ścieków do kontroli pracy oczyszczalni. Częstotliwość uzależniona jest m.in. od wielkości oczyszczalni oraz postanowień w pozwoleniu wodnoprawnym [Dz. U. 06. 137. 984, Dz. U. 09. 27. 169].

W dużych oczyszczalniach standardem staje się komputerowa wizualizacja procesu technologicznego. Równolegle z badaniami wykonywanymi w laboratorium prowadzony jest monitoring innych parametrów np. natężenia przepływu

^{*} Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

^{**} Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Matematyki, Informatyki i Ekonometrii; Zakład Statystyki Matematycznej i Ekonometrii

ścieków, osadów, stężenia tlenu rozpuszczonego w komorach osadu czynnego itp.

Ciągły monitoring jakości ścieków w oczyszczalni dostarcza wielu danych, które po opracowaniu statystycznym są cennym źródłem informacji na temat poprawności przebiegu procesów w ciągu technologicznym oczyszczalni.

Właściwa analiza danych zebranych w czasie eksploatacji pozwala lepiej zrozumieć istotę procesów zachodzących w danej oczyszczalni oraz ogranicza błędy technologiczne w czasie eksploatacji i w czasie podejmowania decyzji o modernizacji [Dymaczewski i in. 1997].

STATYSTYCZNE METODY OPRACOWYWANIA DANYCH

Po uzyskaniu pomiarów wartości zmiennych dokonywanych w oczyszczalni ścieków można podać wstępną charakterystykę zasadniczych własności tych wielkości. Podstawowymi miarami klasycznymi i pozycyjnymi za pomocą których można opisać badane cechy ilościowe są [Koronacki J., Mielniczuk J. 2001, Ostasiewicz i in. 1995, Makać W., Urbanek-Krzysztofiak D., 1995]:

- Średnia arytmetyczna wartości cechy w próbie, jest wyznaczana na podstawie wszystkich pomiarów dokonanych w badaniu, stąd jest bardzo wrażliwa na wartości odstające.
- Kwartyle, dolny, środkowy (mediana) i górny, dzielą próbę uporządkowaną od wartości najmniejszej do największej na cztery równe części: do pierwszej części należą elementy próby od najmniejszego do dolnego kwartyła, do drugiej części elementy od dolnego kwartyła do mediany, do trzeciej od mediany do kwartyła trzeciego i do ostatniej części należą elementy próby od górnego kwartyła do pomiaru największego. Kwartyle nie są wrażliwe na wartości skrajne w próbie.
- Odchylenie standardowe, jest to miara zmienności ukazująca rozproszenie pomiarów w stosunku do wartości średniej arytmetycznej z tych pomiarów. Wskaźnik ten nie jest odporny na wartości odstające w próbie.
- Współczynnik zmienności informuje o rozproszeniu wartości pomiarów w odniesieniu do wielkości średniej. Z tego względu, że jest wielkością niemianowaną, pozwala na porównanie zmienności tej samej cechy w kilku grupach lub kilku różnych cech w tej samej zbiorowości. Najczęściej wyraża się go w procentach. W przypadku analizy zmiennych charakteryzujących się różnymi poziomami średniej w porównywanych grupach, ocenę stopnia ich rozproszenia powinno się przeprowadzać na podstawie współczynników zmienności.

Bardzo dobrym i czytelnym narzędziem prezentacji pomiarów uzyskanych w badaniu są różne techniki ich wizualizacji. Użycie odpowiednich metod graficznej prezentacji danych jest uzależnione od celu badań. Przykładowo do

przedstawienia rozkładu pojedynczych zmiennych ilościowych, czy też do porównań rozkładów pomiarów tej samej zmiennej w różnych grupach, służą m.in.: wykresy pudełkowe, histogramy, skategoryzowane wykresy statystyczne. Bardzo dobrym narzędziem prezentacji danych są wykresy pudełkowe ze względu na to, że pozwalają na szybkie podsumowanie danych oraz uwidaczniają ich symetryczność albo asymetrię, oraz pozwalają uchwycić stopień zróżnicowania danych w porównywanych grupach. Jeżeli natomiast jesteśmy zainteresowani badaniem współzależności dwóch cech ilościowych, to odpowiednim wykresem uwidaczniającym siłę, kierunek i postać tej zależności jest wykres rozrzutu. Jeżeli potwierdzona zostanie istotna współzależność liniowa między zmiennymi, to możemy podać ilościową charakterystykę badanej relacji stosując metody regresji liniowej [Koronacki J., Mielniczuk J. 2001].

Wiele parametrów kontrolowanych w oczyszczalniach ścieków jest ze sobą powiązanych. Wzajemne oddziaływanie dwóch parametrów na siebie zwane jest korelacją. Do oceny siły i kierunku korelacji liniowej najczęściej wykorzystuje się współczynnik r korelacji Pearsona. Współczynnik ten jest czuły na obserwacje odstające. Po stwierdzeniu, że między parametrami istnieje korelacja można np. zmniejszyć częstotliwość wykonywania niektórych analiz laboratoryjnych lub też ustalić pewne współczynniki przeliczeniowe pozwalające wstępnie oszacować wynik pomiaru [Hermanowicz i in. 1999, Łomotowski i in. 1999].

Stwierdzenie, że między różnymi wskaźnikami istnieje korelacja ma duże znaczenie interpretacyjne, gdyż umożliwia zastąpienie oznaczania jednego wskaźnika innym, np. tym którego analiza jest łatwiejsza lub też pozwala na szybsze uzyskanie wyników [Heidrich i in. 2008].

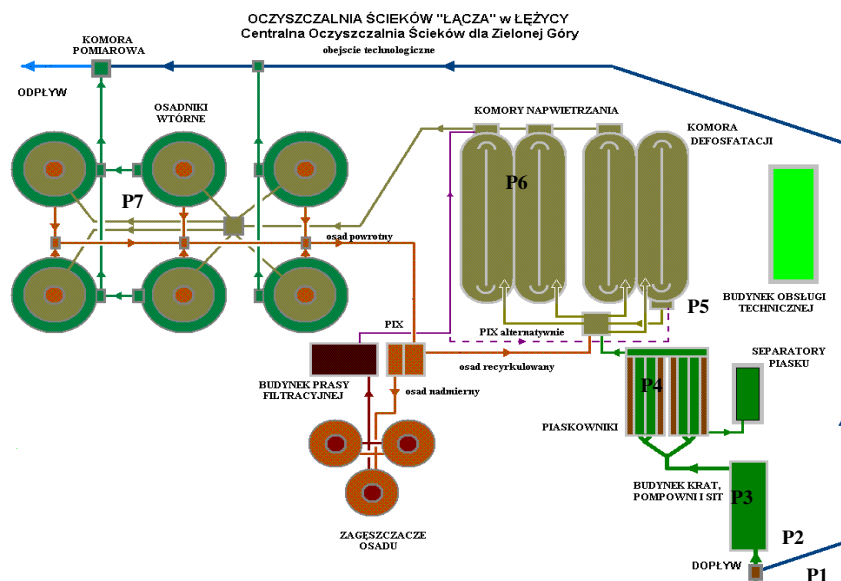
CEL I OBIEKT BADAŃ

Celem badań jest ocena zmienności składu ścieków w ciągu technologicznym oczyszczalni. Badania prowadzono w oczyszczalni ścieków dla miasta Zielona Góra o przepustowości $Q_{d\dot{s}r} = 51\,225\text{ m}^3/\text{d}$, zaprojektowanej w układzie mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków z biologiczną defosfatacją, denitryfikacją i nitryfikacją oraz chemicznym strącaniem fosforu. Schemat technologiczny oczyszczalni „Łącza” przedstawiono na rys. 1.

Ścieki z miasta doprowadzane są kanałem otwartym o długości ponad 7 km. Oczyszczalnia wyposażona jest w opomiarowany punkt zlewny ścieków dowożonych taborem asenizacyjnym. Udział ścieków przemysłowych w ściekach miejskich doprowadzanych do oczyszczalni nie przekracza 10%.

Badania prowadzono w 2010 r. Próbki ścieków pobierano w wytypowanych punktach kontrolnych wiosną, latem, jesienią i zimą. W każdej porze roku

próbki pobierano dwukrotnie. W pobranych próbkach ścieków wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.



Rys. 1. Schemat technologiczny oczyszczalni ścieków dla Zielonej Góry wraz z miejscami poboru próbek ścieków

Fig. 1. The technology diagram of the WWTP for Zielona Góra with the wastewater sampling points

Analizowano zmiany wartości wskaźników ChZT_{Cr} , BZT_5 , OWO i zawiesiny ogólnej, w ściekach po kolejnych procesach oczyszczania, a także sprawdzano współzależność między tymi wskaźnikami zanieczyszczeń. Rozkład stężeń zanieczyszczeń w ściekach po kolejnych procesach w ciągu mechaniczno-biologicznego oczyszczania oraz podstawowe wartości statystyk opisowych przedstawiono za pomocą wykresów pudełkowych. Wykonano również oceny współzależności między wskaźnikami ChZT_{Cr} , BZT_5 i OWO dla próbek ścieków po kolejnych procesach oczyszczania.

POBÓR PRÓBEK I METODYKA BADAŃ

Próbki ścieków do badań pobierano zgodnie z PN-ISO 5667-10:1997 z następujących punktów pomiarowych:

P1 – ścieki surowe (z otwartego kanału dopływowego),

- P2 – ścieki po kratkach (z komory krat rzadkich),
- P3 – ścieki po sitach (z kanału otwartego za budynkiem krat),
- P4 – ścieki po piaskownikach (z kanału otwartego za piaskownikami),
- P5 – ścieki po beztlenowej komorze osadu czynnego (z krawędzi przelewowej),
- P6 – ścieki po komorze nitryfikacji/denitryfikacji (z krawędzi przelewowej),
- P7 – ścieki po osadnikach wtórnych (z komory zbiorczej)

Miejsca poboru próbek ścieków w ciągu technologicznym oczyszczalni zaznaczono na schemacie technologicznym (rys. 1).

W średniodobowych próbkach ścieków surowych, oczyszczonych i po kolejnych procesach jednostkowych oznaczono:

- chemiczne zapotrzebowanie tlenu, ChZT – metodą z dwuchromianem potasu według PN-74/C-04578.03, PN-ISO 6060:2006,
- biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, BZT₅ – metodą manometryczną za pomocą systemu pomiarowego OxiTop Control OC110 firmy WTW,
- ogólny węgiel organiczny, OWO – za pomocą analizatora ogólnego węgla organicznego TOC-V CSN firmy Shimadzu,
- zawiesinę ogólną, metodą wagową z zastosowaniem filtrów membranowych, według PN-EN 872:2005.

WYNIKI BADAŃ

Zmiany stężeń zanieczyszczeń organicznych i zawiesiny ogólnej w ciągu technologicznym oczyszczalni przedstawione w postaci wskaźników statystycznych zestawiono w tabeli 1. Graficzną interpretację rozkładu stężeń zanieczyszczeń w ściekach po kolejnych procesach w ciągu mechaniczno-biologicznego oczyszczania przedstawiono na rys. 2 i 3. Wykresy pudełkowe analizowanych wskaźników, wykonano w skali logarytmicznej o podstawie 10, co zwiększyło ich przejrzystość.

Z tego względu, że wielkości badanych wskaźników w punktach od P1 do P7, znacznie różniły się wartościami średnimi, do oceny stopnia rozproszenia wyników pomiarów zastosowano współczynnik zmienności V. Zmiany wartości tego współczynnika dla stężeń zanieczyszczeń organicznych i zawiesiny ogólnej w zależności od punktu pomiarowego przedstawiono na rys. 4.

Na podstawie zmian wartości wskaźników ChZT_{Cr}, BZT₅ i OWO należy stwierdzić, że ścieki surowe dopływające do oczyszczalni charakteryzowały się zbliżonym składem. Wartości wskaźników ChZT_{Cr}, BZT₅ i OWO w ściekach surowych w kolejnych seriach pomiarowych zmieniały się nieznacznie o czym świadczą niskie wartości współczynnika zmienności V (14,7-17,6%) wyznaczone dla ścieków pobieranych w punkcie P1. W ściekach surowych stwierdzo-

no natomiast duże zróżnicowanie zawiesiny ogólnej, wartość współczynnika zmienności wynosiła 68,8% (rys. 4).

Tab. 1. Zmiany stężeń zanieczyszczeń organicznych i zawiesiny ogólnej w ściekach po kolejnych procesach oczyszczania

Tab. 1. The concentration changes of organic pollutants and suspended solids in wastewater after successive treatment processes

Wskaźnik indicator	Statystyki opisowe descriptive statistics	Miejsce poboru próbki Place of sampling						
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
ChZT _{Cr} , mgO ₂ /dm ³	$\bar{X}$	666,3	685,0	926,5	693,0	5280,0	5345,0	40,0
	SD	97,8	166,3	248,8	259,5	953,3	1057,4	9,3
	V [%]	14,7	24,3	26,9	37,4	18,1	19,8	23,3
	Me	672,0	710,0	885,0	658,0	5200,0	5300,0	42,0
BZT ₅ , mgO ₂ /dm ³	$\bar{X}$	321,6	332,1	449,0	328,5	2162,6	2045,4	6,2
	SD	49,2	77,1	94,2	145,2	347,2	480,2	1,4
	V [%]	15,3	23,2	21,0	44,2	16,1	23,5	21,9
	Me	312,0	354,0	430,0	268,0	2270,0	2150,0	5,9
OWO, mgC/dm ³	$\bar{X}$	171,4	158,6	218,9	170,0	1070,8	1100,8	11,0
	SD	30,1	56,0	37,6	77,9	131,1	159,2	2,4
	V [%]	17,6	35,3	17,2	45,8	12,2	14,5	21,5
	Me	176,0	168,4	215,8	133,1	1082,3	1111,7	10,9
Zawiesina ogólna mg/dm ³	$\bar{X}$	420,5	352,9	1223,1	883,0	5834,8	5864,5	18,6
	SD	289,4	274,3	923,6	474,9	1915,7	1786,0	11,6
	V [%]	68,8	77,7	75,5	53,8	32,8	30,5	62,1
	Me	306,5	257,0	1167,5	785,5	5759,0	5618,0	17,5

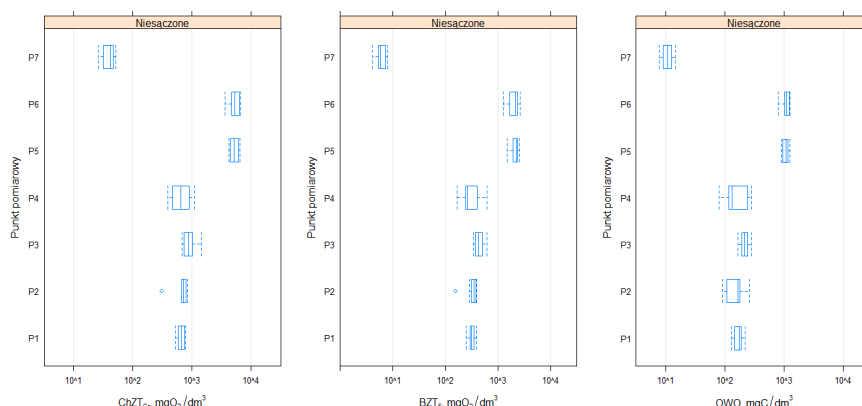
$\bar{X}$ - średnia arytmetyczna, SD - odchylenie standardowe, Me - mediana, V - współczynnik zmienności, liczebność próbek $n=8$.

W ściekach w części mechanicznej oczyszczalni (punkty P2-P4) zaobserwowano większe zróżnicowanie wartości wskaźników zanieczyszczeń, potwierdzone wyższymi wartościami współczynnika zmienności V. Taka zmienność może być wynikiem zastosowania w układzie technologicznym recyrkulacji przed sita cieczy nadosadowej z zagęszczacza grawitacyjnego. W punkcie P4 stwierdzono największą niejednorodność wyników ChZT_{Cr}, BZT₅ i OWO.

Analizując wykresy pudełkowe, widoczne jest, że wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych i zawiesiny ogólnej w próbkach ścieków pobranych w części biologicznej oczyszczalni (punkty P5 i P6) były kilkakrotnie wyższe.

Analiza wyników pomiarów uzyskanych w tej części oczyszczalni, wykazała mniejsze zróżnicowanie wartości wskaźników ChZT_{Cr} i BZT₅ w porównaniu do ich wartości w części mechanicznej. Dla OWO i zawiesiny ogólnej zróżnicowa-

nie wartości w punktach P5 i P6 było mniejsze niż w ściekach surowych i w ściekach w części mechanicznej oczyszczalni.



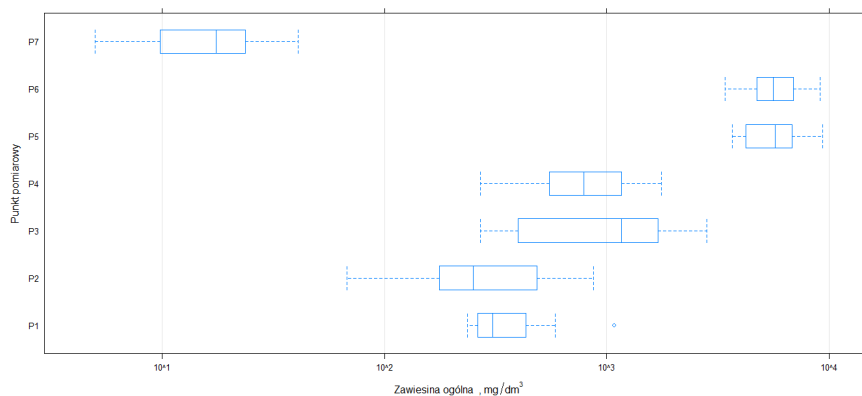
Rys. 2. Rozkład stężeń zanieczyszczeń organicznych w ściekach w ciągu technologicznym oczyszczalni [oprac. aut.]

Fig. 2. The distribution of organic pollutants concentrations in wastewater during treatment technology [aut. develop.]

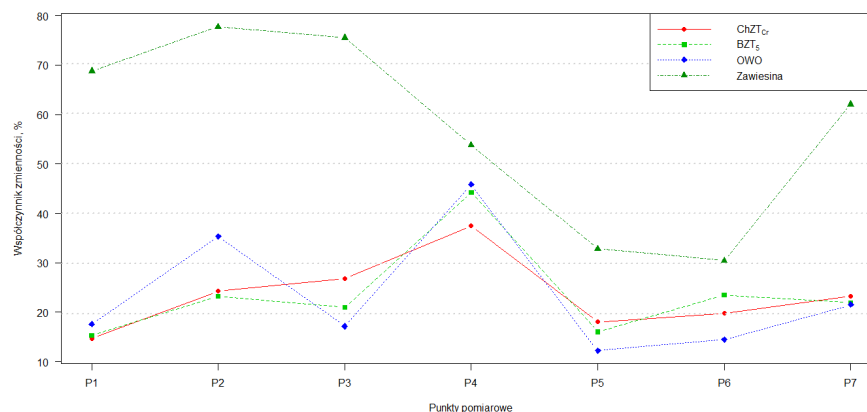
W próbkach ścieków oczyszczonych odprowadzanych z obiektu wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych i zawiesiny ogólnej były najniższe i zgodne z wymaganiami stawianymi ściekom oczyszczonym. Jednocześnie jednak wyznaczone w tym punkcie wartości współczynnika zmienności V są wysokie, dla wskaźników $ChZT_{Cr}$, BZT_5 i OWO na poziomie około 20%, a dla zawiesiny około 60%, co wskazuje na niejednorodność wyników pomiarów.

Wyniki analizy współzależności między wskaźnikami zanieczyszczeń organicznych $ChZT_{Cr}$, BZT_5 i OWO w ściekach po kolejnych procesach oczyszczania przedstawiono na rys. 5-7.

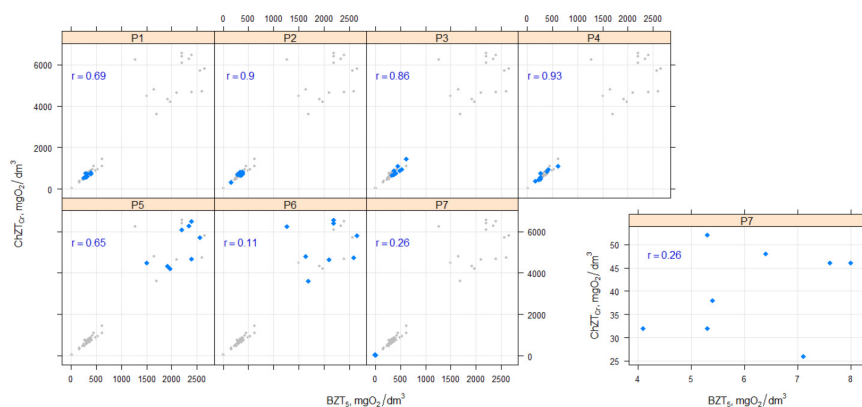
Przeprowadzone analizy korelacyjne pomiędzy wskaźnikami $ChZT_{Cr}$ i BZT_5 wykazały bardzo silne zależności w ściekach pobranych w punktach P2-P4, natomiast w punktach P1 i P5 zależności te były słabsze. Niskie wartości współczynnika korelacji stwierdzono dla ścieków oczyszczonych punkt P7, co może świadczyć o znacznej zawartości w ściekach oczyszczonych zanieczyszczeń niebiodegradowalnych (rys. 5).



Rys. 3. Zawiesina ogólna w ściekach w ciągu technologicznego oczyszczalni [oprac. aut.]
 Fig. 3. Suspended solids in the wastewater during treatment technology [aut. develop.]



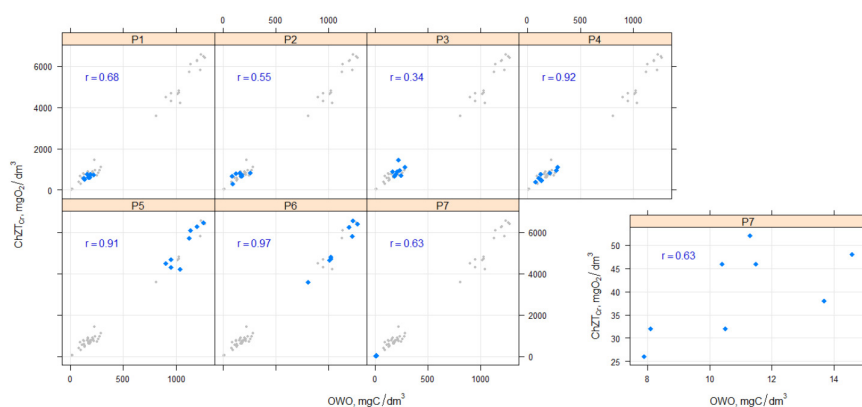
Rys. 4. Zmiany wartości współczynnika zmienności V dla badanych wskaźników
 względem punktów pomiarowych [oprac. aut.]
 Fig. 4. Changes in the value of the coefficient of variation V for the examined indicators
 in the measuring points [aut. develop.]



Rys. 5. Zależność między $ChZTCr$ i BZT_5 ścieków w ciągu technologicznym oczyszczalni [oprac. aut.]

Fig. 5. Relationship between COD and BOD in the wastewater during treatment technology [aut. develop.]

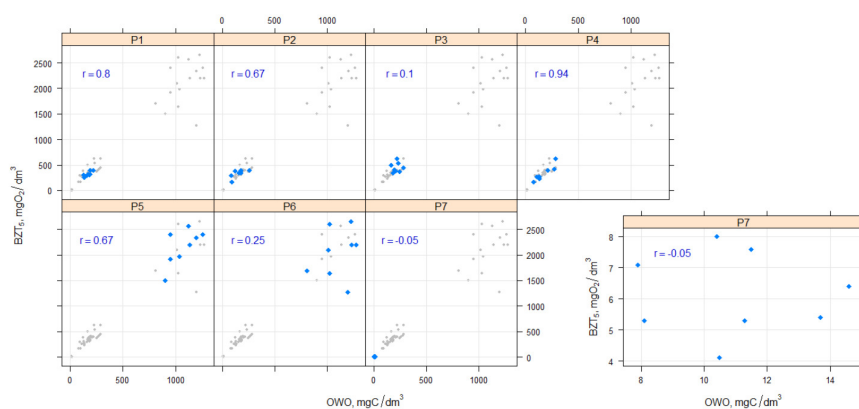
Istotne korelacje między wskaźnikami $ChZTCr$ i OWO stwierdzono w ściekach w punktach P4-P6. Wartości współczynników korelacji dla ścieków surowych i oczyszczonych były zbliżone, co może wynikać z faktu, że oba wskaźniki obejmują zanieczyszczenia niebiodegradowalne (rys. 6).



Rys. 6. Zależność między $ChZTCr$ i OWO ścieków w ciągu technologicznym oczyszczalni [oprac. aut.]

Fig. 6. Relationship between COD and TOC in the wastewater during treatment technology [aut. develop.]

Istotną zależność pomiędzy BZT_5 i OWO stwierdzono w ściekach surowych oraz w ściekach po piaskowniku (P1 i P4). W pozostałych punktach pomiarowych zależności te były słabsze. Podobnie jak niska wartość współczynnika korelacji $ChZT_{Cr}$ do BZT_5 , tak również niska wartość współczynnika korelacji BZT_5 do OWO świadczy o tym, że ścieki oczyszczone zawierają głównie związki trudno rozkładalne (rys. 7).



Rys. 7. Zależność między BZT_5 i OWO ścieków w ciągu technologicznym oczyszczalni [oprac. aut.]

Fig. 7. Relationship between BOD and TOC in the wastewater during treatment technology [aut. develop.]

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- ścieki surowe dopływające do oczyszczalni „Łącza” charakteryzowały się zbliżonym składem, o czym świadczy niska wartość współczynnika zmienności V wynosząca dla wskaźników $ChZT_{Cr}$, BZT_5 i OWO odpowiednio: 14,7; 15,3 i 17,6%,
- w kolejnych procesach mechanicznego oczyszczania stwierdzono większą niejednorodność wskaźników zanieczyszczeń potwierdzoną wysokimi wartościami współczynnika zmienności V ,
- w ściekach w reaktorach biologicznych, stwierdzono prawidłowy wzrost wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych i zawiesiny ogólnej, a analiza zmienności wykazała mniejsze zróżnicowane stężenia zanieczyszczeń organicznych w porównaniu do ścieków w części mechanicznej oczyszczalni,

- wartości zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych były zgodne z wymaganiami stawianymi ściekom odprowadzanym do odbiorników, jednak wyznaczone wartości współczynnika zmienności V dla wskaźników ChZTCr, BZT5, OWO i zawiesiny ogólnej wskazują na niejednorodność wyników,
- wartości współczynników korelacji między wskaźnikami ChZTCr i BZT5 oraz BZT5 i OWO wyznaczone dla ścieków po kolejnych etapach mechaniczno-biologicznego oczyszczania potwierdzają skuteczne usuwanie zanieczyszczeń organicznych, a w ściekach oczyszczonych świadczą o obecności głównie związków trudno rozkładalnych.

LITERATURA

1. DYMACZEWSKI Z., OLESZKIEWICZ J.A., SOZAŃSKI M.M.; 1997. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Wydawnictwo PZITS, Poznań
2. HEIDRICH Z., KALENIK M., PODEDWORNA J., STAŃKO G.; 2008. Sanitacja wsi. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa.
3. HERMANOWICZ W., DOŻAŃSKA W., DOJLIDO J., KOZIOROWSKI B.; 1999. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa.
4. KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M.; 2008. Biotechnologia w ochronie środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
5. KORONACKI J., MIELNICZUK J.; 2001. Statystyka dla studentów kierunków technicznych i przyrodniczych. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
6. ŁOMOTOWSKI J., SZPINDOR A.; 1999. Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Arkady, Warszawa.
7. MAKĄĆ W., URBANEK-KRZYSZTOFIAK D.; 1995. Metody opisu statystycznego. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk.
8. OSTASIEWICZ S., RUSNAK Z., SIEDLECKA U.; 1995. Statystyka: elementy teorii i zadania. Wyd. Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Wrocław.
9. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006r. 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. 06. 137. 984)
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie 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. 09. 27. 169)

STATISTICAL ANALYSIS OF WASTEWATER COMPOSITION CHANGES IN MECHANICAL-BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT PLANT

S u m m a r y

The paper presents the results of the statistical analysis of variability of the composition of the wastewater in the subsequent processes of treatment. Distribution of pollutant concentrations and the core values of descriptive statistics are presented in the form of graphs boxed. Also performed evaluation of the relationship between indicators COD, BOD₅ and TOC in wastewater samples after subsequent treatment processes.

Key words: wastewater composition changes, COD, BOD, TOC, suspended solids, statistics measure, box-graph, the correlation

MONIKA KAZIMIERCZAK*

**BADANIE TLENOWEGO ROZKŁADU SUBSTANCJI
ORGANICZNYCH W STABILIZOWANYCH
OSADACH ŚCIEKOWYCH**

Streszczenie

Osady ściekowe powstające w procesie oczyszczania ścieków są odpadem niebezpiecznym, zawierającym w swoim składzie substancje organiczne zdolne do zagniwania. Proces tlenowej stabilizacji jest jednym ze sposobów unieszkodliwiania tych osadów. W pracy przeprowadzono badania nad rozkładem substancji organicznej w osadach stabilizowanych tlenowo. Wyznaczono także rzędowość reakcji oraz stałą szybkości tej reakcji.

Słowa kluczowe: rozkład substancji organicznej w osadach ściekowych, tlenowa stabilizacja osadów ściekowych

WSTĘP

Osady ściekowe są produktem ubocznym procesu oczyszczania ścieków. Mogą one powstawać jako osady wstępne, wtórne lub po chemicznym strącaniu zanieczyszczeń. Osady wstępne powstają w wyniku procesu sedymentacji zawieszin łatwo opadalnych w osadniku wstępnym, osady wtórne w osadnikach wtórnych po biologicznym oczyszczaniu ścieków oraz osady po chemicznym strącaniu mogą powstawać zarówno z osadami wstępnymi, jak i wtórnymi w zależności od stosowanej technologii [Podędworna i Umiejewska 2008, Bień i Wystalska 2005, Roman 1986]. Osady ściekowe zawierają substancje organiczne zdolne do zagniwania, przez co wydzielają nieprzyjemne odory, zawierają także chorobotwórcze mikroorganizmy oraz jaja pasożytów ludzi i zwierząt. Osady ściekowe stanowią uciążliwy i niebezpieczny z sanitarnego punktu widzenia odpad. Jak każdy odpad muszą zostać poddane unieszkodliwieniu, a następnie końcowemu zagospodarowaniu [Podędworna i Umiejewska 2008, Sadecka 2002, Graczyk 1984].

* Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Zakład Wodociągów i Kanalizacji

Jest kilka metod unieszkodliwiania odpadów. Do jednej z nich należy tlenowa stabilizacja osadów. Jest to proces w wyniku, którego osady poddawane są napowietrzaniu i mieszaniu. Substancje organiczne zawarte w osadach ściekowych stanowią substrat w łańcuchu pokarmowym mikroorganizmów. W pierwszym etapie mikroorganizmy te utleniają łatwo rozkładalną substancję organiczną pochodzącą z osadów. W wyniku tego procesu następuje namnażanie mikroorganizmów, które substancje organiczne wykorzystują na przyrost biomasy. Faza ta trwa dopóki w osadzie znajduje się łatwo rozkładalna substancja organiczna. Druga faza rozpoczyna się po wyczerpaniu zewnętrznego źródła substancji organicznej. Wówczas mikroorganizmy zaczynają utleniać wewnątrzkomórkową substancję organiczną. Następuje proces samoutleniania substancji komórkowych. W trzeciej fazie obserwuje się dalsze utlenianie wewnątrzkomórkowe. Za tlenową stabilizację osadu uważa się fazy drugą i trzecią [Kazimierczak 2012, Umiejewska i Podedworna 2008, Heidrich i Witkowski 2005].

METODYKA BADAŃ

Osady ściekowe do badań pochodziły z oczyszczalni ścieków „Mokre Łąki”, działającej na terenie gminy Izabelin. Jest to oczyszczalnia pracująca metodą osadu czynnego, z tlenową stabilizacją osadów wtórnych. Do oczyszczalni dopływają oraz są dowożone wyłącznie ścieki bytowe. Oczyszczalnia ta pracuje obecnie z maksymalną przepustowością 1700 m³/d i jest w trakcie modernizacji mającej na celu zwiększenie przepustowości do 2200 m³/d.

Osad do badań, pobrany został po osadniku wtórnym, a przed komorą tlenowej stabilizacji. W warunkach laboratoryjnych osad stabilizowany był w komorze o pojemności 16 dm³, w temperaturze otoczenia. Temperatura osadów ściekowych przez cały okres trwania eksperymentu utrzymywała się na poziomie 16°C. Osady ściekowe napowietrzane były za pomocą drobnopęcherzykowych akwariowych kamieni do napowietrzania, wykonanych z piasku kwarcytowego. Napowietrzanie powodowała także ciągłe mieszanie stabilizowanych osadów. Cały proces stabilizacji prowadzony był przez okres 38 dni. Osady do badań pobierane były dwa razy w tygodniu. Wykonywano badania suchej masy w 105°C oraz zawartości substancji organicznej w suchej masie osadu w 550°C. Ponadto wykonano oznaczenie BZT₅ przy pomocy zestawu OXI-Top oraz ChZT w cieczy nadosadowej metodą dwuchromianową, pochodzącej z osadów surowych oraz po stabilizacji. Układ do stabilizacji osadów pokazano na fotografii 1.



Fot. 1. Układ tlenowej stabilizacji osadów ściekowych
Phot. 1. Scheme of aerobic digestion

Do wyznaczenia stałej szybkości reakcji oraz rzędu reakcji wykorzystano metodę całkową. Polega ona na rozwiązaniu różniczkowych równań kinetycznych pierwszego oraz drugiego rzędu. Zakładając schemat zużywania substratu i tworzenia produktu jak na równianiu (1):



kinetyczną reakcję pierwszego rzędu można zapisać w następujący sposób:

$$r_1 = -\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C \quad (2)$$

natomiast kinetyczną reakcję drugiego rzędu przedstawiałaby postać:

$$r_1 = -\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot C^2 \quad (3)$$

Po rozwiązaniu powyższych równań różniczkowych w granicach od C - stężenie w dowolnym czasie $[g/dm^3]$ do C_0 - stężenia początkowego $[g/dm^3]$ oraz czasu w granicach od t [d] w dowolnym momencie do czasu początkowego $t=0$ [d] otrzymujemy następujące równanie dla reakcji pierwszego rzędu:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 \cdot t \quad (4)$$

oraz dla reakcji drugiego rzędu:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} = k_2 \cdot t \quad (5)$$

Wykres zależności $\ln \frac{C_0}{C}$ od czasu stabilizacji dla reakcji pierwszego rzędu

oraz $\frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$ od czasu stabilizacji dla reakcji drugiego rzędu tworzy prostą, współczynnik kierunkowy prostej stanowić będzie szukaną wartość stałej szybkości reakcji odpowiednio k_1 , dla reakcji pierwszego rzędu oraz k_2 dla reakcji drugiego rzędu [Więckowska-Bryłka 2007, Pigoń i Róziewicz 2005].

Zgodnie z danymi literaturowymi tlenowa stabilizacja osadów ściekowych przebiega zgodnie z reakcją pierwszego rzędu [Podedworna i Umiejewska 2008], a stała szybkości reakcji k_b wyznaczana jest na podstawie wykresu zależności $\log \frac{C}{C_0}$ od czasu stabilizacji t [d], gdzie C i C_0 jak we wzorach (4)

i (5). Współczynnik nachylenia prostej wynosi k_b' , natomiast $k_b = 2,303 \cdot k_b'$. Co w konsekwencji daje taki sam wynik, jak dla metody opisanej powyżej. Pomimo powszechnego użycia równań pierwszarzędowych do wyznaczania stałej szybkości reakcji, prowadzone są poszukiwania równań innych rzędów, które dla niektórych osadów mogą lepiej opisywać proces. Podobne rozważania prowadzone są na temat przemian BZT₅. Przyjmuje się, że zachodzą one zgodnie z reakcjami pierwszego rzędu, a jednak dla niektórych przypadków procesy te opisywane są lepiej reakcjami innych rzędów [Hewitt i inni 1979]

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWNIENIE

Charakterystykę osadów w trakcie stabilizacji podano w tabeli 1. Charakterystykę cieczy nadosadowej z osadów surowych oraz po zakończeniu procesu podano w tabeli 2. Na rysunku 1 przedstawiono interpretację graficzną uzyskanych wyników substancji organicznej oraz mineralnej w suchej masie.

Spadek zawartości suchej masy organicznej osadu obserwowano przez pierwsze 17 dni, po tym czasie nastąpił wzrost substancji organicznej, który miał swoją kulminację w dniu 31 a następnie ponownie spadek do zawartości rzędu 58,51% s.m. Jednakże, już po 17 dniach trwania procesu redukcja substancji organicznej w suchej masie wyniosła 41,1% (z 5,28 g/dm³ do

3,11 g/dm³). Biorąc pod uwagę, że za granicę tlenowej stabilizacji przyjmuje się redukcję zawartości substancji organicznej na poziomie 38-40 % (Podedworna i Umiejewska 2008), osad ściekowy można uznać za ustabilizowany po 17 dniach trwania procesu. W cieczy nadosadowej zaobserwowano wzrost ChZT po stabilizacji w stosunku do początku procesu o 36%, natomiast BZT₅ zmniejszyło się o 55%. Może być to związane ze zmniejszeniem zawartości substancji łatwo rozkładalnych w cieczy nadosadowej.

Otrzymane wyniki badań korelują z wynikami literaturowymi. Okutman [2010] prowadził badania nad tlenową stabilizacją osadu pobranego z komunalnej oczyszczalni ścieków działającej metodą osadu czynnego w temperaturze 20°C. Podobnie największy procent redukcji substancji organicznej w suchej masie uzyskał po 18 dniach trwania procesu. Ubytek substancji organicznej w suchej masie po tym czasie wynosił 31% i nie zmienił się w znaczący sposób przez dalszy czas trwania eksperymentu. Podobne wyniki uzyskano także w badaniach prowadzonych przez Bernarda i Graya [2000]. Prowadzono tlenową stabilizację osadów pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków działającej metodą osadu czynnego z biologicznym usuwaniem fosforu. Temperatura procesu wahała się w granicach 16,5-20°C. Cały proces prowadzono przez 35 dni. Jednakże już po 14 dniach prowadzenia eksperymentu zaobserwowano ubytek substancji organicznej na poziomie 22-47%.

Tab. 1. Charakterystyka osadów w trakcie tlenowej stabilizacji w 16 °C

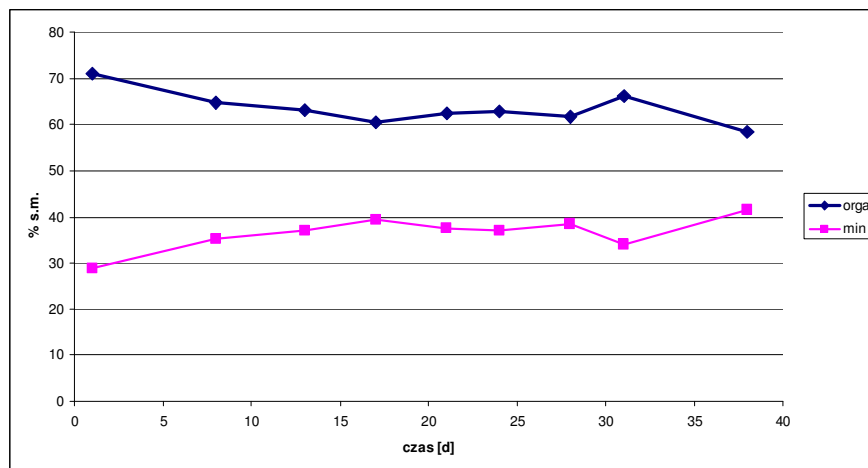
Tab. 1. Characteristic of sewage sludge while aerobic digestion at 16 °C

Dzień (Day)	Sucha masa (Dry mass) %	Uwodnienie (Water content) %	Substancje mineralne (Mineral kontent)		Substancje organiczne (Organic master)	
			% s.m.	g/dm ³	% s.m.	g/dm ³
1	0,75	99,25	28,91	2,15	71,09	5,28
8	0,58	99,42	35,16	2,00	64,84	3,69
13	0,48	99,52	36,98	1,84	63,02	3,16
17	0,53	99,47	39,36	2,02	60,64	3,11
21	0,56	99,44	37,57	2,06	62,43	3,43
24	0,55	99,45	37,13	2,0	62,87	3,39
28	0,52	99,47	38,40	1,98	61,60	3,17
31	0,50	99,50	33,91	1,65	66,09	3,22
38	0,47	99,53	41,49	1,90	58,51	2,68

Tab. 2. Charakterystyka cieczy nadosadowej

Tab. 2. Characteristic of supernatant

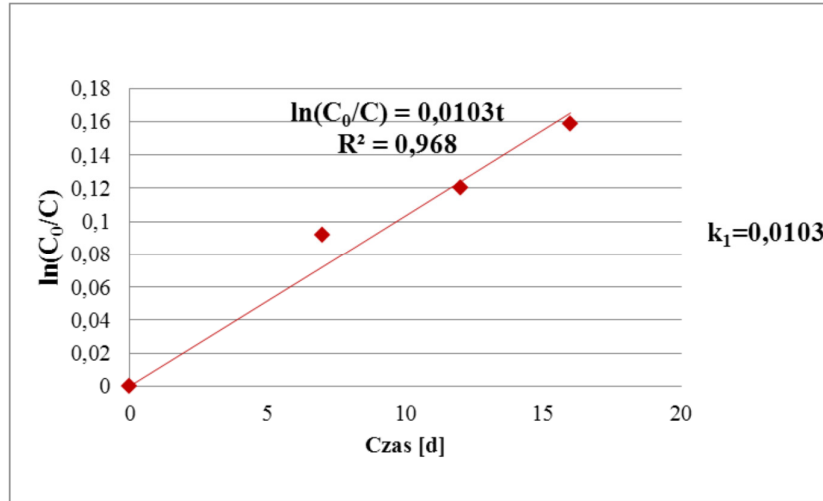
Parametr (Parameter)	Jednostka (Unit)	Ciecz nadosadowa (Supernatant)	
		Osad surowy (Raw sludge)	Osad ustabilizowany (Stabilized sludge)
		Osad surowy	Osad ustabilizowany
BZT ₅	mgO ₂ /dm ³	19,8	9,0
ChZT	mgO ₂ /dm ³	176,4	277,2

Rys. 1 Zawartość substancji organicznych i mineralnych
w osadzie ściekowym stabilizowanym tlenowoFig. 1 Content of organic matter and mineral matter
in aerobic digestion of sewage sludges

Drugim etapem badań było wyznaczenie rzędu procesu oraz wyznaczenie stałej szybkości reakcji rozkładu substancji. Do obliczeń wykorzystano dane z pierwszych 17 dni, w których to zaobserwowano spadek zawartości substancji organicznej w stabilizowanym osadzie ściekowym. Po wstawieniu danych stężeń substancji organicznej otrzymanych w toku prowadzenia eksperymentu do równań (4) i (5) otrzymano wykresy przedstawione na rys. 2 i rys. 3.

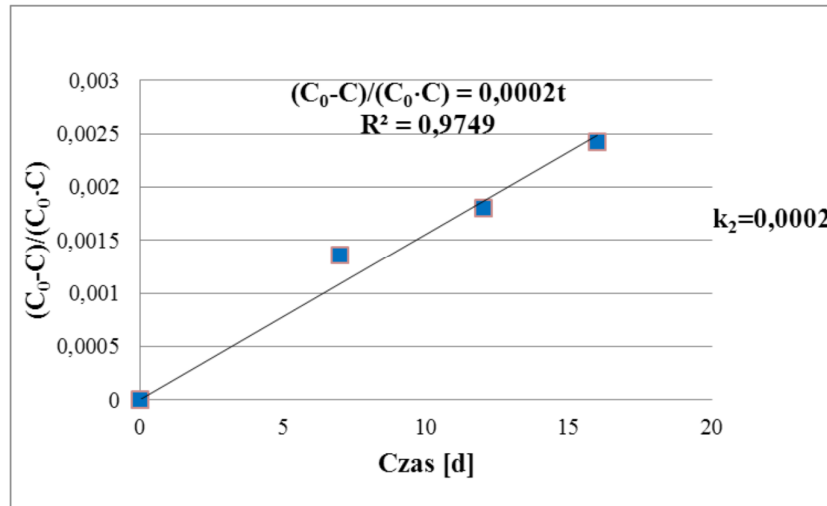
Na podstawie uzyskanego wykresu wynika, że obie reakcje, zarówno pierwszego i drugiego rzędu dobrze opisują punkty pomiarowe, trudno jednoznacznie stwierdzić rzędowość reakcji rozkładu substancji organicznej w osadach ściekowych, ze względu na zbyt małą ilość punktów pomiarowych. Dla reakcji

pierwszego rzędu stała szybkości reakcji wynosi $0,0103 \text{ d}^{-1}$, natomiast dla reakcji drugiego rzędu $0,0002 \text{ d}^{-1}$.



Rys. 2. Graficzna interpretacja równania I rzędu dla badanych osadów

Fig. 3. Diagrammatic interpretation of the first order reaction for sewage sludge under investigation



Rys. 2. Graficzna interpretacja równania II rzędu dla badanych osadów

Fig. 3. Diagrammatic interpretation of the second order reaction for sewage sludge under investigation

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Osady ściekowe są odpadem niebezpiecznym, który wymaga unieszkodliwienia. Proces tlenowej stabilizacji osadów w temperaturze otoczenia jest jedną z metod stosowanych w Polsce dla małych i średnich oczyszczalni ścieków.

Podczas stabilizacji osadów dochodzi do zmniejszenia stężenia związków organicznych zawartych w osadach ściekowych, a za granicę stabilizacji przyjmuje się ubytek związków organicznych na poziomie 38-40%. Ma to odzwierciedlenie w przeprowadzonych badaniach nad tlenową stabilizacją osadów ściekowych pochodzących z bytowej oczyszczalni ścieków. Dla procesu prowadzonego w temperaturze 16°C czasem wystarczającym do redukcji substancji organicznej na poziomie 41,1% było 17 dni. Do tego czasu obserwowano spadek zawartości substancji organicznej w stabilizowanych osadach, następnie po tym czasie zaobserwowano wzrost stężenia tego parametru.

Wyznaczono także rzędowość reakcji rozkładu związków organicznych. Określono, że obie reakcje dobrze opisują punkty pomiarowe. Dla reakcji pierwszego rzędu stała szybkości tej reakcji wynosi 0,0103 d⁻¹, natomiast w przypadku reakcji drugiego rzędu stała ta wynosi 0,0002 d⁻¹. Trudno jednoznacznie stwierdzić, że rozkład substancji organicznej zachodzi zgodnie z reakcją pierwszego rzędu.

LITERATURA

1. BERNARD S., GRAY N.F., 2000. Aerobic digestion of pharmaceutical and domestic wastewater sludges at ambient temperature. *Wat. Res.* 34: 725-734
2. BIEN J.; WYSTALSKA K., 2005. Gospodarka osadami ściekowymi w krajowym programie oczyszczania ścieków komunalnych. Instytut Inżynierii Środowiska. Materiały konferencyjne Zintegrowane, inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej.
3. GRACZYK M., 1984. Kryteria stabilizacji stężonych ścieków i osadów ściekowych. *Ochrona Środowiska* 2, 25-33.
4. HEIDRICH Z.; WITKOWSKI A., 2005. Urządzenia do oczyszczania ścieków. Projektowanie. Przykłady obliczeń. Wydawnictwo „Seidel-Przywecki” Sp. z o.o.; ss. 320.
5. HEWITT J.; HUNTER J.V.; LOCKWOOD D., 1979. A multiorder approach to BOD kinetics. *Water Research* Vol. 13, 325-329.
6. KAZIMIERCZAK M. 2012. Sewage sludge stabilization indicators in aerobic digestion – review. *Annals of Warsaw University of Life Sciences - SGGW. Land Reclamation.* Volume 44, Issue 2, 101-109.
7. OKUTMAN TAS D. 2010. Respirometric assessment of aerobic sludge stabilization. *Bioresource Technology* 101, 2592-2599.

8. PIGOŃ K.; RÓZIEWICZ Z., 2005. Chemia fizyczna. Podstawy fenomenologiczne. Część pierwsza. Wydawnictwo Naukowe PWN; ss. 640.
9. PODEDWORNA J.; UMIEJEWSKA K., 2008. Technologie osadów ściekowych. Oficyna Wydawnicza PW; ss. 228.
10. ROMAN M., 1986. Kanalizacja. Oczyszczanie ścieków. Tom 2. Wydawnictwo Arkady; ss. 453.
11. SADECKA Z., 2002. Energooszczędne modyfikacje metod przeróbki osadów ściekowych. Ochrona środowiska 86, 3, 27-30.
12. WIĘCKOWSKA-BRYŁKA. E; BRYŁKA J.; STĘPNIAK S.; BORTNOWSKA-BAREŁA B., 2007. Eksperymentalna chemia fizyczna. Wydawnictwo SGGW; ss. 415.

THE STUDY ON AEROBIC DECOMPOSITION OF ORGANIC MATERIAL IN THE STABILIZED SEWAGE SLUDGES

S u m m a r y

Sewage sludgs originates in the process of wastewater treatment and it is a waste, which contains organic master. Organic matter has an ability to putrefaction. Aerobic digestion is one of the proces of stabilization of his sludge. In this paper carried out an investigation on loss of organic master during aerobic digestion. The order of reaction and constatnt of chemical reaction rate was designated.

Key words: aerobic digestion of sewage sludge, loss of organic matter

**ELŻBIETA HYCNA^r, TADEUSZ RATAJCZAK^{*},
WALDEMAR JOŃCZYK^{**}**

**BADANIA JAKOŚCI WĘGLA WEDŁUG WYMAGAŃ
UNII EUROPEJSKIEJ NA PRZYKŁADZIE ZŁOŻA
WĘGLA BRUNATNEGO „BEŁCHATÓW”**

Streszczenie

Energetyczne przetwórstwo węgla związane jest z emisją do atmosfery wielu związków mających negatywny wpływ na środowisko. W celu ograniczenia emisji konieczne jest prowadzenie systematycznych badań jakości węgla. Tego typu analizy, poza oznaczaniem standardowych parametrów fizykochemicznych węgla powinny objąć również badania zawartości Cd, Pb i Hg, pierwiastków szczególnie uciążliwych dla środowiska.

Słowa kluczowe: węgiel brunatny, złożo „Bełchatów”, badania jakości węgla, pierwiastki toksyczne w węglu.

WPROWADZENIE

Podstawowym surowcem do produkcji energii i ciepła w Polsce są kopalne paliwa stałe – węgiel kamienny i brunatny. Sytuacja ta wynika zarówno z zasobności naszego kraju w tego typu surowce jak i braku innych alternatywnych źródeł pozyskiwania energii liczących się w bilansie energetycznym kraju. Dodatkowo, nie bez znaczenia jest również fakt, że węgiel jest paliwem stosunkowo tanim ze względu na konkurencyjny rynek światowy i równomiernie rozłożone zasoby. Udział węgla w światowych zasobach paliw kopalnych jest dominujący i wynosi 62,4%. W Polsce ponad 90% energii elektrycznej jest wytwarzane na bazie węgla przede wszystkim kamiennego ale i brunatnego. Węgiel brunatny od lat pełni rolę paliwa strategicznego. Ze spalania węgla brunatnego pochodzi około 35% najtańszej w kraju energii [Kasztelewicz 2008].

Największym eksploatowanym w Polsce złożem węgla brunatnego jest położone w centralnej części kraju złożo „Bełchatów”. Odkrywkowa Kopalnia

* Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

** PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna Oddział KWB „Bełchatów”

„Bełchatów” jest niekwestionowanym liderem wśród polskich kopalń węgla brunatnego (obecne zasoby węgla szacowane są na 1 mld ton) a Elektrownia „Bełchatów” spalająca bełchatowski węgiel jest największą w Europie elektrownią konwencjonalną opalaną węglem brunatnym. Roczne średnie wydobycie węgla brunatnego w Kopalni „Bełchatów” w ostatnich latach wyniosło około 38,5 mln ton co stanowi ponad 50% wydobycia węgla brunatnego w Polsce. Wielkość zasobów i osiągnięte wydobycie stawiają Kopalnię Bełchatów wśród największych europejskich dostawców tego surowca energetycznego.

BADANIA JAKOŚCI WĘGLA – UWARUNKOWANIA PRAWNE.

Przetwórstwo energetyczne kopalnych paliw stałych nieodłącznie związane jest z emisją do atmosfery wielu związków mających negatywny wpływ na środowisko przyrodnicze. Tymczasem rozwój gospodarczy i cywilizacyjny, związany z coraz większym spożyciem energii i co za tym idzie z nieustannie rosnącym zapotrzebowaniem na kopalne paliwa stałe, prowadzi do wyczerpywania się złóż wysokiej jakości wymuszając konieczność korzystania z surowców niskiej jakości – w przypadku krajowego przemysłu energetycznego z zapopielonego i zasiarczonego węgla. Polska jako członek Unii Europejskiej jest zobowiązana dostosować standardy ekologiczne w sektorze wytwarzania energii do coraz ostrzejszych regulacji obowiązujących w UE [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2011].

Emisja związków toksycznych do atmosfery, powstających podczas energetycznego przetwórstwa węgla zależy od wielu czynników jak np. technologii spalania węgla, stosowanych instalacji do oczyszczania spalin ale przede wszystkim jest uzależniona od poziomu ich zawartości oraz formy występowania w samym paliwie. Badania nad zawartością składników węgla uznanych za toksyczne czy niebezpieczne do tej pory nie zostały objęte szczegółowymi wytycznymi. Pomimo wprowadzania coraz bardziej rygorystycznych norm emisji w dalszym ciągu nie opracowano również dopuszczalnych poziomów ich zawartości w węglu. Istniejące przepisy nie są kompletne i odnoszą się tylko do niektórych składników węgla. Obowiązująca Instrukcja Ministra Gospodarki i Energetyki nr 3 z 1982 roku odnosi się jedynie do pierwiastków promieniotwórczych oraz siarki całkowitej. Z kolei klasyfikacje węgla [PN-ISO 11760-2007], Międzynarodowa Klasyfikacja Węgla w Pokładzie [1995, 2001], Międzynarodowy System Kodyfikacji Węgla ECE [1988] odnoszą się przede wszystkim do parametrów technicznych węgla m.in. takich jak zawartość wilgoci, popielność, wartość opałowa, ciepło spalania, czy składu petrograficznego węgla. Zatem, przy ocenie jakości węgla można jedynie opierać się np. na porównywaniu oznaczonej zawartości pierwiastków toksycznych ze stężeniami klarkowymi, dopuszczalnym poziomem zawartości w glebach Rozporządzenie

Ministra Środowiska, 2002) czy w wodach (Rozporządzenie Ministra Środowiska 2004) lub dopuszczalnymi dziennymi dawkami dla ludzi (Kabata-Pendias, Pendias 1999). W Instrukcji MGİE (1982) określono jedynie dopuszczalną aktywność promieniotwórcza gamma uranu i toru w węglu brunatnym. Tymczasem uwzględnienie w metodyce badań jakości węgla składników uznanych za toksyczne jak np. metali ciężkich, pierwiastków alkaicznych czy form mineralnych siarki jest bardzo ważne z uwagi na:

- racjonalne i optymalne gospodarowanie zasobami węgla;
- ochronę środowiska i co za tym idzie dostosowanie technologii przetwórstwa węgla do standardów emisji;
- zagospodarowanie odpadów energetycznych.

Ocena jakości węgla z uwzględnieniem składników uznanych za toksyczne czy niebezpieczne jest również istotna przy opracowywaniu i wdrażaniu tzw. „czystych technologii węglowych”, których zadaniem jest zminimalizowanie negatywnych skutków przetwórstwa energetycznego węgla polegających na wdrażaniu technologii bezodpadowych czy maksymalnego zagospodarowania odpadów.

SKŁADNIKI WĘGLA A PRZETWÓRSTWO ENERGETYCZNE

Węgiel charakteryzuje się złożonym składem chemicznym. Obok pierwiastków głównych do których zaliczane są C, H, N, O i S zawiera szereg pierwiastków, które ze względu na wielkość koncentracji określane są mianem pobocznych (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si) rozproszonych (As, Cd, Ce, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn), śladowych czy rzadkich (Be, Ga, Ge, Li oraz pierwiastki ziem rzadkich takie jak La i Ce) [Matl i Wagner 1995]. Wśród wymienionych obecne są takie, których występowanie w środowisku naturalnym w większej ilości może spowodować zachwiania homeostazy ekosystemów. Pierwiastki te ze względu na swoje właściwości zostały określone mianem toksycznych. Szkodliwość tego typu pierwiastków zależy przede wszystkim od ich biochemicznych właściwości jak np. podatność na bioakumulację, tworzenie połączeń sulfydrylowych z grupami białek czy uszkodzanie budowy łańcucha kwasów nukleinowych [Wagner 2001]. Szczególnymi właściwościami toksycznymi odznaczają się tzw. metale ciężkie, czyli pierwiastki metaliczne o gęstości większej niż $4,5 \text{ g/cm}^3$. Węgiel, zarówno brunatny jak i kamienny zawiera w swoim składzie wiele metali ciężkich, które występują w postaci związków kompleksowych ściśle związanych z substancją organiczną, jak i w formie połączeń typowo nieorganicznych. Istotną rolę w akumulacji pierwiastków toksycznych odegrały kwasy humusowe i spropelowe będące produktami geochemicznego rozkładu ligniny, celulozy, białek i tłuszczów w warunkach ograniczonego dostępu tlenu. Kwasy te są bowiem nośnikami pierwiastków skoncentrowanych

w roślinach węglotwórczych. Ponadto dzięki wybitnym właściwościom sorpcyjnym i silnie rozwiniętej powierzchni właściwej intensywnie sorbuje pierwiastki rozpuszczone w wodach krążących w obrębie basenu sedymentacyjnego [Wagner 1982]. Efektem tego jest występowanie w węglu związków kompleksowych – metaloorganicznych. Znane są dwa rodzaje tego typu połączeń: labilne – ulegające rozpadowi w środowisku kwaśnym, łatwo rozpuszczalne i wraz z wodą krążące w obrębie pokładów węgla (np. z Cd) jak i stabilne – trwałe w warunkach uwęglenia (np. z Pb, Hg) [Bezak-Mazur 2001]. Źródłem pierwiastków toksycznych w węglu jest również substancja mineralna. Pierwiastki w tym przypadku są trwale związane w sieciach krystalicznych tworząc własne fazy mineralne jak również są rozproszone w innych minerałach, najczęściej w pirycie [Stachura, Ratajczak 2005].

Skład chemiczny węgla należy rozpatrywać w kontekście energetycznego przetwórstwa tego paliwa. Prawie wszystkie składniki powstałe w wyniku spalania węgla należy uznać za zanieczyszczające środowisko o różnym stopniu toksyczności. Do atmosfery przedostają się takie niepożądane substancje takie jak: CO_2 , CO, NO_x , SO_2 i inne lotne związki siarki, HCl, HF, tlenki metali, węglowodory a także cząstki stałe popiołu lotnego, sadzy i koksiku. Te ostatnie są szczególnie niebezpieczne ponieważ zawierają w swoim składzie zabsorbowane substancje toksyczne takie jak metale ciężkie czy wielopierściniowe węglowodory aromatyczne.

Pośród pierwiastków toksycznych szczególną uwagę należy zwrócić na obecność w węglu Cd, Pb i Hg gdyż są one uznawane za szczególnie niebezpieczne, bo wykazujące silne działanie trujące niezależne od stężenia. Pierwiastki te stają się źródłem zanieczyszczenia środowiska poprzez emisję do atmosfery zarówno gazów jak i pyłów elektrownianych. Do środowiska przedostają się również w wyniku wymywania ze składowisk stałych odpadów energetycznych. Kolejnym, szczególnie niepożądanym składnikiem węgla jest również chlor. Pierwiastek ten wywołuje szkodliwe skutki zarówno dla środowiska przyrodniczego jak i urządzeń przetwórstwa węgla [Świetlik 2000]. Jednym z poważniejszych oddziaływań emisyjnych na środowisko naturalne i stan powietrza atmosferycznego jest emisja związków siarki, przede wszystkim SO_2 jak również SO_3 , H_2S , H_2SO_4 a nawet zredukowanych CS, COS, CS_2 czy organicznych RSH, RSR, RS_2R [Warych, 1998]. Systematyczne wprowadzenie coraz bardziej rygorystycznych normy emisji SO_2 spowodowało, że dzięki wprowadzeniu technologii odsiarczania gazów spalinowych w energetyce zawodowej negatywny wpływ związków siarki na środowisko uległ zdecydowanie zmniejszeniu. Nie mniej badania nad zawartością związków siarki w węglu są w dalszym ciągu konieczne z uwagi na konieczność dostosowania poziomu emisji do obowiązujących przepisów co związane jest z doбором odpowiedniej technologii odsiarczania czy ilości sorbentu. Ponadto nowe wymagania wynikające z regulacji unijnych wymuszają podejmowanie dalszych działań na rzecz

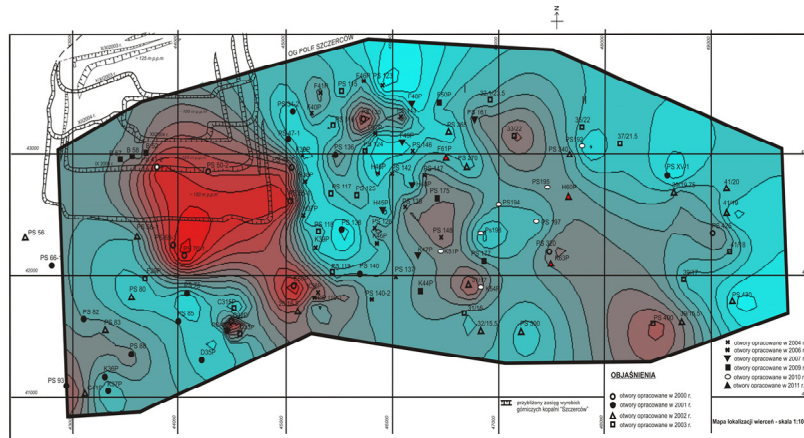
redukcji emisji zanieczyszczeń do powietrza w tym również SO_2 czyli unowocześniania i optymalizowania stosowanych przez elektrownie i elektrociepłownie technologii ograniczania emisji co uzależnione jest od poziomu zawartości siarki w węglu.

BADANIA JAKOŚCI WĘGLA BRUNATNEGO ZE ZŁOŻA „BEŁCHATÓW”

KWB „Bełchatów” prowadzi szczegółowe i systematyczne badania jakości węgla brunatnego z wierceń rozpoznawczych wyprzedzających front eksploatacji jak i piezometrycznych. Badania obejmują oznaczenie standardowych parametrów fizykochemicznych węgla takich jak: wilgoć (w stanie roboczym i analitycznym), popielność, wartość opałowa, siarka całkowita. Ponadto w zakres badań jakości węgla włączone zostały takie parametry jak:

- zawartość form siarki: pirytovej, siarczanowej (PN 76/G-04514/00, PN-G-04580:1997, PN-G-04582:1997, ISO 351:1981) i organicznej (PN-90/G-04514.16);
- zawartość fosofru, metali alkalicznych - Na i K oraz metali toksycznych - Pb, Cd metodą ASA przy użyciu spektrometru firmy GBC Scientific SavantAA;
- zawartość rtęci. Rtęć jest pierwiastkiem trudnym do analitycznego oznaczania ze względu niewielką koncentrację w węglu i właściwości geochemiczne jakimi są duża lotność czy zdolność adsorpcji również na ściankach naczyń laboratoryjnych. Z tego względu zrezygnowano z procedury oznaczania zawartości rtęci w węglu zgodnie z wytycznymi zawartymi w PN-G-04562:1994. Zawartość rtęci oznaczano przy użyciu ASA stosując analizator AMA 254 firmy LECO;
- zawartość F i Cl. Spośród przyjętych procedur oznaczania tych pierwiastków w węglu zastosowano metodę stapiania próbek węgla w mieszaninie z Na_2CO_3 i ZnO w stosunku wagowym 1:7:1 i spektrometrii masowej z zastosowaniem aparatu Helwett Packard 4500. Metodę tę uznano za bardziej precyzyjną w stosunku do wytycznych zawartych w PN-82/G-04543 i PN-G-04534:1999;
- analizę elementarną węgla na zawartość C, H i N wykonano przy pomocy analizatorów firmy LECO (SC144DR, CHN628).
- zawartość CaCO_3 . W tym przypadku obowiązujące normy zarówno krajowa (PN-74/G-04526) i jak i międzynarodowa (ISO 925:1997) są mało dokładne w przypadku niewielkich ilości węglanów w węglu. Zastosowano więc metodę, która polegała na rozkładzie węglanu słabym kwasem solnym z dodatkiem jonu Na^+ (stabilizacja huminianów) i oznaczenia wapnia przy pomocy spektrometru firmy GBC Scientific SavantAA;

- zawartość ksyliku wraz z jego odmianą włóknistą (PN-75/G-97051) oraz piasku (PN-85/G-97051/13);
- oznaczenie średniego współczynnika refleksyjności, który jest jedną z najbardziej precyzyjnych miar stopnia uwęglenia węgla w tym także węgla brunatnego (Wagner, Kwiecińska 2001). Parametr ten został uwzględniony w międzynarodowych normach klasyfikacji wprowadzonych zarówno przez ICCP oraz ISO i wykorzystywany jest do określania odmian technologicznych węgla;
- badania petrograficzne węgla w zakresie oznaczania grup macerałów huminitu, intertytnu i liptytnu oraz substancji mineralnej.



Rys. 1. Mapa zmienności zawartości Cd w Polu górnym „Szczerców”
Fig. 1. Map of Cd variation in the mining field „Szczerców”

Szczegółowe badania jakości węgla wykonywane są w celu poznania własności kopaliny w złożu i tym samym prowadzenia prawidłowej gospodarki zasobami. Pozwalają ponadto określić zmienność parametrów badanego węgla w obrębie poszczególnych profili litologicznych jak i są podstawą do sporządzenia map zmienności badanych parametrów jakości w obrębie złoża. Przykładową mapę dotyczącą zmienności zawartości rtęci w Polu Szczerców przedstawiono na ryc. 1. Niektóre z wymienionych parametrów technologiczno-chemicznych oraz petrograficznych są wykorzystywane w celach klasyfikacyjnych węgla. Klasyfikacji węgla brunatnego ze złoża „Bełchatów” dokonano w oparciu o międzynarodową „Klasyfikację węgla w pokładzie” (ECE/ENERGY/50), wzorowaną na niej „Klasyfikację węgla” według PN-ISO 11760-2007 oraz międzynarodową „Klasyfikację kodową węgla niskouwęglonego”. Celem wymienionych klasyfikacji jest przedstawienie w możliwie prosty sposób zmienności głównych parametrów energetycznych węgla w celu oceny jakości dostaw do elektrowni. W tym przypad-

ku, badania te są istotne z punktu widzenia wytwarzania energii jak również dostosowania poziomów emisji do obowiązujących standardów a także prowadzenia prac projektowych i modernizacyjnych przez elektrownię.

Spośród wymienionych parametrów jakości węgla na szczególną uwagę zasługują badania nad zawartością Cd, Pb i Hg. Regulacje prawne Unii Europejskiej przewidują wprowadzenie ograniczenia emisji wymienionych pierwiastków (zwłaszcza rtęci). Pomimo, że pierwiastki te zostały uznane za szczególnie niebezpieczne dla środowiska naturalnego, w Polsce dalszym ciągu nie prowadzi się regularnych badań węgla pod kątem ich zawartości ani monitoringu zanieczyszczenia powietrza tymi pierwiastkami. Wyjątkiem jest KWB „Bełchatów”, prowadząca od kilkunastu lat systematyczne tego typu badania, które należy zaliczyć do bardzo ważnych działań z punktu widzenia ochrony środowiska. Dzięki prowadzonym badaniom jakości węgla Elektrownia „Bełchatów” z wyprzedzeniem będzie mogła przygotować się do wejścia w życie nowych standardów emisji proponowanych przez UE.

PODSUMOWANIE

Podsumowując, należy stwierdzić iż bardzo ważnym, nierozwiązanym w skali kraju problemem jest wprowadzanie do środowiska Cd, Pb i Hg w wyniku energetycznego przetwórstwa kopalnych paliw stałych. Rozwiązanie tego problemu należy rozpocząć od systematycznych badań zawartości tych pierwiastków w spalonym paliwie. Precyzyjna ocena jakości paliw jest również szansą na wprowadzenie zaawansowanych technologii ich użytkowania, które pozwolą na energetyczne przetwórstwo odmian gorszej jakości, aktualnie traktowanych jako nieprzydatne, które składowane są źródłem zanieczyszczeń samym w sobie.

Praca powstała w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w roku 2013.

LITERATURA

1. BEZAK-MAZUR E., 2001. Elementy toksykologii środowiskowej. Skrypt nr 32. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce. ss. 172.
2. INSTRUKCJA Nr 3 Ministerstwa Gospodarki Energetyki z dnia 10 listopada 1982 roku (GW-KB 94/82) z zakresu i metodyki badań węgla brunatnego.

3. KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN Warszawa.
4. KASZTELEWICZ Z.; 2008. Zasoby węgla brunatnego w Polsce i perspektywy ich wykorzystania. *Polityka Energetyczna*, Tom II, zesz. 1, 181-200.
5. KWIECIŃSKA B., WAGNER M.; 2001. Możliwość zastosowania refleksyjności jako metody badawczej w klasyfikowaniu i technologicznej ocenie jakości węgla brunatnego. Wyd.AGH - A. Choczewski, Kraków, 1-53.
6. MATL K., WAGNER M.; 1995. Analiza występowania pierwiastków rzadkich, rozproszonych i śladowych w ważniejszych krajowych złożach węgla brunatnego. W: Strykowski M – Eksploatacja selektywna węgla brunatnego i kopalin towarzyszących wraz z uwarunkowaniami techniczno-ekonomicznymi i korzyściami ekologicznymi. Wyd. Centrum PPGSMiE, Kraków, 30-44.
7. PAVLISH J. H., 2003. Status review of mercury control options for coal-fired power plants, *Fuel Proces. Technol.*, 82, 89– 165.
8. ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r.w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. Dz. U. Nr 32, poz. 284.
9. ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji, Dz.U. Nr 95, poz.558.
10. ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359.
11. STACHURA E., RATAJCZAK T.; 2005. Substancja mineralna w węglu brunatnym ze złoża “Bełchatów”. *Prace Geologiczne* 153, ss. 96.
12. ŚWIETLIK U.; 2000. Chlor w węglu – występowanie i zachowanie w procesach termicznych. *Karbo* 11, 358-363.
13. WAGNER M.; 1982. Doppleritization of xylitic coal in the light petrographic and chemical investigations. *Intern. Jour. of Coal Geol.* 2, Elsevier, 181-194.
14. WAGNER M.; 2001. Oznaczanie pierwiastków toksycznych i szkodliwych w węglu i jego popiołach. W: M. Strykowski (red.), *Eksploatacja selektywna węgla brunatnego jako metoda ograniczenia szkodliwego oddziaływania na środowisko pierwiastków obecnych w węglu i produktach jego spalania (na przykładzie KWB Bełchatów)*. Agencja Wydawniczo-Poligraficzna ART-TEKST; ss 144.
15. WARYCH J., 1998. *Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura*. Wydawnictwo WNT; ss.506.

**THE COAL QUALITY TESTING AS REQUIRED
BY THE EUROPEAN UNION FOR EXAMPLE
THE “BEŁCHATÓW” LIGNITE DEPOSIT**

S u m m a r y

The energy coal processing is associated with the emissions into the atmosphere of many compounds having a negative impact on the environment. In order to reduce the emissions, it is necessary to conducting systematic research of coal quality. The research, in addition to the standard determination of coal physico-chemical parameters should be cover also study the contents of Cd, Pb and Hg, the elements particular nuisance to the environment.

Key words: lignite, the “Bełchatów” deposit, coal quality testing.



**UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI
INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

ZAPRASZA DO PODJĘCIA STUDIÓW

**NA KIERUNKU INŻYNIERIA ŚRODOWISKA
ZE SPECJALNOŚCIAMI: SYSTEMY OCHRONY ŚRODOWISKA,
URZĄDZENIA SANITARNE, ZAOPATRZENIE W WODĘ,
UNIESZKODLIWIANIE ŚCIEKÓW I ODPADÓW**

Studia pierwszego stopnia **inżynierskie** odbywają się w formie studiów stacjonarnych (3,5-letnie) i niestacjonarnych (4-letnie).

Studia drugiego stopnia **magisterskie** odbywają się w formie studiów stacjonarnych (1,5-roczone) i niestacjonarnych (2-letnie).

Studia trzeciego stopnia **doktoranckie** odbywają się w formie studiów stacjonarnych (4-letnie).

Informacje o kierunku i specjalnościach znajdziecie Państwo na stronie:

http://www.wils.uz.zgora.pl/oferta_dydaktyczna.html

Dziekanat WILiŚ (pok. 101 i 102, bud. A-8) czynny: wtorek, środa, czwartek, piątek - w godzinach 10-13, sobota (w czasie zjazdów WILiŚ): w godzinach 8-12, nieczynny – poniedziałek.

Informacje na temat rekrutacji:

<http://rekrutacja.uz.zgora.pl/index.php?akt>

Strona internetowa Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska:

<http://www.wils.uz.zgora.pl>

Strona internetowa Instytutu Inżynierii Środowiska:

<http://www.iis.uz.zgora.pl>



**UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI
INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

**ZAPRASZA
DO WSPÓŁPRACY**

Oferujemy wykonanie:

- ocen oddziaływania na środowisko i raportów środowiskowych, na rzecz opracowań środowiskowych i planistycznych;
- opracowań ekofizjograficznych na inne cele niż wyżej podane;
- projektów koncepcyjnych i wykonawczych rekultywacji terenów zdegradowanych;
- dokumentacji geologiczno-inżynierskich;
- operatów wodno-prawnych;
- badań właściwości wód powierzchniowych i podziemnych, w tym przeznaczonych do spożycia;
- badań ścieków komunalnych i przemysłowych, osadów ściekowych i odpadów;
- badań gleb i gruntów wraz z podaniem zaleceń uprawowych i rekultywacyjnych.