

# XI Konferencja DLA MIASTA I ŚRODOWISKA Problemy Unieszkodliwiania Odpadów



WYDZIAŁ INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ  
POLITECHNIKA WARSZAWSKA



25 listopada 2013

## Materiały Konferencyjne

[Zaproszenie](#)

[Program  
Konferencji](#)

[Streszczenia](#)

[Referaty](#)

[Plakaty](#)

[Informator](#)



Projekt opracował: dr inż. Michał Lewak

## **ZAPROSZENIE**

Już po raz jedenasty mamy przyjemność zaprosić Państwa do udziału w konferencji „Dla Miasta i Środowiska – Problemy Unieszkodliwiania Odpadów” organizowanej przez Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej.

Poruszana w ramach konferencji problematyka unieszkodliwiania odpadów jest ciągle bardzo aktualna. Wydaje się, że głównymi motorami szeroko rozumianej aktywności proekologicznej są zarówno rosnące wymagania dotyczące recyklingu oraz redukcji emisji zanieczyszczeń stawiane przez Unię Europejską, a także kształtująca się świadomość ekologiczna Polaków.

Konferencje zorganizowane w poprzednich latach pokazały, że formuła konferencji, dająca bezpośredni kontakt z prezenterem sprzyja wymianie poglądów i informacji, a niejednokrotnie prowadzi również do ożywionych dyskusji i konfrontacji odmiennych wizji. Mamy nadzieję, że również tegoroczna konferencja spełni swoją pierwotną funkcję i stanie się forum dla twórczych dyskusji związanych z problematyką tej konferencji.

W bieżącej konferencji zostało zarejestrowanych około 50 zgłoszeń. Większość z uczestników weźmie czynny udział w konferencji, prezentując swoje prace w postaci referatów i plakatów. Podobnie jak w ostatnich latach znaczną część prezenterów stanowią doktoranci i młodzi pracownicy naukowci.

*W imieniu organizatorów*

*dr inż. Robert Cherbański*

# XI Konferencja DLA MIASTA I ŚRODOWISKA Problemy Unieszkodliwiania Odpadów



WYDZIAŁ INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ  
POLITECHNIKA WARSZAWSKA



25 listopada 2013

## Tematy referatów

### [ODDZIAŁYWANIE SPALARNI ODPADÓW NA LUDZI I ŚRODOWISKO](#)

Agata Targaszewska, Grzegorz Wielgościński

### [ZMIANA JAKOŚCI ODPADÓW DOSTARCZANYCH DO ZAKŁADU ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW W POŚWIETNEM PO 1 LIPCA 2013 ROKU](#)

Adam Zmysłowski, Stanisław Biedugnis

### [PRODUKCJA PALIW ALTERNATYWNYCH Z ODPADÓW KOMUNALNYCH W WOJEWÓDZTWIE MAŁOPOLSKIM - STAN OBECNY I PROGNOZA ZMIAN DO ROKU 2020](#)

Magdalena Kasietczuk

### [MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA RADIACYJNEJ TECHNOLOGII OCZYSZCZANIA SPALIN W PRAKTYCE PRZEMYSŁOWEJ](#)

Andrzej G. Chmielewski, Andrzej Pawelec, Sylwia Witman-Zając

### [ZASTOSOWANIE WŁÓKIEN SPME POKRYTYCH ZREDUKOWANYM TLENKIEM GRAFENU/NANORURKAMI WĘGLOWYMI W ANALIZIE GC ZANIECZYSZCZEŃ CHLOROORGANICZNYCH](#)

Andrzej Świątkowski, Ludwika Lipińska, Joanna Jagiello, Monika Sankowska, Krzysztof Kuśmierk

### [UTYLIZACJA ODPADÓW PRZEMYSŁÓW CELULOZNO-PAPIERNICZYCH I DREWNIANYCH W TECHNOLOGII POROWATYCH BŁOCZKÓW CERAMICZNYCH](#)

Wiktor A. Biruk, Andrzej I. Wilkocki

### [ZAKŁAD TERMICZNEGO PRZEKSZTAŁCANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH W KRAKOWIE - ZAŁOŻENIA PROJEKTOWE I STAN REALIZACJI BUDOWY](#)

Mateusz Rzeszutek, Robert Oleniacz

### [WPLYW ZMIANY TECHNOLOGII PRZETWARZANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH NA PRODUKTY ICH TERMICZNEGO UNIESZKODLIWIANIA](#)

Piotr Rafał Kowalski, Marek Michalik

### [CZY INSTALACJA MECHANICZNO-BIOLOGICZNEGO PRZETWARZANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH MOŻE BYĆ ALTERNATYWĄ DLA SPALARNI ODPADÓW?](#)

Grzegorz Wielgościński

### [GOSPODARKA ODPADOWA W OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW NA PRZYKŁADZIE OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW "POŁUDNIE"](#)

Bartłomiej Batkowski

### [ZAGOSPODAROWANIE FRAKCJI ORGANICZNEJ W PROCESIE PRZETWARZANIA METODĄ MOKRA](#)

Nikola Chruściel, Izabela Konkol, Jan Hupka

ZASADY PROJEKTOWANIA SYSTEMU GOSPODARKI ODPADAMI KOMUNALNYMI

Krzysztof Czarnomski

## **ODDZIAŁYWANIE SPALARNI ODPADÓW NA LUDZI I ŚRODOWISKO**

**Agata Targaszewska, Grzegorz Wielgosiński**

*Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska  
175, 90-924 Łódź*

[agata.targaszewska@p.lodz.pl](mailto:agata.targaszewska@p.lodz.pl)

Słowa kluczowe: odpady komunalne, termiczne przekształcanie odpadów, oddziaływanie na środowisko, bezpieczeństwo pracy.

### **1. WSTĘP**

Integracja Polski z Unią Europejską wymaga od nas dostosowywania do prawnych wymagań w niemal każdej dziedzinie gospodarki. Proces integracji rozpoczęty został na długo przed przystąpieniem Polski do Unii Europejskiej, a zakończył się formalnie z chwilą akcesji w 2004 roku, choć implementacja nowych dyrektyw do prawa polskiego jest procesem ciągłym. Obszarem, w którym ciągle występują znaczne różnice pomiędzy krajami UE i największe zapóźnienia w Polsce jest ochrona środowiska, a w szczególności gospodarka odpadami.

W chwili obecnej jesteśmy w trakcie przebudowy całego systemu gospodarki odpadami, co wynika właśnie z konieczności spełnienia europejskich wymagań. Pomimo, iż według danych Eurostatu statystyczny Polak wytwarza znacznie mniej odpadów komunalnych niż przeciętny obywatel UE (odpowiednio Polska - 300 kg/rok/mieszkańca, Unia Europejska - 500 kg/rok/mieszkańca) - to i tak czeka nas ogrom pracy w tym zakresie. Do tej pory w Polsce praktycznie jedyną metodą radzenia sobie z odpadami było ich składowanie. Jesteśmy zobowiązani zmienić tę sytuację poprzez uzyskanie odpowiedniego poziomu odzysku, recyklingu oraz przez ograniczenie wytwarzania odpadów. Ograniczenie składowania nieodzownie łączy się z koniecznością ich termicznego przekształcania, w szczególności tych, których nie można ani poddać odzyskowi ani recyklingowi. Termiczne przekształcanie jest jednocześnie metodą odzysku energii z wytworzonych odpadów, co jest jednym ze środków postępowania z odpadami wg Dyrektywy 2008/98/WE [1].

Planom budowy spalarni odpadów towarzyszą ogromne społeczne kontrowersje, protesty, najczęściej nie poparte racjonalnymi argumentami. Celem niniejszej pracy jest dokonanie przeglądu istniejącej literatury dotyczącej funkcjonujących obecnie obiektów spalania odpadów w Europie i na świecie, ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływania badanych obiektów na ludzi w nich zatrudnionych oraz ludzi zamieszkujących najbliższe okolice oraz oddziaływania na środowisko. W artykule, na podstawie dokonanego szerokiego przeglądu literatury, zaprezentowano faktyczny wpływ procesu spalania odpadów i towarzyszących temu emisji do atmosfery szkodliwych czynników, na ludzi oraz na środowisko w otoczeniu inwestycji.

### **2. ZAGROŻENIA ZWIĄZANE Z PROCESEM SPALANIA ODPADÓW**

Zanieczyszczenia powstające w spalarniach odpadów, jako uboczne produkty procesu termicznego są głównym argumentem dla przeciwników budowy tych instalacji. Są to przede wszystkim: metale ciężkie, dioksyny (polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany - PCDD/Fs), policykliczne węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle oraz różnego rodzaju lotne związki organiczne.

Zamieszczona poniżej tabela pokazuje zestawienie głównych chemicznych zanieczyszczeń w kontekście ich działania na zdrowie człowieka. Szczególną uwagę zwrócono na działanie rakotwórcze tych czynników chemicznych. (Tabela nr 1).

Tabela 1. Podstawowe zagrożenia chemiczne w spalarniach odpadów i ich konsekwencje zdrowotne. Opracowanie własne na podstawie [2] oraz [9].

Zagrożenie	Miejsce akumulacji w organizmie	Przewidywane skutki zdrowotne	Udowodnione prawdopodobieństwo występowania u ludzi
KADM	Wątroba, nerki	Niekorzystne skutki w obrębie płuc oraz nerek, możliwy nowotwór płuc, prostaty	wystarczające
CHROM	Wątroba, śledziona, szpik kostny (tylko Cr (III), Cr(VI) nie akumuluje się)	Zapalenie skóry, nowotwory płuc,	wystarczające
NIKIEL	Wątroba, nerki, kości, płuca	Podwyższone ryzyko nowotworu płuc i nosa, częste reakcje alergiczne	wystarczające
OŁÓW	Cały organizm	Nowotwory płuc, pęcherza moczowego, nerek, przewodu pokarmowego	niewystarczające
DIOKSYNY (PCDD/Fs)	Tkanka tłuszczowa, mleko	Trądzik chlorowy, zmiany w metabolizmie, negatywny wpływ na możliwości reprodukcyjne, zwiększone ryzyko występowania nowotworów	brak danych
POLICYKLICZNE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (WWA)	Tkanka tłuszczowa, mleko	Nowotwory płuc, skóry, pęcherza,	brak danych

Działanie rakotwórcze to jedna z możliwych konsekwencji narażenia na wymienione w tabeli substancje. Zgodnie z Raportem Institute for Environment and Health z roku 1997 [3] stwierdzone zostało, że mimo iż nie ma znaczącego wzrostu zachorowalności na choroby nowotworowe u ludzi pracujących w spalarniach czy mieszkających w ich pobliżu w stosunku do populacji generalnej, osoby te są jednak narażone na wyższy poziomy wymienionych zanieczyszczeń. Autorzy raportu nie wykluczają, iż badania mogły nie być wystarczająco czułe, aby wykryć istniejące efekty uboczne narażenia na podane chemiczne substancje. Z późniejszej publikacji Komisji ds. Rakotwórczości z 2000 roku wypływa wniosek podobny: „Wszelkie potencjalne zagrożenia rakiem wynikające z zamieszkania w pobliżu komunalnych spalarni odpadów stałych są niezwykle niskie i prawdopodobnie niemierzalne przy pomocy nawet najnowocześniejszych technik epidemiologicznych”[4]

Jakkolwiek szkodliwe działanie metali ciężkich na organizm człowieka oraz na środowisko naturalne wydaje się oczywiste i bezsprzecznie potwierdzone latami badań i doświadczeń, nadal nie ma pewności co do skutków zdrowotnych pozostałych omówionych powyżej substancji - dioksyn oraz policyklicznych węglowodorów aromatycznych. W środowisku naukowym trudno doszukać się jednoznacznych wypowiedzi i wniosków z wyników badań, tym bardziej że dioksyne emitowane są podczas wszystkich procesów termicznych, takich jak produkcja energii, produkcja przemysłowa, transport drogowy, a

także procesy spalania w sektorze komunalnym. Istnieją również naturalne źródła emisji dioksyn - pożary lasów, wybuchy wulkanów, wyładowania elektryczne. Sytuacji nie poprawiają obawy opinii publicznej, a także organizacji pozarządowych głoszących opinie o niewątpliwej szkodliwości dioksyn i policyklicznych węglowodorów aromatycznych, które nie powołują się zazwyczaj na konkretne źródła. W przeciwieństwie do nich, P. Cole i in. podaje wręcz w swojej pracy [5], iż klasyfikacja 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioksyny (TCDD) przez IARC jako substancji kancerogennej grupy I jest niepoprawna, że wynik badań nie wskazują na rakotwórczy wpływ tego związku na człowieka zarówno w małych jak i dużych dawkach.

Natomiast, w świetle dostępnej literatury, jest rzeczą bezsporną, że policykliczne węglowodory aromatyczne (WWA) wykazują właściwości kancerogenne, a 4 z nich zostały zakwalifikowane przez IARC jako kancerogeny I klasy. Za szczególnie niebezpieczny uważany jest benzo(a)piren, co do którego istnieją potwierdzone dowody kancerogenności w stosunku do organizmu człowieka.

Poza zagrożeniami chemicznymi w spalarniach odpadów należy również wymienić zagrożenia fizyczne - np. hałas oraz mikroklimat gorący.

Hałas poza podstawowymi i oczywistymi skutkami takimi jak: utrudnienie porozumiewania się, powodowanie dekoncentracji w pracy, zwiększa ryzyko wypadkowe i powoduje dyskomfort u osób na niego narażonych. Niekorzystny wpływ hałasu na organizm człowieka jest złożony, gdyż obejmuje działanie: bezpośrednie - na ucho środkowe i wewnętrzne oraz pośrednie na układ nerwowy i psychikę a także odruchowe na funkcjonowanie innych narządów. Czynnikiem ten przyspiesza zmęczenie, oddziałuje ujemnie na cały organizm, oraz przede wszystkim może spowodować uszkodzenie, a nawet utratę słuchu. Pośrednie efekty uszkodzenia narządu słuchu to między innymi szumy w uszach, uczucie pełności. Mogą być one permanentne lub odwracalne. Nieodwracalnym efektem działania hałasu jest częściowa lub całkowita utrata słuchu, spowodowana oddziaływaniem hałasu w ciągu wielu lat. Konsekwencją częściowej utraty słuchu wskutek szkodliwego działania hałasu są: znaczne zaburzenia w ocenie głośności dźwięków, utrata zdolności rozróżniania wysokości dźwięku oraz ograniczenie zdolności określania kierunku dochodzenia dźwięku [5].

Konsekwencją oddziaływania hałasu na człowieka są też reakcje pozasłuchowe organizmu. Należą do nich: zmiany w układzie krążenia - nadciśnienie, przyspieszenie akcji serca, zmiany w przewodzie pokarmowym - nadmierne wydzielanie soku żołądkowego, skłonność do wystąpienia choroby wrzodowej żołądka, zmiany w metabolizmie węglowodanowym, tłuszczowym i białkowym - spadek poziomu glukozy we krwi, zaburzenia hormonalne - reakcje stresowe, ilościowe zmiany hormonów [5].

Praca w mikroklimacie gorącym wymaga natomiast od organizmu człowieka dodatkowego wysiłku na utrzymanie równowagi cieplnej. W tym celu organizm produkuje i wydziela zwiększoną ilość potu, do tego konieczne jest rozpraszanie ciepła poprzez przepływ krwi do skóry, która jest chłodniejsza niż wewnętrzne tkanki. Mikroklimat gorący ma znaczny wpływ na samopoczucie osób pracujących w nim oraz na ich wydajność pracy [6].

Sytuację konieczności pracy w mikroklimacie gorącym nazywa się dla organizmu stresem cieplnym. Powoduje on rozszerzenie naczyń krwionośnych skóry, wzmożone wydzielanie potu, a przez to utratę wody i soli mineralnych, wzrost temperatury ciała, zwiększenie tętna. Wszystkie te nieprawidłowości w funkcjonowaniu ustroju prowadzą do schorzeń takich jak: wyczerpanie cieplne, kurcze cieplne, omdlenie cieplne oraz udar cieplny [7].

Kolejna grupa to zagrożenia typu biologicznego, które zgodnie z definicją z Rozporządzenia Ministra Zdrowia [8] to: „Szkodliwe czynniki biologiczne mogące być przyczyną zakażenia, alergii lub zatrucia obejmujące:

- 1) drobnoustroje komórkowe, w tym zmodyfikowane genetycznie;
- 2) jednostki bezkomórkowe zdolne do replikacji lub przenoszenia materiału genetycznego, w tym zmodyfikowane genetycznie;
- 3) hodowle komórkowe;
- 4) pasożyty wewnętrzne człowieka.”

Wyżej wymienione Rozporządzenie jako jedną z prac narażających pracowników na działanie czynników biologicznych wymienia pracę w zakładach gospodarki odpadami, do których bez wątpienia należą spalarnie odpadów [8].

Wymienione zagrożenia fizyczne oraz biologiczne nie budzą tyłu społecznych kontrowersji, gdyż dotyczą przede wszystkim pracowników tych obiektów. Nie mogą jednak zostać pominięte, gdyż spalarnie odpadów nie są instalacjami samoobsługowymi i zdrowie zatrudnionych tam ludzi zasługuje na taką samą uwagę i ochronę, co zdrowie okolicznych mieszkańców.

### 3. BADANIA NAD WPŁYWEM SPALARNI NA NAJBLIŻSZĄ OKOLICĘ

Badania nad wpływem dioksyn (PCDD/Fs) na mieszkańców rejonów oddziaływania spalarni odpadów prowadzono w ostatnich latach w Belgii, Francji, Portugalii oraz we Włoszech. Autorzy prac skoncentrowali się na istnieniu zdrowotnych skutków emisji dioksyn do atmosfery. Prace dotyczą spalarni budowanych w latach 70-tych, 80-tych i 90-tych, emisja dioksyn w tamtym okresie czasu nie była monitorowana, lecz poziom emisji został oszacowany w przybliżeniu na potrzeby przeprowadzanych symulacji (Tabela nr 2).

Tabela 2. Porównanie obszaru, celu i zakresu badań, wyników oraz wniosków dotyczących oddziaływania spalarni na środowisko uzyskanych przed różnymi autorami.

Obszar badań, cel badań	Zakres badań	Poziom emisji (obowiązujące normy emisji)	Wyniki badań	Wnioski
[10] Neerlandquarter, Belgia; 2 spalarnie odpadów otwarte w latach 70' i 80'; Badania przeprowadzone z powodu uskarżania się mieszkańców na liczne problemy zdrowotne,	Ocena ryzyka oparta na badaniach chemicznych, toksykologicznych i modelowaniu rozprzestrzeniania się dioksyn i obliczaniu ich zawartości w glebie, pokarmie, wodzie; Poziom ekspozycji przeliczony na ekwiwalent 2,3,7,8-TCDD; Pobrano próbki krwi od 24 dzieci (10-12 lat) z obszaru badanego oraz od grupy kontrolnej	Szacunkowy: od 18,9 g TEQ/rok w 1980 do 3,1 g TEQ/rok w 1997r. (0,1 ng TEQ/m <sup>3</sup> )	Skażenie gleby nie odpowiada modelowi rozprzestrzeniania się substancji. Badania cytogenetyczne nie wykazują statystycznie istotnych różnic pomiędzy grupą badaną a grupą kontrolną	Spalarnie nie są jedynym źródłem badanych patogenów. Dzieci zamieszkujące badany obszar nie otrzymują wysokich dawek substancji genotoksycznych. Mieszkanie w narażonym obszarze nie skutkuje zwiększonym ryzykiem zdrowotnym
[11] Okolice 16 spalarni odpadów na terenie czterech jednostek administracyjnych we Francji; celem badań była ocena wpływu długoterminowego	Związek pomiędzy zachorowalnością na raka a ekspozycją na 2,3,7,8-TCDD, przy pomocy krajowych rejestrów nowotworów, zbadano 25 000 000 osób powyżej 14 roku życia rocznie, w latach 1990-1999, w	Szacunkowa zawartość w glebie w latach 1972-1984: 0,003-0,097 µg/m <sup>2</sup> /rok	Istnieje pozytywna zależność pomiędzy ekspozycją na dioksyny w latach 70' i 80' a zachorowalnością na różnego typu nowotwory w	Badania odnoszą się do wcześniejszej sytuacji, nie obrazując obecnych problemów; badania nie uwzględniają



narażenia na dioksyny w populacji mieszkającej w pobliżu spalarni odpadów	tym stwierdzono 135000 przypadków nowotworów		latach 1990-99, wykazane narażenie jest większe dla kobiet niż dla mężczyzn, aczkolwiek występuje u obojga płci	czynników indywidualnych, takich jak miejsce zamieszkania, narażenie zawodowe, zwyczaje żywieniowe;
[12] Część prowincji Wenecji(około połowa jej populacji), Włochy; cel badań to ocena ryzyka wystąpienia mięsaka w odniesieniu do zanieczyszczenia środowiska dioksynami emitowanymi ze spalarni odpadów	Związek pomiędzy występowaniem mięsaka a narażeniem na dioksyny emitowane ze spalarni odpadów, wykorzystano dane z lat 1990-1996 zawarte w lokalnym rejestrze nowotworów; wybrano 186 z 205 przypadków mięsaka u osób spełniających kryterium zamieszkania na badanym terenie, do każdego dobrano 3 próbki kontrolne	Szacunkowy poziom emisji do atmosfery w latach 1961-1996: od $3,0 \cdot 10^{-7}$ , wzrastał do $1,7 \cdot 10^{-6}$ (rok 1973), następnie spadał od roku 1984 do $1,0 \cdot 10^{-7}$ w roku 1988	Badania wykazują znaczący wzrost ryzyka zachorowania na mięsaka powiązany zarówno z poziomem jak i długością narażenia na dioksyny, ryzyko to jest zdecydowanie większe u kobiet	Wyniki potwierdzają kancerogenne działanie dioksyn na człowieka; Wyniki potwierdzają tezę o wpływie narażenia na dioksyny, na występowanie mięsaka w populacji generalnej, przy niewielkiej koncentracji tych zanieczyszczeń i długim okresie narażenia
[13] Rejon miasta Besancon, Francja, w sumie około 65 km <sup>2</sup> powierzchni, spalarnia odpadów otwarta w roku 1971 znajduje się w odległości 4 km od centrum miasta; celem pracy jest stwierdzenie drogi wchłaniania dioksyn i związek narażenia na niskie stężenia dioksyn z występowaniem chłoniaka nieziarnicznego	Wystąpienie chłoniaka nieziarnicznego na przestrzeni lat 1980-1995; wybrano grupę kontrolną, model średniej koncentracji dioksyn na poziomie gruntu na badanym terenie, wykorzystując dane o emisji dioksyn z roku 1999, odtworzenie wcześniejszych danych nie było możliwe, dane zostały porównane z wykrytymi przypadkami zachorowań na chłoniaka nieziarnicznego na modelowanym terenie	Model: 0001-0,0016 pg/m <sup>3</sup> Pomiary: 16,3 ng ITEQ/m <sup>3</sup> w gazach odlotowych w 1997 roku (0,1 ng I-TEQ/m <sup>3</sup> )	Badania wykazują statystycznie istotne zwiększenie się ryzyka zachorowania na chłoniaka nieziarnicznego w grupie osób mieszkających na terenie o najwyższej koncentracji dioksyn; ryzyko to jest 2,3 razy wyższe niż w grupie zamieszkującej tereny o najniższej koncentracji dioksyn	Wyniki potwierdzają tezę o podwyższonym ryzyku zachorowania na chłoniaka nieziarnicznego wśród osób zamieszkujących okolice spalarni odpadów
[14] Portugalia, spalarnie odpadów w okolicach miasta Lizbona oraz na wyspie Madera	Pomiar zawartości dioksyn w ludzkim mleku na dwóch obszarach o znacząco różnym poziomie zanieczyszczeń, Badania przeprowadzono u 181 ohotniczek, na przestrzeni lat 1999-2003; Próba może nie być reprezentatywna - w badaniach brały udział tylko kobiety w wieku produkcyjnym, karmiące piersią	Zawartość PCDD/F w mleku: średna: 10,6 TEQ pg/g tłuszczu dla obszaru Lizbony, 6,5 TEQ pg/g dla Madery; mediana - 10,6 TEQ pg/g dla obszaru Lizbony, 5,8 TEQ pg/g dla Madery;	Wartości średniej i mediany są prawie identyczne dla grupy badanej i grupy kontrolnej na obu obszarach; Statystyczne różnice można zauważyć porównując dwa badane obszary - u kobiet z obszaru okolic Lizbony, zawartość	Wyniki wskazują na brak związku pomiędzy zamieszkaniem w pobliżu spalarni odpadów a podwyższonym poziomem PCDD/F w mleku. Zauważono zwiększony poziom PCDD/F u kobiet

			PCDD/F w mleku jest wyższa niż u kobiet z Madery	zamieszkujących obszary bardziej zanieczyszczone (Lizbona), oraz zwiększony poziom PCDD/F wraz z wiekiem badanych wolontariuszek, co związane jest z kumulacją zanieczyszczeń w organizmie przez lata narażenia.
--	--	--	--	--

Wyniki badań nie są jednoznaczne, chociaż większość przedstawionych wniosków wskazuje na jednoznaczny wpływ dioksyn na pogorszenie stanu zdrowia badanej ludności. Należy jednak wziąć pod uwagę, iż instalacje będące przedmiotem badań to obiekty stare, budowane aby spełnić wymagania znacznie mniej restrykcyjnych przepisów prawa, dostosowane do spełnienia mniej wymagających norm emisji do atmosfery. Obiekty te z biegiem czasu zmodernizowano i dostosowano do coraz bardziej restrykcyjnych wymagań prawnych lub zamknięto, jednak biorąc pod uwagę fakt kumulacji szkodliwych substancji w środowisku, mimo zmniejszenia emisji do atmosfery, dioksyny skumulowane przez lata przedostawania się do środowiska oddziaływać mogły przed długi okres czasu, mogły też swobodnie migrować i być wchłaniane przez ludzi na wielu poziomach.

#### 4. BADANIA NAD WPŁYWEM SPALARNI NA PRACOWNIKÓW

Przeprowadzone zostały również badania wpływu tych samych substancji na zdrowie ludzi pracujących w spalarniach odpadów. Badania te nie zostały ograniczone tylko do wpływu dioksyn na zdrowie ludzi, pod uwagę wzięte zostały również metale ciężkie, lotne związki organiczne. W niewielu pracach badawczych opisano również czynniki biologiczne, pyły czy hałas występujące w spalarniach odpadów i ich wpływ na zdrowie pracowników. Ocena zagrożeń dla osób pracujących w tych zakładach opierała się przede wszystkim na badaniach krwi i moczu, ale również na ogólnym badaniu stanu zdrowia, przeprowadzeniu ankiet osobowych dotyczących trybu życia, zwyczajów żywieniowych, odczuwanych dolegliwości związanych z pracą, jeżeli takie zostały zaobserwowane. Celem porównywanych w artykule prac była przede wszystkim identyfikacja zagrożeń istniejących w środowisku pracy, ocena ryzyka z nimi związana, szacowana na różnych stanowiskach, zarówno administracyjnych jak i technicznych czy robotniczych - bezpośrednio związanych z procesem spalania odpadów. Istotnym elementem przeprowadzanych badań były oczywiście konsekwencje zdrowotne narażenia ludzi na zidentyfikowane zagrożenia obecne w środowisku pracy - ich skutki odwracalne i stałe, nasilenie, częstość występowania stwierdzonych skutków zdrowotnych.

Tabela 3 Porównanie obszaru, celu i zakresu badań, wyników oraz wniosków dotyczących oddziaływania spalarni na zdrowie pracowników uzyskanych przed różnych autorów.

Obszar badań	Zakres badań	Badane stanowiska pracy	Wyniki	wnioski
[15] Japonia, trzy i sześć spalarni odpadów komunalnych	Ekspozycja na pył zawierający dioksyny (stężenie dioksyn w pyłe), badanie	Prace wykonywane okresowo np.: czyszczenie wież schładzających,	W zależności od rodzaju prac, średnio 1,7 pg TEQ/m <sup>3</sup> do 81 000 pg TEQ/m <sup>3</sup> w pyłe.	Szczególne uwagę należy zwrócić na pracowników mających styczność z żużlem i pyłem, gdyż u nich stężenia dioksyn we

	stężenia dioksyn we krwi i osoczu	elektrofiltrów i filtrów tkaninowych. Prace stałe: ważenie odpadów, operowanie dźwigiem	Średnio od 46 pg TEQ/g tłuszczu do 346 pg TEQ/g tłuszczu we krwi. Średnio 23 do 35 pg TEQ/g tłuszczu w osoczu	krwi były najwyższe. Stężenie dioksyn w osoczu porównywalne do grupy kontrolnej
[16] Niemcy, badania w dwóch spalarniach odpadów komunalnych - starej i nowej	Badanie stężenia 10 głównych kongenerów PCDD i PCDF we krwi, w grupie pracowników starej i nowej spalarni oraz w grupie kontrolnej, stężenie 10 głównych kongenerów PCDD i PCDF w żużlu i pyłe ze starej spalarni	m. in ślusarze, będący najbardziej narażeni na wdychanie pyłu ze spalania odpadów	Średnio TEQ (ppt, tłuszcz): stara spalarnia: 24,3-66,1 w tym ślusarze: 38,5-66,1 nowa spalarnia: 20,5-63,5 grupa kontrolna: 17,3-76,4	Nie ma znaczących różnic w narażeniu pomiędzy pracownikami nowej spalarni a grupą kontrolną, w porównaniu z grupą kontrolną, u pracowników ze starej spalarni znaczący jest wzrost stężenia dla oktaCDD, heksaCDF, heptaCDF oraz całkowitego stężenia PCDD i PCDF
[17] Taiwan, pracownicy okresowi w czterech różnych spalarniach odpadów	Stężenie PCDD i PCDF w osoczu pracowników tymczasowych, zajmujących się pracami porządkowymi i konserwacyjnymi na terenach różnych spalarni, przed i po miesiącu pracy w spalarni	Pracownicy czyszczący i naprawiający sprzęt w obrębie pieców, urządzeń oczyszczających gazy odlotowe	Przed rozpoczęciem prac: 15,7 i 24,1 pg TEQ/g tłuszczu Po miesiącu: 19,6 i 27,5 pg TEQ/g tłuszczu	Poziom badanych substancji znacznie wyższy po niż przed rozpoczęciem robót, zwłaszcza u osób pracujących w narażeniu na pył, nie zaobserwowano różnic w stężeniu pomiędzy robotnikami a osobami zarządzającymi pracą, wyższe stężenie substancji zaobserwowano u osób wykonujących wcześniej tego typu prace niż u tych pracujących w spalarni po raz pierwszy
[18] Taiwan trzy spalarnie odpadów komunalnych otwarte w latach '90	Badania stężenia PCDDi PCDF w powietrzu oraz we krwi losowo wybranych pracowników spalarni	Pomiar powietrza - 4 punkty w każdej spalarni; Pracownicy do badań krwi wybrani losowo, z różnych stanowisk, zarówno robotniczych jak i administracyjnych	Średnia geometryczna stężenia we krwi: 14,6 15,8 i 19,1 pg TEQ/ g tłuszczu w kolejnych spalarniach; Średnie stężenia w powietrzu: 0,008-3,01 pg/m <sup>3</sup>	Wyniki nie wykazały korelacji pomiędzy czasem zatrudnienia a stężeniem PCDD/F we krwi pracowników, nie było też korelacji pomiędzy czasem spędzonym w poszczególnych działach zakładów pracy a poziomem badanych substancji we krwi
[19] Hiszpania, spalarnia odpadów niebezpiecznych otwarta w 1999 roku	Badania osocza: HCB, PCBs, PCDD, PCDF Badania moczu: DCPs, TCPs, PCP,, 1-HP i Cd, Cr, Ni, V Badania zawartości Be, Mn, Hg i Pb we krwi; badania	Pracownicy podzieleni na trzy grupy: pracownicy instalacji, pracownicy laboratorium i pracownicy administracyjni	Poziom PCDD/F w osoczu w przeliczeniu na I-TEQ pg /g tłuszczu): Rok 1999 - 26,7 Rok 2000 - 16,9 Rok 2001 - 10,0 Rok 2002 - 10,3	Nie wykazano różnic pomiędzy stężeniami badanych substancji u pracowników spalarni w porównaniu z grupą nienarażoną na ekspozycję zawodową na te zanieczyszczenia; nie wykazano różnic w koncentracji badanych

	prowadzone w dwóch kolejnych latach pracy spalarni			zanieczyszczeń u poszczególnych grup zawodowych w spalarni
[20] Francja, dwie miejskie spalarnie odpadów	Badanie funkcji płuc przy pomocy spirometru u pracowników narażonych na zanieczyszczenia przenoszone powietrzem, podczas corocznych badań okresowych, przez kolejne trzy lata; badanie próbek powietrza na obecność zanieczyszczeń przenoszonych powietrzem	Pracownicy spalarni poza osobami wykonującymi prace umysłowe	Pojemność życiowa płuc (średnia odpowiednio w pierwszym i trzecim roku): Grupa badana: 97,8%, kontrolna 99,4% Grupa badana 95,6%, kontrolna:97,0%	Nie zaobserwowano związku pomiędzy narażeniem na zanieczyszczenia przenoszone drogą powietrzną a zmianami funkcji płuc u pracowników spalarni; zaobserwowano nieznaczne osłabienie funkcji płuc, które może sugerować występowanie obturacyjnej choroby płuc, nie jest to jednak potwierdzone. Nie ma znaczących różnic pomiędzy w wynikach badań pomiędzy grupą badaną a grupą kontrolną
[21] Francja, dwie miejskie spalarnie odpadów komunalnych, jedna również odpadów medycznych	Kwestionariusz określający zwyczaje żywieniowe, tryb życia, badanie fizykalne przeprowadzone przed jednym lekarza, badanie poziomu ołowiu we krwi, badanie enzymów wątrobowych, badanie spirometryczne	Pracownicy podzieleni ze względu na zakres obowiązków, z wyłączeniem pracowników administracyjnych	Pojemność życiowa płuc poszczególnych grup pracowników (w %): Grupa kontrolna:98,9±12 Operatorzy dźwigu:102,3±15,6 Obsługa pieca:95,4±11,8 Pracownicy obsługi:94,8±18,6	Znacząco więcej objawów podrażnienia skóry i błon śluzowych u grupy pracującej w spalarni niż w grupie kontrolnej, w grupie narażone częstsze występowanie kaszlu; Osoby w grupy badanej wykazywały mniejszą wydajność oddechową niż grupa kontrolna, stwierdzona została zbieżność między mniejszą wydajnością oddechową a długością zatrudnienia w spalarni. Pracownicy spalarni zgłaszali więcej zdarzeń wypadkowych oraz korzystali z dłuższych zwolnień chorobowych niż osoby z grupy kontrolnej

Jak wynika z przedstawionych powyżej wyników badań, trudno jednoznacznie stwierdzić jak duży wpływ na zdrowie pracowników ma praca w narażeniu na czynniki zagrożeń zawodowych występujące w spalarniach odpadów. Autorzy fińskiej publikacji dotyczącej spalarni odpadów komunalnych w miejscowości Turku wskazują, iż restrukturyzacja spalarni, monitorowanie rodzajów odpadów, które trafiają do komory spalania oraz stosowanie właściwych zabezpieczeń dla pracowników daje możliwość zabezpieczenia ludzi zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz obiektu przed niekorzystnymi czynnikami związanymi z funkcjonowaniem spalarni [22]. Jednak w odróżnieniu od pozostałych omawianych prac, ta publikacja zawiera również informacje na temat czynników biologicznych, obecności pyłu,

bioaerozoli, endotoksyn, poziomu hałasu. Wskazuje konkretne środki ochrony indywidualnej do stosowania dla pracowników tak, gdzie przekroczone mogą zostać dopuszczalne poziomy szkodliwych czynników, nie wskazuje zagrożeń ze strony najczęściej wymienianych dotychczas substancji chemicznych. Czynnikiem na których koncentruje się większość badań są właśnie substancje chemiczne wydzielane jako uboczny skutek reakcji spalania, głównie dioksyny a także metale ciężkie. To dioksyny właśnie wzbudzają najwięcej niepokoju, ich wpływ na zdrowie i życie człowieka jest najmniej poznany, najmniej pewne są skutki zdrowotne jakie te czynniki wywołują i ich ilości obecne w środowisku, potrzebne do wywołania tych skutków. Autorzy prac w większości wskazują na konieczność prowadzenia dalszych obserwacji we wskazanych przez nich kierunkach, gdyż dotychczasowe dokonania nie rozwiązują kwestii ryzyka zdrowotnego dla pracowników spalarni, mogą być jedynie wskazówką sygnalizującą rodzaje problemów z jakimi borykają się lub borykać się mogą w przeszłości ludzie zatrudnieni w narażeniu w wymienione szkodliwe czynniki.

## **5. PODSUMOWANIE**

Inwestowanie w budowę spalarni odpadów w Polsce ma konkretny cel, poza koniecznością spełnienia wymagań prawnych pod groźbą sankcji pieniężnych ze strony Wspólnoty Europejskiej. Takiej zmianie całego systemu gospodarki odpadami przyświeca konieczność poprawy jakości środowiska naturalnego, a przynajmniej staranie o nie pogorszenie jego stanu. Istotnym problemem jest to czy zmieniając obecny sposób radzenia sobie z odpadami, nie zastępuje się jednych szkodliwych substancji wprowadzanych do środowiska, innymi równie niekorzystnymi, czy uboczne skutki istnienia już funkcjonującego systemu są mniejsze czy większe niż systemu, który musi zostać wprowadzony. Przykładowo analizując zmiany systemu gospodarki odpadami w Nowym Jorku [23] stwierdzono, że zamieszkiwanie w pobliżu składowiska odpadów powoduje ponad 5 razy wyższe ryzyko zachorowania na choroby nowotworowe oraz inne poważne choroby, niż mieszkanie w okolicy spalarni odpadów. Problemu tego nie można jednak rozwiązać teoretyzując, przeprowadzone dotychczas badania na obiektach zagranicznych nie pozwalają na jednoznaczne przeniesienie wniosków na obecną sytuację. Wobec tego istnieje uzasadniona konieczność przeprowadzenia rzetelnych, systematycznych badań na istniejących w kraju obiektach spalania odpadów. Do tej pory w Polsce nie istniała motywacja do prowadzenia działań w tym zakresie, teraz motywacją jest zdrowie pracowników, okolicznych mieszkańców oraz stan środowiska naturalnego. Istnieje konieczność stwierdzenia czy obowiązujące normy prawne stanowią wystarczającą ochronę przed potencjalnie szkodliwym oddziaływaniem spalarni odpadów na pracowników oraz osoby zamieszkujące najbliższe okolice. Wyniki uzyskane z prowadzonych badań stanowić mogą równocześnie kluczowy argument w dyskusji na temat celowości budowy zakładów termicznego przekształcania odpadów w Polsce oraz w dyskusji nad ewentualnymi zagrożeniami, jakie te zakłady stwarzają dla ludzi i środowiska.

## **LITERATURA**

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 312/4.
- [2] MRC Institute for Environment and Health. Health effects of waste combustion products, 1997.
- [3] UK Medicines and Healthcare Products Regulatory Agency - Komisja ds. Rakotwórczości 2000 - „Występowania raka w pobliżu komunalnych spalarni odpadów stałych w Wielkiej Brytanii” - protokół COC/00/S1 - marzec 2000.
- [4] Cole P., Trchopoulos D., Pastides H., Starr T., Mandel J. S. Dioxin and cancers: a critical review. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2003, 38, 378-388.

- [5] Red. Janusz A. Indulski, Higiena pracy Tom 2, Instytut Medycyny Pracy im. Prof. J. Nofera Łódź 1999.
- [6] Bryła R., Bezpieczeństwo i Higiena Pracy, s.153-166, Wydawnictwo ELAMED 2011.
- [7] Red. Janusz A. Indulski, Higiena pracy Tom 1, Instytut Medycyny Pracy im. Prof. J. Nofera Łódź 1999.
- [8] Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 22 kwietnia 2005 roku w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki.
- [9] Franchini M., Rial M., Buiatti E., Bianchi F. Health effects of exposure to waste incinerator emissions: a review of epidemiological studies, *Ann Ist Super Sanità* 2004;40(1):101-115.
- [10] Nouwen J., Cornelis C., De Fré R., Wevers M., Viaene P., Mensink, C. Patyn J., Verschaeve L., Hooghe R., Maes A., Collier M., Schoeters G., Van Cleuvenbergen R., Geuzens P. Health risk assessment of dioxin emission from municipal waste incinerators: The Neerlandquarter (Wilrijk Belgium), *Chemosphere* 43 (2001) 909-923.
- [11] Fabre P., Daniau C., de Crouy-Chanel P., Gorla S., Paez-Jimenez A., Colonna M., Viel J.F., Richardson S., Duboudin C., Empereur-Bissonnet P. Dioxin exposure and cancer incidence in vicinity to municipal solid waste incinerators in France, *Organohalogen Compounds Vol 69* (2007) 1021-1025.
- [12] Zambon P., Ricci P., Bovo E., Casula A., Gattolin M., Fiore A.R., Chiosi F., Guzzinati S. Sarcoma risk and dioxin emissions from incinerators and industrial plants: a population-based case-control study (Italy), *Environmental Health* 2007, 6,19.
- [13] Floret N., Mauny F., Challier B., Arveux P., Cahn J., Viel J.F. Dioxin Emissions from a Solid Waste Incinerator and Risk of Non-Hodgkin Lymphoma, *Epidemiology* 2003, 14, 4.
- [14] Fátima-Reis M., Sampaio C., Aguiar P., Maurício-Melim J., Pereira-Miguel J., Pöpke O. Biomonitoring of PCDD/Fs in populations living near Portuguese solid waste incinerators: Levels in human milk. *Chemosphere*, 2007, 67 (9), S231-S237.
- [15] Kumagai S., Koda S., Oda H., Exposure Evaluation of Dioxins in Municipal Waste Incinerator Workers, *Industrial Health* 2003, 41, 167-174.
- [16] Schecter A., Papke O., Ball M., Lis A., Brandt-Rauf P. Dioxin concentrations in the blood of workers at municipal waste incinerators, *Occupational and Environmental Medicine* 1995, 52, 385-387.
- [17] Shih T.S., Chen H.L., Wu Y.L., Lin Y.C., Lee C.C. Exposure assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in temporary municipal-waste-incinerator maintenance workers before and after annual maintenance, *Chemosphere* 64 (2006) 1444-1449.
- [18] Hu W., Chang-Chien G.P., Chan C.C. PCDD/Fs levels in indoor environments and blood of workers of three municipal waste incinerators in Taiwan, *Chemosphere* 55 (2004) 611-620.
- [19] Carmen A.M., Domingoa A.L. Domingoa H., Corbella J. Monitoring internal exposure to metals and organic substances in workers at a hazardous waste incinerator after 3 years of operation, *Toxicology Letters* 146 (2003) 83-91.
- [20] Charbotel B., Hours M., Perdrix A., Anzivino-Viricel L., Bergeret A., Respiratory function among waste incinerator workers, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* (2005) 78: 65-70.
- [21] Hours M., Anzivino-Viricel L., Maitre A., Perdrix A., Perrodin Y., Charbotel B., Bergeret A. Morbidity among municipal waste incinerator workers: a cross-sectional study, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* (2003) 76: 467-472.
- [22] Tolvanen O., Hanninen K., Occupational hygiene in a waste incineration plant, *Waste Management* 25 (2005) 519-529.
- [23] Moy P., Krishnan N., Ulloa P., Cohen S., Brandt-Raul P.W. Options form management of municipal solid waste in New York City: a preliminary comparison of health risk and policy implications. *Journal of Environmental Management*, 2008, 87, 73-79.

## **ZMIANA JAKOŚCI ODPADÓW DOSTARCZANYCH DO ZAKŁADU ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW W POŚWIĘTNEM PO 1 LIPCA 2013 ROKU.**

**Adam Zmysłowski<sup>a</sup>, Stanisław Biedugnis<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Afiliacja: Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej  
ul. Nowowiejska 20 00-653 Warszawa*

<sup>b</sup> *Afiliacja: Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej  
ul. Nowowiejska 20 00-653 Warszawa*

[azmyslowski@onet.eu](mailto:azmyslowski@onet.eu)

Słowa kluczowe: odpady, segregacja odpadów, ustawa, Płońsk

### **1. USTAWA Z DNIA 1 LIPCA 2011 R.**

Ustawa z dnia 1 lipca 2011 r. o zmianie ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach oraz niektórych innych ustaw (Dz. U. 2011 nr 152 poz. 897), wprowadziła kilka znaczących zmian w ustawie z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz. U. z 2005 r. Nr 236, poz. 2008, z późn. zm.).

Powyższa ustawa została ogłoszona 25 lipca 2011, zaczęła obowiązywać 1 stycznia 2012 roku w ograniczonym zakresie, ponieważ kolejne jej części wchodziły w życie 9 sierpnia 2011r., 1 stycznia 2013 r., 1 lipca 2013 r.

Wprowadzenie ustawy zmieniło sposób zagospodarowywania odpadów, właściciele nieruchomości zostali zwolnieni z obowiązku samodzielnego zapewnienia wywozu odpadów, obowiązek ten przejęły gminy. Jedynym obowiązkiem właściciela nieruchomości jest spełnienie wymagań stawianych przez urząd gminy odpowiedni dla danej nieruchomości, jak i również przekazywanie odpadów w sposób zadeklarowany. Zgodnie z nową ustawą gmina w pełni odpowiada za odpady komunalne znajdujące się na jej obszarze, ich odbiór oraz zagospodarowanie zgodnie z obowiązującymi ustawami oraz dyrektywami Unii Europejskiej. Gmina ma prawo ustalenia wysokości oraz metody naliczania opłat pobieranych od mieszkańców za odbiór odpadów.[3]

Gminy zgodnie z ustawą są zobowiązane do przygotowania odpowiednich aktów prawa miejscowego pozwalającego na prawidłowe wykonywanie obowiązku nałożonego przez ustawę. Objęcie wszystkich właścicieli nieruchomości na jej obszarze systemem gospodarowania odpadami komunalnymi. Są zobowiązane do tworzenia warunków do wykonywania działalności związanej z utrzymywaniem czystości oraz porządku na jej terenie. Administracja lokalna ma obowiązek utworzyć jednostki organizacyjne lub w drodze przetargu wyłonić podmiot odpowiedzialny za zagospodarowanie odpadów jak i ich odbiór od mieszkańców. Gminy są zobowiązane do nadzoru nad gospodarowaniem odpadami komunalnymi oraz nad wykonywaniem zobowiązań przez podmioty zewnętrzne.[3]

Proces przygotowania planu gospodarki odpadami jest procesem długotrwałym, aby skutecznie mógł zostać wykonany w trakcie jego opracowywania powinny brać udział osoby o odpowiednich zdolnościach posiadających wiedzę na temat systemów gospodarki odpadami oraz rozwiązań technicznych dotyczących powyższej tematyki.[2] Wcielony w życie przez gminę wybrany sposób gospodarki odpadami jest długoterminowy i mający wpływ na podmioty zajmujące się zagospodarowaniem odpadów jak i samych mieszkańców.

Segregacja odpadów powinna być podstawowym elementem w gospodarce odpadami na terenie gmin. Segregacja odpadów może być wykonywana przez odpowiednie

przedsiębiorstwa (może się odbywać w zakładach unieszkodliwiania, sortowniach odpadów lub składowiskach) w drodze selektywnej zbiórki odpadów.[1]

## 2. SORTOWNIA ODPADÓW PGK W PŁOŃSKU

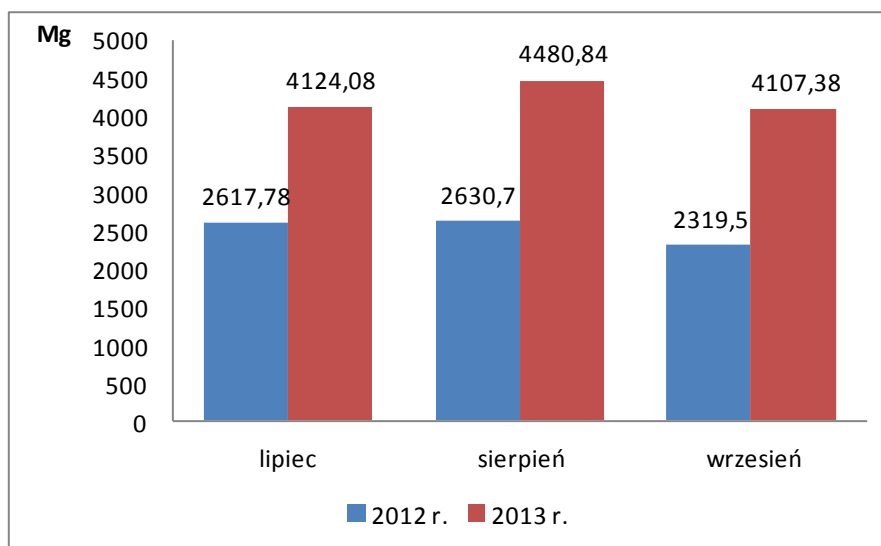
Zakład Zagospodarowania Odpadów w Poświętnem (ZZO) jest zlokalizowany w Poświętnem w gminie Płońsk, jest własnością Przedsiębiorstwa Gospodarki Komunalnej w Płońsku Sp. z o.o.. W skład ZZO wchodzi: sortownia odpadów w Poświętnem, kompostownia odpadów w Poświętnem, składowisko odpadów w Dalanówku. Sortownia odpadów dysponuje linią technologiczną o mocy przerobowej 60 000 Mg/rok. Trafiają na nią odpady głównie z powiatu płońskiego, jak i również są dowożone z dalszych obszarów. Wprowadzenie ustawy z dnia 1 lipca 2011 r. o zmianie ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach oraz niektórych innych ustaw, miało nie tylko wpływ na dostawców odpadów i samorządy, ale również na podmioty odpowiedzialne za ich zagospodarowanie. Do sortowni trafiają odpady niesegregowane oraz z selektywnej zbiórki która jest promowana przez samorządy.

Proces wdrażania selektywnej zbiórki oraz jej rozwoju jest długotrwały i wymagający sukcesywnego rozwijania. Najważniejszy w tym procesie jest udział społeczności lokalnej, mającej decydujący wpływ na powodzenie procesu.[1]

## 3. ODPADY TRAFIAJĄCE NA SORTOWNIĘ

Porównanie zmian w ilości i rodzaju odpadów trafiających do sortowni odpadów (ZZO) po 1 lipca 2013 oraz okresem przed, najbardziej obiektywne byłoby wówczas gdyby nie działały czynniki zewnętrzne na wytwórców odpadów, jak i również okres porównywany dotyczyłby kilku lat. Zostało przyjęte za najbardziej obiektywne porównanie analogicznych miesięcy w roku 2013 oraz 2012, ponieważ powyższe okresy były względem siebie w nieodległym czasie i podlegały zbliżonym czynnikom zewnętrznym, ponadto okres po 1 lipca 2013 możliwy do analizy dotyczy tylko lipca, sierpnia i września.

### 3.1. Ogólna ilość odpadów dowożonych.



Rys. 1. Ilość odpadów dostarczona do sortowni odpadów w lipcu, sierpniu i wrześniu roku 2012 i 2013.

W przypadku Zakładu Zagospodarowania Odpadów w Poświętnem można zauważyć wzrost ilości dostarczonych odpadów po 1 lipca 2013 roku jak przedstawiono na powyższym



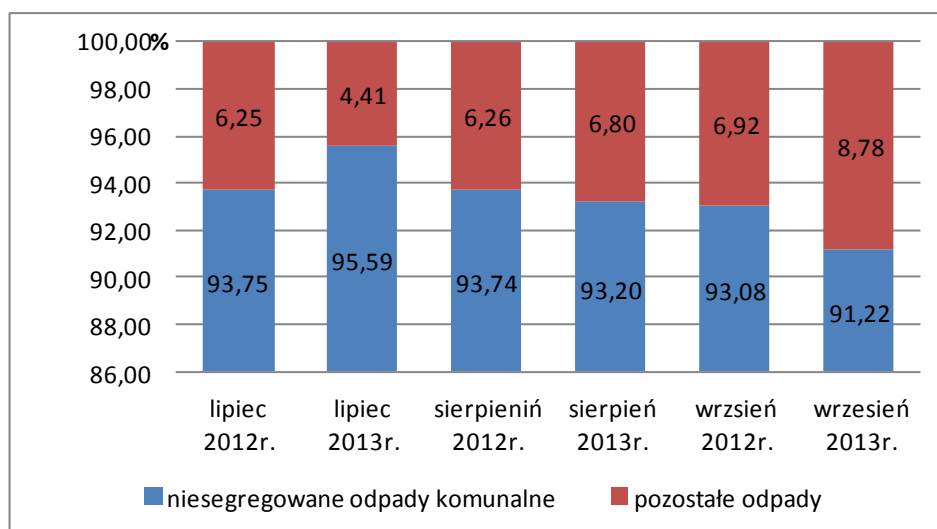
wykresie (Rys.1). Dla lipca 2013 r. wzrost ten wyniósł 58% względem lipca 2012 r., dla sierpnia 2013 r. względem analogicznego okresu 2012 r. wzrost wyniósł 70%, w przypadku miesiąca września 2013 r. względem analogicznego okresu 2012 r. wzrost ten wyniósł 77%.

Z pośród powyższych trzech miesięcy w sierpniu dostarczono do sortowni najwięcej odpadów w roku 2012 oraz 2013, miesiącem w którym dostarczono najmniej był wrzesień dla roku 2012 oraz 2013.

Należy zauważyć stały wzrost procentowy dla analogicznego okresu w ilościach dostarczanych odpadów do sortowni, może być to spowodowane przez kilka czynników. Pierwszym z nich jest wprowadzanie nowego modelu zagospodarowywania odpadów, oraz proces przyzwyczajania wytwórców odpadów do nowego modelu, również znaczące jest promowanie segregowania odpadów. Drugim z nich i najważniejszym jest wyłanianie firm odpowiedzialnych za zagospodarowanie odpadów przez gminy w drodze przetargu, przy czym nowoczesne zakłady zagospodarowywania odpadów takie jak ZZO w Poświętnem uzyskiwały przewagę nad innymi przedsiębiorstwami dzięki powyższej ustawie jak i dyrektywom Unii Europejskiej. Również na wzrost dostarczanych odpadów mogła mieć wpływ opłata za odpady uniezależniona od rzeczywistej ilości ich wytwarzania, powodując spadek ilości odpadów wywożonych na nielegalne składowiska.

Odpadami dowożonymi były odpady niesegregowane odpady komunalne, jak również posegregowane, jednak w ich przypadku ich rodzaj i ilości były mocno uzależnione od wymogów poszczególnych samorządów dotyczących segregacji odpadów.

### 3.2. Niesegregowane odpady komunalne.



Rys. 2. Zawartość niesegregowanych odpadów w odpadach dostarczonych do ZZO w Poświętnym.

Ilość odpadów niesegregowanych dowożonych do sortowni odpadów jak widać na powyższym wykresie (Rys. 2.) była na wysokim poziomie powyżej 90%. W przypadku sierpnia i września 2013 roku oraz analogicznych okresów w roku 2012, można stwierdzić spadek procentowy ilości niesegregowanych odpadów komunalnych dostarczanych do sortowni.

Tabela 1. Ilość odpadów niesegregowanych dostarczonych do sortowni w Mg.

	lipiec	sierpień	wrzesień
<b>2012</b>	2 454,22	2 465,92	2 158,90
<b>2013</b>	3 942,14	4 176,06	3 746,68

Wzrost dla miesiąca lipca 2013 r. względem lipca 2012 r. można wyjaśnić okresem przejściowym. Na spadek procentowy ilości dowożonych odpadów niesegregowanych znaczący wpływ mogło mieć promowanie segregowania odpadów przez samorządy.

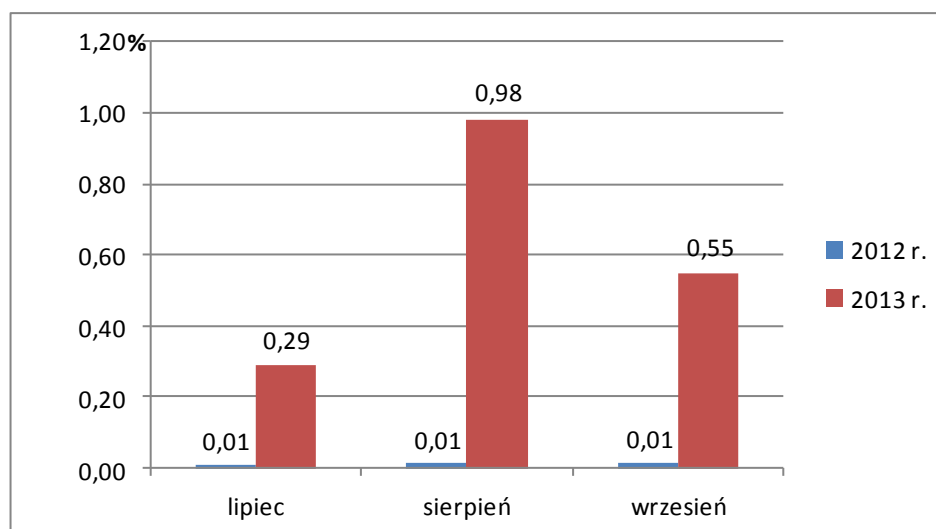
Odpady niesegregowane dowożone do sortowni oscylowały na zbliżonym poziomie jak widać na załączonej tabeli (Tabela 1.), dla lipca, sierpnia i września 2012 roku była to średnia wartość 2359,68 Mg, dla analogicznego okresu dla roku 2013 3954,96 Mg. Różnice w 2012 roku były znacznie mniejsze niż dla roku 2013. Można wyjaśnić powyższe zjawisko wzrostem ilości dostarczanych odpadów już posortowanych.

### 3.3. Odpady ulegające biodegradacji.

Specyficzną grupą odpadów są odpady biodegradowalne, jak widać na poniższym wykresie (Rys. 3.) ich udział procentowy w ogólnej ilości dostarczanych odpadów do sortowni jest bardzo niski.

Po 1 lipca 2013 roku, można zauważyć mocny wzrost ilości odpadów ulegających biodegradacji dostarczanych do sortowni, jest to spowodowane wprowadzeniem stałych opłat za odpady, co skłoniło potencjalnych producentów powyższych odpadów do przekazywania ich odpowiednim podmiotom. Również istotnym czynnikiem było wprowadzenie oddzielnych pojemników oraz worków na ten rodzaj odpadów, co spowodowało ograniczenie ich udziału w odpadach zmieszanych.

Ilość powyższych odpadów dostarczanych do sortowni jest uzależniona od pory roku, rodzaju zabudowań oraz polityki gmin.



Rys. 3. Odsetek dostarczanych odpadów ulegających biodegradacji do ZZO w Poświętnem.

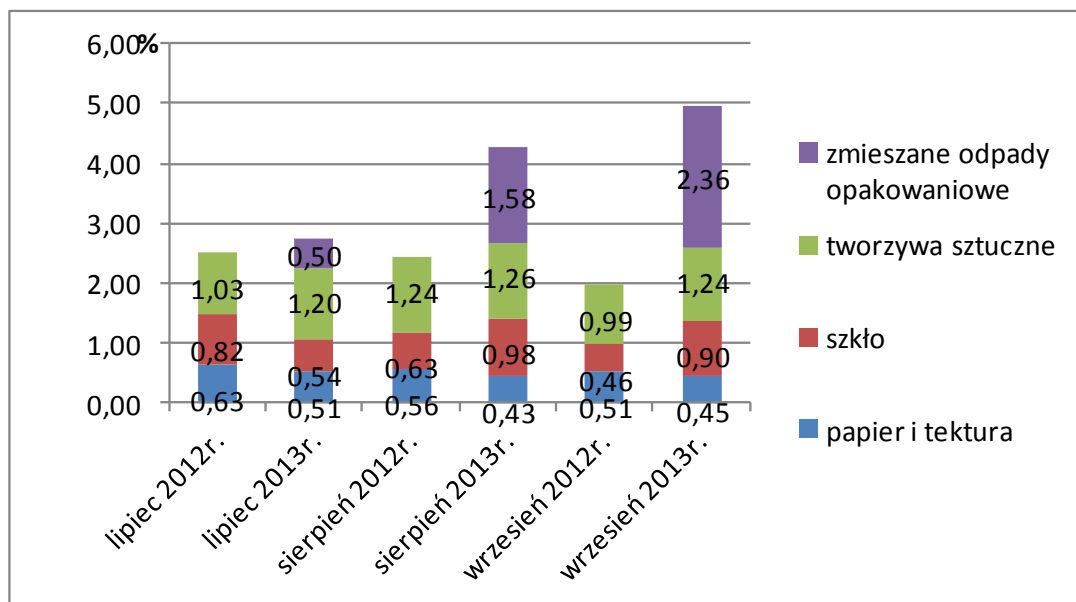
### 3.4. Papier, tektura, szkło, tworzywa sztuczne.

Od lipca 2013 zaczęto dostarczać do sortowni, nową wyselekcjonowaną frakcję odpadów zmieszane odpady opakowaniowe. Jest to spowodowane polityką gmin, które mają prawo ustalać na jakie frakcje mogą być segregowane odpady przez mieszkańców.

Grupa odpadów zmieszanych odpadów opakowaniowych do tej pory była zaliczana najczęściej do frakcji papieru i tektury lub tworzyw sztucznych. Z powyższych względów niebyła dostarczana do sortowni jako oddzielna frakcja we wcześniejszym okresie.

Jak widać na poniższym wykresie (Rys. 4.), odsetek odpadów posegregowanych będących zmieszanyymi odpadami opakowaniowymi, tworzywami sztucznymi, szkłem, papierem i tekturą, był sumarycznie wyższy dla poszczególnych miesięcy: lipca, sierpnia, września w roku 2013, do analogicznych okresów w roku 2012.

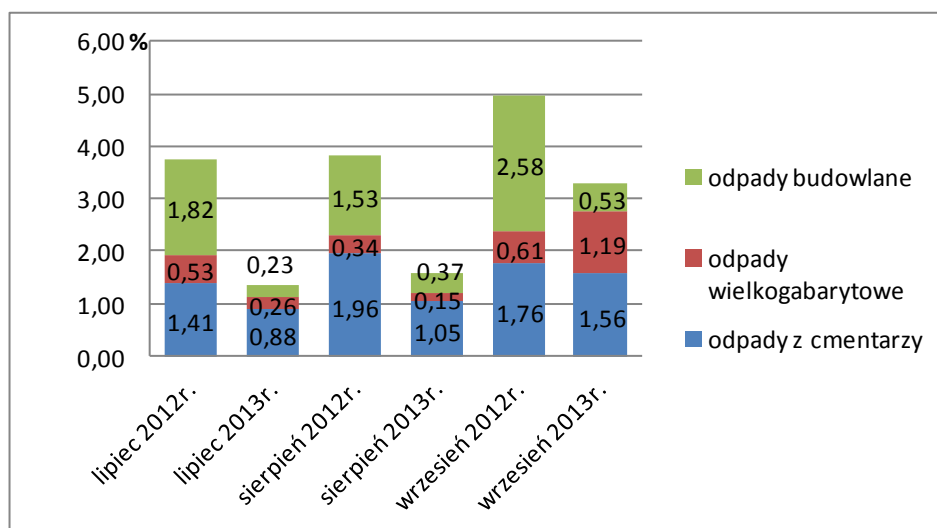
Ilość procentowa dostarczonych wydzielonych odpadów będących zmieszanymi odpadami opakowaniowymi znacząco wzrastała w kolejnych miesiącach. Odsetek odpadów posegregowanych będących papierem i tekturą znacznie się obniżył w omawianych miesiącach dla roku 2013 względem analogicznych okresów dla roku 2012.



Rys. 4. Odsetek dostarczanych odpadów (papieru i tektury, szkła, tworzyw sztucznych, zmieszanych odpadów opakowaniowych) do ZZO.

Ilość procentowa dostarczonego surowca wtórnego do sortowni jakim jest szkło, jest bardzo zmienna, można przyjąć tendencję wzrostu uwzględniając tylko sierpień i wrzesień roku 2013 w odniesieniu do analogicznych miesięcy roku 2012, zakładając że miesiąc lipiec 2013 był okresem przejściowym i może nie być zgodny z tendencją. W przypadku tworzyw sztucznych dostarczanych jako posegregowany surowiec wtórny można zauważyć tendencję wzrostu, po 1 lipca 2013 roku.

### 3.5. Odpady z cmentarzy, wielkogabarytowe, budowlane.



Rys.5. Odpady z cmentarzy, wielkogabarytowe i budowlane dostarczane do ZZO.

Na podstawie powyższego wykresu (Rys. 5.) można wywnioskować że na ilość dowożonych odpadów z cmentarzy, budowlanych oraz wielkogabarytowych, obowiązujące zmiany prawne po 1 lipca 2013 nie były znaczące. Ilość ich powstająca jest zależna w głównej mierze od czynników zewnętrznych, głównie społecznych.

#### **4. WNIOSKI**

- Można uznać że udział odpadów w poszczególnych miesiącach dostarczanych do ZZO w roku 2012 i 2013 był zbliżony.
- Po 1 lipca 2013 roku nastąpił wzrost ilości dostarczanych odpadów do ZZO w porównaniu do analogicznego okresu dla roku 2012, przyczynami tego mogły być:
  - uprzywilejowana pozycja w przetargach nowoczesnych zakładów zagospodarowania odpadów,
  - nieopłacalność nielegalnych składowisk odpadów.
- W analizowanym okresie roku 2013 następowała delikatna tendencja wzrostu dostarczanych odpadów do ZZO względem analogicznego okresu roku 2012.
- Odsetek niesegregowanych odpadów dostarczonych do sortowni w analizowanym okresie roku 2013 sukcesywnie spadał. Jednak odpady niesegregowane w roku 2013 oraz 2012 były dominującymi odpadami dostarczonymi do ZZO.
- Po 1 lipca 2013 nastąpił wzrost dostarczanych odpadów ulegających biodegradacji do ZZO.

#### **SPIS OZNACZEŃ**

ZZO – Zakład Zagospodarowania Odpadów w Poświętnem.

#### **LITERATURA**

[1] – Stanisław Biedugnis, Paweł Podwójci, Mariusz Smolarkiewicz „*Optymalizacja gospodarką odpadami komunalnymi w skali mikro i makroregionalnej*” Polska Akademia Nauk, Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Warszawa 2003.

[2] – Stanisław Biedugnis, Paweł Podwójci, Mariusz Smolarkiewicz „*Zarządzanie gospodarką odpadami komunalnymi w skali mikro i makroregionalnej*” Polska Akademia Nauk, Instytut Podstawowych Problemów Techniki, Warszawa 2003.

[3] – Ustawa z dnia 1 lipca 2011 r. o zmianie ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach oraz niektórych innych ustaw (Dz. U. 2011 nr 152 poz. 897).

## **PRODUKCJA PALIW ALTERNATYWNYCH Z ODPADÓW KOMUNALNYCH W WOJEWÓDZTWIE MAŁOPOLSKIM – STAN OBECNY I PROGNOZA ZMIAN DO ROKU 2020**

**Magdalena Kasietczuk**

*AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska,  
Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska,  
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

[mkasiet@agh.edu.pl](mailto:mkasiet@agh.edu.pl)

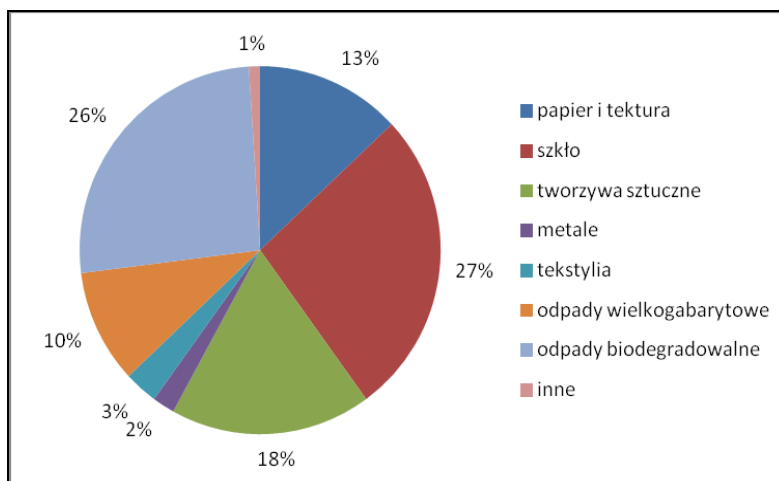
### **1. WSTĘP**

Odpady komunalne są to odpady, które powstają w gospodarstwach domowych i są związane z nieprzemysłową działalnością człowieka. W roku 2010 w województwie małopolskim wytworzono ogółem 1 018 616 Mg odpadów komunalnych, natomiast zebranych zostało 766 377 Mg [1]. Zgodnie z art. 14 Ustawy o Odpadach z dnia 14 grudnia 2012 [2], określone odpady np. przetworzone odpady komunalne mogą być brane pod uwagę jako źródło energii odnawialnej i spełniać funkcje paliw alternatywnych. Paliwa produkowane na bazie odpadów komunalnych, to m.in. paliwo RDF (Refuse Derived Fuel), paliwo BRAM (Brennstoff aus Müll), czy paliwo INBRE (Industrial Brennstoff). Paliwa te charakteryzują się wartością opałową wynoszącą średnio 18 MJ/kg, ciepłem spalania równym około 21 MJ/kg oraz zawartością wilgoci wynoszącą odpowiednio 8% [3]. Jednym z ważniejszych producentów paliwa alternatywnego jest m.in. Przedsiębiorstwo Usług Komunalnych „Empol” w Gorlicach, w województwie małopolskim, gdzie zagospodarowuje się w ten sposób średnio 6000 Mg miesięcznie odpadów komunalnych [4].

### **2. PRODUKCJA PALIW ALTERNATYWNYCH Z ODPADÓW KOMUNALNYCH – STAN OBECNY**

W województwie małopolskim prognozuje się, iż w latach 2012-2020 ilość odpadów komunalnych wytwarzanych na terenie województwa będzie wzrastać, osiągając wartość 1 049 tys. Mg w roku 2012 oraz 1 147,4 tys. Mg w roku 2020. Obecnie głównym sposobem gospodarowania odpadami komunalnymi na terenie województwa małopolskiego jest deponowanie ich na składowiskach. Według danych GUS w 2010 roku, 91 % masy zmieszanych odpadów komunalnych zostało unieszkodliwione na składowiskach, 5% zostało wysegregowane z odpadów zmieszanych, natomiast procesom przekształcania biologicznego poddano jedynie 3,3% masy odpadów [5].

Na terenie województwa można wyodrębnić 6 regionów gospodarki odpadami: krakowski, tarnowski, sądecko – gorlicki, nowotarsko – tatrzański, myślenicki oraz zachodni. Z tych regionów, w roku 2011, selektywnie zebrano łącznie 113,9 tys. Mg odpadów, co stanowiło 15,2% masy wszystkich zebranych odpadów. Wyniki selektywnej zbiórki odpadów komunalnych według rodzaju materiału zobrazowano na rysunku 1. Warto zauważyć, iż 60% tych odpadów, stanowią odpady o charakterze „surowców wtórnych” lub „paliwa alternatywnego”.



Rys 1. Masa odpadów komunalnych zebranych selektywnie w 2011 r. według rodzaju materiału (źródło danych: GUS)[5]

Przykładowo, do produkcji paliwa alternatywnego o kodzie 191210 mogą być wykorzystywane odpady komunalne łącznie z frakcjami gromadzonymi selektywnie – grupa 20 (odpady o następujących kodach: 20 01 01; 20 01 10; 20 01 11; 20 01 25; 20 01 28; 20 01 38; 20 01 39)[6]. Obecnie na terenie województwa funkcjonują sortownie odpadów komunalnych wraz z instalacjami do produkcji paliwa alternatywnego lub instalacjami do mechaniczno – biologicznego przetwarzania odpadów. Instalacje o największych zdolnościach przerobowych są podane w tabeli 1.

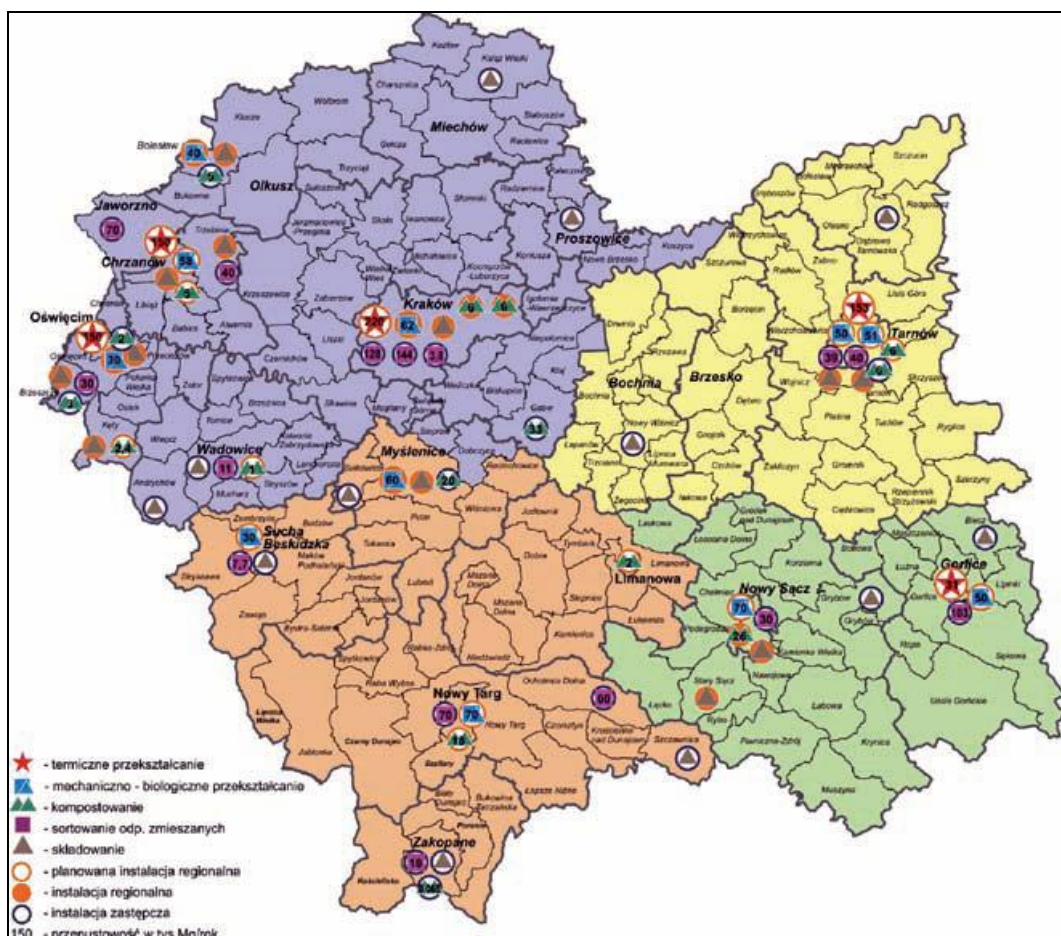
Tabela 1. Wykaz instalacji do produkcji paliwa alternatywnego[1].

Nazwa instalacji	Właściciel	Rejon	Zdolności przerobowe [Mg/rok]
Sortownia odpadów komunalnych wraz z instalacją do produkcji paliwa alternatywnego	MIKI RECYKLING Sp. z o.o.	Miasto Kraków	144 000
Sortownia odpadów zmieszanych wraz z instalacją do produkcji paliwa alternatywnego	Przedsiębiorstwo Usług Komunalnych Van Gansenwinkel Kraków Sp. z o.o.	Miasto Kraków	128 000
Instalacja do mechaniczno – biologicznego przetwarzania odpadów	IB Sp. z o.o. Zakład Pracy Chronionej, Biały Dunajec	Powiat Nowotarski	70 000
Sortownia odpadów zmieszanych wraz z linią do produkcji paliwa alternatywnego	EMPOL Przedsiębiorstwo Usług Komunalnych	Powiat Gorlicki	200 000

### 3. PRODUKCJA PALIW ALTERNATYWNYCH Z ODPADÓW KOMUNALNYCH – PROGNOZA ZMIAN

Projekt Planu Gospodarki Odpadami określa cele i kierunki działań na lata 2011 – 2016 z perspektywą na lata późniejsze, tj. do 2020 roku.

Główne założenia planu dotyczą: ograniczenia ilości deponowanych odpadów komunalnych na składowiskach, przygotowania odpadów do ich ponownego użycia oraz energetycznego wykorzystania. Wiąże się to bezpośrednio z zwiększeniem produkcji paliw alternatywnych z odpadów komunalnych. Na rysunku 2 przedstawiono planowane instalacje regionalne oraz zastępcze.



Rys.2. Podział województwa małopolskiego na regiony gospodarki odpadami komunalnymi wraz z istniejącymi i planowanymi regionalnymi oraz zastępczymi instalacjami do przetwarzania odpadów komunalnych [5].

Należą do nich:

- Budowa zakładu paliw alternatywnych, 20 000 Mg/rok, Jednostka Ratownictwa Chemicznego w Tarnowie,
- Instalacja do produkcji paliwa alternatywnego, 10 000 Mg/rok Miejskie Przedsiębiorstwo Gospodarki Komunalnej w Tarnowie
- Instalacja mechaniczno-biologicznej stabilizacji, kompostownia wraz z linią do produkcji paliwa alternatywnego, 100 000 Mg/rok, EMPOL Przedsiębiorstwo Usług Komunalnych.
- Budowa regionalnego zakładu zagospodarowania odpadów, mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów wraz z linią do produkcji paliwa alternatywnego, NOVA Sp. z o.o. w Nowym Sączu.

- Linia mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów wraz z linią do wytwarzania paliwa alternatywnego w Balinie, ZGOK Sp. z o.o. Balin.
- Linia sortownicza do zmieszanych odpadów komunalnych wraz z linią do produkcji paliwa alternatywnego w Brzeszczach, 30 000 Mg/rok, Agencja Komunalna w Brzeszczach.

#### **4. WNIOSKI**

Nadal, głównym sposobem gospodarowania odpadami komunalnymi w województwie Małopolskim jest ich deponowanie na składowiskach. W związku z tym, Plan Gospodarki Odpadami Województwa Małopolskiego zakłada intensyfikację ponownego wykorzystania i recyklingu odpadów m.in. z gospodarstw domowych do poziomu 50% ich masy.

Stwarza to bardzo dobrą sposobność do produkcji paliw alternatywnych z odpadów komunalnych, co ma korzystny wpływ na wypełnienie zaleceń UE w zakresie gospodarki odpadami. W województwie Małopolskim aktualne zdolności przerobowe zakładów produkcji paliw alternatywnych to nieco ponad 500 tys. Mg rocznie. Planuje się budowę nowych instalacji, których moce przerobowe będą wynosić prawie 200 tys. Mg rocznie. Jednakże, widoczny problem stanowi niestabilny przepływ odpadów. Zagospodarowanie odpadów komunalnych nie jest prowadzone optymalnie, tak aby zarówno zaspokajać potrzeby instalacji regionalnych jak i zastępczych. Rozwiązaniem jest konsekwentne przestrzeganie wymogów prawnych w kwestii gospodarowania odpadami oraz ciągła kontrola strumieni odbieranych odpadów od mieszkańców na zlecenie gmin.

#### **LITERATURA**

[1] Plan Gospodarki Odpadami Województwa Małopolskiego,

(<http://www.malopolskie.pl/Srodowisko/Odpady>).

[2] Ustawa o odpadach z 14 grudnia 2012, Dz.U. 2013 poz. 21.

[3] Mokrzycki E., Uliasz-Boheńczyk A., Paliwa alternatywne dla przemysłu cementowego, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 2004.

[4] Oleniacz R., Rataj L., Wyrostek M., Produkcja stałego paliwa wtórnego na przykładzie przedsiębiorstwa usług komunalnych „Empol” Sp. z o.o., Paliwa z Odpadów, praca zbiorowa pod red. Andrzeja J. Wandrasza, Poznań 2011.

[5] Raport o stanie środowiska w roku 2011 sporządzony dla województwa małopolskiego, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie, Kraków 2012.

[6] Paliwo alternatywne na bazie sortowanych odpadów komunalnych, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2008.



## MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA RADIACYJNEJ TECHNOLOGII OCZYSZCZANIA SPALIN W PRAKTYCE PRZEMYSŁOWEJ

Andrzej G. Chmielewski<sup>a,b</sup>, Andrzej Pawelec<sup>a</sup>, Sylwia Witman-Zajac<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

<sup>b</sup> Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, ul. Waryńskiego 1,  
00-645 Warszawa

[a.pawelec@ichtj.waw.pl](mailto:a.pawelec@ichtj.waw.pl)

Słowa kluczowe: oczyszczanie spalin, wiązka elektronów, technologie plazmowe.

### 1. WSTĘP

Zanieczyszczenie powietrza stanowi jeden z istotniejszych problemów ochrony środowiska z uwagi na jego ponadregionalny charakter. Zanieczyszczenia emitowane w jednym miejscu mogą być transportowane na znaczne odległości, powodując istotne szkody dla środowiska oraz zdrowia ludzi. Dlatego też zaostrzane jest narodowe i międzynarodowe ustawodawstwo dotyczące emisji szkodliwych substancji do środowiska. Implikuje to rozwój technologii kontroli emisji.

Plazmowe metody kontroli emisji należą najbardziej obiecujących technologii nowej generacji. Metody te pozwalają na usuwanie takich zanieczyszczeń jak tlenki siarki i azotu, lotne związki organiczne, dioksyny i inne z wysoką skutecznością [1]. Jednym z ciekawszych zastosowań metod plazmowych jest neutralizacja odorów wydzielanych w oczyszczalniach ścieków, kompostowniach i innych instalacjach komunalnych.

Spośród znanych metod plazmowych na szczególną uwagę zasługuje metoda oczyszczania spalin z użyciem wiązki elektronów. W tej metodzie plazma wytwarzana jest w reaktorze pod wpływem wiązki wysokoenergetycznych elektronów, co indukuje szereg reakcji chemicznych prowadzących do utlenienia  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  oraz  $\text{NO}$  do  $\text{NO}_2$ , a następnie w reakcji z parą wodną i amoniakiem wytworzeniu aerozolu odpowiednich soli amonowych [2, 3]. Powstające stałe produkty reakcji są wychwytywane za pomocą elektrofiltra, zaś oczyszczone gazy spalinowe mogą być emitowane do atmosfery.

Do zalet radiacyjnej technologii oczyszczania spalin należą: możliwość jednoczesnego usuwania wielu zanieczyszczeń ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , lotnych związków organicznych [4], rtęci [5] i innych) z wysoką skutecznością, brak stałych lub ciekłych odpadów dzięki rolniczemu wykorzystaniu produktu ubocznego, a także prostota konstrukcji, dzięki czemu technologia radiacyjna nadaje się bardzo dobrze do zastosowania w obiektach modernizowanych. Dodatkowo technologia ta jest konkurencyjna pod względem ekonomicznym w stosunku do konwencjonalnych metod odsiarczania i odazotowania spalin.

Pierwsze badania nad zastosowaniem wiązki elektronów do oczyszczania spalin prowadzone były w Japonii w latach siedemdziesiątych XX w. [6]. Pierwotnie proces został opracowany do usuwania dwutlenku siarki z procesów metalurgicznych (spiekania rud), jednakże szybko została zauważona możliwość jednoczesnego usuwania  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$ . W ciągu następnych dziesięciu lat nastąpił gwałtowny rozwój tej technologii. Badania były prowadzone w skali laboratoryjnej i pilotowej w takich krajach jak Niemcy, USA, Japonia, Chiny czy Polska. Prace te były nakierowane na zastosowanie technologii radiacyjnej w energetyce na kotłach opalanych węglem kamiennym. Na podstawie zebranych doświadczeń dokonano wdrożenia radiacyjnej technologii oczyszczania spalin w skali przemysłowej. Na świecie powstały trzy tego typu instalacje w Chengdu [7] i Hangzhou (Chiny) oraz w Polsce w Elektrowni Pomorzany w Szczecinie [8]. Obecnie na świecie funkcjonuje tylko jedna instalacja oczyszczania spalin metoda radiacyjną - w Polsce.

Demonstracyjno przemysłowa instalacja oczyszczania spalin w Elektrowni Pomorzany oczyszcza spaliny o natężeniu strumienia od 100 do 270 tys. Nm<sup>3</sup>/h pochodzące z dwóch kotłów Bensona o mocy 100 MW<sub>t</sub> opalanych węglem kamiennym. Stężenia zanieczyszczeń na wlocie do instalacji wynoszą odpowiednio 2000 mg/Nm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> i 400 – 600 mg/Nm<sup>3</sup> NO<sub>x</sub>. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń dochodzi do 70% w przypadku NO<sub>x</sub> i 98% w przypadku SO<sub>2</sub>. Doświadczenia zebrane podczas eksploatacji tej instalacji potwierdziły jej zalety oraz przydatność do zastosowań przemysłowych.

Pomimo swoich zalet, technologia oczyszczania spalin z wykorzystaniem wiązki elektronów nie jest powszechnie stosowana. Wynika to z faktu, że jest to technologia stosunkowo nowa i wobec niewielkiej ilości instalacji referencyjnych obciążona wysokim ryzykiem inwestycyjnym. Dodatkowo rynek europejski jest w większości nasycony konwencjonalnymi instalacjami kontroli emisji spalin i nie ma zapotrzebowania na nowe inwestycje. Dlatego też poszukiwane są nowe możliwości zastosowań tej technologii pod kątem potencjalnych wdrożeń.

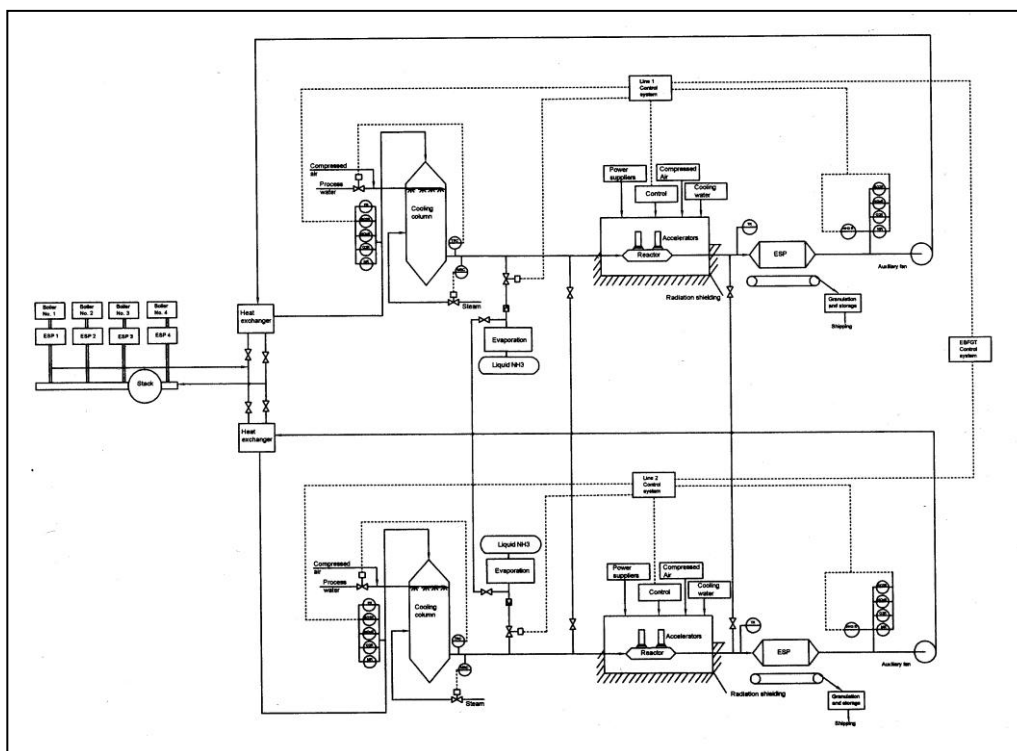
## **2. KIERUNKI ROZWOJU TECHNOLOGII**

Badania w skali pilotowej nad zastosowaniem technologii radiacyjnej do oczyszczania spalin pochodzących ze spalania węgla brunatnego prowadzone były w Elektrowni Maritza East 2 w Bułgarii [9]. Była to pierwsza próba zastosowania technologii radiacyjnej do spalin z kotłów opalanych innym paliwem niż węgiel kamienny. Wybudowana tam instalacja zaprojektowana była na oczyszczanie strumienia spalin o natężeniu 10 000 Nm<sup>3</sup>/h. Spaliny z tej elektrowni charakteryzowały się bardzo wysokim stężeniem SO<sub>2</sub> (16 100 mg/Nm<sup>3</sup>) oraz wysoką wilgotnością (16 – 18% obj.). Stężenie NO<sub>x</sub> było stosunkowo niskie i mieściło się w zakresie 95 – 112 ppm. Uzyskano wysokie stopnie usunięcia zanieczyszczeń odpowiednio 99,4% dla SO<sub>2</sub> i 82,9% dla NO<sub>x</sub>. Podczas badań wykazano możliwość stosowania metody radiacyjnej do gazów o wysokiej wilgotności bez wpływu na jakość produktu ubocznego procesu. Wykazano również celowość stosowania tej technologii w przypadku wysokich stężeń SO<sub>2</sub>.

Badania pilotowe w Elektrowni Maritza East 2 miały na celu przygotowanie do budowy przemysłowej instalacji oczyszczania spalin metoda radiacyjną, jednak zarząd elektrowni zdecydował o budowie instalacji odsiarczania metodą moką. W związku z tym została znaleziona nowa lokalizacji dla wdrożenia technologii radiacyjnej w Bułgarii – w Elektrociepłowni Sviloza w Swisztowie. Planowana instalacja ma oczyszczać do 608 000 Nm<sup>3</sup>/h spalin o wlotowym stężeniu zanieczyszczeń 3800 mg/Nm<sup>3</sup> (SO<sub>2</sub>) oraz 1400 mg/Nm<sup>3</sup> (NO<sub>x</sub>). Wymagane stopnie usunięcia wynoszą 72% dla SO<sub>2</sub> i 57% dla NO<sub>x</sub>.

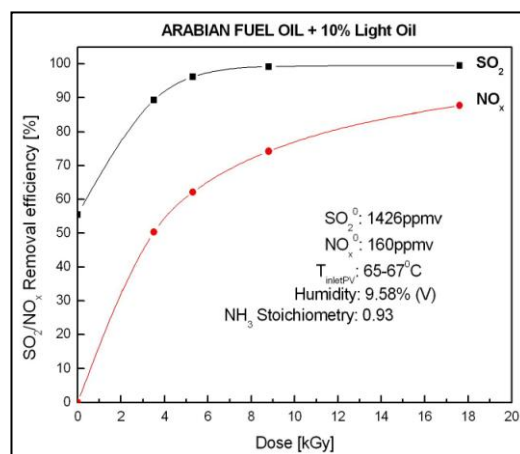
Dla rozpatrywanej instalacji Instytut Chemii i Techniki Jądrowej wykonał założenia projektowe będące podstawą dalszych prac projektowych. Zaproponowano wykonanie instalacji w postaci dwóch równoległych linii technologicznych (Rys. 1), przy czym druga linia miałaby być realizowana po wybudowaniu i uruchomieniu pierwszej. Linie te będą połączone ze sobą w taki sposób, aby podczas napraw lub konserwacji jednej linii druga mogła pracować. Rozwiązanie takie zastosowano w celu zwiększenia niezawodności i dyspozycyjności całego systemu. Oczyszczane gazy będą napromieniowane za pomocą sześciu akceleratorów elektronów o mocy 500 kW i energii wiązki 1,25 MeV każdy, po trzy na każdą linię technologiczną.

Pomimo zaawansowanych prac nad wdrożeniem technologii radiacyjnej w TPS Sviloza, prace zostały zawieszono z uwagi na problemy finansowe inwestora.



Rys. 1. Schemat koncepcyjny instalacji oczyszczania spalin w TPS Sviloza w Bułgarii.

Badania nad zastosowaniem radiacyjnej technologii oczyszczania spalin do gazów pochodzących ze spalania paliw ciekłych prowadzone były w laboratorium Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej [10]. Badane były trzy rodzaje ciężkiego oleju opałowego o zawartości siarki od 2,81 do 3,1%. Gazy powstające w wyniku spalania tych olejów charakteryzowały się wysokimi stężeniami  $\text{SO}_2$  (powyżej 1200 ppmv) oraz wilgotnością w granicach 8,5 – 9,5% obj. Stężenie tlenu było w granicach 3,5 – 4,5%. Podczas prowadzonych prac badano wpływ takich parametrów procesowych jak dawka zaabsorbowana, stężenie amoniaku temperatura procesu czy wilgotność gazów na skuteczność usuwania zanieczyszczeń. Uzyskano wysokie stopnie redukcji zanieczyszczeń dochodzące do 98% w przypadku  $\text{SO}_2$  oraz do 82% w przypadku  $\text{NO}_x$  (Rys. 2). Stwierdzono, że proces przebiega według tych samych reguł niezależnie od stosowanego paliwa. Uzyskane wyniki wskazały na możliwość stosowania radiacyjnej metody oczyszczania spalin dla paliw ciekłych.



Rys. 2. Zależność stopnia usunięcia  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$  od dawki zaabsorbowanej w przypadku paliw ciekłych.

Wyniki badań laboratoryjnych były na tyle obiecujące, że podjęto decyzję o kontynuacji badań w skali pilotowej. W tym celu wbudowana została instalacja pilotowa w Rafinerii Jeddah w Arabii Saudyjskiej. Instalacja oczyszczała strumień gazów o natężeniu do 2 000 Nm<sup>3</sup>/h pobieranych z kotła opalanego olejem opałowym. Stężenia zanieczyszczeń na wlocie do instalacji wynosiły 1300 – 1500 ppmv dla SO<sub>2</sub> i 140 – 160 ppmv dla NO<sub>x</sub>, zaś wilgotność spalin 9,6 do 10,4% obj. Instalacja pilotowa oparta była na unikatowym w skali światowej mobilnym akceleratorze elektronów dostarczonym przez firmę EB-tech z Korei Południowej. Głównymi elementami instalacji były węzeł nawilżania i odpylania spalin, układ dozowania amoniaku, układ reakcyjny z mobilnym akceleratorem elektronów, układ odbioru produktu ubocznego oraz wentylator wyciągowy z kominem (Rys. 3).



Rys. 3. Widok ogólny pilotowej instalacji oczyszczania spalin w Rafinerii Jeddah.

1 komin kotła olejowego, 2 kocioł olejowy, 3 przewody spalin, 4 pomieszczenie pomiarowe, 5 węzeł nawilżania spalin, 6 komin instalacji pilotowej, 7 filtr workowy, 8 przewody spalin, 9 cyklon, 10 węzeł dozowania amoniaku, 11 układ reakcyjny.

Wyniki badań pilotowych potwierdziły wnioski z uprzednio prowadzonych prac laboratoryjnych. Uzyskane w trakcie badań stopnie usunięcia zanieczyszczeń osiągnęły 98,5% dla SO<sub>2</sub> i 79,1% dla NO<sub>x</sub> w przypadku optymalnych warunków procesu (temperatura 62°C; stechiometria amoniaku 0,9; wilgotność 10,3% obj.; dawka 10 kGy). Dla wyższych temperatur osiągnięto 83,1% redukcję tlenków azotu.

Istotnym elementem badań była analiza przydatności produktu ubocznego do zastosowań rolniczych. Otrzymany produkt składał się z 98 – 99% z siarczanu amonu z niewielką domieszką azotanu amonu. Zawartość metali ciężkich dla badanych 8 pierwiastków (As, Cd, Cr, Co, Pb, Hg, Ni, Zn) były o jeden lub dwa rzędy wielkości mniejsze od dopuszczalnych norm. Uzyskane wyniki badań pilotowych są podstawą do przygotowania planowanego wdrożenia w skali przemysłowej.

### 3. POTENCJALNE OBSZARY ZASTOSOWAŃ

Potencjalnych obszarów zastosowań technologii należy szukać w odniesieniu do procesów powodujących największą emisję zanieczyszczeń do środowiska. Emisja tlenków siarki i azotu w Polsce w 2010 roku została scharakteryzowana w tabeli 1.

Tabela 1. Emisja tlenków siarki i azotu w Polsce w 2010 roku [11].

Procesy emisji	Emisja [10 <sup>3</sup> t]	
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
Produkcja i transformacja energii	509,85	287,32

Procesy spalania poza przemysłem	268,99	100,27
Procesy spalania w przemyśle	188,47	97,18
Procesy produkcyjne	4,33	6,92
Transport drogowy	1,31	272,74
Inne pojazdy i urządzenia	0,57	100,29
Zagospodarowanie odpadów	0,08	2,08
RAZEM	973,59	866,81

Podane dane wskazują, że największym źródłem emisji są procesy spalania w energetyce. Ponadto duża emisja notowana jest w przypadku procesów spalania w przemyśle i poza nim, jednak procesy spalania poza przemysłem wiążą się z emisją rozproszoną z takich źródeł jak gospodarstwa domowe, usługi, rolnictwo itp. Emisje zanieczyszczeń nieorganicznych do atmosfery ze źródeł przemysłowych związane są zwłaszcza z takimi branżami jak przemysł metalurgiczny, zwłaszcza procesy spiekania rud, cementownie, rafinerie, przemysł chemiczny i inne. W przypadku tlenków azotu duża emisja notowana jest też ze źródeł mobilnych (transport i inne pojazdy).

Z uwagi na budowę instalacji oczyszczania spalin opartą o akcelerator elektronów, technologia ta najlepiej nadaje się do oczyszczania gazów ze średniej i dużej wielkości źródeł stacjonarnych. Przeprowadzone badania wykazały, że proces oczyszczania spalin wykorzystujący wiązkę elektronów jest bardzo elastyczny i może być stosowany w większości przypadków dotyczących procesów spalania. Jednakże większość elektrowni wyposażonych jest już w konwencjonalne instalacje kontroli emisji. Dlatego też potencjalnych zastosowań technologii radiacyjnej należy szukać w przypadku kontroli emisji zanieczyszczeń z szeroko pojętych procesów spalania procesów przemysłowych. Jako najbardziej obiecujące należałoby tu wymienić procesy spalania w rafineriach, cementowniach, czy zakładach spiekania rud. Ponadto z uwagi na możliwość jednoczesnego usuwania wielu zanieczyszczeń technologia ta może również znaleźć swoje zastosowanie do kontroli emisji w przemyśle chemicznym czy w spalarniach odpadów. Należy zauważyć, że radiacyjna technologia oczyszczania spalin jest procesem łatwo adoptowalnym do wymagań inwestora i wymienione przykłady nie wyczerpują możliwości stosowania technologii radiacyjnej w przemyśle.

#### 4. WNIOSKI

Technologia oczyszczania spalin z użyciem wiązki elektronów jest najbardziej zaawansowaną plazmową technologią kontroli emisji zanieczyszczeń do atmosfery. Technologia ta została wdrożona w Elektrowni Pomorzany w Szczecinie, gdzie potwierdziła swoją przydatność do zastosowań przemysłowych. Technologia ta jest bardzo elastyczna z uwagi na warunki procesu, jak i potencjalne zastosowania. Do najważniejszych obszarów potencjalnych zastosowań technologii radiacyjnej należą procesy spalania w przemyśle ze szczególnym uwzględnieniem rafinerii, cementowni spiekalni rud. Proces ten może być również stosowany do kontroli emisji ze spalarni odpadów.

Obecne kierunki rozwoju radiacyjnej technologii oczyszczania spalin obejmują przede wszystkim demonstrację możliwości zastosowania tej metody dla konkretnych procesów emisji zanieczyszczeń i nakierowane są na przewidywane wdrożenia.

Praca została wykonana w ramach projektów #033 PlasTEP oraz #104 PlasTEP+ finansowanych przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego, Program Regionu Morza Bałtyckiego 2007-2013.

## **LITERATURA**

- [1] Brandenburg R., Chmielewski A.G., i inni., Plasma-Based Depollution of Exhausts: Principles, State of the Art and Future Prospects, w: Monitoring, Control and Effects of Air Pollution, InTech, Rijeka 2011, ISBN 978-953-307-526-6
- [2] Tokunaga O, Suzuki N. Radiation chemical reactions in NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removals from flue gas. Radiat. Phys. Chem., 1984, 24, 145-165.
- [3] Mätzing H., Chemical kinetics of flue gas cleaning by irradiation with electron. Advances in Chem. Phys., 1991, 80, 315-402.
- [4] Hirota K., Sakai H., Washio M., Kojima T., Application of electron beams for the treatment of VOC streams, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 1185–1191.
- [5] Kim, J.-C., Kim, K.-H., Armendariz, A., Al-Sheikhly, M.,. Electron beam irradiation for mercury oxidation and mercury emission control. J. Environ. Eng., 2010, 136, 554–559.
- [6] Güven O., Paur H.R. et al., Radiation processing of flue gases: guidelines for feasibility studies, IAEA-TECDOC-1189, 2000, 1-35.
- [7] Doi Y., Nakanishi I. and Konno Y., Operational experience of a commercial scale plant of electron beam purification of flue gas, Radiat. Phys. Chem., 2000, 57, 495-499.
- [8] Chmielewski A.G., Licki J., Pawelec A., i inni., Operational experience of the industrial plant for electron beam flue gas treatment, Radiat. Phys. Chem., 2004, 71, 441-444.
- [9] Doutschinov N., Results of the startup operation of a pilot plant installation electron beam flue gases treatment in the Maritsa East 2 Thermal Power Plant, w: Radiation treatment of gaseous and liquid effluents for contaminant removal, Proceedings of a technical meeting held in Sofia, Bulgaria, 7-10 September 2004, IAEA-TECDOC-1473, December 2005.
- [10] Basfar A.A., Fageeha O.I., i inni, Electron beam flue gas treatment (EBFGT) technology for simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from combustion of liquid fuels, Fuel, 2008, 87, 1446–1452.
- [11] Ochrona środowiska 2012, GUS, Warszawa 2012,  
[www.stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/se\\_ochrona\\_srodowiska\)2012.pdf](http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/se_ochrona_srodowiska)2012.pdf)

# ZASTOSOWANIE WŁÓKIEN SPME POKRYTYCH ZREDUKOWANYM TLENKIEM GRAFENU/NANORURKAMI WĘGLOWYMI W ANALIZIE GC ZANIECZYSZCZEŃ CHLOROORGANICZNYCH

**Andrzej Świątkowski<sup>a</sup>, Ludwika Lipińska<sup>b</sup>, Joanna Jagiełło<sup>b</sup>, Monika  
Sankowska<sup>a</sup>, Krzysztof Kuśmierk<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa*

<sup>b</sup>*Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa*

[a.swiatkowski@wp.pl](mailto:a.swiatkowski@wp.pl)

Słowa kluczowe: SPME, zredukowany tlenek grafenu, nanorurki węglowe, 4-chlorofenol.

## 1. WSTĘP

Zanieczyszczenia środowiska wodno-glebowego szkodliwymi substancjami organicznymi stanowią coraz poważniejszy problem. Chodzi tu o różnorodność substancji trafiających do środowiska, skalę zagrożenia, stopień szkodliwości poszczególnych substancji dla organizmów roślinnych, zwierzęcych i człowieka. Istotnym zagadnieniem staje się, więc ograniczenie ich ilości przedostających się do poszczególnych elementów środowiska, ich usuwanie, gdy już się tam znajdują oraz monitoring pozwalający śledzić zmiany ich zawartości.

W ostatnich latach obserwuje się szybki rozwój analizy środowiskowej. Dotyczy to licznych prac badawczych, a także dużego postępu w produkowanej nowej aparaturze analitycznej. Na uwagę zasługuje coraz szersze stosowanie w niektórych metodach analitycznych nanomateriałów węglowych takich jak grafen czy nanorurki węglowe. Często prowadzi to do istotnej poprawy jakości uzyskiwanych wyników.

Mikroekstrakcja do fazy stałej (ang. *Solid Phase Microextraction*, SPME) jest metodą izolacji i wzbogacania analitów z próbek stałych, ciekłych i gazowych poprzedzającą analizę chromatograficzną. SPME zyskuje rosnącą popularność wśród analityków, staje się alternatywą dla innych metod przygotowania próbek środowiskowych [1]. Pokrycie włókna SPME powinno charakteryzować się odpowiednimi właściwościami fizycznymi i chemicznymi pozwalającymi osiągnąć optymalną selektywność i efektywność procesu ekstrakcji. W wielu ośrodkach badawczych podjęto próby użycia w powłokach włókien SPME nanomateriałów spodziewając się poprawy parametrów procesu [2, 3]. Przykładem może być zastosowanie nanorurek węglowych [3-7] czy grafenu [8-11]. Wytworzone włókna testowano metodą chromatograficzną w oznaczaniu stężeń różnych substancji w roztworach wodnych.

W niniejszej pracy otrzymano nowe powłoki włókien SPME i zastosowano do chromatograficznej analizy 4-chlorofenolu (4-CP) w roztworach wodnych. Materiałem wykorzystanym do pokrycia włókien SPME były dwie różne próbki zredukowanego tlenku grafenu i dla porównania funkcjonalizowane (-OH) wielościenne nanorurki węglowe. Ich właściwości scharakteryzowano wykorzystując spektroskopię ramanowską. Strukturę powierzchni nowych włókien scharakteryzowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Otrzymane włókna SPME porównano z komercyjnym włóknem wykonanym z polidimetylosiloksanu i diwinylobenzenu (PDMS/DVB).

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. Materiały i aparatura

Wielościenne nanorurki węglowe funkcjonalizowane grupami hydroksylowymi (CNT-OH) zakupiono w Chengdu Organic Chemicals Co Ltd., Chińskiej Akademii Nauk (Chengdu,

Chiny). Z kolei próbki redukowanego tlenku grafenu (rGO) wytworzono w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

Procedura otrzymania rGO(HI): do 200 mg tlenku grafenu dodano 150 ml H<sub>2</sub>O oraz 60 ml HI o stężeniu 57%, mieszaninę ogrzewano cały czas mieszając przez 2 godz. w temp. 80°C, następnie wytrącony czarny osad rGO przemywano dużą ilością wody dla usunięcia HI, a oczyszczony rGO suszono w liofilizatorze. W przypadku rGO(HBr) do 200 mg GO dodawano 150 ml H<sub>2</sub>O oraz 200 ml HBr o stężeniu 40%, dalsza procedura jak powyżej.

Dla oceny i porównania właściwości zastosowanych jako sorbenty materiałów węglowych zarejestrowano dla nich widma ramanowskie na spektrometrze Renishaw InVia z wykorzystaniem lasera o długości fali 532 nm.

Odczynniki metylotrimetoksylodiol i metylohydroksylodiol otrzymano z firmy ABCR GmbH&Co.KG (Niemcy). Kwas trifluorooctowy oraz 4-chlorofenol zakupiono w Sigma-Aldrich Co. LLC (Niemcy). Wodorotlenek sodu oraz kwas solny dostarczyła firma Chempur (Polska).

W badaniach wykorzystano komercyjne włókno SPME firmy Supelco, (Bellefonte, PA) wykonane z polidimetylosiloksanu i diwinylobenzenu (PDMS/DVB) o grubości 65 µm.

Wszystkie analizy przeprowadzono na chromatografii gazowej (GC) HP 6890 sprzężonym z detektorem emisji atomowej (AED) HP G 2350A firmy Hewlett Packard sterowanym przez program Chemstation HP 35920A. Temperatura dozownika GC wynosiła 250°C, a temperatura detektora AED 270°C. Gazem nośnym był hel, analizy prowadzono przy stałym natężeniu przepływu wynoszącym 1 mL/min. Gazem czyszczącym spektrometr był azot. Stosunek podziału strumienia w dozowniku wynosił 10:1. W badaniach użyto kapilarną kolumnę chromatograficzną typu ZB-5, firmy Zebron o wymiarach: 30 m x 0,32 mm x 0,5 µm, z 5% -difenilo, 95% -dimetylopolisiloksanem jako fazą stacjonarną. W badaniach stosowano następujący program temperaturowy pracy kolumny. Początkową temperaturę kolumny 70°C utrzymywano przez 2 min, a następnie podnoszono z prędkością 10°C/min do temperatury 250°C.

Zdjęcia powierzchni otrzymanych powłok sorpcyjnych SPME uzyskano wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy Auriga CrossBeam Workstation firmy Carl Zeiss.

## **2.2. Metodyka przeprowadzania ekstrakcji z próbek wody**

Roztwór 4-chlorofenolu stosowany do badań (o stężeniu 0,1 µmol/L) przygotowano poprzez rozpuszczanie odpowiedniej ilości związku w wodzie destylowanej.

Proces mikroekstrakcji prowadzono analizując fazę nadpowierzchniową nad próbką wody (HS-SPME). Próbki przygotowano poprzez umieszczenie 10 mL roztworu 4-chlorofenolu w 20 mL fiolkach. Ampułki następnie zamykano szczelnie przy użyciu kapsli z septą wykonaną z politetrafluoroetyleny i silikonu. Następnie próbki mieszano przez 60 min za pomocą wytrząsarki i pozostawiano na kolejne 60 min w celu ustalenia się równowagi pomiędzy stężeniem analitu w fazie wodnej a w fazie nadpowierzchniowej próbki.

Tak przygotowane próbki umieszczano w termostacie (w temperaturze 25°C). Włókno sorpcyjne SPME eksponowano w fazie nadpowierzchniowej próbki przez określony okres czasu. Po sorpcji analitu, włókno chowano w igle strzykawki, usuwano z fiolki, i natychmiast wprowadzono do dozownika GC w celu desorpcji i analizy. Temperatura i czas desorpcji wynosiły odpowiednio 250°C i 10 min.

## **2.3. Preparatyka nowych powłok sorpcyjnych**

Ze względu na swoje właściwości chemiczne jako włókna użyto światłowodu szklanego. Światłowód pozbawiono zewnętrznych powłok ochronnych metodą chemiczną. W tym celu 6-cm odcinki umieszczono w acetonie na czas 2 h. Następnie z włókien usuwano pozostałości rozpuszczalnika organicznego przy użyciu wody destylowanej. Kolejno poddawano je procesowi aktywacji w 1 M roztworze NaOH. Zabieg ten powodował generację grup hydroksylowych na powierzchni włókien. Po przepłukaniu wodą destylowaną, nadmiar



NaOH neutralizowano umieszczając włókna w 0,1 M roztworze HCl. Następnie włókna ponownie płukano w wodzie destylowanej aż do uzyskania odczynu obojętnego. Tak otrzymane włókna suszono w temperaturze pokojowej przez 24 h.

Powłoki sorpcyjne nanoszono na włókna stosując metodę zol-żel. Mieszaninę reakcyjną przygotowano poprzez dodanie do 5 mg wybranego sorbentu, odpowiednich ilości metylotrimetoksylanu, polidimetylosiloksanu oraz wody destylowanej. Po dokładnym rozтворzeniu sorbentu w mieszaninie dodawano roztwór katalizatora procesu żelowania, którym był 95% kwas trjfluorooctowy.

W tak przygotowanej mieszaninie zanurzano aktywowane włókna na określony czas. Włókna suszono w eksykatorze w temperaturze pokojowej przez 24 h. Następnie przygotowano nową mieszaninę i nanoszono kolejne warstwy. Czynność tę powtarzano aż do uzyskania powłoki o pożądanej grubości.

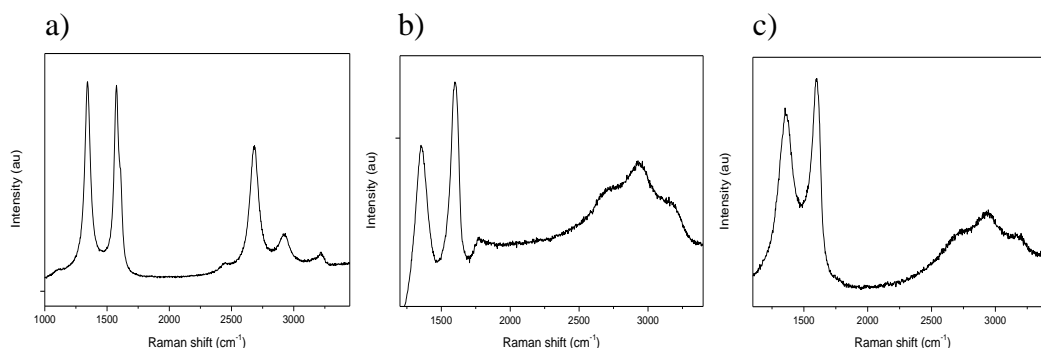
Tak otrzymane włókna SPME umieszczano w holderze. W tym celu zastosowano polimerową strzykawkę o pojemności 2 mL oraz stalową igłę o średnicy 0,7 mm. Stalową rurkę, w której umieszczono włókno mocowano do tłoka strzykawki za pomocą kleju epoksydowego.

Włókna SPME przygotowane według omówionej metody przed pierwszym użyciem poddawano procesowi kondycjonowania w temperaturze 250°C przez 2 h. Działanie to miało na celu usunięcie zanieczyszczeń oraz utwalenie połączenia pomiędzy warstwą sorpcyjną a powierzchnią włókna.

### 3. WYNIKI BADAŃ

#### 3.1. Charakterystyka materiałów sorpcyjnych

Zarejestrowane dla scharakteryzowania właściwości trzech materiałów węglowych użytych jako sorbenty w powłokach włókien SPME widma ramanowskie przedstawia Rys. 1.



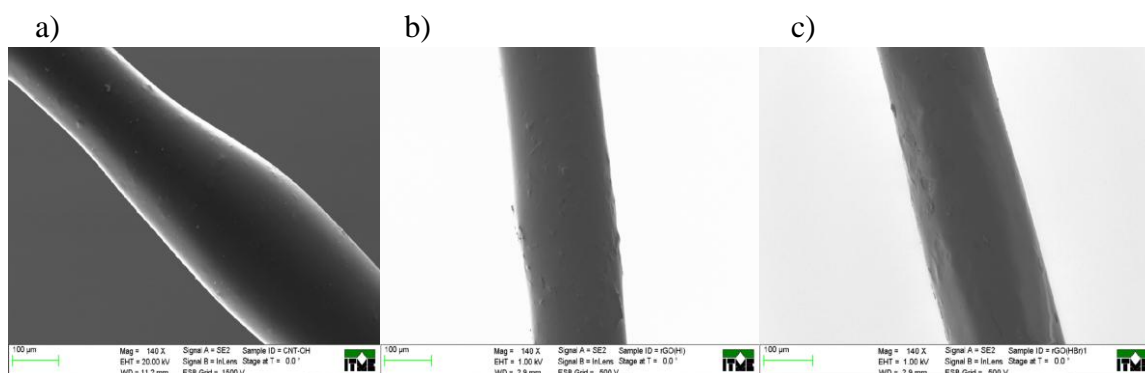
Rys. 1. Zarejestrowane widma ramanowskie dla zastosowanych jako sorbenty materiałów węglowych: a) CNT-OH, b) rGO(HI), c) rGO(HBr).

Na wszystkich trzech widmach ramanowskich można zaobserwować charakterystyczne piki D (ok. 1350 cm<sup>-1</sup>), G (ok. 1580 cm<sup>-1</sup>) i 2D (ok. 2700 cm<sup>-1</sup>). Wykazują one pewne różnice w położeniu (dla nanorurek wartości przesunięcia ramanowskiego są o kilka cm<sup>-1</sup> niższe niż dla obu rGO). Porównując widma (fwhm pasm) dla obu rGO można stwierdzić, że próbka rGO(HBr) ma więcej defektów DV (divacancies) i SW (Stone-Walesa) niż rGO(HI) oraz wykazuje większe utlenienie.

#### 3.2. Charakterystyka powierzchni otrzymanych powłok włókien SPME

Strukturę powierzchni nowo otrzymanych powłok sorpcyjnych zbadano na podstawie zdjęć ze skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys. 2). Uzyskane wyniki potwierdziły, że udało się uzyskać jednorodne pokrycie włókien, o pożądanej grubości. Powłoki bardzo

dobrze przylegają do włókien, co pozwala przypuszczać, iż nowe włókna SPME będą chemicznie i termicznie stabilne.



Rys. 2. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego powierzchni włókien SPME pokrytych sorbentami węglowymi: a) CNT-OH, b) rGO(HI), c) rGO(HBr).

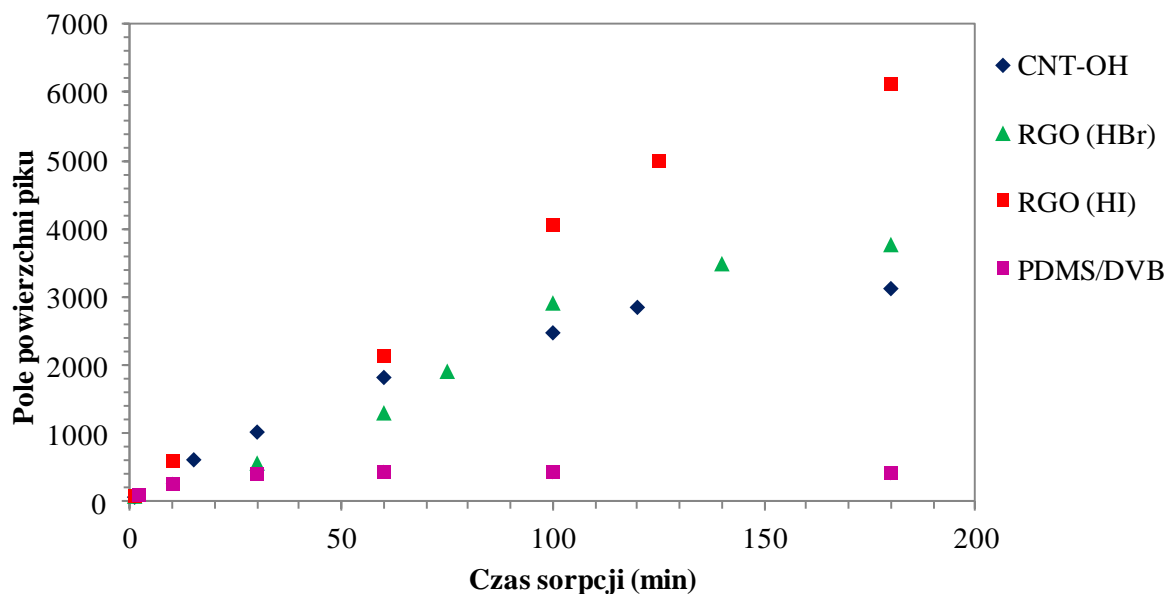
### 3.3. Zastosowanie nowych włókien SPME do ekstrakcji 4-chlorofenolu z próbek wody

Ilość analitu wyekstrahowana na włóknie SPME zależy od szeregu parametrów, również od objętości fazy stacjonarnej, na którą wpływa długość włókna. Włókna z naniesioną fazą stacjonarną mogą mieć długość od 5 do 20 mm. Według danych literaturowych za optymalną długość włókna pokrytego sorbentem przyjmuje się 15 mm [12]. Powłoki sorpcyjne włókien otrzymanych w pracy miały więc długość 15 mm.

W celu uzyskania powtarzalnych wyników, konieczne jest prowadzenie procesu ekstrakcji do momentu osiągnięcia stanu równowagi, pomiędzy stężeniem analitu w próbce a na powłoce włókna SPME. Czas uzyskania równowagi międzyfazowej określony jest jako czas, po upływie którego ilość ekstrahowanych (sorbowanych) analitów pozostaje stała w granicach błędu doświadczalnego i równa ilości ekstrahowanych analitów w nieskończenie długim czasie [13]. W pracy wyznaczono więc wpływ czasu ekstrakcji na skuteczność sorpcji dla włókien SPME otrzymanych z nanorurek węglowych i zredukowanych tlenków grafenu. Uzyskane wyniki zestawiono z tymi otrzymanymi przy zastosowaniu komercyjnego włókna z PDMS/DVB. Otrzymane rezultaty badań przedstawiono na wykresie (Rys. 3).

W przypadku analizy próbek wody zawierających 4-chlorofenol, czas potrzebny do ustalenia się równowagi termodynamicznej dla komercyjnego włókna sorpcyjnego wynosi ok. 30 min. Z kolei włókna otrzymane z nanomateriałów węglowych potrzebowały znacznie dłuższych czasów sorpcji. W przypadku powłok wykonanych z nanorurek węglowych równowaga termodynamiczna ustalała się po upływie ok. 120 min, dla powłok z zredukowanego tlenku grafenu także ok. 120 min (rGO(HBr)). Dla włókna wykonanego z rGO(HI) nie udało się wyznaczyć czasu ustalenia się równowagi termodynamicznej, był on dłuższy niż 180 min.

Nowe włókna SPME otrzymane z nanomateriałów węglowych wykazywały natomiast zdecydowanie lepszą efektywność sorpcji niż komercyjnie dostępne włókno. Najbardziej efektywnie badany związek był sorbowany przez powłokę przygotowaną z rGO(HI).



Rys. 3. Zestawienie zdolności sorpcyjnej włókien SPME wykonanych z funkcjonalizowanych nanorurek węglowych (CNT-OH) oraz ze zredukowanego tlenku grafenu (rGO(HI) oraz rGO(HBr)) z komercyjnie dostępnym włóknem z polidimetylosiloksanu i diwinylobenzenu (PDMS/DVB).

Jedyną wadą nowych włókien są, więc dość długie czasy ustalenia się równowag termodynamicznych, co znacznie wpływa na wydłużenie się czasu analizy. Na czułość metody i czas ekstrakcji wpływa znacząco grubość powłoki sorpcyjnej. Duża grubość filmu wiąże się ze znacznym wydłużeniem się czasu ekstrakcji, ale umożliwia sorpcję większej ilości analitu [13]. W tej sytuacji korzystniej byłoby, więc wytworzyć włókna o mniejszej grubości powłoki sorpcyjnej. Takie włókna nadal wykazywałyby zadowalającą zdolność sorpcyjną przy jednoczesnym skróceniu się czasu trwania sorpcji a tym samym analizy.

#### 4. PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych rezultatów można stwierdzić, że nowe materiały nanoporowate można z powodzeniem stosować do otrzymywania nowych powłok sorpcyjnych SPME. Włókna przygotowane w pracy wykazywały zdecydowanie lepsze efektywności sorpcji 4-chlorofenolu z próbek wody niż komercyjnie dostępne włókna. Najlepszą wydajność sorpcji wykazały włókna ze zredukowanego tlenku grafenu. Silne powinowactwo do sorpcji 4-CP związane było głównie z dominującą rolą oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  i efektem hydrofobowym. Dodatkowo unikatowe właściwości zastosowanych materiałów pozwalają twierdzić, że nowe powłoki będą charakteryzowały się dobrą chemiczną, mechaniczną i termiczną stabilnością, oraz będzie można przy ich użyciu przeprowadzić zdecydowanie więcej ekstrakcji niż przy użyciu komercyjnie dostępnych włókien. Ponadto badania potwierdziły, że nowe materiały można zastosować w innych dziedzinach analityki, między innymi do usuwania zanieczyszczeń chloroorganicznych z próbek wody.

#### LITERATURA

- [1] Risticvic S., Niri V. H., Vuckovic D., Pawliszyn J., Recent developments in solid-phase microextraction, *Anal. Bioanal. Chem.* 2009, 393, 781–795.
- [2] Spietelun A., Pilarczyk M., Kloskowski A., Namieśnik J., Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 4524–4537.
- [3] Zhang B.-T., Zheng X., Li H.-F., Lin J.-M., Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review, *Anal. Chim. Acta*, 2013, 784, 1–17.

- [4] Jiménez-Soto J.M., Lucena R., Cárdenas S. , Valcárcel M., Solid phase (micro)extraction tools based on carbon nanotubes and related nanostructures, Carbon Nanotubes, ed. by J.M. Marulanda, InTech Education and Publishing, Vukovar, Croatia 2010, ISBN: 978-953-307-054-4
- [5] Wang J.-X., Jiang D.-Q. , Gu Z.-Y., Yan X.P., Multiwalled carbon nanotubes coated fibers for solid-phase microextraction of polybrominated diphenyl ethers in water and milk samples before gas chromatography with electron-capture detection, *J. Chromatogr. A*, 2006, 1137, 8–14.
- [6] Khajeamiri A., Preparation of Solid Phase Microextraction (SPME) Probes through Polyaniline Multiwalled Carbon Nanotubes (PANI/MWCNTs) Coating for the Extraction of Palmitic Acid and Oleic Acid in Organic Solvents, *Iran J. Pharm. Res.*, 2012, 11, 369-374.
- [7] Chen J., Zou J., Zeng J., Song X, Ji J., WangY., Ha J., Chen X., Preparation and evaluation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber, *Anal. Chim. Acta*, 2010, 678, 44–49.
- [8] Ke Y., Zhu F., Zeng F., Luan T., Su C., Ouyang G., Preparation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber and its application on organochlorine pesticides determination, *J. Chromatogr. A*, 2013, 1300, 187–192.
- [9] Zhang S., Du Z., Li G., Layer-by-Layer Fabrication of Chemical-Bonded Graphene Coating for Solid-Phase Microextraction, *Anal. Chem.* 2011, 83, 7531–7541.
- [10] Ponnusamy V. K., Jen J.-F., A novel graphene nanosheets coated stainless steel fiber for microwave assisted headspace solid phase microextraction of organochlorine pesticides in aqueous samples followed by gas chromatography with electron capture detection, *J. Chromatogr. A*, 2011, 1218, 6861–6868.
- [11] Liu Q., Shi J., Jiang G., Application of graphene in analytical sample preparation, *TRAC-TREND Anal. Chem.*, 2012, 37, 1-11.
- [12] Pawliszyn J., Solid phase microextraction: theory and practice, Wiley-VCH, United States of America, 1997.
- [13] Farajzadeh M.A., Matin A.A., Determination of BTEX in Water Samples with an SPME Hollow Fiber Coated Copper Wire, *Chromatogr.*, 2008, 68, 443-446.

# UTYLIZACJA ODPADÓW PRZEMYSŁÓW CELULOZNO-PAPIERNICZYCH I DREWNIANYCH W TECHNOLOGII POROWATYCH BLOCZKÓW CERAMICZNYCH

W.A. Biruk<sup>1</sup>, A.I. Wilkocki<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> Instytut Dowódczo-Inżynieryjny MSW Republiki Białorusi

<sup>2</sup> Białoruski Państwowy Uniwersytet Technologiczny

[andrzejwilkocki@gmail.com](mailto:andrzejwilkocki@gmail.com)

## 1. WSTĘP

Problem dołączenia do procesu technologicznego różnego rodzaju technogenego surowca i odpadów produkcji jest bardzo aktualny.

W Republice Białoruś większość odpadów przemysłu celulozno-papierniczego obecnie wywozi się do hałd. Z kolei takie odpady jak makulaturowe surowce wtórne, opady wód ściekowych zawierających włókna i inne materiały mogą być wykorzystywane dla produkcji wyrobów o dużej efektywności do celów budowlanych.

Wyroby ceramiczne o strukturze porowatej są szeroko stosowane we współczesnym budownictwie oraz charakteryzują się niską gęstością i przewodnictwem cieplnym, mają dobre właściwości izolacyjne, zmniejszając spadki temperatur i tworząc komfortowy mikroklimat w pomieszczeniu. Większość firm produkujących te produkty stosują trociny jako wypalające się i porotwórcze dodatki.

Ze względu na ostre oszczędzanie paliwowo-energetycznych zasobów oraz szerokie stosowanie jako paliwo alternatywne odpadów przemysłu drewnego, przed producentami cegły powstaje poważny problem znalezienia trociny. W związku z tym pytanie stosowania w składzie mas ceramicznych nowych rodzajów porotwórczych materiałów surowcowych jest bardzo aktualne.

Jedną z branż przemysłu o dużej skali jest produkcja papieru. Powszechne stosowanie wyrobów celulozowo-papierniczych w życiu i innych zakresach określa wysoką objętość ich produkcji, jednak jednocześnie powstaje ogromna ilość odpadów (drzewna kora, włókna o niskiej jakości, różne szlamy i opady, powstające przy oczyszczeniu wód ściekowych). Wśród takich odpadów, które w większości wypadków wywożone są do hałd, gdzie rozkładają się pod działaniem bakterii gnilnych w ciągu kilku lat, dla produkcji cegły największe zainteresowanie przedstawia osad wód ściekowych zawierający włókna, tzw. recovered stock.

Celem pracy stało się badanie porównawczego wpływu odpadów obróbki drewna i produkcji celulozowo-papierniczej na podstawowe charakterystyki technologiczne cegły ceramicznej, opracowanie składów mas i reżimów technologicznych otrzymania na ich podstawie ściennych materiałów ceramicznych.

## 2. METODY BADAWCZE

Przy prowadzeniu badań określono skurcz, pochłanianie wody, gęstość, porowatość, mechaniczna wytrzymałość przy wygięciu, współczynnik przewodności cieplnej według wymagań WTZ 1719-2007 "Bloki ceramiczne porowate puste. Warunki techniczne".

Skuteczną aktywność właściwą radionuklidów <sup>40</sup>K, <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th и <sup>137</sup>Cs w syntetyzowanych materiałach określono za pomocą gamma-radiometru RUG-91M.

Określenie współczynnika przewodnictwa cieplnego materiałów przeprowadzono za pomocą miernika przewodnictwa cieplnego IT-λ-400 z wykorzystaniem metody dynamicznego kalorymetru.

Fazowy skład próbek badano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego firmy BRUKER(Niemcy).

Mikrostrukturę próbek badano za pomocą mikroskopu optycznego z wbudowaną cyfrowo-analogową kamerą fotograficzną LEICA DMLM.

### **3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA**

Objektami badań wybrano składy badanych mas na podstawie białoruskiej czerwonej glinki z dwóch złóż mających przemysłowe znaczenie a jako dodatki wypalające się stosowano trociny i odpady produkcji celulozowo-papierowej - recovered stock.

Recovered stock to osad wód ściekowych po pierwotnym oczyszczeniu, organiczna część którego wynosi ok. 50 % i składa się głównie z włókien celulozowych. Część mineralna zawiera do 90 % kaolinu [2]. Skład granulometryczny przedstawiony jest przewagą frakcji <0,025 mm (ok. 50 %).

Przy przeprowadzeniu eksperymentów wykorzystano recovered stock , tworzony na SA "Słonimska Fabryka Tektury i Papieru "Albertin" (lub po prostu "na jednym z przedsiębiorstw tektury i papieru") o wilgotności 39-40 % i gęstości 0,35 kg/ m<sup>3</sup>.

Trociny to odpady w postaci drobnych cząstek, które powstają przy piłowaniu drewna. Rozmiary trocin zależą od rodzaju narzędzia tnącego, szybkości cięcia i szybkości podawania obrabianego materiału. Skład pierwiastkowy trocin (w odsetkach na organiczną masę) jest następujący, %: C - 50; H - 6; N - 1; O - 43 [3]. W pracy wykorzystywano trociny poprzecznego rozpiłowania mieszanych gatunków drewna.

Badane wzory zostały zrobione według tradycyjnej technologii plastycznej. Wilgotność masy formierskiej wynosiła 16 - 18 % i była korygowana z uwzględnieniem wilgotności dodatków. Ukształtowane wzorce suszono w ciągu doby, wysuszono w piecu do suszarni przy temperaturze 100 ± 5° C i opalano w piecu elektrycznym przy temperaturze 950 - 1050° C ze zwłoką w ciągu 1 godziny. Zawartość poryzowanych dodatków zmieniała się w zasięgach od 2,5 do 10 %.

Fizyko-chemiczne właściwości wzorów badano według standardowych metodyk opisanych powyżej. Ustalono prawidłowości wpływu ilości wykorzystywanych w pracy dodatków na pochłanianie wody, gęstość, porowatość i mechaniczną wytrzymałość syntetyzowanych materiałów.

Przy wykorzystaniu trocin jako dodatków poryzowanych wytrzymałość przy wygięciu zmienia się w interwale 3,23 - 5,73 MPa; skurcz liniowy w ramach 3,2 - 5,6 %; ciężar nasypowy 1265 - 1600 kg/ m<sup>3</sup>; pochłanianie wody zmienia się w ramach 21,21 - 44,06 %; otwarta porowatość 36,07 - 55,75 %; współczynnik przewodności cieplnej 0,21 - 0,46 Wt/(m·K). Wraz ze wzrostem temperatury wypalania, pochłanianie wody również zmniejsza się, odpowiednio zmniejsza się otwarta porowatość i zwiększa się ciężar nasypowy.

Zaznaczono pozytywny wpływ zwiększenia zawartości trocin w składach mas na podstawowe charakterystyki eksploatacyjne materiałów ceramicznych, które determinują ich wykorzystanie jako wyroby termoizolacyjne. W ten sposób, przy temperaturze wypalania 1000° C, wzory z minimalną zawartością trocin (2,5 %) posiadały znaczenia porowatości w granicach 20-22 %, a z maksymalną zawartością (10 %) - do 40 %.

Ocena głównych charakterystyk eksploatacyjnych próbek ceramicznych otrzymanych z wykorzystaniem odpadów produkcji papieru, pozwoliła ustalić jego pozytywny wpływ na charakter zmiany pochłaniania wody, porowatości i wytrzymałości materiałów.

Ustalono, że przy wykorzystaniu odpadów z produkcji papieru jako porotwórczy dodatek - recovered stock wytrzymałość przy wygięciu materiałów zmienia się w interwale 5,97 - 9,24 MPa; wytrzymałość przy ściskaniu próbek znajduje się w granicach 16,82 - 17,4 MPa; skurcz 4,2 - 5,9 %; ciężar nasypowy 1480 - 1692 kg/m<sup>3</sup>; pochłanianie wody 15,64

- 22,55 %; otwarta porowatość 28,03 - 32,49 %; współczynnik przewodności cieplnej zmienia się w interwale 0,282 - 0,430 Wt/(m·K)).

Porównawcza charakterystyka badanych próbek otrzymanych przy wykorzystaniu w składach mas trociny i odpadów produkcji celulozowo- papierniczej - recovered stock jest przedstawiony w tablicy.

Tabela. Porównawcza charakterystyka syntetyzowanych materiałów

Miano wskaźnika	Znaczenie wskaźnika dla próbek		
	bez dodatków	z wykorzystaniem trocin	z wykorzystaniem recovered stock
Temperatura wypalania, °C	1000	1000	1000
Pochłanianie wody, %	12,5	27,8	22,5
Ciężar nasypowy, kg/m <sup>3</sup>	1750	1450	1580
Otwarta porowatość, %	22,2	39,2	32,8
Ogólny skurcz, %	3,4	5,6	4,2
Granica wytrzymałości przy wygięciu, MPa	15,6	6,8	10,5
Współczynnik przewodności cieplnej, Wt/(m·K)	0,4	0,2	0,32

W pracy zbadano również wpływ kombinacji dodatków trociny-recovered stock, przy tym ich sumaryczna zawartość zostawała stałą i wynosiła 10%. Wykazano, że stosując trociny i recovered stock w stosunku 1:1 jako dodatek poryzujący, wytrzymałość przy wygięciu znajduje się w granicach 3,23 - 7,73 MPa, skurcz w granicach 3,2 - 5,6 %, ciężar nasypowy 1265 - 1500 kg/m<sup>3</sup>; pochłanianie wody zmienia się w ramach 23,2 - 44,06% otwarta porowatość 36,07 - 55,75%, współczynnik przewodności cieplnej 0,11 - 0,36 Wt/(m·K)

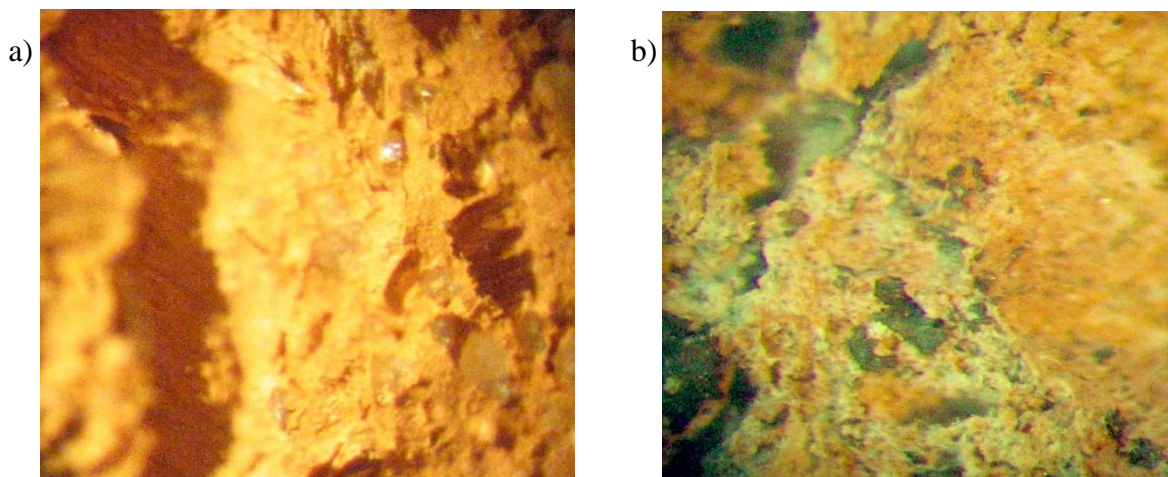
Jednakże, należy zauważyć, że przy zwiększeniu zawartości w składach ceramicznych mas recovered stock obserwowano wzrost granicy wytrzymałości przy wygięciu do 10 MPa, co można wytłumaczyć pozytywnym wpływem mineralnego składnika recovered stock - kaolinem.

Zaznaczono pozytywny wpływ recovered stock na barwienie materiałów. Przy temperaturze wypalania 1000° C, próbkom bez dodatków odpowiadało czerwono-brązowe zabarwienie, a o maksymalnej zawartości recovered stock - jasnożółty.

Główne fazy krystaliczne obecne w próbkach badanych składów to  $\alpha$ -kwarc ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>), hematyt ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i anortyt (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Należy zauważyć, że dla próbek z dodatkiem recovered stock charakterystyczne są bardziej intensywne piki anortytu, co można wytłumaczyć obecnością w popielnej resztkie znacznych ilości węglanów i krzemianów wapniowych, podczas rozkładu których stwarza się CaO, który później wiąże się w anortyt.

Badania mikrostruktury badanych próbek, przedstawionych na rysunku, pokazały, że w podstawowej masie skorupy przeważa amorficzna gliniasta substancja, nasycona tlenkami żelaza, co osreśla terakotowy kolor skorupy, a także ziarna kwarcu i niewielka ilość fazy szklistej.

Na wszystkich zdjęciach są wyraźnie widoczne pory o różnych rozmiarach (5-30 mkm) i kształcie, przeważnie zamknięte. Pory są przeważnie o kształcie okrągłym, rzadziej pociągłym, rozmieszczone w próbkach równomiernie. Próbka, w skład której wchodziły trociny, ma głębokie wyciągnięte pory, w nich wyraźnie widać odciski włókien drzewnych. Próbka, w skład której wchodziły odpady papierowe, ma duże nierównomiernie rozmieszczone pory o kształcie zaokrąglonym.



Rys. 1. Mikrofotografie próbek ceramicznych z wykorzystaniem trocin (a) i recovered stock (b) ( $\times 400$ )

Określenie badanych próbek na mrozoodporność pokazało, że one mogą wytrzymywać ok. 35 cykli naprzemiennego zamrażania i topnienia, co odpowiada strefie mrozoodporności F35.

Znaczenia efektywnej aktywności właściwej radionuklidów  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  i  $^{137}\text{Cs}$  w syntetyzowanych materiałach znajdują się w zasięgach do 35 Bq/kg i nie przekraczają obecnych norm zawartości substancji promieniotwórczych w materiałach surowcowych (370 Bq/kg).

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań jest pokazana realna możliwość otrzymania cegły ceramicznej z dobrymi właściwościami eksploatacyjnymi przy wprowadzeniu do składów mas ceramicznych wypalającego się komponentu odpadów produkcji celulozowo-papierniczej - recovered stock, który umożliwia uzyskanie wystarczająco trwałego materiału ceramicznego o strukturze porowatej.

Stwierdzono, że zastosowanie w składach mas wypalających się dodatków o wysokiej wartości ogrzewalnej, pozwala obniżyć temperaturę wypalania w piecu tunelowym na 50-70 °C kosztem ciepła uwolnionego przy ich spalaniu się.

Podczas przeprowadzonych badań zbadano wpływ dodatków na główne charakterystyki technologiczne materiałów ceramicznych: pochłanianie wody, porowatość, wytrzymałość mechaniczna i przewodnictwo cieplne. Ustalono optymalną ilość dodatków, zapewniających otrzymanie materiałów z danym zestawem właściwości, kształtowanie jednorodnej struktury, optymalnego składu fazowego i równomiernego zabarwienia, a także są określone racjonalne reżimy technologiczne wypalania materiałów w celu otrzymania wyrobów, odpowiadających wymaganiom WTZ 1719.

#### LITERATURA

- [1] Baranow, N.A. Technologia i urządzenia do produkcji papieru / N.A. Baranow, D.S. Dobrowolski. - M.: przemysł leśny, 1966. - 450 s.
- [2] Batalin, B.S. Badania fizyczne i mechaniczne właściwości recovered stock produkcji tektury / B.S. Batalin, I.A. Kozłow // Wiad. szkoły wyższej. Budownictwo. - 2004. - №1. - S. 32-34.
- [3] Perełygin, A. M. Drewoznawstwo / A. M. Perełygin. - M.: Przemysł leśny, 1969. - 315 s.



## ZAKŁAD TERMICZNEGO PRZEKSZTAŁCANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH W KRAKOWIE – ZAŁOŻENIA PROJEKTOWE I STAN REALIZACJI BUDOWY

**Mateusz Rzeszutek, Robert Oleniacz**

*AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska  
Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

[rzeszut@agh.edu.pl](mailto:rzeszut@agh.edu.pl)

Słowa kluczowe: ZTPOK, spalarnia, spalanie odpadów, odpady komunalne.

### 1. WSTĘP

Spalanie odpadów komunalnych jest to proces termicznego przekształcania stanowiący najczęściej jeden z elementów złożonego systemu gospodarki odpadami. W krajach Unii Europejskiej proces ten jest powszechnie stosowany i wykorzystywany w celu ograniczenia ilości składowanych odpadów. Procent odpadów komunalnych podlegający spalaniu w krajach UE waha się w granicach od 0 do 76 %, a wśród dominujących pod tym względem państw członkowskich można wyróżnić Holandię oraz Danię, w których przeszło 50% wytworzonych odpadów komunalnych jest spalana [1]. W Polsce na chwilę obecną produkowanych jest ok. 12 mln ton odpadów komunalnych w skali roku, z czego zbiera się ok. 10 mln ton/rok, w tym prawie 9 mln ton/rok w sposób nieselektywny [2-3]. Prawie 80 % masy zebranych mieszanych odpadów komunalnych (czyli niecałe 60 % mas. wszystkich wytworzonych odpadów komunalnych) jest deponowana na składowiskach, pozostała część jest poddawana głównie procesom odzysku (recykling materiałowy lub organiczny ewentualnie odzysk energii). Termicznemu unieszkodliwieniu w instalacjach specjalnie do tego celu przystosowanych podlega mniej niż 1 % zebranych odpadów komunalnych.

Aktualnie w naszym kraju istnieje tylko jedna spalarnia odpadów komunalnych pracująca w ramach Zakładu Unieszkodliwiania Stałych Odpadów Komunalnych (ZUSOK) w Warszawie (należącego do Miejskiego Przedsiębiorstwa Oczyszczania w m.st. Warszawie Sp. z o.o.). Jest ona oparta na piecu rusztowym o zdolności przerobowej ok. 42 tys. ton/rok. Zgodnie z listą indykatywną projektów indywidualnych do Programu Operacyjnego Infrastruktura i Środowisko w najbliższych latach w Polsce przewidzianych jest do wybudowania 8 nowych instalacji spalania odpadów komunalnych o łącznej wydajności ok. 1,5 mln ton/rok, w tym przynajmniej 4 spalarnie do końca roku 2015 [4]. Pozostałe projekty są wciąż w fazie przygotowania inwestycji, znajdują się na liście rezerwowej lub będą finansowane w ramach Partnerstwa Publiczno-Prywatnego z terminem oddania do użytku po roku 2015.

Wśród spalarni odpadów komunalnych przewidzianych do budowy do końca roku 2015 można wyróżnić Zakład Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych (ZTPOK) w Krakowie o zdolności przerobowej 220 tys. ton/rok. Jest on realizowany w ramach „Programu gospodarki odpadami komunalnymi w Krakowie” i w Planie Gospodarki Odpadami Województwa Małopolskiego został zakwalifikowany jako planowana instalacja regionalna [5]. Za realizację tego projektu odpowiedzialny jest Krakowski Holding Komunalny (KHK) S.A. w Krakowie w ramach kontraktu zamykającego się kwotą około 790 mln zł, z czego około 372 mln zł dofinansuje Unia Europejska w ramach Programu Operacyjnego Infrastruktura i Środowisko Funduszu Spójności, a wkład własny KHK w kwocie ok. 301 mln zł zostanie pokryty ze środków własnych, w tym pożyczki na kwotę 298 mln zł z NFOŚiGW udzielonej na zasadach preferencyjnych [6].

## 2. ZAŁOŻENIA PROJEKTOWE ZTPOK W KRAKOWIE

Planowany do wybudowania z końcem 2015 roku ZTPOK w Krakowie położony będzie w dzielnicy XVIII Nowa Huta na działkach nr. 64/32, 64/10, 64/17 i 64/41 (obręb 43) o łącznej powierzchni 5,7057 ha [6-7]. Zakład ten składać się będzie z następujących instalacji: dwóch linii termicznego przekształcania odpadów komunalnych opartych na palenisku rusztowym, instalacji zestalania i chemicznej stabilizacji popiołów lotnych oraz instalacji waloryzacji żużla i odzysku metali żelaznych i nieżelaznych. Zastosowanie wyżej wymienionych instalacji zapewni efektywny odzysk energii z odpadów (produkcja energii elektrycznej i ciepła w kogeneracji) oraz zagospodarowanie pozostałości z procesu spalania odpadów.

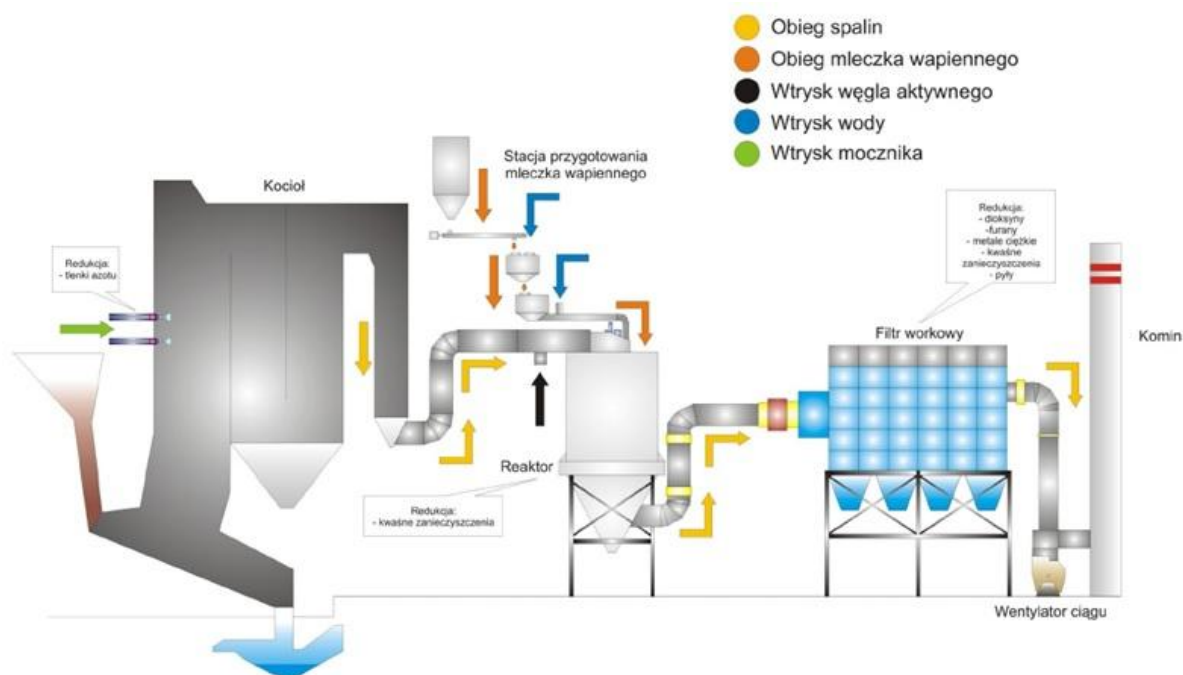
### 2.1. Instalacja termicznego przekształcania odpadów komunalnych

Planowana do wybudowania instalacja termicznego przekształcania odpadów komunalnych składać się będzie z dwóch niezależnych linii spalania o maksymalnej wydajności 14,1 Mg/h i minimalnym czasie pracy w ciągu roku 8100 godzin. W instalacji tego typu odpady ulegają procesowi unieszkodliwienia D10 (termiczne przekształcanie odpadów w instalacji lub w urządzeniach zlokalizowanych na lądzie) oraz odzysku R1 (wykorzystanie jako paliwa lub innego środka wytwarzania energii).

Magazynowane odpadów komunalnych przed spalaniem odbywać się będzie w bunkrze odpadów, skąd będą one transportowane przy pomocy czepaka do leja zsykowego pieca. Planowane jest zastosowanie pieca z rusztem mechanicznym, czyli technologią wielokrotnie sprawdzoną na świecie w tego typu instalacjach [1]. Proces spalania prowadzony będzie w temperaturze wyższej niż 850°C, co umożliwi osiągnięcie wysokich współczynników spalania części palnych zawartych w zmieszanych odpadach komunalnych. Powstające spaliny przez ponad 2 sekundy będą przebywać w strefie dopalania co zapewni odpowiednie dopalenie produktów niezupełnego spalania.

Odzysk energii z odpadów prowadzony będzie przy zastosowaniu turbiny upustowo-kondensacyjnej umożliwiającej zastosowanie skojarzonej gospodarki energetycznej, czyli jednoczesną produkcję energii elektrycznej i ciepła (kogeneracja). Moc elektryczna wyniesie ok 11 MW, a cieplna ok 35 MW [8]. Zastosowanie skojarzonego trybu wytwarzania energii umożliwi efektywne wykorzystanie zasobów energetycznych spalanych odpadów oraz spełnienie warunku wymaganego współczynnika efektywności energetycznej, którego wartość nie może być niższa niż 0,65. Wartość przewidywanego współczynnika efektywności energetycznej dla ZTPOK w Krakowie wynosi 0,88 [9].

W zakresie oczyszczania spalin planuje się zastosować metodę półsuchą (podanie zawiesiny mleka wapiennego do specjalnego reaktora) w połączeniu z wtryskiem węgla aktywnego lub koksu aktywnego do kanału spalinowego przed reaktorem (metoda strumieniowo-pyłowa) oraz odpylaniem w filtrze workowym (Rys. 1). Iniekcja węgla aktywnego do spalin przed reaktorem pozwala na wydłużenie czasu kontaktu sorbentu z adsorbowanymi zanieczyszczeniami (w tym parami metali ciężkich oraz dioksyn i furanów), gdyż proces adsorpcji zachodzi aż do momentu zatrzymania sorbentu na filtrze workowym. Podawana do wieży reakcyjnej wodna zawiesina wodorotlenku wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ma za zadanie schłodzenie spalin do temperatury rzędu 140-160°C (poprzez całkowite odparowanie wody w kontakcie z gorącymi spalinami) i efektywne związanie kwaśnych zanieczyszczeń gazowych ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ ). W tych temperaturach odnotowuje się bowiem najlepsze wyniki oczyszczania spalin poprzez reakcje zawiesiny wapiennej z tymi substancjami. Filtr workowy pełni bardzo ważne funkcje w systemie oczyszczania spalin, gdyż na powierzchni worków filtracyjnych następuje zatrzymanie przereagowanych i nieprzereagowanych sorbentów (reagentów) wraz z zaadsorbowanymi substancjami i produktami reakcji chemicznych, tutaj zachodzi także końcowy etap procesu adsorpcji i chemisorpcji, jak również wysokosprawne odpylenie gazów odlotowych z wszelkich substancji pyłowych (w tym wydzielenie cząstek stałych unoszonych z procesu spalania).



Rys. 1. Schemat planowanego systemu oczyszczania i odprowadzania spalin w instalacji termicznego przekształcania odpadów komunalnych ZTPOK w Krakowie [8].

W celu redukcji tlenków azotów ( $\text{NO}_x$ ) w omawianej instalacji spalania odpadów komunalnych przewiduje się zastosowanie metody selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR) poprzez kontrolowane wstrzykiwanie stałego mocznika ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) do komory paleniskowej. Zastosowanie tej metody umożliwi jednocześnie zwiększenie wydajności termicznej kotła (o ok 1%) oraz redukcję  $\text{NO}_x$  do azotu cząsteczkowego ( $\text{N}_2$ ) i wody ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Dysze wtryskowe zostaną umieszczone w taki sposób, aby wtrysk mocznika do kotła odbywał się w temperaturach optymalnych dla procesu SNCR. Proces ten nie wymaga użycia katalizatora ponieważ w wyniku kontaktu mocznika z wysoką temperaturą panującą w komorze paleniskowej ulega on termicznemu rozkładowi na amoniak ( $\text{NH}_3$ ) oraz dwutlenek węgla ( $\text{CO}_2$ ), a temperatura ta będzie wystarczająca do zajścia reakcji selektywnej redukcji niekatalitycznej  $\text{NO}_x$ . Ilość podawanego mocznika będzie optymalizowana poprzez precyzyjny pomiar temperatury dla poszczególnych punktów wtrysku. Dodatkowo planowane jest również stosowanie pierwotnych metod redukcji emisji  $\text{NO}_x$ , CO i TOC poprzez optymalizację procesu spalania i dopalania spalin w piecu rusztowym [8].

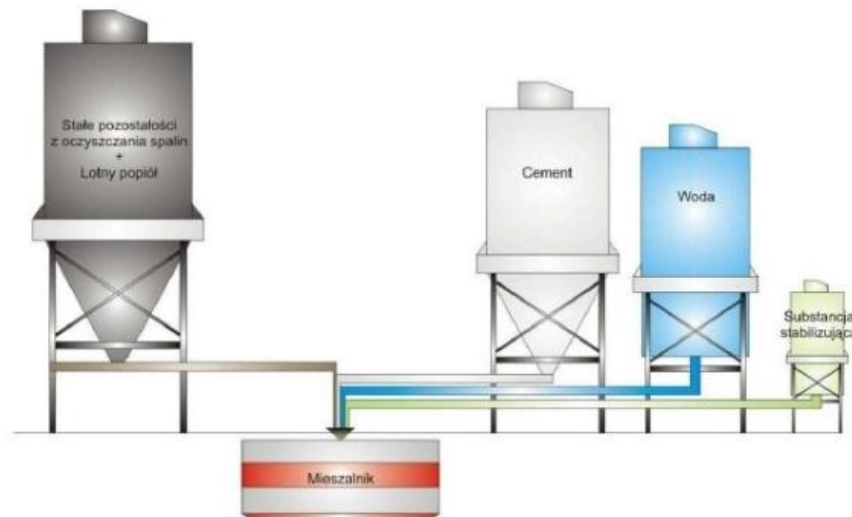
Opisany system redukcji emisji zanieczyszczeń do powietrza powinien zapewnić spełnianie standardów emisyjnych określonych dla procesu spalania odpadów, których dotrzymanie będzie kontrolowane za pomocą systemu ciągłego monitoringu wielkości emisji i dodatkowych pomiarów okresowych, realizowanych zgodnie z obowiązującymi w tym zakresie przepisami prawnymi.

Cały system oczyszczanych spalin będzie utrzymany w podciśnieniu przez wentylator usytuowany za filtrem workowym. Wentylator ten odpowiedzialny będzie również za odprowadzanie oczyszczonych gazów odlotowych poprzez komin do atmosfery. Każda linia spalania będzie posiadała osobny komin o wysokości 80 m i średnicy wylotowej 1,6 m.

## 2.2. Instalacji zestalania i chemicznej stabilizacji popiołów lotnych

Wynikiem procesu termicznego przekształcania odpadów komunalnych powstawać będą m.in. odpady niebezpieczne o kodach: 19 01 07\* - odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych (w ilości ok. 4700 Mg/rok) i 19 01 13\* - popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne (ok. 6600 Mg/rok). Odpady te po wydzieleniu w filtrze workowym będą

transportowane w szczelnych kontenerach do instalacji zestalania i chemicznej stabilizacji popiołów lotnych (Rys. 2), w której będą one podawane procesowi unieszkodliwiania D9 (obróbka fizyczno-chemiczna niewymieniona w innej pozycji załącznika nr 2 do ustawy o odpadach, w wyniku której powstają ostateczne związki lub mieszaniny unieszkodliwiane za pomocą któregośkolwiek spośród procesów wymienionych w pozycjach D1-D12 tego załącznika).



Rys. 2. Schemat instalacji zestalania i chemicznej stabilizacji popiołów lotnych [8].

Po dostarczeniu do tej instalacji kontenerów z mieszaniną popiołów lotnych i odpadów stałych z oczyszczania spalin, odpady te zostaną przetransportowane pneumatycznie do szczelnego zbiornika magazynowego, skąd będą dozowane (również pneumatycznie) do specjalnego mieszalnika w odpowiedniej proporcji z wodą, cementem i substancją stabilizującą. Powstała jednorodna, gęsta masa będzie zalewana do stalowych form, w których ulegnie ona związaniu w formę stałą. Zestalone formy będą przenoszone za pomocą przenośnika i tymczasowo przechowywane w stalowych kontenerach. Kontenery te wraz z zawartością planuje się wywozić specjalnymi samochodami ciężarowymi z terenu ZTPOK na składowisko odpadów. W wyniku wyżej opisanego procesu unieszkodliwiania powstawać będą odpady nie zaliczane już do niebezpiecznych o kodach: 19 03 05 (odpady stabilizowane inne niż wymienione w 19 03 04) oraz 19 03 07 (odpady zestalone inne niż wymienione w 19 03 06) w łącznej ilości ok. 15 840 Mg/rok.

### 2.3. Instalacja waloryzacji żużla i odzysku metali żelaznych i nieżelaznych

Odżuźlacz pieca zostanie wyposażony w zamknięcie wodne, a woda będzie utrzymywana na stałym poziomie, uniemożliwiając zarówno przedostawanie się fałszywego powietrza do komory paleniskowej, jak i wypływ spalin i pyłów z komory na zewnątrz instalacji. Zamknięcie wodne zapewni schłodzenie żużla paleniskowego do temperatury rzędu 80-90°C oraz spowoduje odpowiednie zwilżenie zapobiegające wtórnemu pyleniu.

Żużel paleniskowy odprowadzony z odżuźlacza będzie transportowany za pomocą przenośnika taśmowego na plac przyjęcia żużla. Plac ten będzie zadaszony, utwardzony, uszczelniony oraz wyposażony w system odprowadzania odcieków z żużla i ścieków. Składowany odpad powinien leżakować przez około 15 dni, a po tym czasie przy pomocy ładowarki będzie dostarczany do instalacji sortowania i mechanicznej obróbki żużla.

W ramach tej instalacji zachodzić będzie rozdrabnianie żużla w kruszarce do frakcji poniżej 150 mm oraz przesiewanie produktów rozdrabniania w przesiewaczu bębnowym w celu uzyskania dwóch frakcji: o średnicy 0-40 mm i 40-150 mm. Frakcje te trafią będą następnie do oddzielnych separatorów magnetycznych, gdzie nastąpi wydzielenie metali

żelaznych. Frakcja 0-40 mm kierowana będzie na przesiewacz wibracyjny, w którym nastąpi rozdział na frakcje 0-8 mm i 8-40 mm. Frakcja mniejsza niezawierająca już metali żelaznych układana będzie w pryzmę na placu dojrzwania. Frakcja 8-40 mm po przejściu przez dodatkowy separator metali nieżelaznych będzie transportowana na pryzmy dojrzwania żużła. Po wydzieleniu z frakcji 40-150 mm metali żelaznych i nieżelaznych przy użyciu separatorów, zostanie ona przemieszczona do ręcznej sortowni, gdzie zostaną oddzielone niespalone części odpadów oraz balast obojętny nienadający się do odzysku. Następnie niespalone części odpadów będą kierowane ponownie do kotła, po wizualnej ocenie pracowników.

Żużel ułożony w pryzmach osobnych dla frakcji 0-8 mm i 8-40 mm będzie poddawany dalszemu procesowi dojrzwania poprzez składowanie pod zadaszeniem. Żużel w takiej formie składa się głównie z substancji niepalnych (krzemianów oraz tlenków glinu i żelaza). Proces dojrzwania polegać będzie na przenikaniu wilgoci z powietrza do ziaren żużła, w których zachodzą procesy hydratacji. Proces dojrzwania wyraźnie poprawia właściwości żużła oraz jego odporność na wymywanie metali ciężkich. W wyniku działalności instalacji waloryzacji żużła powstanie surowiec wtórny, który będzie mógł być zostanie wykorzystywany w drogownictwie. Szacunkowa jego ilość wynosi ok. 66 000 Mg/rok [8].

### **3. PRZEBIEG PROCESU INWESTYCYJNEGO ORAZ STAN REALIZACJI PROJEKTU**

Z dniem 21 czerwca 2010 r. Prezydent Miasta Krakowa wydał pozytywną Decyzję o Środowiskowych Uwarunkowaniach dla Budowy Zakładu Termicznego przekształcania Odpadów przy ul Giedroycia w Krakowie, zaopiniowaną, a z dniem 6 października 2010 r. Decyzję o Ustaleniu Lokalizacji Inwestycji Celu Publicznego dla niniejszego zakładu. Następnie dnia 20 kwietnia 2011 r. została podpisana umowa pomiędzy Krakowskim Holdingiem Komunalnym (KHK) S.A, a Narodowym Funduszem Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej na dofinansowanie projektu pn. „Program Gospodarki Odpadami Komunalnymi w Krakowie”, którego ostaniem i zarazem najważniejszym elementem jest budowa spalarni odpadów. Zgodnie z zapisami umowy projekt zostanie dofinansowany ze środków UE w wysokości 60% kosztów kwalifikowanych. Z dniem 11 maja 2012 r. został zatwierdzony przez Komisję Europejską wkład finansowy w krakowski projekt, którego beneficjentem jest KHK S.A. w Krakowie. Projekt ten jako pierwszy z tzw. „projektów spalarniowych” otrzymał pozytywną oceną końcową ekspertów inicjatywy Jaspers. Powyższe fakty i daty potwierdzają szybki przebieg procesu inwestycyjnego, jednakże proces ten został wydłużony poprzez złożenie zażalenia przez rzekomego spadkobiercę działki będącej częścią ulicy Giedroycia oraz Skargę Stowarzyszenia „Zielona Mogiła” na decyzję samorządowego Kolegium Odwoławczego. Złożone zażalenie zostało oddalone w drodze postanowienia Naczelnego Sądu Administracyjnego w Warszawie z dnia 11 lipca 2012 r., a skarga Stowarzyszenia „Zielona Mogiła” z dniem 16 października 2012 r. została oddalona przez Wojewódzki Sąd Administracyjny w Krakowie [7].

W dniu 25 października 2013 r. Wojewoda Małopolski podjął decyzję o umorzeniu postępowania odwoławczego dotyczącego wydanego przez Prezydenta Miasta Krakowa pozwolenia na budowę inwestycji pn.: *Budowa Zakładu Termicznego Przekształcania Odpadów w Krakowie, jako element projektu „Program gospodarki odpadami komunalnymi w Krakowie”, wraz z infrastrukturą techniczną (...)*, dzięki czemu ww. decyzja pozwolenia na budowę stała się ostateczna. Tym samym KHK S.A. w Krakowie rozpoczął proces budowy ZTPOK w Krakowie. Budowę zakładu realizuje wyłoniona w drodze przetargu koreańska firma Posco Engineering & Construction Co., Ltd., zgodnie z umową podpisaną z KHK S.A. w Krakowie w dniu 31 października 2012 r.

Zgodnie z planowanym harmonogramem na realizację przedsięwzięcia przewidziano 1110 dni od dnia podpisania umowy, w tym 200 dni na wykonanie projektu budowlanego w zakresie niezbędnym do złożenia wniosku o wydanie decyzji o pozwolenie na

budowę. Roboty budowlane powinny rozpocząć się w październiku 2013 roku i zakończyć z końcem sierpnia 2015 roku. W okresie od maja do grudnia 2015 roku powinny odbyć się odbiory końcowe prac budowlanych, a w grudniu tego roku ZTPOK w Krakowie powinien zostać przekazany do eksploatacji. W chwili obecnej rozpoczął się już proces budowy, ograniczający się na obecnym etapie do robót ziemnych.

#### **4. PODSUMOWANIE**

Zrealizowanie projektu budowy ZTPOK w Krakowie pozwoli na zmniejszenie ilości składowanych odpadów komunalnych, tym samym przyczyni się do realizacji zaleceń UE w zakresie gospodarowania tymi odpadami oraz przybliży miasto Kraków do standardów w tym zakresie wyznaczonych przez wysokorozwinięte kraje Europy Zachodniej.

Zastosowanie sprawdzonej technologii spalania na ruszcie i kogeneracji umożliwi efektywne prowadzenie procesu termicznego przekształcania i odzysku energii z odpadów komunalnych, zapewniając dodatkowe lokalne źródło energii elektrycznej i ciepłej. Zastosowanie selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu oraz kombinacji suchej i półsuchej metody oczyszczania spalin przy współpracy z filtrem workowym umożliwi ograniczenie do minimum ilości zanieczyszczeń emitowanych do powietrza. Stałe pozostałości po procesie spalania i oczyszczania spalin będą odpowiednio przetwarzane w celu odzyskania z nich metali żelaznych i nieżelaznych oraz wykorzystania w drogownictwie (żużel paleniskowy) lub bezpiecznego składowania na składowisku (pyły i sorbenty wraz zatrzymanymi substancjami zanieczyszczającymi, wydzielone ze spalin w filtrze workowym).

Pomimo pewnego opóźnienia w przebiegu procesu inwestycyjnego ZTPOK w Krakowie, istnieje duża szansa na zakończenie budowy tego zakładu do końca roku 2015 roku, czyli zgodnie z planem.

#### **LITERATURA**

- [1] European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration. August 2006, [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/wi\\_bref\\_0806.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/wi_bref_0806.pdf).
- [2] Główny Urząd Statystyczny, Ochrona środowiska 2012, GUS, Department Badań Regionalnych i Środowiska, Warszawa 2012 ([www.stat.gov.pl](http://www.stat.gov.pl)).
- [3] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014, M.P. Nr 101 poz. 1183.
- [4] Lista projektów indywidualnych dla Programu Operacyjnego Infrastruktura i Środowisko 2007-2013, aktualizacja sierpień 2013, [http://www.pois.gov.pl/WstepDoFunduszyEuropejskich/Documents/Lista\\_projektow\\_indywidualnych\\_POiS\\_29082013.pdf](http://www.pois.gov.pl/WstepDoFunduszyEuropejskich/Documents/Lista_projektow_indywidualnych_POiS_29082013.pdf) - pobrano w dniu 12.11.2013 r.
- [5] Plan Gospodarki Odpadami Województwa Małopolskiego, Kraków 2012, <http://www.malopolskie.pl/Srodowisko/Odpady/>.
- [6] Witryna internetowa Krakowskiego Holdingu Komunalnego S.A. w Krakowie, <http://www.khk.krakow.pl/>.
- [7] Portal: <http://www.ekospalarnia.krakow.pl>.
- [8] Soxotec Polska Sp. z o.o., Raport oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko dla przedsięwzięcia: Budowa Zakładu Termicznego Przekształcania Odpadów przy ul. Giedroycia w Krakowie jako element projektu Program Gospodarki odpadami komunalnymi w Krakowie, Warszawa 2009.
- [9] Pająk T., Municipal Solid Waste as an Efficient and Renewable Source of Energy. Polish Journal of Environmental Studies 2012, 21, No. 5a, 332-337.

## WPŁYW ZMIANY TECHNOLOGII PRZETWARZANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH NA PRODUKTY ICH TERMICZNEGO UNIESZKODLIWIANIA

Piotr Rafał Kowalski, Marek Michalik

Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk Geologicznych, Ul. Oleandry 2a, 30-063 Kraków

[p.kowalski@uj.edu.pl](mailto:p.kowalski@uj.edu.pl)

Słowa kluczowe: odpady komunalne, przekształcanie termiczne, żużle, popioły lotne

### 1. WSTĘP

Zagospodarowanie odpadów komunalnych jest procesem kilkietapowym (Fig.1). W jego trakcie z odpadów komunalnych odzyskiwane są wartościowe składniki. A jako produkt uboczny, w efekcie termicznego przekształcania odpadów, powstają żużle i popioły lotne. Proces zagospodarowania odpadów dzieli się na 4 główne etapy:

1. powstawanie odpadów, w trakcie którego możliwy jest tak zwany „odzysk surowców u źródła” poprzez zbiórkę selektywną, której efektywność w dużej mierze zależy od poziomu świadomości społecznej,
2. przygotowanie odpadów do spalania, w trakcie którego spalarnia wyposażona w sortownię może prowadzić odzysk surowców ze strumienia odpadów przeznaczonego do spalania,
3. przekształcanie termiczne, w trakcie którego możliwy jest odzysk energii, która może być wykorzystana do produkcji energii elektrycznej lub ciepłowniczej,
4. otrzymywanie popiołów lotnych oraz żużli jako finalnych produktów procesu spalania, które mogą być składowane na składowiskach odpadów, bądź wykorzystane jako surowiec odpadowy.

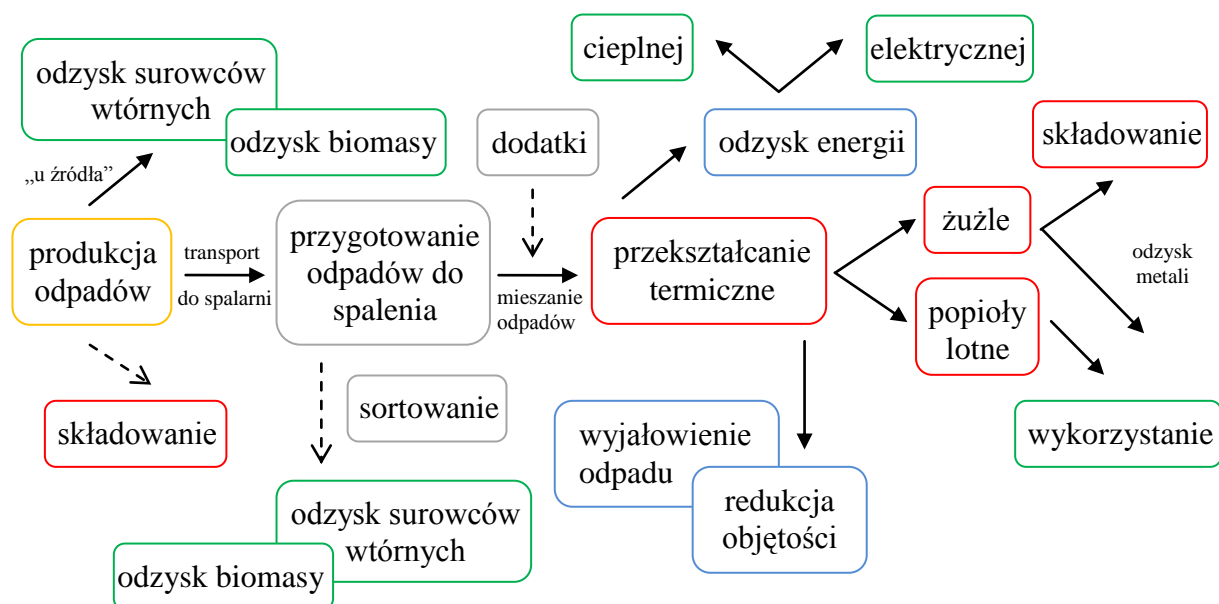


Fig. 1 Schemat procesu zagospodarowania i termicznego unieszkodliwiania odpadów.

Każdy z powyższych etapów prowadzi do zmniejszania masy i objętości odpadów komunalnych na drodze mieszkańcy → składowisko odpadów. Składowanie odpadów jest

uznawane za najmniej efektywny sposób gospodarowania odpadami. Odpady mogą być wartościowym materiałem pod warunkiem właściwego nimi zarządzania.

W Polsce od 1998 roku konsekwentnie budowany jest System Gospodarki Odpadami mający doprowadzić do racjonalnego wykorzystywania odpadów poprzez zwiększanie odzyskiwania surowców wtórnych, separację i wykorzystanie biomasy, spalanie nienadających się do przetworzenia pozostałości oraz znalezienie sposobów ich wykorzystania. Wszystkie te kroki, wraz z konsekwentnym budowaniem świadomości społecznej, pozwalają na ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko rosnącej z każdym rokiem ilości odpadów generowanych przez ludzi zamieszkujących terytorium Polski.

Docelowo etap przygotowania surowego odpadu do spalania (2) wspomniany w początkowej części tego opracowania ma być całkowicie wyeliminowany, ponieważ odzysk surowców z odpadów ma następować już na etapie ich powstawania.

Budowanie Systemu Gospodarki Odpadami w Polsce poza korzyściami środowiskowymi i ekonomicznymi pozwala także na wypełnienie zobowiązań naszego kraju, jako członka Wspólnoty Europejskiej. Dostosowujemy się tym samym do wymogów międzynarodowych, mających wpływ na stan środowiska w charakterze globalnym.

Celem badań było opisanie różnic w materiałach otrzymywanych przed i po zmianie technologii przygotowania odpadów do spalania w zakładzie termicznego unieszkodliwiania odpadów. Główny nacisk został położony na zróżnicowanie w składzie chemicznych i mineralnym. Charakterystyka mineralna żużli została oparta o proszkową dyfrakcję rentgenowską (XRD). Użyty został dyfraktometr Philips X'Pert APD z goniometrem PW3020, grafitowym monochromatorem i lampą miedziową. Analizy chemiczne zostały przeprowadzone z użyciem metod spektroskopowych (ICP-MS/ICP-AES/LECO) w akredytowanym laboratorium AcmeLabs<sup>TM</sup> w Vancouver w Kanadzie.

## **2. MATERIAŁ DO BADAŃ**

Materiałem wykorzystanym do przeprowadzenia badań były żużle i popioły lotne otrzymane z zakładu termicznego unieszkodliwiania odpadów komunalnych znajdującego się na terenie Polski. Dwie serie próbek zostały pobrane w czasie jednego roku (2012). Pobrane próbki żużli były zawodnione, co było efektem procesu technologicznego, w trakcie którego używany jest do chłodzenia żużli płaszcz wodny. Stopień zawodnienia próbek żużli z obu serii nie przekroczył 10%.

Odpady komunalne, z których powstała pierwsza seria próbek przed spalaniem przeszły kilkietapowy proces przygotowawczy (mieszanie, manualna separacja surowców wtórnych, przesiewanie, odzysk i kompostowanie biomasy), natomiast odpady, z których powstała druga seria próbek przeszły tylko proces uproszczony. Zmiana technologii przygotowania odpadów do spalania polegała głównie na rezygnacji z manualnego sortowania odpadów oraz przesiewania. Do surowego odpadu dodawane były także, w niewielkiej ilości, zrębki z odpadów komunalnych wielkogabarytowych w celu utrzymania kaloryczności wsadu do pieca.

## **3. WYNIKI**

W skład materiału żużlowego wchodzi poza żużlem także inne składniki, które przeszły przez komorę spalania w stanie niemalże niezmiennym. Najczęściej spotykane są fragmenty szkła, głównie butelek i pojemników szklanych oraz ceramiki użytkowej. Kolejnym składnikiem obecnym w materiale żużlowym są fragmenty skał, minerałów oraz ich odpowiedniki powstałe w efekcie działalności człowieka. W obrębie żużli spotykane są także kawałki niespalonej materii organicznej oraz fragmenty różnych metali. Najczęściej występujące i makroskopowo wyróżnialne są metale użytkowane w największych ilościach w



gospodarstwach domowych: metale żelazne, miedź, cynk, mosiądz oraz różnego rodzaju stopy. Metale te są przeważnie silnie utlenione, bywają stopione ze szklistym materiałem żuźlowym. Żużel często tworzy otoczki wokół fragmentów metali.

Zmiana technologii przygotowania surowego odpadu wpłynęła na zmianę proporcji składników w materiale żuźlowym uzyskiwanym w trakcie termicznego przekształcania odpadów komunalnych. Wzrosła ilość fragmentów szkła i ceramiki średnio z 24 do 30% wag., spadła natomiast ilość materiału żuźlowego średnio z 73 do 65% wag. Pozostałe ok. 5% wag. stanowią w żużlach z obu serii próbek niezmiennie, fragmenty metali oraz inne niespalone składniki.

Wszystkie próbki żużla są bogate w fazę amorficzną. Żużle komunalne, z pierwszej serii próbek, są bogate w Si (~ 48% wag.), Ca (~ 20% wag.) i Al (~ 10% wag.), a Na i Fe są składnikami pobocznymi (~ 5% wag.). Popioły lotne z pierwszej serii próbek, wychwycone w trakcie spalania odpadów komunalnych przy użyciu filtrów workowych, są popiołami wysoko wapniowymi, głównymi ich składnikami są: Ca (~ 35% wag.), Si (~ 20% wag.) i Al (~ 10% wag.), pobocznymi Na i K (~ 3% wag.) [2].

W składzie chemicznym badanych materiałów, po zmianie technologii, można zaobserwować kilka różnic. Główną z nich jest wzrost zawartości  $\text{SiO}_2$  o 10% wag. przy jednoczesnym spadku zawartości CaO o 5% wag. Dla pozostałych składników zmiany wynosiły około 1 - 2% wag. Istotne zmiany zaszły w składzie chemicznym popiołów lotnych, z popiołów wysokowapniowych (~ 41% wag. CaO i ~ 19% wag.  $\text{SiO}_2$ ) przekształciły się w popioły wysokokrzemionkowe (~ 47% wag.  $\text{SiO}_2$  i ~ 25% wag. CaO) co może się przyczynić do wzrostu ich wartości, jako surowca odpadowego. Popioły wysoko krzemionkowe mają szereg zastosowań i są pożądanym materiałem w wielu dziedzinach przemysłu.

W próbkach z obu serii głównymi składnikami mineralnymi są kwarc ( $\text{SiO}_2$ ), minerały z grupy melilitów ( $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})[(\text{Al},\text{Si})\text{SiO}_7]$ ) oraz w mniejszych ilościach tlenki żelaza ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ), apatyt ( $\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ ), wapno rodzime (CaO), wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) i cristobalit ( $\text{SiO}_2$ ). W próbkach otrzymanych przed zmianą technologii obecny jest skaleń ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  -  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), natomiast po zmianie technologii w próbkach pojawiły się minerały z grupy siarczanów reprezentowane przez gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) i anhydryt ( $\text{CaSO}_4$ ).

#### 4. PODSUMOWANIE

Żużle ze spalania odpadów komunalnych są materiałem polimineralnym o dużej zawartości krzemionki i wapnia. Ich skład mineralny i chemiczny pozwala na stwierdzenie, że mogą być one wykorzystane, jako surowiec odpadowy. Materiały o podobnej genezie i podobnym składzie z powodzeniem są wykorzystywane na świecie. Opisy prób ich zastosowania możemy znaleźć w literaturze przedmiotu np. [3,4].

Materiały otrzymywane przed i po zmianie technologii przygotowania odpadów do spalania wykazują zróżnicowanie. Zmiany mają głównie charakter zmian ilościowych, polegających na zmianie proporcji składników. Materiały wykazują podobne cechy i zbliżony skład chemiczny oraz mineralny. Makroskopowo materiały z obu serii próbek są od siebie nierozróżnialne. Zmiany uwidaczniają się dopiero po zapoznaniu się z wynikami analiz składu chemicznego oraz z wynikami rozdziału na poszczególne frakcje materiału żuźlowego. Zmiany w proporcjach składników żużli sięgają 30% a zmiany składu chemicznego wyniosły ok. 5 - 10% wag. (udział tlenków pierwiastków głównych) oraz 1 - 2% wag. (udział tlenków pierwiastków pobocznych). W składzie mineralnym również zostały zaobserwowane zmiany, jednakże dotyczyły one jedynie składników pobocznych. W przypadku chęci wykorzystania produktów termicznego unieszkodliwiania odpadów komunalnych, jako surowca

odpadowego, koniecznym będzie sporządzenie od podstaw dokładnej charakterystyki tego materiału.

## **LITERATURA**

- [1] Jednolity tekst ustawy o odpadach (Dz. U. z 2007 r. Nr 39, poz. 251, z późn. zm.).
- [2] Kowalski P., Michalik M., Charakterystyka mineralogiczna i chemiczna żużli i popiołów lotnych powstałych w trakcie spalania odpadów komunalnych i przemysłowych, X KONFERENCJA: Dla Miasta i Środowiska - Problemy unieszkodliwiania odpadów, 2012, 10, 57-60.
- [3] Lee T.C., Chang C.J., Rao M.K., Su X.W., Modified MSWI ash-mix slag for use in cement concrete, *Construction and Building Materials*, 2011, 25, 1513-1520.
- [4] Lin K.L., Wang K.S., Tzeng B.Y., Lin C.Y., The reuse of municipal solid waste incinerator fly ash and slag as a cement substitute, *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, 39, 315-324.

## **CZY INSTALACJA MECHANICZNO-BIOLOGICZNEGO PRZETWARZANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH MOŻE BYĆ ALTERNATYWĄ DLA SPALARNI ODPADÓW?**

**Grzegorz Wielgosiński**

*Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska  
175, 90-924 Łódź,*

[grzegorz.wielgosinski@p.lodz.pl](mailto:grzegorz.wielgosinski@p.lodz.pl)

Słowa kluczowe: odpady komunalne, termiczne przekształcanie odpadów, mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów, paliwa alternatywne.

Dostosowując gospodarkę odpadami komunalnymi w Polsce do standardów obowiązujących w Unii Europejskiej, których najważniejszym celem jest zminimalizowanie składowania odpadów największe miasta w Polsce podjęły trud przebudowy systemu gospodarki odpadami i budowy instalacji termicznego przekształcania odpadów. Instalacje takie stanowią nieodzowny element nowoczesnego systemu zagospodarowania odpadów i są obecne w większości dużych miast w bardziej od Polski rozwiniętych krajach Unii. Kilka lat temu przymiarękę do budowy spalarni odpadów komunalnych podjęło w Polsce kilka największych miast: Warszawa, Łódź, Kraków, Poznań, Katowice, Bydgoszcz, Gdańsk, Szczecin, Koszalin, Białystok i Olsztyn ubiegając się o datacje UE na pokrycie części kosztów budowy (w ramach programu operacyjnego „Infrastruktura i Środowisko”). Dziś już wiemy, że spora część tych ambitnych planów legła w gruzach. Do końca 2015 roku mają szanse w Polsce powstać tylko spalarnie odpadów komunalnych w Szczecinie, Poznaniu, Bydgoszczy, Krakowie, Białymstoku i Koninie. Do pełnego zaspokojenia potrzeb zmniejszenie ilości odpadów biodegradowalnych trafiających na składowiska w Polsce powinno zbudować się około 15-20 spalarni odpadów, być może część z nich powstanie w nowej perspektywie finansowej UE - tj. do roku 2020.

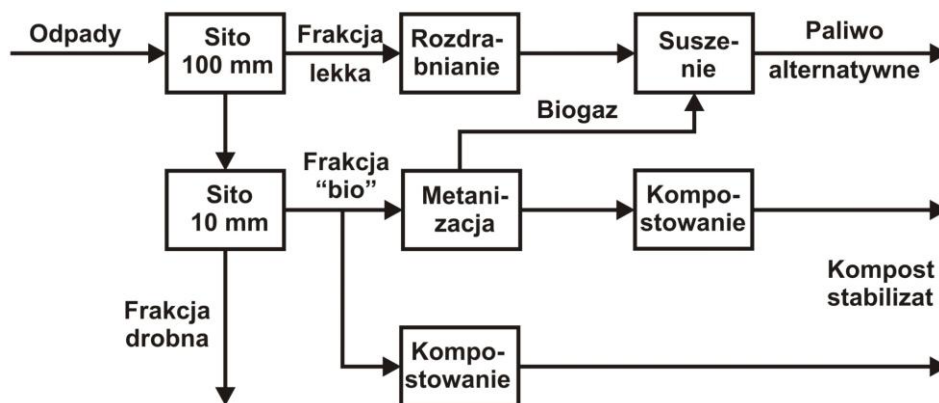
Spalanie odpadów budzi wiele kontrowersji i protestów społecznych. Bardzo trudno jest uzyskać społeczną lokalizację dla tego typu instalacji. Większość obaw bierze się z nieznajomości zagadnienia oraz obaw przed negatywnymi skutkami emisji zanieczyszczeń. Problem emisji został szczególnie silnie nagłośniony w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku przez różnego rodzaju ruchy ekologiczne i do dnia dzisiejszego krążą mity na temat spalarni odpadów nie mające nic wspólnego ze współczesnym stanem wiedzy, nauki i techniki. Celem niniejszej pracy było zasygnalizowanie problemu zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce. W ostatnich latach sporym zainteresowaniem samorządów zaczęła się cieszyć technologia mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów traktowana jako alternatywa dla spalarni. Postanowiono więc przeanalizować argumenty za i przeciw aby w przyszłości ułatwić samorządom podejmowanie właściwych i optymalnych decyzji.

Spalarnie odpadów pracują bezpiecznie w Europie od ponad stu lat, a ilość aktualnie działających instalacji w krajach Unii Europejskiej jest bliska 400 (na całym świecie jest ich ponad 900). Z roku na rok ilość i ich wydajność rośnie, buduje się spalarnie coraz większe i nowocześniejsze. Należą one do najbardziej bezpiecznych i niezawodnych, a zarazem nieodzownych elementów systemu gospodarki odpadami. Przeciwnicy budowy spalarni odpadów jako alternatywę przedstawiają selektywną zbiórkę, sortowanie, recykling i wreszcie mechaniczno-biologiczną obróbkę (przetwarzanie) odpadów. Selektywna zbiórka odpadów jest oczywistym warunkiem udanego recyklingu, a recykling jest nieodzownym elementem systemu gospodarki odpadami. Są to sprawy jednoznaczne i oczywiste, ale też ani rozwój

recyklingu nie przeszkadza budowie spalarni ani odwrotnie spalarnia nie przeszkadza rozwojowi recyklingu. Świadczą o tym funkcjonujące w wielu krajach Unii Europejskiej systemy gospodarki odpadami. Jako przykład można tu podać np. Niemcy gdzie spalanych jest 33,2% odpadów, a poddawanych recyklingowi 46,1%, Szwecję - 48,5% spalanych, 35,0% recykling, czy Holandię - spalanie 32,6%, recykling 26,9% (dane wg Eurostatu 2010). Sortowanie zmieszanych, zebranych nieselektywnie odpadów komunalnych zasadniczo mija się z celem, gdyż tą drogą nie da się odzyskać pełnowartościowych materiałów do recyklingu. Od samego sortowania też nie ubywa odpadów. Z listy alternatywnych opcji pozostaje więc jeszcze mechaniczno-biologiczna obróbka (przetwarzanie) odpadów. Czy jednak ten proces stanowi rzeczywistą alternatywę dla spalarni?

Zgodnie z podręcznikową definicją „termin mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów (MBP, MBT - mechanical-biological treatment, MBS - mechanical-biological stabilisation, MBA - Mechanisch-biologische Anlage), obejmuje procesy rozdrabniania, przesiewania, sortowania, klasyfikacji i separacji, ustawione w różnorodnych konfiguracjach w celu mechanicznego rozdzielania strumienia odpadów na frakcje, które dają się w całości lub w części wykorzystać materiałowo lub energetycznie oraz na frakcję ulegającą biodegradacji, odpowiednią dla biologicznego przetwarzania w warunkach tlenowych lub beztlenowych” [1].

Typowa instalacja MBP funkcjonuje w sposób następujący: ze strumienia zmieszanych odpadów komunalnych jest wydzielana mechanicznie na drodze przesiewania frakcja energetyczna oraz frakcje metali żelaznych i nieżelaznych (pozostałość na pierwszym sicie o oczkach 80 x 80 mm lub 100 x 100 mm). Uzyskana w ten sposób frakcja organiczna (tzw. frakcja podsitowa) poddawana kolejnemu przesiewaniu, tym razem na sicie o oczkach 10 x 10 mm lub 20 x 20 mm. Pozostałość organiczna na drugim sicie poddawana jest biologicznej stabilizacji tlenowej (kompostowanie) lub beztlenowej (fermentacja metanowa), zaś przesiew zawierający frakcje mineralna (niepalna, popiół) kierowany jest na składowisko. Przykładowy schemat takiej instalacji przedstawiono na rysunku 1 [2].



Rys. 1. Przykładowy schemat instalacji MBP

Pozostała na drugim sicie frakcja organiczna jest następnie rozdrabniana, usuwane są z niej metale żelazne, a następnie poddawana jest procesom biologicznym. W przypadku kompostowania proces prowadzony jest w sposób następujący - w przeciągu 10 dni odpady są poddawane intensywnemu napowietrzaniu w specjalnie zamykanych tunelach (boksach), w wyniku czego substancje organiczne ulegają utlenieniu do CO<sub>2</sub> zaś pozostałość stanowi kompost. Najczęściej jednak produkt takiej operacji nie spełnia wymagań ustawy o nawozach i nawożeniu i nie może być wykorzystany jako nawóz. Alternatywą dla kompostowania jest proces beztlenowy - fermentacja metanowa, w wyniku czego pozyskiwany jest biogaz

(zawierający metan), który może być następnie wykorzystany do celów energetycznych. Stała pozostałość po procesie fermentacji często poddawana jest jeszcze obróbce tlenowej (kompostowaniu). Ze względu na niską jakość kompostu, a właściwie stabilizatu pozyskanego ze zmieszanych odpadów komunalnych przeważnie jest on produktem niesprzedawalnym, nie nadającym się do wykorzystania jako nawóz, a tym samym wymagającym składowania. Stabilizaty otrzymane ze zmieszanych odpadów komunalnych nie mogą być stosowane na gruntach rolnych. Dopuszcza się jedynie stosowanie stabilizatów do rekultywacji gruntów nie użytkowanych rolniczo. Z uwagi na zawartość pewnej ilości substancji organicznych stabilizat taki nie może być składowany na składowiskach odpadów (zgodnie z przepisami zawartość substancji organicznych ponad 3% nie pozwala na składowanie na składowisku). Pojawia się więc istotny problem z zagospodarowaniem otrzymanego w procesie MBP stabilizatu.

Wydzielona na pierwszym sicie frakcja energetyczna poddawana jest następnie licznym procesom mechanicznej obróbki - od separacji metali żelaznych (magnetyczne), metali nieżelaznych i kamieni (bezwładnościowo) po rozdrabnianie i czasami suszenie. Frakcja ta wykorzystywana jest do produkcji tzw. paliwa alternatywnego (RDF - Refuse Derived Fuel, SRF - Secondary Recovered Fuel, EBS - Ersatzbrennstoff). Ilość wytworzonego paliwa alternatywnego sięga 40-55% pierwotnej masy odpadów skierowanych do instalacji MBT. Dopuszczalne parametry jakościowe paliwa alternatywnego określa norma europejska EN-15359 (Solid Recovered Fuels - Specifications and classes), lecz paliwo wytworzone z odpadów zgodnie z prawem europejskim („zgodnie z obowiązującym prawem UE odpady, które są przetwarzane na paliwo, nie przestają być odpadami do czasu ich termicznego przekształcenia lub spalania” - tak brzmi oficjalna interpretacja problemu wg Komisji Europejskiej) nie przestaje być odpadem i może być wykorzystywane do wytwarzania energii jedynie w spalarniach lub współspalarniach odpadów.

Paliwo wytworzone z odpadów ma status odpadu i pomimo, że nowa dyrektywa odpadowa (2008/98/WE) przewiduje możliwość utraty statusu odpadu (End-of-Waste) to w świetle opublikowanego ostatnio raportu [3] szanse na to, że możliwe będzie traktowanie RDF-u jako paliwa i spalanie go przy zachowaniu standardów jak dla energetycznego spalania paliw, są minimalne.

Energetyka zawodowa, przemysłowa czy ciepłownictwo nie wykazują nadmiernego zainteresowania paliwem alternatywnym, gdyż w celu uruchomienia jego współspalania konieczne są znaczne nakłady inwestycyjne w zakresie przystosowania kotła oraz występują problemy techniczne - korozja instalacji oraz zarastanie części instalacji powstałym żużlem o niższej niż w przypadku spalania węgla temperaturze topnienia.

Drugim potencjalnym odbiorcą paliw alternatywnych są cementownie. Polskie cementownie w chwili obecnej w ok. 40-50% zastępują węgiel paliwami alternatywnymi wytworzonymi z odpadów przemysłowych. Sumaryczna zdolność przyjęcia paliw alternatywnych w polskich cementowniach wynosi ok. 1,5 mln Mg, co przy ilości powstających w naszym kraju odpadów komunalnych (ok. 12 mln Mg) jest ilością znikomą. Dodatkowo ważną kwestią, na którą warto zwrócić uwagę jest problem wartości opałowej paliwa alternatywnego. Zazwyczaj wynosi ona ok. 14-16 MJ/kg dla wyodrębnionej w instalacji MBP frakcji paliwowej. W przypadku zastosowania podsuszania tak wytworzonego paliwa (np. kosztem spalania powstałego procesie fermentacji frakcji biologicznej biogazu) uzyskuje się wartość opałową ok. 16-19 MJ/kg. Jest to poniżej oczekiwań przemysłu cementowego. Kilka lat temu, gdy stopień zastąpienia paliw kopalnych paliwem alternatywnym w cementowniach wnosilo Lilka procent dopuszczalna była wartość opałowa rzędu 12 MJ/kg. Dziś, w sytuacji gdy stopień zastąpienia paliw kopalnych paliwem alternatywnym zbliża się do 50% nikt w cementowni nie chce rozmawiać o paliwie o wartości opałowej poniżej 20 MJ/kg (najlepiej 22-24 MJ/kg), chyba że są to wysuszone komunalne

osady ściekowe stanowiące frakcję biologiczną („zeroemisyjność” CO<sub>2</sub> - „zielone certyfikaty”). Oznacza to, że do paliwa alternatywnego przeznaczonego na potrzeby cementowni trzeba wprowadzić dodatki wysokokaloryczne - np. opony czy tworzywa sztuczne by uzyskać wymaganą wartość opałową. Nie ma więc nadziei, że po paliwo alternatywne wytworzone w instalacjach MBP będą ustawiać się kolejki chętnych.

Jak więc z MBT radzą sobie inni i czy jest to rzeczywista alternatywa dla spalania? W roku 2005 uznana i ceniona angielska firma konsultingowa Juniper Consultancy Services opublikowała ponad 600 stronicowy raport [2] opisujący wszystkie znane systemy mechaniczno-biologicznej przeróbki odpadów komunalnych wskazując na ich zalety i wady. Praktycznie w każdym kraju Unii Europejskiej istnieją instalacje MBT. Najwięcej jest ich we Włoszech oraz w Niemczech. Są również w Hiszpanii, Francji, Wielkiej Brytanii, Irlandii, Belgii, Austrii, Finlandii). Różne, zależne od kraju są doświadczenia eksploatacyjne. W żadnym jednak z wymienionych krajów Unii Europejskiej MBT nie stało się technologią dominującą, nie wyparło spalarni odpadów, co najwyżej stało się uzupełnieniem systemu gospodarki odpadami komunalnymi.

Dobrym przykładem dla wskazania roli MBT w systemie gospodarki odpadami są Niemcy. W 1993 roku przyjęto wstępne regulacje prawne, w myśl których, od 2005 roku miał obowiązywać zakaz składowania odpadów komunalnych na składowiskach. Zakaz ten obowiązującym prawem stał się w 2001 roku. Dokonano wtedy przeglądu możliwości spełnienia tych wymagań na obszarze całego kraju. Okazało się, że ile w zachodnich landach nie powinno być problemu z dotrzymaniem tego zakazu (istniało tam ponad 50 spalarni odpadów komunalnych), to we wschodnich landach liczba spalarni jest niewielka (5 instalacji) i będą duże problemy z dotrzymaniem zakazu. Cykl uzgodnień lokalizacji spalarni trwa zwykle 2-3 lat, sama budowa również około 2-3 lat. Nie było więc szansy na wybudowanie wystarczającej ilości spalarni na terenie tzw. „nowych landów”. Podjęto więc na szczeblu ministerstwa środowiska decyzję w sprawie promowania instalacji MBT na tym terenie. Budowa takiej instalacji zazwyczaj nie powoduje protestów społecznych i trwa kilka miesięcy. Wybudowano więc w latach 2002-2005 31 nowych instalacji MBT na terenie wschodnich landów i osiągnięto ogólny stan - 81 instalacji o łącznej wydajności ok. 10 mln Mg, w tym 5,2 mln Mg - to wydajność nowych 31 instalacji na terenie wschodnich landów. Bilans odpadów za rok 2003 wskazywał na deficyt właśnie ok. 5 mln Mg mocy przerobowej w spalarniach odpadów. Większość istniejących instalacji MBT w zachodnich landach produkowała paliwo alternatywne dla cementowni, nowe instalacje produkowały to paliwo bez możliwości ich odbioru przez niemieckie cementownie - pojawił się więc wtedy znaczący eksport paliwa alternatywnego do polskich cementowni. Nie rozwiązało to jednak całego problemu. W latach 2004-2010 wybudowano więc w Niemczech sieć 32 instalacji do spalania paliwa alternatywnego (elektrowni opalanych paliwem alternatywnym) z systemami oczyszczania spalin identycznymi jak w spalarniach odpadów. Są to instalacje zbudowane identycznie do klasycznych spalarni odpadów, wyposażone w ruszt chłodzony wodą umożliwiającą spalanie odpadów (EBS-u) o wartości opałowej ok. 14-17 MJ/kg. W instalacjach tych, w przypadku wyłączenia chłodzenia rusztu wodą, możliwe jest spalanie odpadów o wartości opałowej 8-12 MJ/kg - a więc typowych, zmieszanych odpadów komunalnych. W chwili obecnej w Niemczech funkcjonuje 69 klasycznych spalarni odpadów komunalnych o łącznej wydajności ponad 19 mln Mg oraz 78 instalacji MBT (pracujących wg różnych technologii) o łącznej wydajności ok. 9,5 mln Mg. Instalacje MBT produkują paliwo alternatywne, które obok cementowni jest spalane w 34 spalarniach paliwa alternatywnego o łącznej wydajności 5,8 mln Mg.

Taki system pozwala na pokrycie wszystkich potrzeb kraju we zakresie zagospodarowania odpadów komunalnych i uzyskania rewelacyjnego wskaźnika - poniżej 1% odpadów komunalnych podlegających składowaniu. Nie jest to jednak system idealny.

Doświadczenia eksploatacyjne instalacji MBP wskazują, że są to instalacje awaryjne i zawodne pod względem technicznym oraz uciążliwe dla otoczenia (znaczna emisja substancji złoonych - odorów). Występują również poważne problemy z zagospodarowaniem produktu po obróbce biologicznej (kompostowaniu lub fermentacji) - stabilizatu, który nie jest dopuszczony do stosowania jako nawóz. Doniesienia z niemieckiego urzędu ochrony środowiska (Bundesumweltamt) wskazują na stopniowe ograniczanie ilości funkcjonujących instalacji MBP. Kilka z nich już zostało wyłączonych z eksploatacji, kolejne najprawdopodobniej zostaną wyłączone w przyszłym roku. Podobne, negatywne doświadczenia eksploatacyjne mają Austriacy [4].

Jak więc widać MBP nie zastąpi spalarni odpadów. Może być uzupełnieniem systemu, ale nie jedynym jego ogniwem. Warta cytowania jest tu opinia jednego z najlepszych niemieckich specjalistów w zakresie gospodarki odpadami prof. Martina Faulsticha: „*MBA ist nicht das Gelbe vom Ei*” (MBP nie jest żółtkiem w jajku). Stwierdzenie to zostało powtórzone w 2010 roku w raporcie sporządzonym przez grupę ekspertów pod przewodnictwem prof. Faulsticha dla Niemieckiego Ministerstwa Ochrony Środowiska [5], w którym zdecydowanie odradzono budowę nowych instalacji MBP wskazując, że jest to rozwiązanie bez przyszłości - droższe i bardziej awaryjne. Według aktualnych danych średni koszt (eksploatacyjny) funkcjonowania systemu: instalacja MBP + spalania EBS jest w Niemczech o ok. 5-10 € na każdą tonę odpadów wyższy od kosztu spalania w klasycznej spalarni odpadów.

W Polsce jednak istnieje pokaźna grupa osób zafascynowanych MBP i chcących za wszelką cenę, wbrew nawet doświadczeniom innych krajów, przenieść tę technologię na skalę masową do naszego kraju. Było by bardzo źle, gdyby wycofywane z rynku niemieckiego wyeksploatowane instalacje MBP trafiły do Polski.

## LITERATURA

- [1.] Jędrzak A., Biologiczne przetwarzanie odpadów., PWN, Warszawa 2007.
- [2.] Mechanical-Biological Treatment: A Guide for Decision Makers Processes. Policies and Market., Juniper Consultancy Services Ltd., London 2005.
- [3.] Study on the suitability of the different Waste-Derived Fuels for End-of-Waste Status in accordance with Article 6 of the Waste Framework Directive), Umweltbundesamt, Vienna 2011.
- [4.] Thome-Kozmienski K.J., Beckmann M., Energie aus Abfall. Band 7., TK Verlag, Berlin, 2010.
- [5.] Faulstich, M., et al., 100% erneuerbare Stromversorgung bis 2050: klimaverträglich, sicher, bezahlbar. Stellungnahme Nr. 15., Sachverständigenrat für Umweltfragen, Berlin, 2010.

# GOSPODARKA ODPADOWA W OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW NA PRZYKŁADZIE OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW „POŁUDNIE”

**Bartłomiej Batkowski**

*Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w m.st. Warszawie Spółka Akcyjna,  
pl. Starynkiewicza 5, 02-015 Warszawa*

[b.batkowski@mpwik.com.pl](mailto:b.batkowski@mpwik.com.pl)

Słowa kluczowe: gospodarka odpadowa, klasyfikacja odpadów, oczyszczalnia ścieków.

## 1. GOSPODARKA ODPADOWA W OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Procesy transportu i oczyszczania ścieków są źródłem szeregu rodzaju odpadów, zróżnicowanych zarówno co do składu, ilości, jak i zagrożenia stwarzanego dla środowiska naturalnego. Właściwie prowadzona gospodarka odpadowa pozwala na ograniczenie masy powstających odpadów, ich uciążliwości a także ponoszonych kosztów.

### 1.1. Skrócony opis procesu technologicznego oczyszczania ścieków i przeróbki osadów

Oczyszczalnia ścieków „Południe”, eksploatowana przez MPWiK w m.st. Warszawie S.A jest obiektem średniej wielkości. Obsługuje południowe rejony lewobrzeżnej Warszawy i charakteryzuje się obciążeniem dobowym na poziomie 60000-65000 m<sup>3</sup>. Jest to nowoczesna oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna z podwyższonym usuwaniem biogenów.

Proces technologiczny można podzielić na trzy zasadnicze etapy:

#### 1. oczyszczanie mechaniczne:

- trzy kraty schodkowe,
- dwa piaskowniki napowietrzane z odtłuszczaczami,
- Biomaster – instalacja do biodegradacji tłuszczów,
- trzy osadniki wstępne lamelowe z komorami dawkowania reagentów;

#### 2. oczyszczanie biologiczne:

- dwa reaktory biologiczne z pięcioma wydzielonymi strefami tlenowymi i beztlenowymi do biologicznego usuwania azotu i fosforu przy pomocy mikroorganizmów osadu czynnego, system dozowania reagentów,
- cztery osadniki wtórne (po dwa na każdy bioreaktor);

#### 3. ciąg przeróbki osadów:

- dwa zagęszczacze grawitacyjne osadu wstępnego,
- dwa zagęszczacze flotacyjne osadu nadmiernego,
- wydzielone dwustopniowe komory fermentacyjne,
- trzy prasy taśmowe do odwadniania osadu,
- dwie suszarnie osadu.

Oczyszczalnia działa nieprzerwanie od roku 2006, spełniając wszelkie wymagania prawne dotyczące jakości ścieków oczyszczonych. Na podkreślenie zasługuje wyposażenie obiektu w węzeł suszenia osadu, znacząco ułatwia to zintegrowanie gospodarki osadowej i odpadowej z pozostałymi oczyszczalniami eksploatowanymi przez MPWiK w m.st. Warszawie. Drugim istotnym z punktu widzenia zagospodarowania odpadów elementem jest węzeł przeróbki tłuszczów (tzw. instalacja Biomaster).



## 1.2. Podział procesów prowadzonych w oczyszczalni ścieków w aspekcie gospodarki odpadowej

Procesy realizowane w oczyszczalni ścieków można sklasyfikować pod kątem generowanych odpadów w następujący sposób:

- Oczyszczanie wstępne (mechaniczne) – wstępny etap oczyszczania ścieków, polega na oddzieleniu na drodze mechanicznej zanieczyszczeń pływających i zawieszonych w ściekach, ma na celu przygotowanie strumienia ścieków do oczyszczania biologicznego i chemicznego → powstające odpady: SKRATKI, PIASEK, (TŁUSZCZE), OSAD WSTĘPNY;
- Oczyszczanie biologiczne – zasadniczy etap oczyszczania ścieków, procesy realizowane w wydzielonej części oczyszczalni (zespół reaktorów biologicznych, osadników wtórnych i system napowietrzania reaktorów) przy udziale osadu czynnego (procesy biochemiczne) → powstające odpady: OSAD NADMIERNY;
- Oczyszczanie chemiczne – procesy wspomagające oczyszczanie ścieków (dotyczy usuwania fosforu na drodze strącania chemicznego, oraz wspomagania zagęszczania i odwadniania osadów) → powstające odpady: REAGENTY, OPAKOWANIA I POZOSTAŁOŚCI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNYCH;
- Obróbka osadów – zespół procesów przetwarzania osadów, procesy obróbki osadów mają na celu takie przekształcenie osadów, aby możliwe było ich bezpieczne i efektywne zagospodarowanie → powstające odpady: OSAD ODWODNIONY, OSAD WYSUSZONY, CIEPŁO ODPADOWE;
- Procesy pomocnicze – wszystkie procesy wspomagające, takie jak pompowanie ścieków, dezodoryzacja powietrza, składowanie osadów, przetłaczanie gazów → powstające odpady: INNE ODPADY;
- Pozostała działalność → powstające odpady: INNE ODPADY.

Produktami końcowymi są odpady wielkotonażowe – w przypadku Oczyszczalni „Południe są to:

- skratki (około 500 Mg/rok),
  - piasek (około 1400 Mg/rok),
  - osady odwodnione i wysuszone (około 8000 Mg/rok w przeliczeniu na suchą masę),
- oraz pozostałe odpady generowane w ilościach od kilku do kilku tysięcy kilogramów w skali roku. Należy zwrócić uwagę na fakt, że część odpadów generowanych w oczyszczalni jest przetwarzanych (osady) i zagospodarowywanych (tłuszcze, ciepło odpadowe) we własnym zakresie.

## 1.3. Klasyfikacja odpadów wytwarzanych w trakcie procesów oczyszczania ścieków

Powstające w trakcie realizowanych na oczyszczalni procesów technologicznych odpady można podzielić na trzy zasadnicze grupy:

1. Odpady generowane w trakcie prowadzenia procesów oczyszczania ścieków – produkty końcowe procesu:
  - skratki, piasek, tłuszcze – wydzielane bezpośrednio ze strumienia ścieków,
  - (osady przefermentowane), osady odwodnione, osady wysuszone, (popioły) – wytworzone w wyniku prowadzenia procesów przetwarzania osadów,
  - energia cieplna (ciepło odpadowe),
2. Odpady powstające w wyniku prowadzenia procesów pomocniczych:
  - reagenty, smary, oleje, sorbenty,
3. Pozostałe odpady:
  - opakowania, złom, guma, elementy z tworzyw sztucznych,
  - odpady komunalne, papier, szkło, odpady z tworzyw sztucznych, świetlówki, baterie.

W grupach 2 oraz 3 można wyróżnić następujące rodzaje odpadów:

• odpadowy toner drukarski	08 03 18
• mineralne oleje silnikowe, przekładniowe	13 02 05*
• opakowania z papieru i tektury	15 01 01
• opakowania z tworzyw sztucznych	15 01 02
• worki plastikowe po polimerze (opakowania z tworzyw sztucznych)	15 01 02
• opakowania zawierające pozostałości substancji niebezpiecznych	15 01 10*
• odpady urządzeń elektrycznych i elektronicznych	16 02 14
• elementy usunięte z zużytych urządzeń	16 02 16
• baterie alkaliczne	16 06 04
• zużyte urządzenia zawierające niebezpieczne elementy – świetlówki	16 02 13*
• żelazo i stal	17 04 05
• sorbenty, materiały filtracyjne, tkaniny do wycierania i ubrania	15 02 02*
• odpady komunalne niesegregowane (ŚMIECI)	20 03 01
• papier i tektura	19 12 01
• opakowania z drewna	15 01 03
• opakowania ze szkła	15 01 07
• odpady zawierające gumę	07 02 99

Symbolem \* wyróżnione zostały odpady niebezpieczne.

#### 1.4. Zasady prowadzenia gospodarki odpadowej

Prowadzenie gospodarki odpadowej opiera się na ciągłej kontroli zarówno procesów prowadzących do generowania odpadów, jak i wytworzonych odpadów od momentu ich powstania, do czasu przetworzenia lub zagospodarowania.

Zagospodarowywaniem odpadów powstających na oczyszczalni zajmują się wyspecjalizowane firmy, posiadające stosowne zezwolenia, sprzęt i personel; firmy te zostają wyłonione w przetargach. Dotyczy to zarówno odpadów wielkotonażowych w postaci surowej (skratki, piasek), lub przetworzonej (osady), jak i pozostałych odpadów powstających w oczyszczalni. Odpady wielkotonażowe są odbierane i przekazywane do zagospodarowania na bieżąco, wszystkie pozostałe odpady są ewidencjonowane i przechowywane do chwili odbioru w wydzielonych i oznaczonych miejscach.

Realizowana w oczyszczalniach MPWiK w m.st Warszawie procedura postępowania obejmuje:

- Wytworzenie odpadu, segregacja, skierowanie do miejsca przetwarzania lub składowania,
- Określenie ilości odpadu – pomiar przepływu lub ważenie w momencie wywożenia odpadu przez odbiorcę,
- Pobór próbek (analiza jakościowa) – jeśli konieczne (skratki, piasek, tłuszcze, osady),
- Wprowadzenie danych ilościowych (i jakościowych) do ewidencji zakładu,
- Przekazanie danych do odpowiednich komórek spółki (działy Ochrony Środowiska, Technologii Ścieków itd.) w celu dalszego ewidencjonowania oraz raportowania (WIOŚ, GUS, Urząd Marszałkowski itd.) ze wskazaniem miejsca, ilości wytworzonych i wywiezionych odpadów oraz sposobu zagospodarowania,
- Gromadzenie i analiza danych.

Taka metodyka postępowania gwarantuje właściwy nadzór i spełnienie wymagań określonych przepisami prawa.

## 2. PRZETWARZANIE I ZAGOSPODAROWANIE OSADÓW ŚCIEKOWYCH

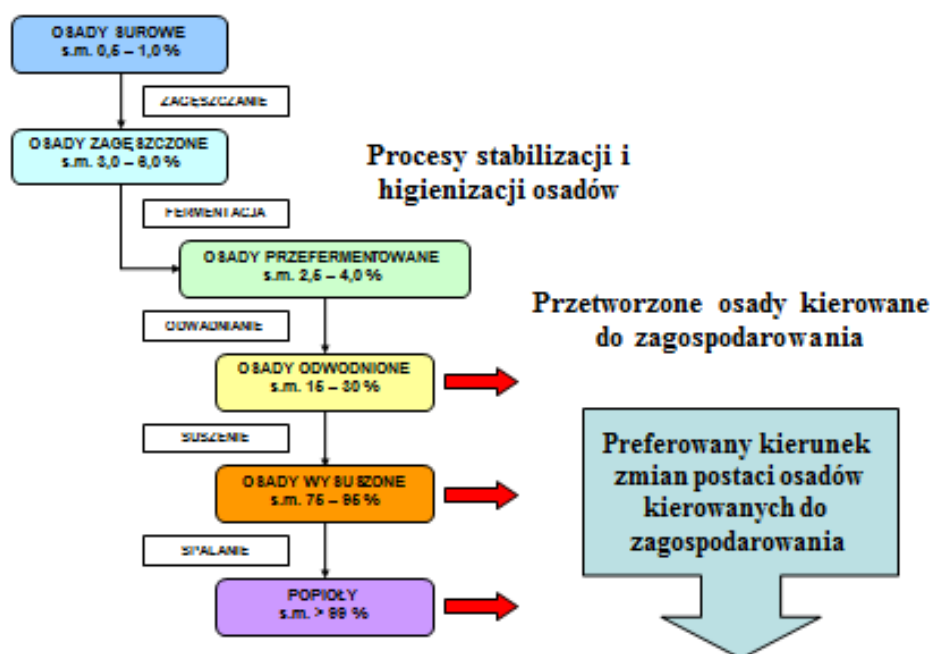
Procesy oczyszczania ścieków są źródłem osadów, wymagających dalszego unieszkodliwienia i zagospodarowania. Konieczność unieszkodliwiania osadów ściekowych wynika zarówno z ich znacznej aktywności biologicznej, jak i konieczności redukcji masy i objętości. Umożliwia to dalsze racjonalne i efektywne zagospodarowanie osadów, stanowiących główny rodzaj odpadu produkowany w oczyszczalni i jeden z największych tonażowo rodzajów odpadów komunalnych.

### 2.1. Sposoby unieszkodliwiania osadów

Unieszkodliwianie osadów polega na:

- Zmniejszeniu ich zagniwalności poprzez stabilizację,
- Zabiciu organizmów chorobotwórczych w procesie higienizacji,
- Zmniejszeniu objętości i masy osadu w procesach odwadniania, suszenia,
- Przekształceniu termicznym.

Procesy przetwarzania osadów uszeregowane w kierunku wzrastającego stopnia przetworzenia i wykorzystania substancji biogennych zawartych w osadach zostały przedstawione na rys. 1.



Rys. 1 Produkcja i przetwarzanie osadów w procesie technologicznym uszeregowane w kierunku wzrastającego stopnia przetworzenia i wykorzystania substancji biogennych zawartych w osadach

Przyjęty sposób przetwarzania wynika z konieczności redukcji masy i objętości osadów, a także z preferowanych kierunków zagospodarowania odpadów.

## 2.2. Analiza możliwości i ograniczeń metod utylizacji osadów

Unieszkodliwianie odpadów polega na poddaniu ich procesom przekształceń biologicznych, fizycznych lub chemicznych w celu doprowadzenia ich do stanu, który nie stwarza zagrożenia dla życia, zdrowia ludzi lub dla środowiska.

Wybór optymalnej technologii odzysku / wykorzystania / unieszkodliwiania zależy od:

- ilości odpadów decydujących przepustowości obiektów, częstotliwości powstawania odpadów,
- charakterystyki odpadów (właściwości fizycznych, chemicznych, technologicznych, składu surowcowego, uciążliwości dla środowiska),
- możliwości ciągłego odbioru produktów powstających podczas obróbki odpadów, takich jak np. ciepło odpadowe,
- warunków terenowych (dostępność terenów pod budowę, lokalizacja obiektów, warunki hydrogeologiczne, warunki meteorologiczne, zachowanie strefy ochronnej, oddziaływanie odpadów na wody gruntowe, gleby, powietrze),
- technicznych (dostępność sprawdzonych technologii) i finansowych (koszty inwestycyjne i eksploatacyjne) możliwości realizacji budowy obiektów,
- akceptacji społecznej dla lokalizacji i zaproponowanych rozwiązań.

Metody zagospodarowania osadów wykorzystywane w praktyce zostały przedstawione w tabeli nr 1.

Tabela 1. Porównanie dostępnych metod zagospodarowania osadów i ograniczeń ich zastosowania

Metoda	Osady odwodnione	Osady wysuszone
Składowanie na składowiskach	Niemożliwe, zbyt duża zawartość węgla organicznego	Niemożliwe, zbyt duża zawartość węgla organicznego
Wykorzystanie rolnicze	Ograniczona dostępność gruntów, ograniczenia prawne (met. ciężkie)	Ograniczona dostępność gruntów, ograniczenia prawne (met. ciężkie)
Produkcja kompostu	Ograniczona dostępność, skala produkcji, sezonowość	Ograniczona dostępność, skala produkcji, sezonowość, nieuzasadnione ekonomicznie
Rekultywacja terenów	Możliwe tymczasowo, ograniczenie prawne, koszty transportu, skala produkcji	Możliwe tymczasowo, nieuzasadnione ekonomicznie
Współspalanie z odpadami komunalnymi	Możliwe z ograniczeniami, brak spalarni, skala produkcji, jakość gazów odlotowych	Możliwe z ograniczeniami, brak spalarni, skala produkcji, jakość gazów odlotowych
Współspalanie w energetyce	Niemożliwe, jakość gazów odlotowych, jakość popiołów (met. ciężkie)	Niemożliwe, jakość gazów odlotowych, jakość popiołów (met. ciężkie)
Współspalanie w cementowniach	Możliwe, konieczność transportu (ograniczona dostępność cementowni)	Możliwe, konieczność transportu (ograniczona dostępność cementowni)
Spalanie w oczyszczalniach	Możliwe, konieczność podsuszania osadów, brak spalarni	Możliwe i preferowane, problem akceptacji społecznej, ograniczona dostępność instalacji
Inne metody przekształcenia termicznego	Możliwe, nieuzasadnione ekonomicznie, brak instalacji	Możliwe, nieuzasadnione ekonomicznie, brak instalacji

Konsekwencją stosowania metod opartych na przekształceniu termicznym osadów/odpadów jest konieczność unieszkodliwiania pyłów i popiołów oraz spełnienia wymagań jakościowych dla gazów odlotowych. Wymaga to wyposażenia instalacji w

wysokoefektywny węzeł oczyszczania spalin (rtęć, dioksyny, furany, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>), oraz przetwarzania i zagospodarowania powstających popiołów poprzez:

- zestalanie,
- magazynowanie,
- zeszkliwanie.

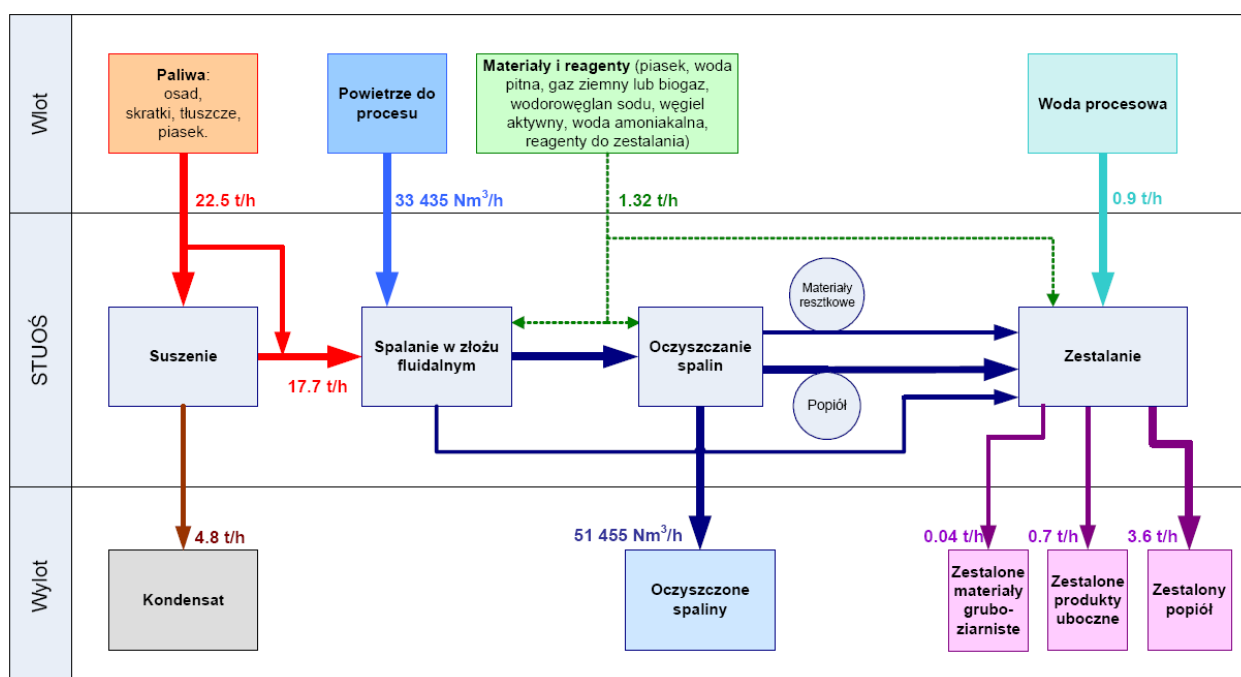
Spośród wymienionych metod najbardziej uzasadnionym wyborem wydaje się zestalanie popiołów, realizowane na drodze mieszania z cementem i dodatkami uszlachetniającymi, umożliwiającymi immobilizację substancji szkodliwych (związki metali ciężkich) w produkcji. W taki sposób unieszkodliwiane są pyły i popioły wytwarzane w Stacji Termicznej Utylizacji Osadów Ściekowych na terenie oczyszczalni ścieków „Czajka” w Warszawie.

W przypadku oczyszczalni średniej wielkości podjęcie decyzji o budowie instalacji termicznego przekształcania osadów powinno być poprzedzone gruntowną analizą techniczną i ekonomiczną. Właściwym rozwiązaniem w przypadku oczyszczalni tej wielkości wydaje się skojarzenie gospodarki osadowej i odpadowej kilku obiektów (przykładem może być oczyszczalnia „Fordon” w Bydgoszczy, przyjmująca osady z drugiej bydgoskiej oczyszczalni „Kapuściska”).

### 2.3. Kompleksowe rozwiązanie problemu gospodarki odpadowej w Warszawie

Oczyszczalnia „Południe” jako część warszawskiego systemu wodno-kanalizacyjnego włączona jest do systemu gospodarki odpadowej Spółki, opartego w zakresie zagospodarowania osadów ściekowych na wykorzystaniu mocy przerobowych STUOŚ na oczyszczalni „Czajka”.

Bilans masowy dla Stacji Termicznej Utylizacji Osadów Ściekowych w ujęciu średniorocznym został przedstawiony na rys. 2.



Rys. 2 Średnioroczny bilans masowy dla STUOŚ w Warszawie.

Stacja Termicznej Utylizacji Osadów Ściekowych przystosowana jest do spalania następujących rodzajów paliwa:

- osadu odwodnionego z OŚ Czajka o zawartości suchej masy około 25 – 33%,
- osadu wysuszonego dowożonego z OŚ Południe o zawartości suchej masy około 85 – 95 %,
- skratek z OŚ „Czajka”,
- piasku z piaskowników z OŚ „Czajka”,
- tłuszczy z OŚ „Czajka”,
- w perspektywie - osadu wysuszony z OŚ w Pruszkowie.

Skojarzenie gospodarki osadowej oczyszczalni „Południe” ze STUOŚ pozwoliło na efektywne rozwiązanie problemu zagospodarowania osadów ściekowych, połączone z produkcją energii elektrycznej i ciepłej. Spalanie osadu wysuszonego pochodzącego z oczyszczalni „Południe” przyczynia się do poprawy bilansu energetycznego podnosi wydajność energetyczną instalacji.

#### **2.4. Podsumowanie**

Kompleksowe podejście do gospodarki odpadowej realizowane w Miejskim Przedsiębiorstwie Wodociągów i kanalizacji w m.st. Warszawie pozwala na zminimalizowanie niekorzystnego wpływu wytwarzanych odpadów na otoczenie, ograniczenie kosztów działalności Spółki oraz spełnienie wymogów wynikających z aktualnie obowiązujących przepisów prawnych, zarówno krajowych jak i unijnych.

Doświadczenia eksploatacyjne potwierdzają prawidłowość przyjętych rozwiązań technologicznych i organizacyjnych.

## **ZAGOSPODAROWANIE FRAKCJI ORGANICZNEJ W PROCESIE PRZETWARZANIA METODĄ MOKRĄ**

**Nikola Chruściel, Izabela Konkol, Jan Hupka**

*Politechnik Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej,  
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

[nikola.chrusciel@gmail.com](mailto:nikola.chrusciel@gmail.com)

Słowa kluczowe: frakcja organiczna, ługowanie, odpady komunalne

### **1. WSTĘP**

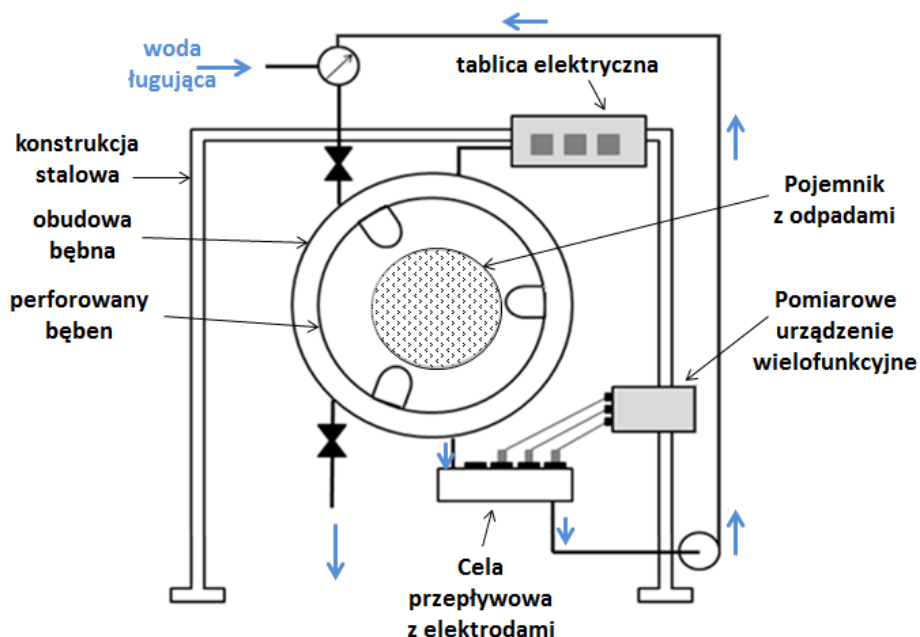
W 2011 roku ilość wytwarzanych w Polsce odpadów komunalnych wyniosła 12169 tys. ton, z czego 9828 tys. ton stanowią odpady zebrane, natomiast zebrane selektywnie odpady biodegradowalne to 210 tys. ton [1]. Odpady te powinny zostać poddane odzyskowi lub unieszkodliwianiu. Głównymi metodami przekształcania odpadów biologicznych są tlenowe i beztlenowe procesy biologiczne, do których należą tlenowa stabilizacja i kompostowanie (tlenowe) oraz fermentacja metanowa (beztlenowe) [2]. Przyjmuje się, że odpady mieszane mogą być składowane, spalane lub przerabiane w instalacjach mechaniczno-biologicznych (MBT), w których najczęściej stosuje się wstępne ręczno-mechaniczne sortowanie i kompostowanie lub fermentację metanową w celu zmniejszenia ich masy [3].

Procesy przetwarzania frakcji biologicznej pochodzącej z odpadów komunalnych odbywają się w systemie unieszkodliwiania MBT, w wyniku czego powstaje nowy odpad – stabilizat, nie spełniający wymagań dla nawozów organicznych. Powstały w procesie nowy odpad, wykorzystywany jest do rekultywacji zamkniętych kwater składowania odpadów jako dolna warstwa pokrywy rekultywacyjnej. Jednakże w perspektywie kilku lat stabilizat będzie stanowić uciążliwy odpad, który będzie w całości trafiać na składowisko odpadów.

Chcąc uniknąć takiej sytuacji, w niniejszej pracy zaproponowano rozwiązanie zagospodarowania biofrakcji odpadów komunalnych w procesie ługowania, jako procesu wstępnego przed fermentacją metanową i kompostowaniem. Ługowanie to proces wymywania frakcji rozpuszczalnej z matrycy nierozpuszczalnego lecz porowatego ciała stałego, dla tej frakcji [4]. Założenia projektowe obejmują badanie potencjału metanogenego eluatu po procesie ługowania, minimalizację uciążliwości odorowej odpadów oraz redukcję masy odpadów, które w dalszym etapie kierowane będą do stabilizacji tlenowej. Dodatkowo, podczas procesu zachodzi oddzielenia związków obojętnych, tj. szkło, folia i frakcje mineralne, zanieczyszczających powstały stabilizat. Zgodnie z przeprowadzonymi wcześniej badaniami w jednym z zakładów utylizacyjnych na Pomorzu, stwierdzono około 50% wagowych udział szałczki szklanej w otrzymanym stabilizacie [5].

### **2. METODYKA BADAWCZA**

Celem badań było określenie efektywności wymywania składników organicznych względem zadanych warunków prowadzenia procesu [6-7]. Ługowanie biofrakcji odpadów komunalnych prowadzone jest w horyzontalnym reaktorze cylindrycznym, z bębniem perforowanym (Rys. 1). Ustalona prędkość obrotowa bębna 50 obr./min. zapewnia kaskadowe opadanie odpadów, które umieszczone są w bębnie w worku z tworzywa sztucznego o wielkości oczka 1 mm.



Rys. 1. Schemat urządzenia do ługowania odpadów komunalnych

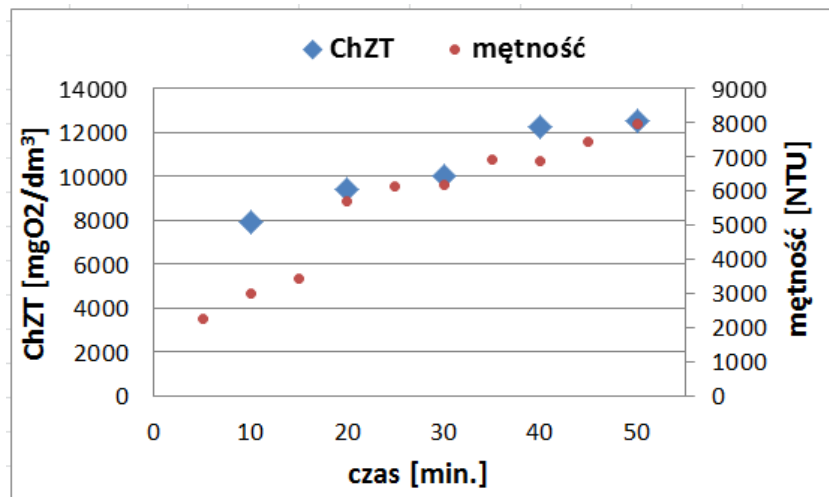
Podczas ługowania przenoszone są związki organiczne z fazy stałej do ciekłej, wzbogacając ją w surowiec podatny na fermentację metanową. Proporcja pomiędzy obecnymi w eluacie koloidalnymi, zawieszonymi oraz rozpuszczonymi związkami organicznymi okazała się być związana z parametrami prowadzenia testu wymywania. Określono stopień wyługowania związków organicznych z frakcji biologicznej odpadów komunalnych.

Wstępnym etapem badań było oznaczenie składu morfologicznego frakcji organicznej odpadów zmieszanych. Następnie przygotowaną partię świeżych, nierozdrobnionych odpadów umieszczono w worku z tworzywa sztucznego i poddano ługowaniu dynamicznemu w ściśle zadanych warunkach: 1) udział części ciekłych do stałych (L/S) – 10 dm<sup>3</sup>/kg; 2) szybkość mieszania - 50 obr./min.; 3) retencja - 50 minut; 4) czynnik ługujący – woda (18°C przewodnictwo właściwe=588 μS/cm; pH = 7,61). W doborze warunków kierowano się danymi literaturowymi [8-9]. Jednym z ważniejszych analizowanych parametrów jest oznaczenie stosunku cieczy do części stałych (L/S), które może być dobrym elementem porównawczym pomiędzy różnymi testami ługującymi, aczkolwiek bez uwzględnienia pozostałych czynników, stosowanie go jest ograniczone [8]. Istnieje szeroka gama znormalizowanych i standardowych testów ługowania o zmiennych takich jak stosowane odczynniki, temperatura, stosunek części ciekłych do stałych, retencji, wraz z testami niestandardowymi stosowanych w określonym celu [10].

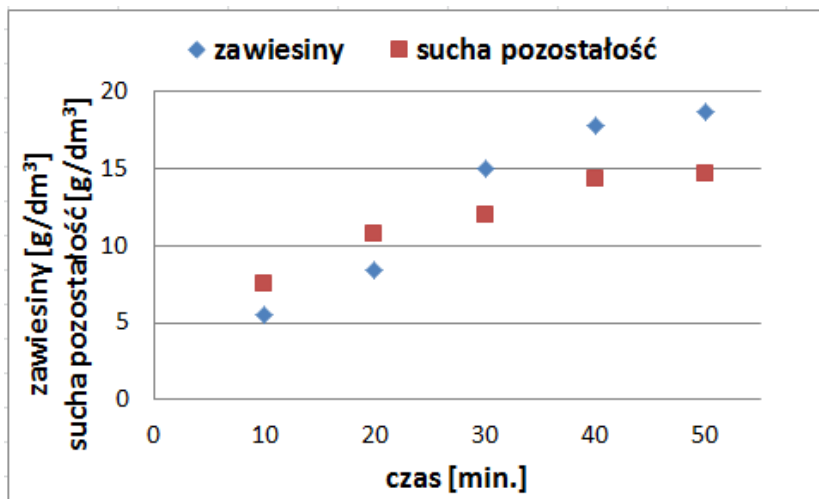
### 3. WYNIKI BADAŃ

Próbki otrzymanego eluatu badano pod względem zawartości substancji organicznej mierzonej jako wartość ChZT, mętność (Rys.1) oraz zawiesiny i suchą pozostałość próbki (Rys. 2). Dodatkowo zmierzono odczyn pH oraz przewodność elektrolityczną właściwą w ciągu trwania procesu (Rys. 3).

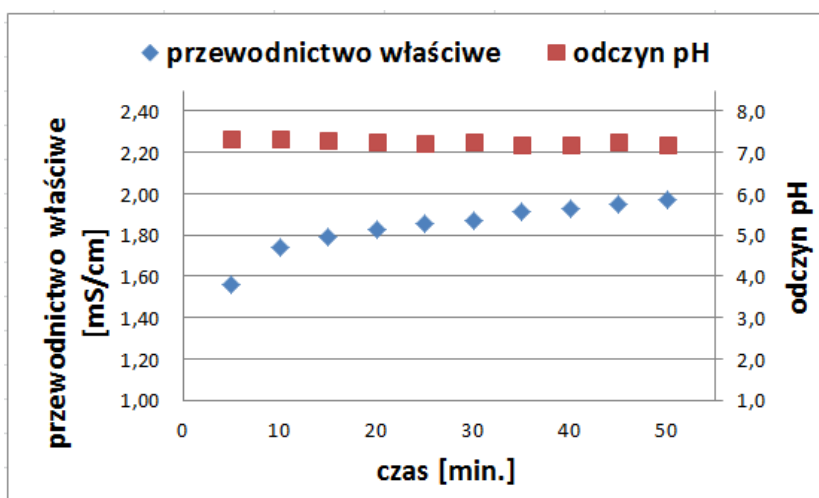




Rys. 1. Wartości ChZT oraz mętności w badanym eluacie



Rys. 2. Wartości zawiesin oraz suchej pozostałości w badanym eluacie



Rys. 3. Wartości przewodnictwa właściwego i odczynu pH w badanym eluacie

Czas ługowania to 50 minut, dlatego zauważamy stale rosnący wskaźnik parametrów w funkcji czasu. Z danych wynika, że po 30 minucie procesu spada potencjał wmywania z odpadów węgla rozpuszczonego, o czym świadczy ilość suchej pozostałości względem ilości powstających zawiesin. W pierwszej kolejności ługowane są związki łatwo wmywalne oraz ulegające łatwemu rozproszeniu. Zjawisko to zauważalne jest w oznaczeniu mętności cieczy, która w miarę jednostajnie rośnie przez cały czas trwania procesu. Dodatkowo stale rosnąca ilość powstających zawiesin, może świadczyć o dezintegracji odpadów, takich jak papier (bogaty w nierozpuszczalną w środowisku wodnym celulozę). Tym zjawiskom towarzyszy jednocześnie brak wzbogacania eluatu w związki organiczne, o czym świadczy nieznacznie przyrastająca wartość parametru ChZT. Do 30 minuty procesu ługuje się przede wszystkim bardzo drobna zawiesina i koloidy, mające wpływ na procent ChZT. Parametr taki jak odczyn pH utrzymuje się na prawie stałym poziomie przez cały proces, co może świadczyć o braku substancji agresywnych (obniżających pH), bądź chemikaliów gospodarstwa domowego (podwyższających pH). Wartość przewodnictwa właściwego, zgodnie z oczekiwaniami, wzrasta nieznacznie, co wskazuje na stopniowe przechodzenie rozpuszczalnych soli do roztworu. Parametr ten ma szczególne znaczenie w ostatecznym etapie zagospodarowania ustabilizowanych odpadów biologicznych (kompostu), gdyż zbyt duże ilości soli mogą hamować procesy wzrostu roślin w połączeniu kompostu z glebą.

We wcześniej prowadzonych badaniach przyjęto czas retencji 60 minut [5]. Ta nieznaczna różnica czasu pokazała, że nie ma potrzeby prowadzenia procesu w tych warunkach dłużej niż 50 minut, ponieważ otrzymywane wyniki wykazują te same zależności. W 30 minucie procesu następuje spowolnienie przenoszenia substancji organicznych, przez co wydłużanie ługowania wiązałoby się ze zwiększeniem nakładów energetycznych do procesu.

W celu określenia stopnia wylugowania związków organicznych został oznaczony ogólny węgiel organiczny (OWO) w próbce odpadów kierowanych do procesu oraz odpadów po procesie ługowania. W tym celu pobrana odpowiednio została przygotowana próbka odpadów surowych oraz odpadów po ługowaniu:

- 1) wstępnie rozdrobniona;
- 2) wysuszona do stałej masy w 105°C w suszarce elektrycznej;
- 3) rozdrobniona do < 4 mm w młynie tarczowym;
- 4) oznaczenie OWO.

Otrzymana w ten sposób homogeniczna próbka odpadów, została zbadana w kierunku zawartości węgla organicznego metodą miareczkową, utleniania nadmanganianem (Tabela 1).

Tabela 1. Wyniki oznaczenia ogólnego węgla organicznego w odpadach

Rodzaj odpadu	OWO [%]			Wartość średnia [%]
	1	2	3	
odpady surowe	7,3	7,4	6,9	<b>7,2</b>
odpady po ługowaniu	5,1	4,8	5,4	<b>5,1</b>

Badane odpady surowe to frakcja biologiczna odpadów zmieszanych komunalnych. Przeprowadzona przed oznaczeniem morfologiczna analiza frakcji wskazywała na około 75% udział substancji organicznych (resztę stanowiły tworzywa sztuczne, frakcja mineralna i inne). Można wnioskować, że podane zawartości substancji organicznej są zaniżone. Może to wynikać z faktu, iż  $\text{KMnO}_4$  jest słabszym utleniaczem niż  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , i dlatego otrzymane

wartości mogły być nawet 2-3-krotnie niższe niż w przypadku utleniania dichromianem potasu. Ponieważ obie próbki odpadów były analizowane tą samą metodą, można je ze sobą porównać.

Z przedstawionych wyników oznaczania zawartości węgla organicznego, wynika iż w trakcie procesu ługowania odpadów, zaledwie 29,2% przeszło do roztworu. Wpływ na uzyskane wyniki może mieć szereg czynników znaczących dla procesu. W pierwszej kolejności należy zwrócić uwagę na różnorodność badanych próbek odpadów. Frakcja charakteryzuje się znaczną różnorodnością składu co utrudnia uzyskanie powtarzalności próbek oraz analiz. Ze względu na ten fakt wyniki oznaczeń zostały uśrednione, co również ma wpływ na poprawność interpretacji oznaczeń i może to zakłócać rzeczywisty obraz procesu. Jednakże, głównym celem procesu jest przeniesienie związków organicznych z części stałych do ciekłych w formie rozpuszczonej, koloidalnej i zawieszonyj, przez co należy skupić się na poprawieniu parametrów procesu, które wpłynęłyby na zwiększenie ilości wyługowanego węgla. Rozwiązanie tego problemu mogłoby polegać na wprowadzeniu zmian tj.: 1) zwiększenie ługowanej próbki odpadów (ujednoczenie składu); 2) zwiększenie bądź zmniejszenie czynnika ługującego; 3) zwiększenie temperatury czynnika ługującego oraz 4) wprowadzenie wstępnej hydrolizy porcji odpadów.

#### **4. PODSUMOWANIE**

Właściwie dobrane warunki prowadzenia procesu, mogą zapewnić skuteczne przenoszenie masy organicznej do fazy ciekłej. Jednocześnie można czerpać korzyści w postaci produkowanego biogazu z otrzymanego eluatu. W następnym etapie analiz zakłada się określenie potencjału gazotwórczego otrzymanego eluatu.

#### **LITERATURA**

- [1] Główny Urząd Statystyczny, Ochrona Środowiska 2012, Warszawa, 2012.
- [2] Ministerstwo Środowiska, Departament Gospodarki Odpadami, Wytyczne dotyczące wymagań dla procesów kompostowania, fermentacji i mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów (według stanu prawnego na dzień 15 grudnia 2008 r.). Warszawa, 2008, 5-25.
- [3] Jędrzak A., Haziak K. 2005. Określenie wymagań dla kompostowania i innych metod biologicznego przetwarzania odpadów. Pracownie Badawczo-Projektowe EKOSYSTEM, Zielona Góra.
- [4] Perry R.H., Green D.W. 1997. Perry's Chemical Engineer's Handbook – 7<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, USA.
- [5] Chruściel N., Konkol I., Hupka J., Ługowanie frakcji organicznej odpadów komunalnych, X Konferencja – Dla miasta i środowiska, Problemy unieszkodliwiania odpadów, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, 26 listopada 2012.
- [6] Chruściel N., Konkol I., Hupka J., Problem obecności szkła przy zagospodarowaniu frakcji biologicznej odpadów komunalnych, IX Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Międzyzdroje, 11-14.06.2013r.
- [7] Chruściel N., Dissolved and colloidal matter in municipal solid waste leaching fluid, VIII Summer School for Graduate Students, Interfacial Phenomena in Theory and Practice, Sandomie, June 23-28 2013.
- [8] Kylefors K., Andreas L., Lagerkvist A., A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled waste, Waste Manage., 2003, 23, 45–59.
- [9] Van der Sloot H.A., Quick techniques for evaluating the leaching properties of waste materials: their relation to decisions on utilization and disposal, Trends Anal. Chem., 1998, Vol. 17, No. 5,

[10] Terzić A., Radojević Z., Miličić L., Pavlović L., Aćimović Z., Leaching of the potentially toxic pollutants from composites based on waste raw material, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q. /CICEQ*, 2012, vol. 18, br. 3, 373-383.

# ZASADY PROJEKTOWANIA SYSTEMU GOSPODARKI ODPADAMI KOMUNALNYMI

Krzysztof Czarnomski

Instytut Ochrony Środowiska PIB, Warszawa, ul .Krucza 5/11

[krzysztof.czarnomski@ios.edu.pl](mailto:krzysztof.czarnomski@ios.edu.pl)

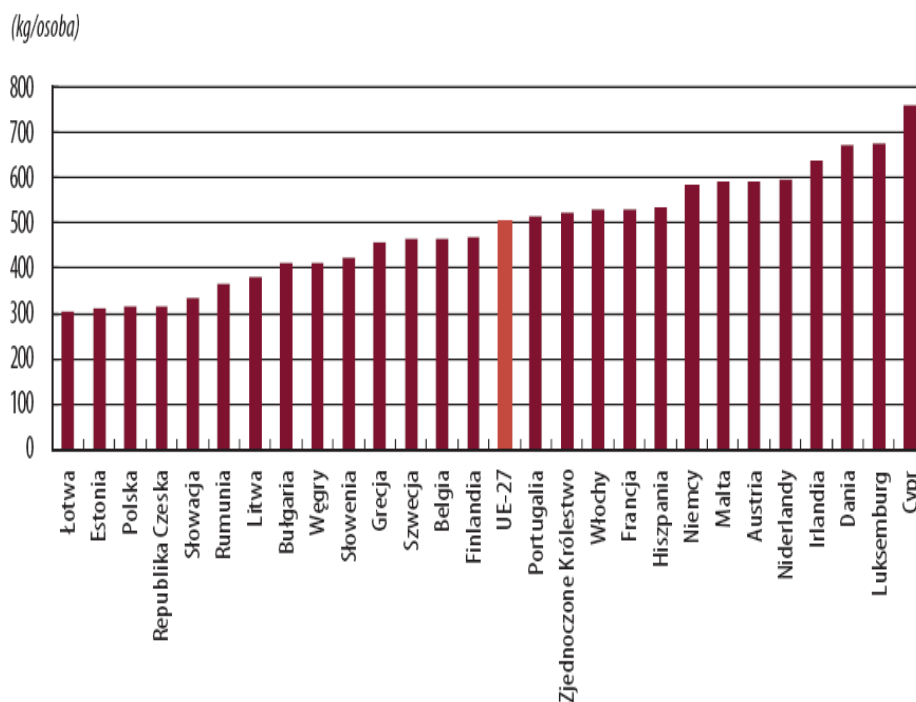
Słowa kluczowe: odpady komunalne, gospodarka

## 1. STAN I ZADANIA W GOSPODARCE ODPADAMI KOMUNALNYMI

Zadaniem gospodarki odpadami jest ochrona człowieka i środowiska przed skutkami działalności ludzkiej, a także następstwami zjawisk naturalnych, związanych z bytowaniem człowieka, w wyniku których powstają odpady. Zagospodarowanie odpadów polega na usunięciu ich z miejsc powstawania i następnie poddania operacjom przerobu, zapewniającym najkorzystniejsze efekty dla człowieka i środowiska. Zadania systemu gospodarki odpadami komunalnymi wymagają organizacji sieci usług, zapewniających odbiór tych odpadów od wszystkich mieszkańców regionu i następnie ich zagospodarowanie zgodnie z obowiązującym prawem.

Ocenę działalności systemów gospodarki odpadami w krajach WE - Hiszpanii, Włoszech, Portugalii i Rumunii w wybranych regionach zawiera sprawozdanie Europejskiego Trybunału Obrachunkowego [1]. W sprawozdaniu tym przedstawiono wyniki badań z 8 regionów, których celem była ocena skuteczności przyjętych rozwiązań dla realizacji zadań przyjętych w WE w zakresie gospodarki odpadami. Zadania te określają dyrektywy w sprawie: odpadów [2], składowania odpadów [3], spalania odpadów [4], opakowań i odpadów opakowaniowych [5], sprzętu elektrycznego i elektronicznego [6].

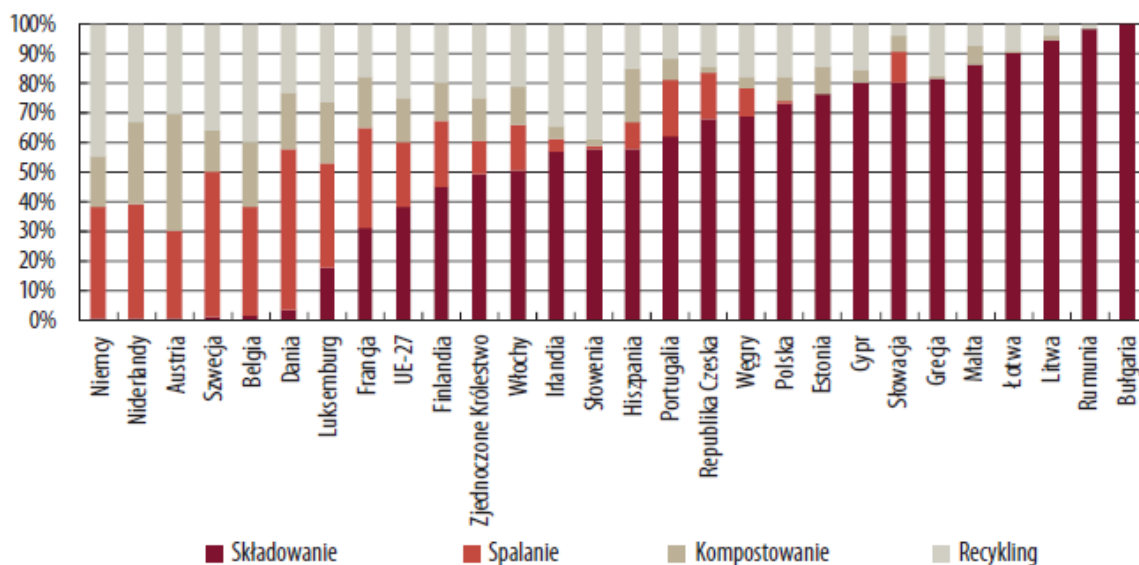
### IŁOŚĆ ODPADÓW KOMUNALNYCH PRZYPADAJĄCYCH NA JEDNEGO MIESZKAŃCA W 2010 R. W PODZIALE NA PAŃSTWA CZŁONKOWSKIE



Źródło: Eurostat.

Rys.1. Ilości odpadów komunalnych zebranych w krajach

## PRZETWARZANIE ODPADÓW KOMUNALNYCH W 2010 R. W PODZIALE NA PAŃSTWA CZŁONKOWSKIE



Źródło: Eurostat.

Rys.2. Pretwarzanie odpadów komunalnych w krajach WE.

W wyniku badań stwierdzono szereg niedokładności w sprawozdawczości oraz liczne odstępstwa od wymagań prawa europejskiego. W związku z tym w sprawozdaniu przedstawiono następujące zalecenia:

Państwa członkowskie powinny:

- skoncentrować się na infrastrukturze gospodarowania odpadami przetwarzającej odpady uprzednio posegregowane u źródła (w tym, jeśli jest to opłacalne, odpady ulegające biodegradacji);
- czuwać nad tym, by odpady komunalne były przetwarzane przed skierowaniem ich na składowiska;
- dopilnować, by składowiska posiadały wystarczające zabezpieczenie finansowe na pokrycie kosztów zamknięcia i nadzoru poeksploatacyjnego w okresie co najmniej 30 lat oraz by metoda wyliczania wysokości tego zabezpieczenia była właściwa a Komisja powinna uzależnić udzielanie wsparcia UE od wdrożenia tych zaleceń przez państwa członkowskie
- utworzyć wiarygodne bazy danych na temat gospodarowania odpadami, aby monitorować postępy w realizacji celów unijnej polityki w dziedzinie odpadów, jak również na poparcie sprawozdań przedstawianych Komisji;
- przywiązywać większą wagę do podnoszenia świadomości opinii publicznej oraz do zwiększenia uczestnictwa mieszkańców w realizacji programów gospodarowania odpadami, zwłaszcza w odniesieniu do segregowania odpadów u źródła w gospodarstwach domowych, a także regularnie mierzyć wyniki, jakie przyniosły kampanie podnoszące świadomość i strategie edukacyjne;
- skoncentrować się na realizacji selektywnej zbiórki odpadów, w tym odpadów ulegających biodegradacji, jeśli jest ona opłacalna, aby zmaksymalizować efekty funkcjonowania infrastruktur gospodarowania odpadami oraz czynić postępy w realizacji celów unijnej polityki w dziedzinie odpadów;
- wprowadzić bodźce ekonomiczne w dziedzinie gospodarowania odpadami, aby propagować zapobieganie powstawaniu odpadów i recykling, zwłaszcza za pomocą

podatku od unieszkodliwiania odpadów, systemów opłat proporcjonalnych do ilości wyrzucanych odpadów oraz wprowadzania innych zachęt do systemów poboru opłat od gospodarstw domowych.

Sytuacja w gospodarce odpadami komunalnymi w Polsce, w porównaniu z 25 krajami “starej WE” ( dane za lata 2004 – 2006) przedstawia się następująco:

	<u>Unia Europejska</u>	<u>Polska</u>
składowanie	49%	95%
spalanie	18%	0,4%
recykling i kompostowanie	33%	4,6%

W Krajowym Planie Gospodarki Odpadami 2014 [7] przedstawiono wyniki badań ilości i składu odpadów komunalnych wytworzonych w Polsce w 2008 r. Ilości tych odpadów oraz ich skład przedstawiają się następująco:

Ilość odpadów wytworzonych w 2008 r ogółem	12 101 000 Mg
w tym :	
odpady papieru i tektury	1 520 500 Mg
odpady szklane	1 216 300 Mg
odpady metalowe	379 000 Mg
odpady tworzyw sztucznych	1 533 600 Mg
odpady wielomateriałowe	401 200 Mg
odpady kuchenne i ogrodowe	3 888 600 Mg
odpady mineralne	467 900 Mg
frakcja > 10 mm	1 030 700 Mg
odpady tekstylne	325 800 Mg
odpady drewna	44 800 Mg
odpady niebezpieczne	89 400 Mg
inne kategorie odpadów	485 700 Mg
odpady wielkogabarytowe	268 300 Mg
odpady z terenów zielonych	549 400 Mg

Ilości odpadów powstających w aglomeracjach miejskich, mniejszych miastach i na terenach wiejskich przedstawiają się następująco:

miasta o liczbie mieszkańców powyżej 50 tys. – 37,18% populacji	– 5 472 900 Mg
miasta o liczbie mieszkańców poniżej 50 tys. - 23,89% populacji	- 3 153 800 Mg
tereny wiejskie - 38,93% populacji	- 3 474 400 Mg

Na podanej wyżej podstawie można określić średnie ilości odpadów komunalnych przypadających na 1 mieszkańca w kg/mieszkańca/rok:

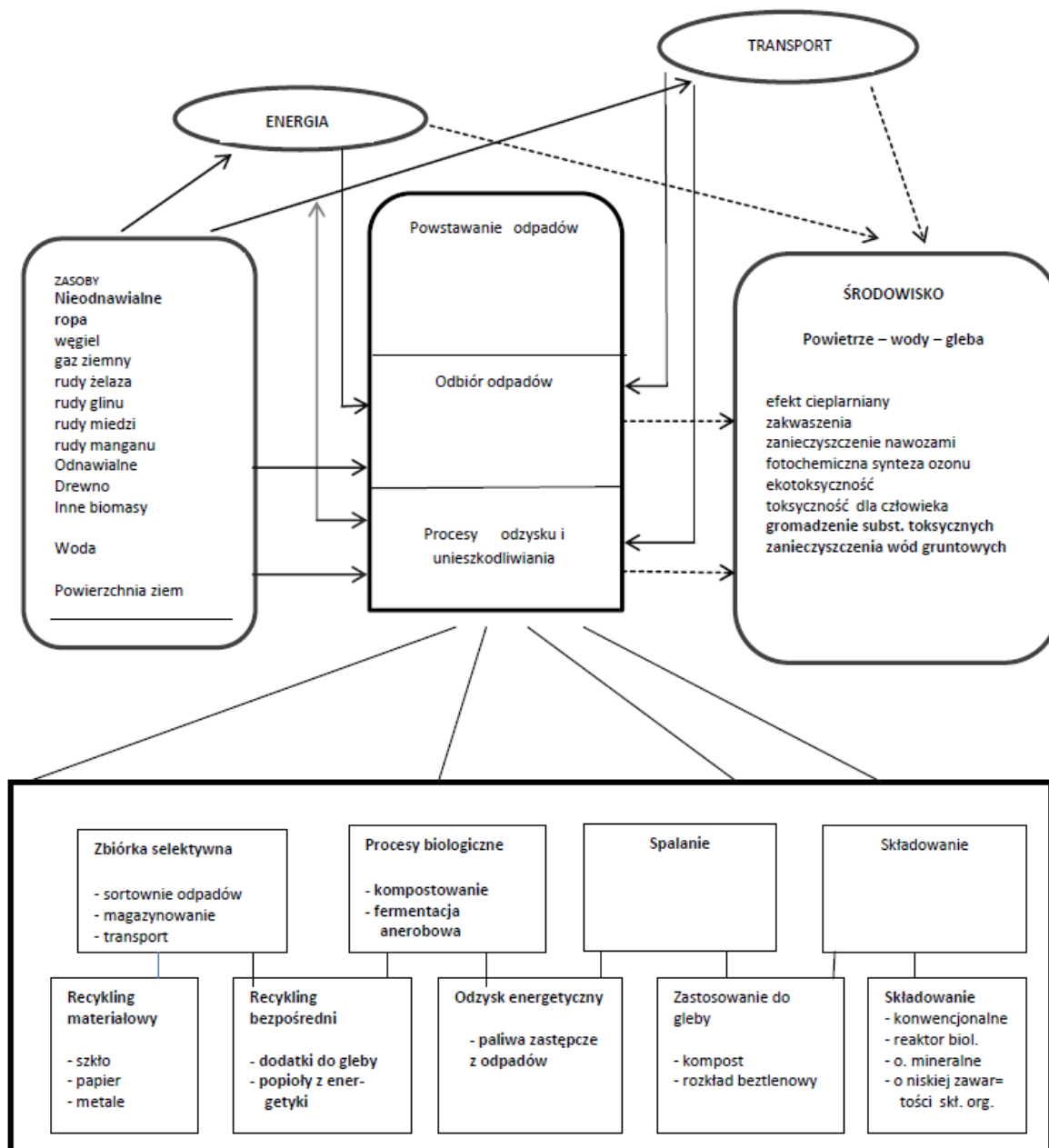
miasta > 50 tys mieszkańców	386
miasta < 50 tys mieszkańców	346
terenów wiejskich	234

Realizacja zadań z zakresie gospodarki odpadami, określona w planach WE wymaga na pewno zapewnienia środków na rozwój i organizację systemu tej gospodarki. Najlepszym rozwiązaniem jest w takim przypadku modernizacja istniejących zakładów i instalacji. Obecna sytuacja w Polsce wskazuje na potrzebę oparcia się na istniejącej sieci składowisk odpadów komunalnych, analiza możliwości przekształcenia ich w lokalne centra gospodarki odpadami komunalnymi (z zakresem – odbiór odpadów, także niebezpiecznych i wielkogabarytowych, ze zbiórki selektywnej, sortownia i przerób na surowce wtórne, przerób biologiczny, oczyszczanie odcieków), składowanie. Tworzenie na tej bazie centrów regionalnych – ale w rozciągniętym czasie, przy czym obszar obsługiwany ma być uzasadniony ekonomicznie (z uwzględnieniem punktów przeładunkowych, dróg transportu odpadów i surowców wtórnych). Wymaga to szczegółowych analiz możliwości z rachunkiem kosztów włącznie, o znacznie pogłębionym zakresie w stosunku do standardów obowiązujących dla planów (wojewódzkich, powiatowych i gminnych) gospodarki odpadami.

Etap ten można by nazwać etapem Krajowego Programu Modernizacji Gospodarki Odpadami.

## 2. PROJEKTOWANIE SYSTEMÓW GOSPODARKI ODPADAMI KOMUNALNYMI.

Na rys. 4 przedstawiono przepływ materiałów, energii i zanieczyszczeń w systemie gospodarki odpadami komunalnymi.



Rys.4. Przepływ energii (linia przerywana) i materiałów (linia ciągła) w systemie gospodarki odpadami komunalnymi ([www.easewaste.dk](http://www.easewaste.dk))

Zadania regionalnego systemu gospodarki odpadami komunalnymi, podstawowego ogniwa, wymagają organizacji sieci usług, zapewniających odbiór tych odpadów od wszystkich mieszkańców regionu i następnie ich zagospodarowanie zgodnie z obowiązującym prawem.



Wybór rozwiązań organizacyjnych i technologicznych dla systemu gospodarki komunalnej w regionie wymaga przeprowadzenia oceny potrzeb ilościowych (bilans ilościowy, skład odpadów) i możliwości w zakresie technologii. Wykorzystywane są w tym celu narzędzia do oceny stopnia szkodliwości dla środowiska, oparte na analizie cyklu życia[8] a także na kosztach działalności[9].

Przy opracowaniu projektów scenariuszy regionalnego systemu gospodarki odpadami stosowane są specjalne programy komputerowe, służące do oceny oddziaływania systemu na środowisko, a także ocen ekonomicznych i społecznych. Takim programem jest EASEWASTE, program opracowany przez Uniwersytet Techniczny w Dani [10], stosowany dla potrzeb oceny efektów środowiskowych. Od 2013 r program ten, po uzupełnieniu, będzie również służył do oceny efektywności ekonomicznej systemów gospodarki odpadami komunalnymi.

Opracowanie projektu schematu procesowego przebiega w trzech fazach:

- ustalenie ilości i składu odpadów zagospodarowywanych,
- określenie sposobu segregacji odpadów u źródła oraz sposobu ich gromadzenia,
- określenie sposobów zagospodarowania strumieni selektywnie zebranych odpadów, z możliwością podziału na odrębne frakcje przed odzyskaniem i/lub składowaniem (przerób, odzysk & unieszkodliwienie).

Postępowanie z odpadami musi zapewniać pełne zagospodarowanie wszystkich strumieni odpadów powstających w gospodarstwach domowych i ich najbliższym otoczeniu. Schemat nie obejmuje gospodarki odpadami z instalacji miejskich – kanalizacji, zaopatrzenia w wodę i energię cieplną.

Schemat procesu zagospodarowania odpadów przedstawia przepływ strumieni odpadów pomiędzy poszczególnymi operacjami technologicznymi ich przerobu, od powstania odpadów do ich zagospodarowania w wybranych instalacjach technologicznych.

Etapy opracowania schematu:

- Strumienie materiałowe. Zostają obliczone masy wszystkich strumieni odpadów wchodzących do procesu i strumieni odpadów stałych wychodzących.
- Skład produktów poszczególnych procesów. Zostaje określony skład wszystkich strumieni materiałowych na wejściu i wyjściu z poszczególnych procesów (np. kompostu z kompostowania, popiołu ze spalarni).
- Inwentaryzacja cyklu życia (LCI – life cycle inventory) Opracowanie inwentaryzacji emisji i zużycia surowców z procesów zagospodarowania odpadów. Inwentaryzacja (wielkości zagrożeń) może dotyczyć bilansu materiałowego, oddziaływania (uwolnień do środowiska), lub operacji jednostkowych.
- Potencjalne wartości oddziaływania na środowisko<sup>1</sup> oblicza się zgodnie z wybraną (przyjętą) metodą oceny cyklu życia (LCA) Potencjalne wartości oddziaływania mogą być określone w odniesieniu do substancji lub procesu i szeregowane zgodnie z wielkością oddziaływania. Na tym etapie może być określony stopień zagrożenia środowiska.
- Potencjalne wartości oddziaływania zostają przeliczone na wartości równoważników osobowych<sup>2</sup>, tj na liczbę ludzi powodujących identyczne oddziaływanie. W tej postaci mogą być wykorzystane do oceny stopnia zagrożenia środowiska.
- Kolejnym etapem jest ocena ważności poszczególnych rodzajów oddziaływania na środowisko ze społecznego i politycznego punktu widzenia i odpowiednia korekta oceny.

Po wykonaniu tych prac można przystąpić do wykonania schematu operacji technologicznych obejmującego wszystkie czynności wykonywane w obrębie systemu gospodarki w regionie, z wskazaniem wszystkich powiązań systemu z instalacjami

---

<sup>1</sup> impact potentials

<sup>2</sup> person equivalents

zewnątrznymi (recykling, odzysk energii). Na tym etapie prac należy wykonać kilka wybranych schematów, przedstawiając w nich rozwiązania, różniące się stopniem uciążliwości dla mieszkańców, oddziaływaniem na środowisko, a także kosztem zagospodarowania odpadów. Społeczność lokalna powinna dokonywać wyboru z pełną wiedzą o przyjmowanych obowiązkach i kosztach z tym związanych.

Sporządzenie schematów operacji technologicznych wymaga zgromadzenia następujących danych o regionie:

1. Mapy regionu zawierającej lokalizacje budynków mieszkalnych i innych miejsc odbioru odpadów komunalnych (restauracje, targowiska, tereny rozrywki i wypoczynku i in.). drogi i place.
2. Liczby mieszkańców w poszczególnych miejscowościach i zabudowie rozporoszonej.
3. Informacji o składzie i ilości odpadów komunalnych. Skład i ilości odpadów komunalnych dla poszczególnych regionów w większości przypadków nie były przedmiotem badania, a za względu na zmienności składu i ilości w różnych porach roku, nie mogą być dokładnie określone w jednym badaniu – wymaga to co najmniej jednego roku. Najczęściej przyjmuje się w takich przypadkach dane publikowane w literaturze fachowej: [7], [11], [12]. Należy zwrócić uwagę, że metody takiej nie można stosować w stosunku do małych przedsiębiorstw, wytwarzających odpady komunalne lub podobne do nich. Te odpady należy określać odrębnie, na podstawie deklaracji wytwórców.
4. Inwentaryzacji istniejących firm i instalacji wykorzystywanych w gospodarce odpadami komunalnymi – firm odbierających odpady (lokalizacja, wydajność) punktów odbioru odpadów sprzętu elektrycznego i elektronicznego, medycznych, selektywnej zbiórki wielkogabarytowych, zielonych, istniejących instalacji i zakładów działających w sektorze gospodarki odpadami komunalnymi.
5. Wskazania możliwości lokalizacyjnych instalacji regionalnych i specjalnych wymagań społeczności lokalnej.

## LITERATURA

[1] Czy finansowanie w ramach działań strukturalnych projektów dotyczących infrastruktury gospodarowania odpadami komunalnymi skutecznie pomaga państwom członkowskim osiągać cele polityki UE w zakresie gospodarowania odpadami? Europejski Trybunał Obrachunkowy. Sprawozdanie Specjalne 20/2012 ISBN 978-92-9241-016-2

[2] Dyrektywa Rady 75/442/EWG z dnia 15 lipca 1975 r. w sprawie odpadów (Dz.U. L 194 z 25.7.1975, s. 39), zmieniona w 1991 r. dyrektywą Rady 91/156/EWG z dnia 18 marca 1991 r. (Dz.U. L 78 z 26.3.1991, s. 32), a następnie ujednoliconą dyrektywą 2006/12/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 kwietnia 2006 r. (Dz.U. L 114 z 27.4.2006, s. 9), która została uchylona dyrektywą 2008/98/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 19 listopada 2008

[3] Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów (Dz.U. L 182 z 16.7.1999, s. 1).

[4] Dyrektywa 2000/76/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów (Dz.U. L 332 z 28.12.2000, s. 91) uchylona dyrektywą 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (Dz.U. L 334 z 17.12.2010, s. 17).

[5] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 94/62/WE z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych (Dz.U. L 365 z 31.12.1994, s. 10), zmieniona dyrektywą 2004/12/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 11 lutego 2004 r. (Dz.U. L 47 z 18.2.2004, s. 26) oraz dyrektywą 2005/20/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 9 marca 2005 r. (Dz.U. L 70 z 16.3.2005, s. 17).

[6] Dyrektywa 2002/96/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003 r. w sprawie zużytego sprzętu elektrotechnicznego i elektronicznego (Dz.U. L 37 z 13.2.2003, s. 24), zmieniona dyrektywą 2003/108/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 grudnia 2003 r. (Dz.U. L 345 z 31.12.2003, s. 106) oraz dyrektywą 2008/34/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 11 marca 2008 r. (Dz.U. L 81 z 20.3.2008, s. 65). Dyrektywa ta została przekształcona dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/19/UE z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE) (Dz.U. L 197 z 24.7.2012, s. 38).

[7] Krajowy Plan Gospodarki odpadami 2014 . M.P.2010 Nr 101 poz 1183

[8] KOM(2011)13 wersja ostateczna. SPRAWOZDANIE KOMISJI DLA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO, RADY, EUROPEJSKIEGO KOMITETU EKONOMICZNO - SPOŁECZNEGO I KOMITETU REGIONÓW dotyczące strategii tematycznej w sprawie zapobiegania powstawaniu odpadów i ich recyklingu SEK(2011)70 wersja ostateczna'

[9] KOM(2008)811 wersja ostateczna. ZIELONA KSIĘGA w sprawie gospodarowania bioodpadami w Unii Europejskiej {SEK(2008) 2936}

[10] EASEWASTE User Manual, Last updated April 2012

[11] Charakterystyka odpadów komunalnych na podstawie badań w wybranych miastach Polski Lidia Sieja „Ochrona powietrza i problemy odpadów” Nr 1/2006

[12] A review of municipal solid waste composition and quantities in Poland. Emilia den Boer, Andrzej Jędrzak, Zygmunt Kowalski, Joanna Kulczycka, Ryszard Szpadt *Waste Management*30(2009)369

# XI Konferencja DLA MIASTA I ŚRODOWISKA Problemy Unieszkodliwiania Odpadów



WYDZIAŁ INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ  
POLITECHNIKA WARSZAWSKA



25 listopada 2013

## Tematy plakatów

### [OPTIMALIZACJA PROCESÓW OZNACZANIA POZOSTAŁOŚCI ROZPUSZCZALNIKÓW KLASY I STATYCZNĄ METODĄ HEADSPACE GC](#)

Alina Krygier, Lukasz Czubak, Anna Teodorczyk-Witt, Bożena Tejchman-Malecka

### [CHROMATOGRAFIA JONOWA WIELE MOŻLIWOŚCI, CZYSTE ŚRODOWISKO](#)

Justyna Wilk, Bożena Tejchman-Malecka, Dorota Stadnik

### [OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CHLORU W ODPADACH METODĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ](#)

Iga Kuklis, Ewa Zapala

### [OSADY ŚCIEKOWE JAKO ŹRÓDŁO ENERGII ODNAWIALNEJ](#)

Barbara Jagustyn, Agnieszka Skawińska

### [WPLYW SUBSTANCJI MINERALNEJ OSADÓW ŚCIEKOWYCH NA ICH WYKORZYSTANIE W ENERGETYCE JAKO PALIWA ALTERNATYWNEGO](#)

Barbara Jagustyn, Beata Micek

### [PLAZMOWE METODY OCZYSZCZANIA GAZÓW ODLOTOWYCH](#)

Andrzej G. Chmielewski, Andrzej Pawelec, Sylwia Witman-Zajac, Andrzej Dobrowolski

### [FREE RADICAL TECHNOLOGY \(FRT\) USAGE FOR COD REMOVAL IN WASTEWATER TREATMENT](#)

Ramin Nikpour Khoshgrudi, Wojciech Piątkiewicz, Michał Zalewski, Maciej Szwał

### [WZBOGACANIE BIOGAZU ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH I MIEJSKIEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W METAN W PROCESIE MEMBRANOWYM](#)

Andrzej G. Chmielewski, Jacek Palige, Agata Urbaniak, Michał K. Zalewski, Otton Roubinek, Andrzej Dobrowolski, Katarzyna Wawryniuk

### [POLIMEROWE MEMBRANY NANOFILTRACYJNE W OCZYSZCZANIU CIEKŁYCH ODPADÓW CHROMOWYCH POCHODZĄCYCH Z PRZEMYSŁU GARBARSKIEGO](#)

Anna Kowalik-Klimeczak, Jakub Rajewski, Paweł Gierycz

### [PROBLEMY ZAGOSPODAROWANIA WODY Z PROCESU WYDOBYCIA GAZU ŁUPKOWEGO](#)

Jakub Rajewski, Anna Kowalik-Klimeczak, Paweł Gierycz

### [CHARAKTERYSTYKA I PORÓWNANIE WYBRANYCH MODELI MATEMATYCZNYCH SZACUJĄCYCH EFEKTYWNOŚĆ POZYSKANIA BIOGAZU ZE](#)

[SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH](#)

Aleksandra Głogowska, Nikola Chruściel, Jan Hupka

[KONTROLA PROCESU WYTWARZANIA BIOWODORU Z GLICERYNY PODCZAS FERMENTACJI BEZTLENOWEJ](#)

Marian Kamiński, Grzegorz Boczkaj, Joanna Glazowska, Iwona Holowacz, Donata Konopacka-Lyskawa, Paweł Lewandowski, Renata Tomczak-Wandzel

[USUWANIE AL\(III\) I ZN\(II\) ZE ŚCIEKÓW METODAMI FLOTACYJNYMI](#)

Bożenna Kawalec-Pietrenko, Piotr Rybarczyk

[SPOSÓB ZAGOSPODAROWANIA ROZDROBNIONEJ BIOMASY DRZEWNEJ](#)

Włodzimierz Ciesielec, Anita Kamińska-Pękala

[NOWOCZESNE TRENDY W MECHANICZNO-BIOLOGICZNEJ PRZERÓBCE ODPADÓW](#)

Maria Żygadlo, Marlena Dębicka

[OCZYSZCZANIE POWIETRZA ZE ZWIĄZKÓW CHLOROORGANICZNYCH W WYLADOWANIU BARIEROWYM](#)

Bogdan Ulejczyk, Krzysztof Krawczyk, Ewelina Reda, Michał Młotek, Krzysztof Schmidt-Szałowski

[CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW PRZEROBU ZŁOMU ELEKTRONICZNEGO](#)

Bartosz Michalski, Krzysztof Sielicki, Marcin Leonowicz, Mateusz Szymański, Zbigniew Miazga

[ZASTOSOWANIE SYSTEMÓW INFORMACJI GEOGRAFICZNEJ W ZARZĄDZANIU SIECIĄ WODOCIĄGOWĄ I KANALIZACYJNĄ](#)

Maciej Potyralla, Jarosław Zawadzki, Piotr Fabijańczyk

[PROBLEM ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW MEDYCZNOPODOBNYCH POWSTAJĄCYCH W GOSPODARSTWACH DOMOWYCH](#)

Anna Rolewicz-Kalińska

[WPLYW ELEKTROLITU NA ADSORPCJĘ 4-CHLOROFENOLU NA WĘGLU AKTYWNYM](#)

Andrzej Świątkowski, Krzysztof Kuśmierek

[DEGRADACJA 2,4,6-TRICHLOROFENOLU W WODZIE NA DRODZE UTLENIANIA NADTLENODISIARCZANEM \(VI\) DIAMONU](#)

Andrzej Świątkowski, Krzysztof Kuśmierek, Anna Grzymała

[OGRANICZANIE ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA NATURALNEGO POPRZEZ STOSOWANIE NAWOZÓW O KONTROLOWANYM UWALNIANIU SKŁADNIKÓW MINERALNYCH-STAN TECHNOLOGII I BADAŃ NAUKOWYCH](#)

Aleksandra Smorowska, Krzysztof Lubkowski

[ODDZIAŁYWANIE NIELEGALNYCH WYSYPISK ŚMIECI W PÓŁNOCNO - ZACHODNIEJ CZĘŚCI GMINY BARLINEK NA ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W GLEBIE](#)

Kamil Szydłowski, Joanna Podlasińska

## OPTIMALIZACJA PROCESÓW OZNACZANIA POZOSTAŁOŚCI ROZPUSZCZALNIKÓW KLASY I STATYCZNĄ METODĄ HEADSPACE GC

Alina Krygier, Łukasz Czubak, Anna Teodorczyk-Witt,  
Bożena Tejchman-Malecka

*Instytut Biotechnologii i Antybiotyków ul. Starościńska 5, 02-516 Warszawa*

[krygiera@iba.waw.pl](mailto:krygiera@iba.waw.pl)

Słowa kluczowe: pozostałość rozpuszczalników klasy I, HS-GC

### 1. WPROWADZENIE

#### 1.1. Cel

Celem pracy było oznaczenie pozostałości rozpuszczalników w odczynnikach chemicznych stosowanych powszechnie w analizach chromatografii gazowej jako typowe diluenty dla substancji farmaceutycznych.

#### 1.2. Zasady ogólne

Pozostałości rozpuszczalników określa się jako pozostałości organicznych lotnych związków chemicznych stosowanych w syntezie substancji chemicznych. Rozpuszczalniki te nie są całkowicie usuwane stosowanymi technikami wytwarzania, dlatego należy kontrolować poziomy ich pozostałości. Lotne związki organiczne mają wpływ na efekt terapeutyczny i bezpieczeństwo stosowania leków, a także są poważnym źródłem zanieczyszczenia środowiska.

Pozostałości rozpuszczalników zgodnie z przewodnikiem *ICH Q3C (R5) Impurities: Guideline for Residual Solvents* oraz *European Pharmacopoeia* według klasyfikacji oceny ryzyka dzielimy na:

Klasa I: Rozpuszczalniki, których należy unikać,

Klasa II: Rozpuszczalniki, których stosowanie należy ograniczać,

Klasa III: Rozpuszczalniki o niskim potencjale działania toksycznego.

W zależności od stopnia toksycznego działania rozpuszczalników klas I-III, są im przyporządkowane różne dopuszczalne graniczne poziomy ich pozostałości – najniższe dla rozpuszczalników klasy I.

W przypadku produktów leczniczych o istotnym znaczeniu terapeutycznym wytworzonych z użyciem rozpuszczalników klasy I, należy do minimum ograniczyć poziom pozostałości rozpuszczalników tej klasy do ilości opisanej w Tabeli (1)

Tabela 1. Wartości graniczne pozostałości rozpuszczalników klasy I w produktach farmaceutycznych.

Rozpuszczalnik	Granice pozostałości $\mu\text{g/g}$	Działanie
Benzen	2	Karcynogenne
Czterochlorek węgla	4	Toksyczne i stanowiące zagrożenie dla środowiska
1,2-Dichloroetan	5	Toksyczne
1,1-Dichloroeten	8	Toksyczne

1,1,1-Trichloroetan	1500	Stanowiące zagrożenie dla środowiska
---------------------	------	--------------------------------------

### 1.3. Statyczną metodą headspace GC (HS-GC)

Chromatografia gazowa jest jedną z nielicznych metod, które umożliwiają wykonanie analizy jakościowej (położenie pików na chromatogramie) i ilościowej (wielkość powierzchni pod pikami na chromatografie) złożonych mieszanin w jednym procesie.

Chromatografia gazowa ze statyczną metodą headspace jest techniką szczególnie odpowiednią dla rozdzielania i oznaczania lotnych związków obecnych w stałych lub ciekłych próbkach. Metoda oparta jest na analizie fazy gazowej, będącej w równowadze z fazą ciekłą lub stałą.

Zaletą metody headspace GC jest to, że do kolumny przechodzą tylko substancje lotne i tym samym wyeliminowane zostają problemy związane z kondensacją rozpuszczalnika oraz osadzaniem się ciężkich składników.

## 2. METODY ANALITYCZNE

W pracy zaprezentowano metodę oznaczania: benzenu, czterochlorku węgla, 1,2-dichloroetanu, 1,1-dichloroetenu, 1,1,1-trichloroetanu z wykorzystaniem statycznej metody headspace GC.

### 2.1. Przygotowanie prób i wzorca

Przygotowano próby oraz wzorce poszczególnych analitów o stężeniach odpowiadających granicom pozostałości.

### 2.2. Metoda badania (warunki rozdzielania analitów)

Próby analizowano za pomocą statycznej metody GC.

Analizę prowadzono przy użyciu aparatu Agilent Technologies 6890N z przystawką HS Agilent Technologies G1888.

Na wstępnym etapie badań nad opracowaniem warunków oznaczania pozostałości rozpuszczalników zastosowano metodę wg warunków farmakopealnych. Ze względu na brak rozdziału między analitami zastosowano różne zmienne parametry GC (zmiana rodzaju kolumny, programu temperaturowego i wielkości przepływu gazu nośnego) prowadzące do optymalizacji procesu oznaczania rozpuszczalników klasy I. Parametry Headspace były następujące:

<i>Temperatura termostatowania fiolki:</i>	80°C
<i>Temperatura pętli:</i>	80°C
<i>Temperatura linii:</i>	85°C
<i>Czas termostatowania fiolki:</i>	60 min

## 3. PREZENTACJA WYNIKÓW BADAŃ

### 3.1. Precyzja metody

Początkowo badania prowadzono przy zastosowaniu kolumny o średniej polarności (DB-624) według metody A. Następnie zastosowano metodę B (Rys. 2) z użyciem kolumny o większej polarności (DBWAX) ze względu na brak rozdziału między 1,2-dichloroetanem i benzenem w metodzie A (Rys. 1).

#### Metoda A – RSD[%], n = 3

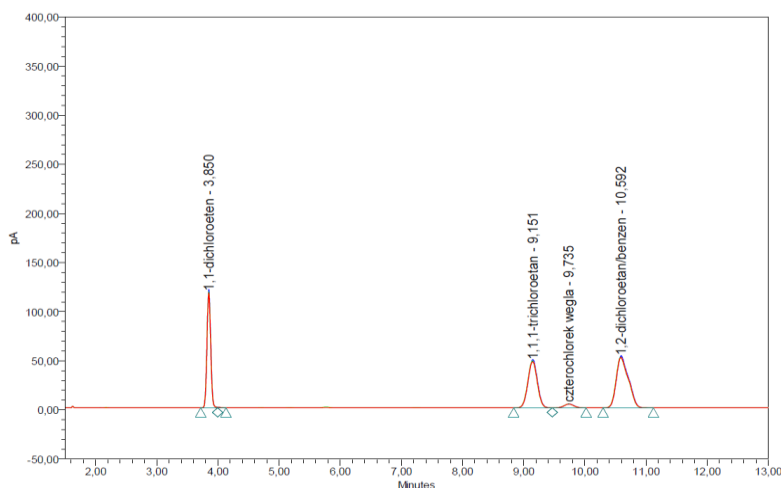
- 1,2-dichloroetan/benzen = 1,7

- 1,1-dichloroeten = 1,5
- 1,1,1-trichloroetan = 1,8
- czterochlorek węgla = 2,6

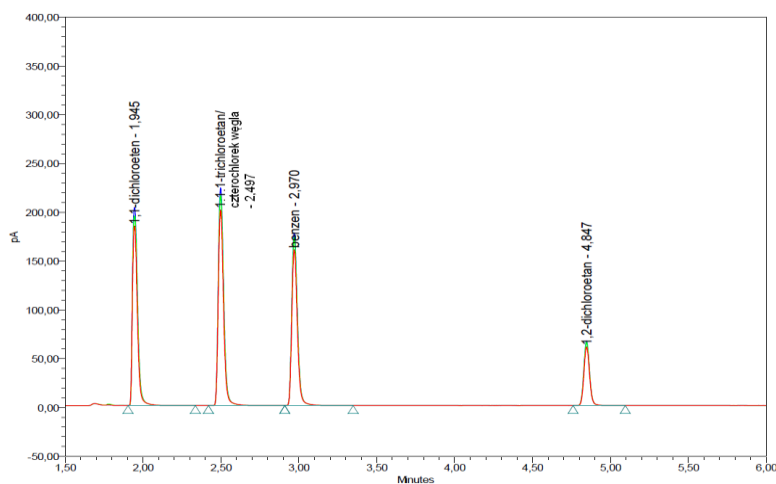
Metoda B – RSD[%], n = 3

- 1,1-dichloroeten = 5,1
- 1,1,1-trichloroetan/czterochlorek węgla = 4,6
- benzen = 3,7
- 1,2-dichloroetan = 1,4

Kryteria akceptacji: dla metody A i metody B % RSD  $\leq$  15,0%



Rys. 1. Chromatogram wzorca rozpuszczalników klasy I uzyskany metodą A



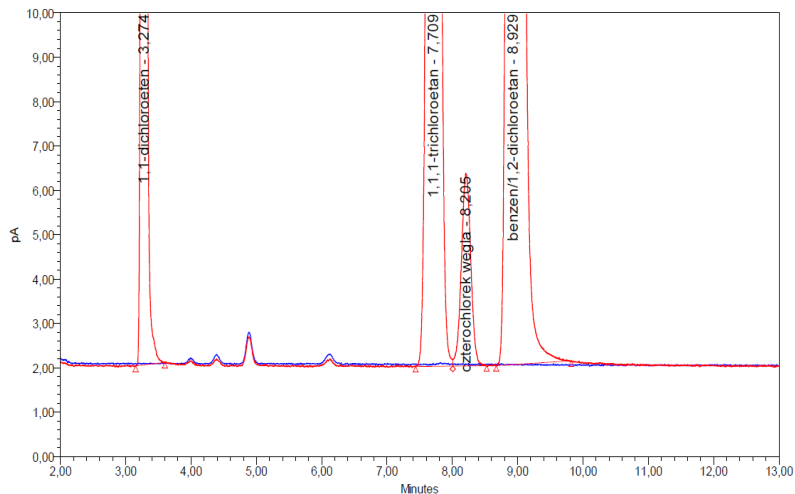
Rys. 2. Chromatogram wzorca rozpuszczalników klasy I uzyskany metodą B

### 3.2. Specyficzność metody

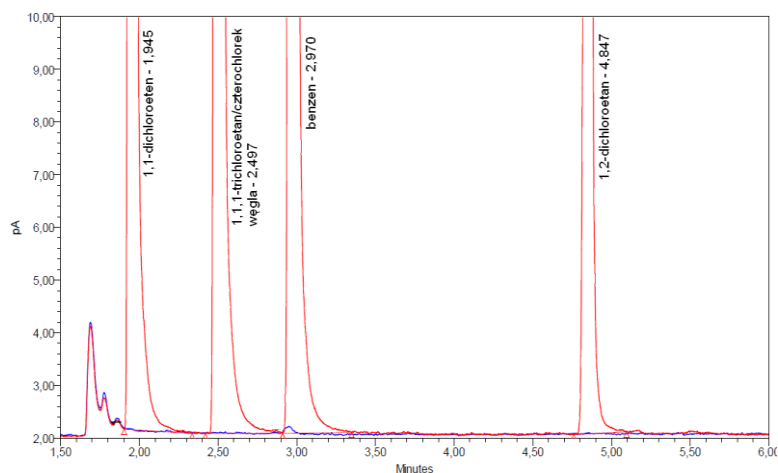
Kryteria akceptacji:

Na chromatogramie ślepej próby nie występują piki o czasach retencji odpowiadających czasom retencji odpowiednich analitów obecnych na chromatogramach wzorca rozpuszczalników klasy I otrzymanych metodą A (Rys. 3) oraz metodą B (Rys. 4).





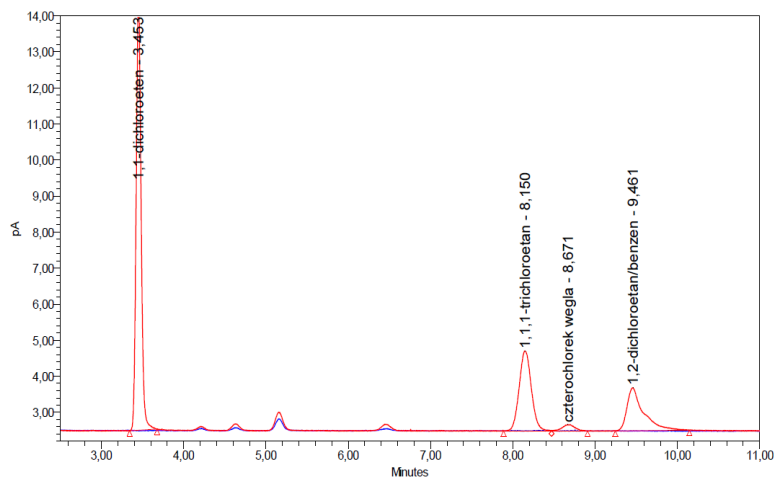
Rys. 3. Chromatogram wzorca rozpuszczalników klasy I uzyskany metodą A (wzorec + ślepa próba)



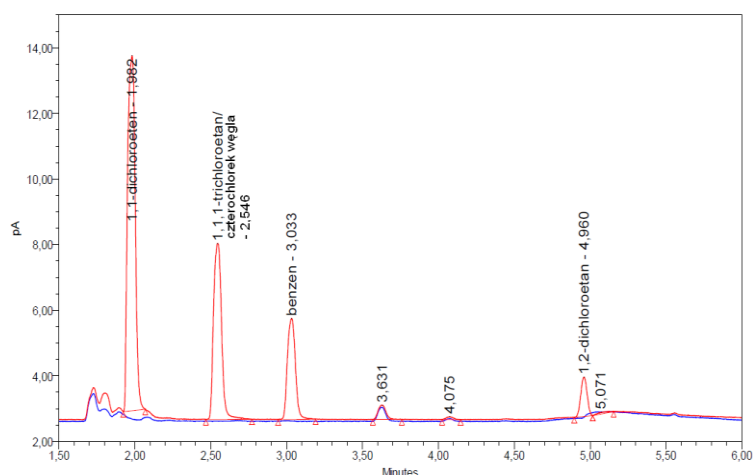
Rys. 4. Chromatogram wzorca rozpuszczalników klasy I uzyskany metodą B (wzorec + ślepa próba)

### 3.3. Próba badana z dodatkiem wzorca

W celu identyfikacji analitów na niskim poziomie wykonano badanie próby z dodatkiem roztworu wzorca (50  $\mu$ l). Poniżej przedstawiono chromatogramy próby z dodatkiem wzorca dla DMSO jako substancji badanej otrzymane metodą A (Rys. 5) oraz metodą B (Rys. 6).



Rys. 5. Chromatogram próby DMSO z dodatkiem wzorca uzyskany metodą A



Rys. 6. Chromatogram próby DMSO z dodatkiem wzorca uzyskany metodą B

#### 4. PODSUMOWANIE

W badaniu opracowano metody oraz wykonano oznaczenie pozostałości rozpuszczalników klas I-III. W pracy przedstawiono przykładowe chromatogramy uzyskane podczas oznaczania pozostałości rozpuszczalników klasy I o najwyższej toksyczności oraz szkodliwości dla środowiska.

Dodatkową trudność w opracowaniu metod stanowiły próby – popularne rozpuszczalniki stosowane w chemii organicznej (DMF, DMSO, DMAc). Piki tych rozpuszczalników niejednokrotnie koeluowały w tym samym czasie retencji co oznaczane anality, wymagało to dopracowania warunków ich rozdzielania.

Przedstawione metody (A i B) pozwalają na precyzyjne rozdzielanie poszczególnych analitów i oznaczenie zawartości rozpuszczalników klasy I. Metoda opisana powyżej może posłużyć do rutynowej kontroli lotnych związków organicznych, stosowanych podczas syntezy substancji leczniczej lub na etapie technologii postaci leku. Dzięki normom i badaniom określającym ich maksymalną zawartość w różnych produktach, zwiększa się bezpieczeństwo stosowanych leków i ogranicza się ich emisję do środowiska.

## CHROMATOGRAFIA JONOWA WIELE MOŻLIWOŚCI, CZYSTE ŚRODOWISKO

Justyna Wilk, Bożena Tejchman – Małecka, Dorota Stadnik

*Instytut Biotechnologii i Antybiotyków, ul. Starościńska 5, 02-516 Warszawa*

[wilkj@iba.waw.pl](mailto:wilkj@iba.waw.pl)

Słowa kluczowe: chromatografia jonowa, IC, farmacja, insulina.

### 1. WSTĘP

Chromatografia jonowa uważana jest za najważniejszą instrumentalną metodę oznaczania głównych nieorganicznych anionów ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) oraz kationów ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) w wodach pitnych, powierzchniowych i podziemnych, opadach atmosferycznych, ściekach przemysłowych i komunalnych oraz powietrzu atmosferycznym.

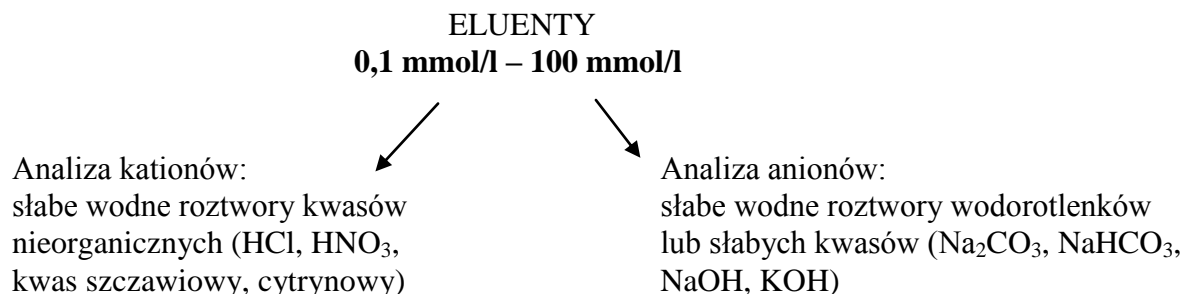
Stosując technikę chromatografii jonowej można oznaczać także liczne związki organiczne (kwasy, estry oraz sole organiczne, kwasy tłuszczowe, cukry proste i dwucukry) w żywności, sokach i napojach chłodzących, winie, piwie, płynach ustrojowych, roztworach farmaceutyków.

Technika nie generuje szkodliwych odpadów. Po analizie nie pozostają roztwory/substancje podlegające utylizacji. Analizując kilka mikrolitrów próbki w kilkanaście minut otrzymywany jest wynik jakościowy i ilościowy.

Stosowane dotychczas metody wagowe, miareczkowe, spektrofotometryczne są łatwo dostępne jednak wiąże się to z koniecznością stosowania dużych ilości drogich i często toksycznych odczynników m.in. chromiany, sole rtęci, kobaltu, miedzi, srebra. Często są to odczynniki specyficzne dla danego badania.

Chromatograf jonowy w Zakładzie Analizy Chemicznej IBA został zakupiony w 2010 roku ramach projektu POIG. Przy użyciu techniki IC oznaczane są chlorki, siarczany, fosforany, octany, cytryniany, mrówczany, bromki i szereg innych anionów nieorganicznych i organicznych pochodzących ze strumienia procesowego (downstream processing) analogów insuliny oraz ich produktów leczniczych. Zaprezentowano dwie metody analityczne badania insuliny ludzkiej i jej analogów podkreślając aspekt minimalnego zużycia odczynników i generowania odpadów, co jest przyjazne dla środowiska i sprzyja jego ochronie.

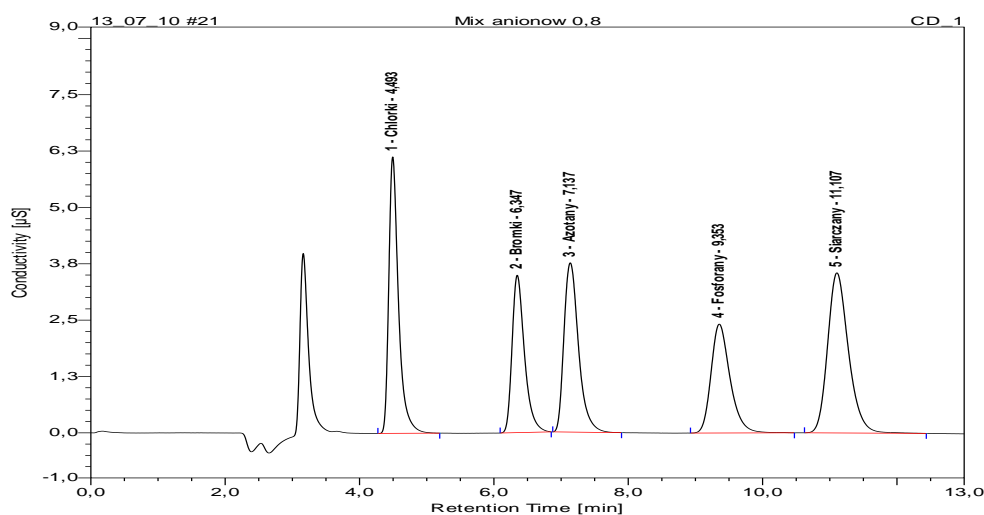
### 2. ELUENTY STOSOWANE W CHROMATOGRAFII JONOWEJ



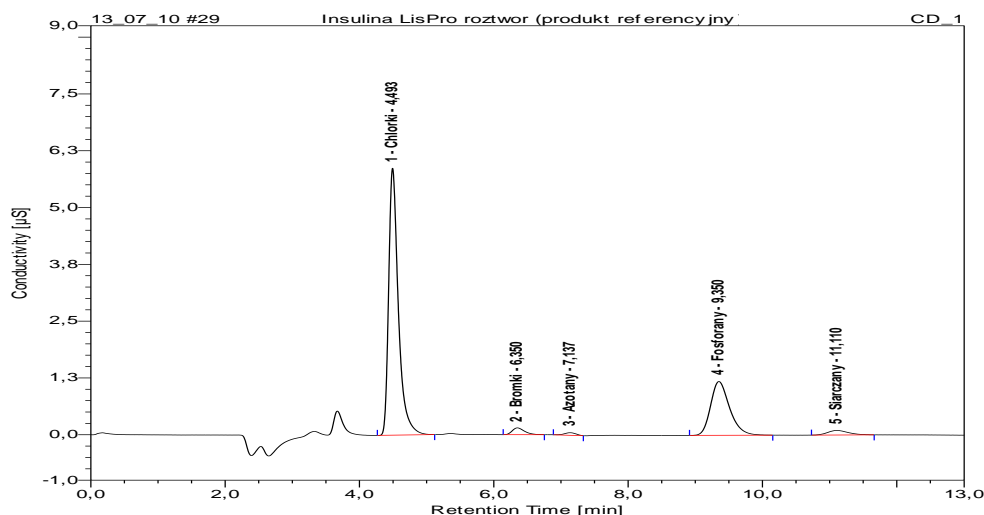
### 3. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA CHROMATOGRAFII JONOWEJ DLA FORMULACJI INSULINY LUDZKIEJ I JEJ ANALOGÓW

#### 3.1. Oznaczanie fosforanów, chlorków i siarczanów w formulacjach insuliny i jej analogach

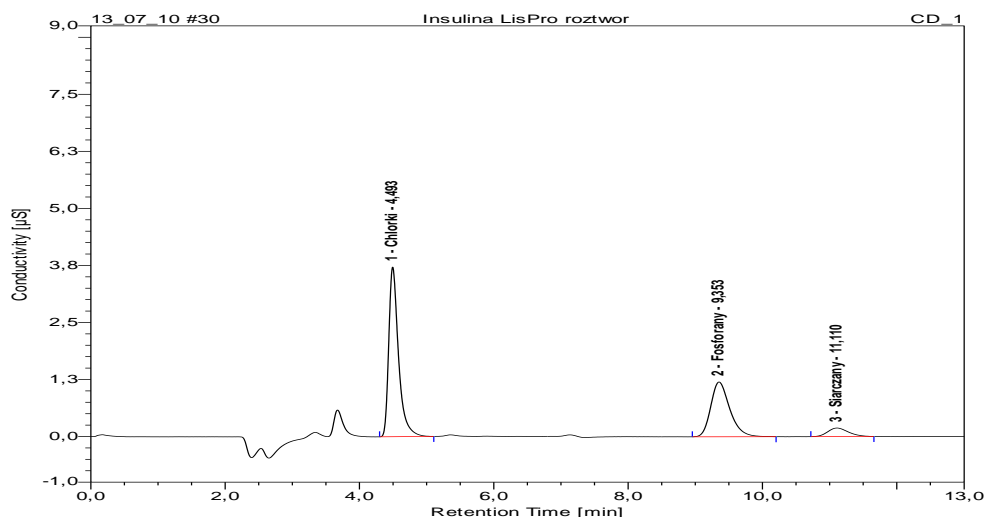
aparat: ICS-5000 firmy Dionex  
kolumna: IonPac AS 22, 4x250 mm, f-my Dionex  
faza ruchoma: 4,5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
1,5 mM NaHCO<sub>3</sub>  
temperatura kolumny: 30°C  
dozowanie próbki: 25 µl  
szybkość przepływu fazy ruchomej: 1,2 ml/min



Rys. 1 Układ węglanowy - chromatogram roztworu wzorcowego anionów.



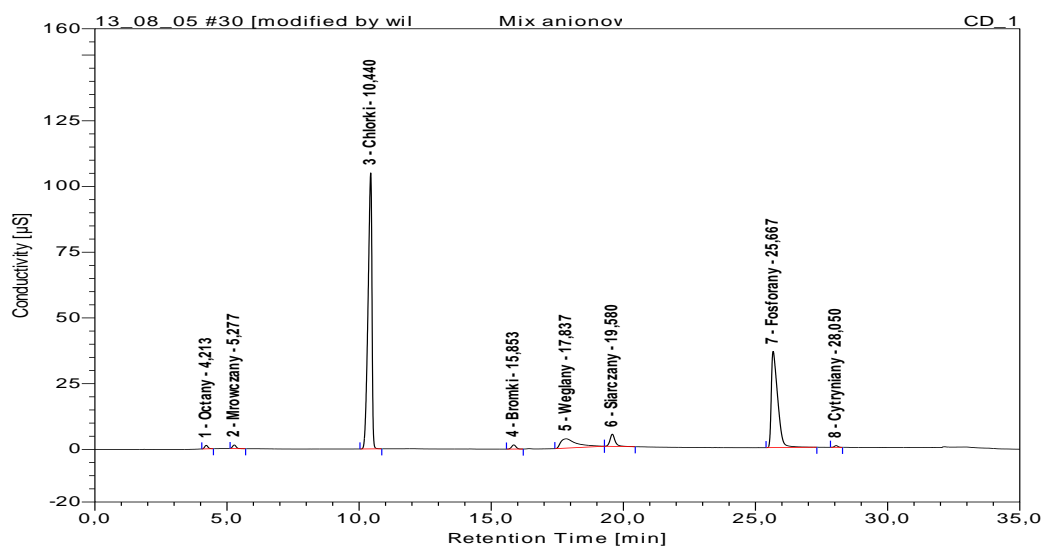
Rys. 2 Układ węglanowy - chromatogram roztworu referencyjnego z insuliną LisPro.



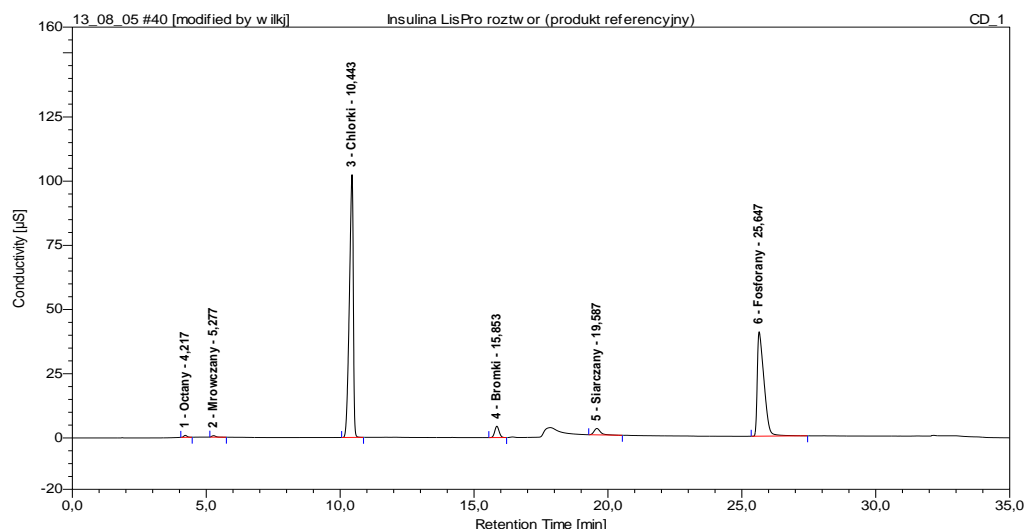
Rys. 3 Układ węglanowy - chromatogram roztworu badanego z insuliną LisPro.

### 3.2. Profil anionów w formulacjach insuliny i jej analogów

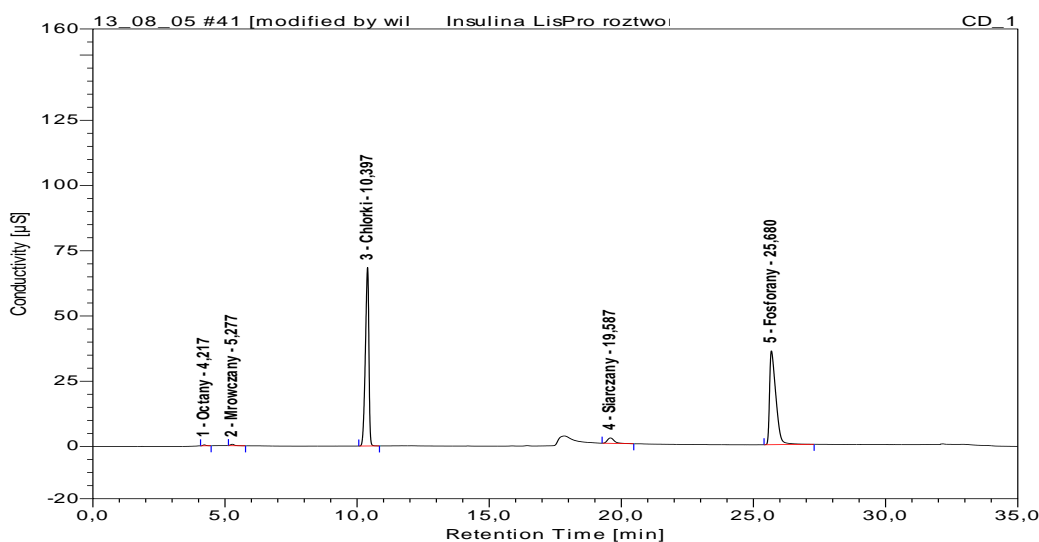
aparat:	ICS-5000 firmy Dionex
kolumna:	IonPac AS 11HC, 4x250 mm, f-my Dionex
faza ruchoma:	KOH
	3 mM            0 – 5 min
	3 – 15 mM     5 – 14 min
	15 – 30 mM    14 – 23 min
	23 – 31 mM    23 – 31 min
temperatura kolumny:	30°C
dozowanie próbki:	10 µl
szybkość przepływu fazy ruchomej:	1,5 ml/min



Rys. 4 Układ wodorotlenkowy - chromatogram roztworu wzorcowego anionów



Rys. 5 Układ wodorotlenkowy - chromatogram roztworu referencyjnego z insuliną LisPro.



Rys. 6 Układ wodorotlenkowy - chromatogram roztworu badanego z insuliną LisPro.

#### 4. PODSUMOWANIE

Do podstawowych zalet chromatografii jonowej należą:

- stosowanie niewielkich ilości tanich i bezpiecznych dla środowiska odczynników,
- możliwość jednoczesnego oznaczania kilku jonów w próbce,
- krótki czas analizy (od kilku do kilkunastu minut),
- niskie progi wykrywalności (1 ng/ml),
- bardzo dobra powtarzalność uzyskiwanych wyników,
- szeroki zakres oznaczanych substancji,
- możliwość stosowania różnych detektorów,
- niewielka ilość próbki potrzebna do analizy (0,1 ml - 0,5 ml),
- łatwość przygotowania próbki do analizy.

## OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CHLORU W ODPADACH METODĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ

Iga Kuklis, Ewa Zapła,

*Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, 41-803 Zabrze*

[ipatyne@ichpw.zabrze.pl](mailto:ipatyne@ichpw.zabrze.pl)

Słowa kluczowe: chlor, odpady, chromatografia jonowa

### 1. WPROWADZENIE

Wzrost konsumpcji oraz postęp cywilizacyjny i rozwój gospodarczy powodują powstawanie coraz większej ilości odpadów, głównie komunalnych. Podstawowym sposobem postępowania z nimi jest ich składowanie na składowiskach odpadów. To właśnie tam trafia ponad 90% odpadów. Jednak skutkiem tego jest znaczne obciążanie środowiska naturalnego. Z czasem władze samorządowe mogą borykać się z problemem pozyskiwania nowych terenów przeznaczonych na składowiska. Dlatego też ilość składowanych odpadów powinna zostać zagospodarowana w inny sposób. Problem ten porusza również ustawa Unii Europejskiej (Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014), której głównym celem jest stworzenie systemu zrównoważonego rozwoju, szczególnie z hierarchią postępowania z odpadami [1]. Cele Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2014 mogą zostać osiągnięte przede wszystkim przez recykling materiałowy i energetyczny oraz możliwość wykorzystania energii z udziału źródeł odnawialnych w bilansie energetycznym kraju. W dużym stopniu cele te mogą zostać zrealizowane przez termiczną utylizację odpadów komunalnych. Metoda ta dotyczy procesów takich jak spalanie, zgazowanie oraz piroliza. Każda z wymienionych technologii umożliwia odzysk energii chemicznej, przy jednoczesnej utylizacji i przekształcaniu odpadów. Możliwość ograniczenia ich ilości to tylko jeden z pozytywnych aspektów termicznego przetwarzania odpadów. Dodatkowo zmniejsza się emisję zanieczyszczeń oraz ogranicza zużycie paliw naturalnych. Tak więc stałe paliwa alternatywne to paliwa wytworzone z odpadów innych niż niebezpieczne w procesie przetwarzania i homogenizacji, spełniające wymagania techniczne klasyfikacji według specyfikacji zawartej w normie EN 15359:2011 „Solid recovered fuels-Specifications and classes”. Stosowanie paliw wtórnych w energetyce przebiega pod ścisłą kontrolą. Zgodnie z przeznaczeniem obok wartości opałowej kontroluje się przede wszystkim zawartość chloru i rtęci. Jednak wyznaczenie parametrów jakościowych jest utrudnione, głównie ze względu na zróżnicowany skład chemiczny, zróżnicowaną zawartość komponentów, trudności w zmieleniu próbki, zróżnicowane właściwości fizyko-chemiczne komponentów oraz różnice w podatności na mielenie poszczególnych komponentów. Odpady w postaci paliw alternatywnych mogą zostać wykorzystane w nowoczesnych spalarniach odpadów lub też w procesach współspalania, w przygotowanych do tego celu instalacjach stanowiąc źródło energii odnawialnej. Jednak ze względu na obowiązujące wymagania środowiskowe sformułowane dla gospodarki odpadami i odzysku odpadów, zakład stosując takie paliwo, musi kontrolować jego skład elementarny. Między innymi bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na technologie spalania, jest zawartość składników agresywnych takich jak siarka i chlor. Zawartość chloru nieprzekraczająca 1% wag. w odpadach, umożliwia stosowanie temperatury 850°C w komorze spalań. Wyższa zawartość tego pierwiastka wymaga podwyższenia temperatury do 1100°C, ze względu na możliwość powstawania podczas trwania procesu technologicznego groźnych dioksyn i furanów. Zawartość chloru w odpadach kontroluje się również ze względu na możliwość powstawania zjawiska korozji chlorkowej kotłów parowych [2].

Do oznaczania zawartości chloru w odpadach stosuje się wiele metod analitycznych. Między innymi są to metody miareczkowe, spektrometryczne, chromatograficzne, fluorescencji rentgenowskiej oraz wysokotemperaturowego utleniającego spalania z detekcją elektrochemiczną [3].

Przedmiotem pracy było przeprowadzenie badań mających na celu oznaczenie zawartości chloru w certyfikowanych materiałach odniesienia, jakimi były osady ściekowe WT-L oraz WT-H ( Slovak Institute of Metrology) o zawartości chloru odpowiednio  $0,0388\% \pm 0,0065\%$  oraz  $0,617\% \pm 0,045\%$ , a także w próbkach odpadów takich jak: zużyte podkłady kolejowe, odpad drzewny, odpad z dodatkiem gumy, odpad z dodatkiem szkła, osad ściekowy, odpad komunalny, makulatura, z wykorzystaniem chromatografii jonowej zgodnie z normą EN 15408:2010 „Solid recovered fuels – Methods for the determination of sulphur, chlorine, fluorine and bromine content”.

## **2. APARATURA I ODCZYNNIKI CHEMICZNE**

Próbki odpadów oraz materiałów wzorcowych spalono w bombie kalorymetrycznej firmy IKA C5000. W badaniach wykorzystano chromatograf jonowy ICS-5000 firmy Dionex wyposażony w generator eluentu EGC III KOH, kolumnę anionowymienną IonPac AS18, moduł tłumienia przewodności ASRS 300 oraz detektor konduktometryczny. Do przygotowania próbek oraz roztworów do kalibracji stosowano: wodę dejonizowaną o przewodnictwie  $0,08\mu\text{S/m}$  (system Hydrolab HLP 5) oraz wzorzec Primary Multianion Standard Solution firmy Fluka.

## **3. METODYKA PRACY**

Próbki do badań przygotowano zgodnie z wytycznymi zawartymi w europejskiej normie EN 15408:2010 „Solid recovered fuels – Methods for the determination of sulphur, chlorine, fluorine and bromine content”. Analizę chromatograficzną przeprowadzono dla próbek rzeczywistych odpadów różnego pochodzenia oraz dla certyfikowanych materiałów odniesienia. Wykonano oznaczenie chloru w ślepej próbce, stosując procedurę mineralizacji bez udziału próbki odpadu.

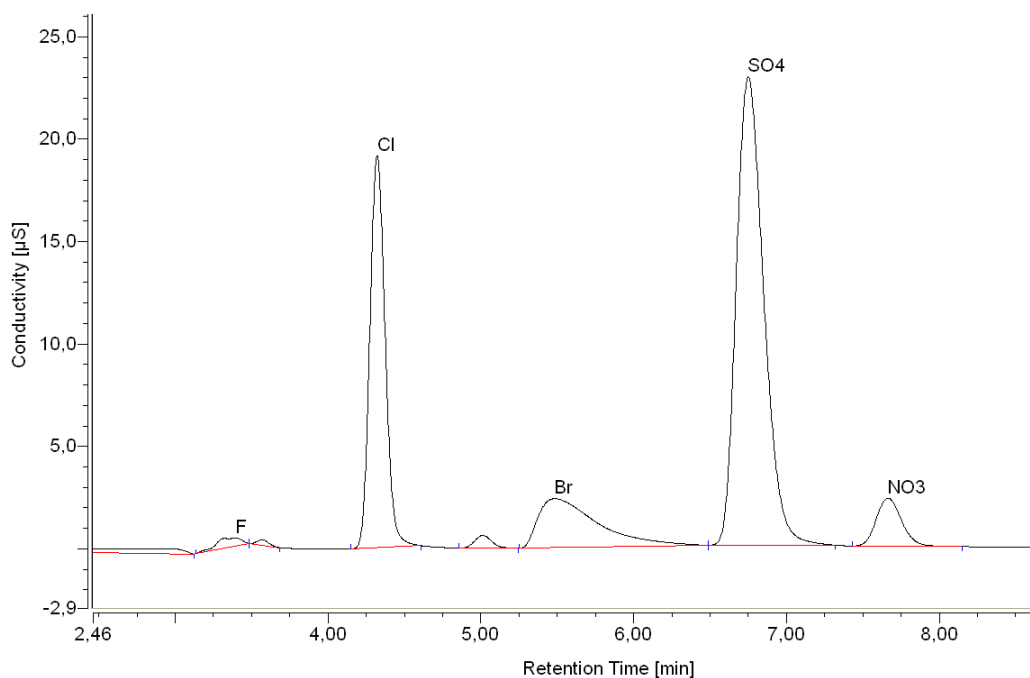
Na Rysunkach 1 i 2 przedstawiono przykładowe chromatogramy zarejestrowane dla roztworu wzorcowego oraz roztworu próbki badanego odpadu w następujących warunkach:

- kolumna osłaniająca IonPac AG 18,
- kolumna analityczna IonPac AS 18,
- temperatura  $30^{\circ}\text{C}$ ,
- eluent: 23mM KOH,
- przepływ eluentu  $0,25\text{ ml/min}$ , izokratyczny,
- objętość dozowanej próbki  $20\ \mu\text{l}$ ,
- detektor konduktometryczny.





Rys. 1 Chromatogram zarejestrowany podczas analizy wzorca Primary Multianion Standard Solution



Rys. 2 Chromatogram zarejestrowany podczas analizy próbki odpadu

#### 4. WYNIKI

W tabeli poniżej (Tabela 1) przedstawiono wyniki oznaczania zawartości chloru w odpadach metodą chromatografii jonowej. Zawartość tego pierwiastka w badanych próbkach mieściła się w zakresie od 0,005% wag. do 1,310% wag. Uzyskane wyniki

porównano z wynikami zawartości chloru w odpadach oznaczonych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze metodą miareczkowania potencjometrycznego.

Tabela 1. Wyniki oznaczania zawartości chloru metodą chromatograficzną oraz zakresy typowych zawartości chloru w odpadach

Rodzaj paliwa wtórnego	Zawartość chloru oznaczona metodą chromatograficzną, %	Przykładowe zakresy zawartości chloru, oznaczone w ICHPW metodą miareczkową, %
Zużyte podkłady kolejowe	0,005	<0,005
Odpad drzewny	0,014	0,018-0,113
Odpad z dodatkiem gumy	0,061	0,056-0,070
Odpad z dodatkiem szkła	0,032	0,066-1,082
Osad ściekowy	0,066	0,033-0,612
Odpad komunalny I	0,405	0,338-1,456
Odpad komunalny II	1,310	
Makulatura	0,381	0,504-1,445
CRM WT-H	0,612	0,632
CRM WT-L	0,0326	-

W tabeli 1 zamieszczono również wyniki oznaczania zawartości chloru w certyfikowanych materiałach odniesienia. Uzyskane wyniki mieściły się w zakresie niepewności wzorca, podanej przez producenta materiału odniesienia.

## 5. PODSUMOWANIE

Oznaczanie zawartości chloru w odpadach metodą chromatografii jonowej jest metodą rekomendowaną przez normę EN 15408:2010. Metoda chromatografii jonowej stwarza możliwości wykonywania oznaczeń zawartości chloru w szerokim zakresie stężeń. Optymalne warunki rozdzielania zapewnia selektywność metody, która pozwala oznaczać jednocześnie kilka pierwiastków obecnych w paliwie. Jednak ze względu na zróżnicowany skład komponentów oraz właściwości fizykochemicznych paliwa alternatywnego, określanie parametrów jakościowych jest trudne. Etapem limitującym jest etap mineralizacji próbki, dlatego też norma dopuszcza możliwość stosowania dodatku różnych związków wspomagających całkowite spalenie próbki np. kwasu benzoowego. Zawartość chloru w analizowanych próbkach odpadu mieściła się w zakresie od 0,005% wag. do 1,310% wag. Jednocześnie wykonano analizę chromatograficzną, oznaczając zawartość chloru w certyfikowanych materiałach odniesienia na różnych poziomach. Uzyskane wyniki mieściły się w zakresie niepewności wzorca. W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze trwają dalsze badania nad wdrożeniem normy EN 15408:2010 „Solid recovered fuels – Methods for the determination of sulphur, chlorine, fluorine and bromine content”, do oznaczania zawartości chloru w odpadach.

## LITERATURA

- [1] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014, załącznik do Uchwały nr 217 rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2011 r.
- [2] Łuszczak J., Nischk M., Klein M., Hupka J., „Analiza odpadów z aglomeracji trójmiejskiej pod kątem termicznego wykorzystania frakcji energetycznej, Inż. Ap. Chem. 2011, 50, 5, 66-67
- [3] Duo W., Leclerc D.: Thermodynamic analysis and kinetic modeling of dioxin formation and emissions from power boilers firing salt-laden hog fuel. Chemosphere 2007; 67(9), 164-176

# OSADY ŚCIEKOWE JAKO ŹRÓDŁO ENERGII ODNAWIALNEJ

Barbara Jagustyn, Agnieszka Skawińska

*Institut Chemicznej Przeróbki Węgla ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze*

[bjagustyn@ichpw.zabrze.pl](mailto:bjagustyn@ichpw.zabrze.pl)

Słowa kluczowe: osady ściekowe, frakcja biodegradowalna, metody oznaczania

## 1. WPROWADZENIE

Osady ściekowe należą do specyficznych odpadów, powstających w procesie mechanicznego, biologicznego i chemicznego oczyszczania ścieków. Zagospodarowanie osadów ściekowych podlega nie tylko ustawie o odpadach, ale także innym ustawom i rozporządzeniom specyficznym dla ich sposobu powstawania, przeróbki i skali zagrożenia dla środowiska. Osady ściekowe są grupą odpadów o bardzo złożonym składzie. Oprócz komponentów organicznych, zawierają substancje toksyczne, metale ciężkie i patogeny [1]. W ostatnich latach obserwuje się wzrost masy powstających osadów ściekowych. Przewiduje się, że w województwie śląskim ilość komunalnych osadów ściekowych w roku 2015 będzie wynosić aż 92 327 Mg s.m. [2].

Wzmożona ilość gromadzonych osadów, rygorystyczne regulacje prawne oraz aspekty środowiskowe skłaniają do poszukiwania bezpiecznych i skutecznych metod unieszkodliwiania tego surowca. W świetle aktualnych problemów z zagospodarowaniem osadów ściekowych, najbardziej racjonalnym rozwiązaniem wydaje się metoda utylizacji termicznej.

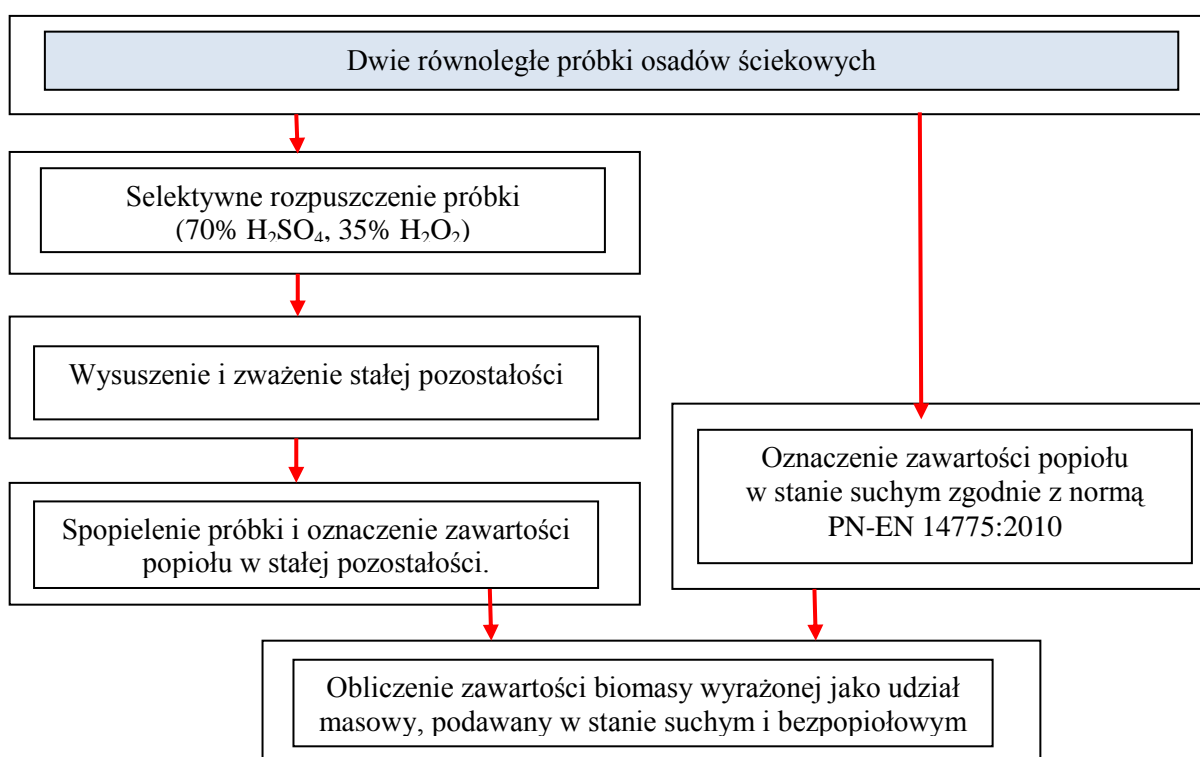
Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów, osady ściekowe zalicza się do grupy 19 jako „odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych” [3]. Osady są materiałem biodegradowalnym i ich wykorzystanie w energetyce może być źródłem korzyści wynikających z możliwości zaliczenia wytworzonej energii do tzw. zielonej energii oraz rozliczaniem emisji dwutlenku węgla. Zawarta w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia z dnia 18 października 2012 [4], definicja biomasy, umożliwi zaklasyfikowanie osadów ściekowych do tej grupy. W związku z tym produkowana z frakcji organicznej osadów ściekowych energia powinna być uznawana za energię odnawialną. Możliwość zaliczenia odpowiedniej części energii wytwarzanej z osadów ściekowych wymaga spełnienia określonych wymagań formalnych. Kluczowym zagadnieniem jest wiarygodne określenie zawartości komponentów biomasowych.

Metodykę oznaczania udziału biomasy w paliwach wtórych opisuje norma PN-EN 15440:2011 Stałe paliwa wtórne – Metody oznaczania zawartości biomasy [5]. Norma przedstawia trzy normatywne sposoby determinowania zawartości biomasy w paliwach wtórnych, do których należą metody: ręcznego sortowania, selektywnego rozpuszczania oraz izotopu węgla  $^{14}\text{C}$ .

W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla wykonano oznaczenia zawartości biomasy w próbkach osadów ściekowych pozyskanych ze śląskich oczyszczalni ścieków komunalnych i przemysłowych stosując metodę selektywnego rozpuszczania. Metoda ta może być powszechnie stosowana w większości laboratoriów przemysłowych z uwagi na dostępność oraz niski koszt wyposażenia pomiarowo-badawczego i jest rekomendowana do określania udziału masowego, energetycznego oraz jako udział węgla całkowitego frakcji biodegradowalnej zawartej w odpadach i stałych paliwach wtórnych.

## 2. OBIEKT I METODYKA BADAŃ

Udział masowy frakcji biodegradowalnej oznaczono w 9 próbkach osadów ściekowych. Zdecydowana większość badanych osadów pochodziła z oczyszczalni ścieków komunalnych, jeden z analizowanych osadów był osadem biologicznym z przetwórstwa mleczarskiego a jedna z badanych próbek reprezentowała osad z oczyszczalni ścieków przemysłowych. Zastosowana metodyka jest wykorzystywana w celu zakwalifikowania z prawnego punktu widzenia części energii produkowanej z odpadów i odzyskanej w procesach termicznej konwersji do energii odnawialnej. Analizy wykonano w oparciu o metodę selektywnego rozpuszczania, która wykorzystuje reakcję rozkładu biomasy pod wpływem stężonego (78%) kwasu siarkowego (hydroliza kwasowa). Skarbonizowany materiał jest następnie utleniany 35% nadtlenkiem wodoru do ditlenku węgla i wody. Nieprzereagowaną w reakcjach rozkładu pozostałość stanowi osad zawierający frakcję nie-biodegradowalną i substancję mineralną, których zawartość oznaczana jest metodą wagową. Schemat ideowy przebiegu analizy wykonanej metodą selektywnego rozpuszczania przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Schemat oznaczania zawartości frakcji biodegradowalnej metodą selektywnego rozpuszczania w oparciu o normę PN-EN 15440 [5].

Zastosowanie kwasu siarkowego i nadtlenku wodoru do selektywnego rozpuszczania biomasy zawartej w stałym paliwie wtórnym, pozwala na przeprowadzenie podobnego rozkładu biomasy, jaki ma miejsce w procesie naturalnej biodegradacji, czyli podczas rozkładu pod wpływem mikroorganizmów [6].

Uzyskany wynik jest podawany w stanie suchym i bezpopiołowym ( $X_B^{daf}$ ), który oblicza się według wzoru 1:

$$X_B^{daf} = 100 \times X_B^d / 100 - A^d \quad (1)$$

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

We wszystkich wytypowanych próbkach osadów ściekowych określenie udziału masowego frakcji biodegradowalnej wykonano zgodnie z normą PN-EN 15440:2011 z zastosowaniem metody selektywnego rozpuszczania. Powoływana norma jest przeznaczona dla stałych paliw wtórnych. Mając na uwadze uzyskane wyniki można wnioskować, że skład osadów ściekowych schematycznie jest zbliżony do stałych paliw wtórnych. Główną komponentę osadów stanowi palna frakcja biodegradowalna, palna frakcja niebiodegradowalna, popiół oraz wilgoć. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość frakcji biomasowej wyrażony jako udział masowy, w próbkach osadów ściekowych.

Lp. próbki	Rodzaj osadu ściekowego	$X_B^{daf}$ [%]	$X_B^d$ [%]	$X_{NB}^d$ [%]	$A^d$ [%]
1	biologiczny	96,5	62,7	2,3	35,0
2	komunalny	88,6	49,5	6,4	44,1
3	komunalny	89,6	49,1	5,7	45,2
4	komunalny	88,8	49,2	6,2	44,6
5	komunalny	93,7	65,2	4,4	30,4
6	komunalny	92,8	72,1	5,6	22,3
7	komunalny	89,9	60,4	6,8	32,8
8	komunalny	58,3	40,0	28,6	31,4
9	przemysłowy	43,1	31,8	41,7	26,5

Zawartość biomasy w analizowanym materiale, w stanie suchym i bezpopiołowym, zawiera się w granicach od 43,1 do 96,5%. Udział nie biomasy w badanych próbkach w stanie suchym kształtował się w przedziale 2,3 – 41,7 %.

Wysoką zawartość składników biomasowych stwierdzono w próbkach osadów komunalnych 2 – 7. Najwyższą ilość komponentów nie biomasowych oznaczono w osadzie przemysłowym – próbka 9, która znajdowała się na poziomie 41,7 %. Niewątpliwie największy udział biomasy wynoszący 96,5 % stwierdzono w osadzie biologicznym (próbka 1), natomiast najmniejszą zawartością biomasy (43,1 %) cechował się osad z oczyszczalni ścieków przemysłowych – próbka 9. Zawartość frakcji biomasowej w analizowanych próbkach osadów zależy od ich pochodzenia i zastosowanego procesu technologicznego. Osady ściekowe pochodzące z oczyszczalni ścieków komunalnych i osad biologiczny zawierają większe ilości biologicznie rozkładalnych składników w odróżnieniu od osadu przemysłowego. W osadach komunalnych i osadzie biologicznym integralną część stanowi masa mikroorganizmów (bakterii, wirusów, pasożytów i grzybów), których ilość jest zmienna w zależności od rodzaju ścieków i stosowanej techniki oczyszczania. Drobnoustroje wchodzi w skład frakcji organicznej osadu ściekowego i jednocześnie wykazują powinowactwo do hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych, które sorbują ze ścieków [7].

Uzyskane wyniki potwierdzają przynależność osadów ściekowych do grupy odpadów biodegradowalnych. Jednak udział masowy biomasy oznaczony metodą selektywnego rozpuszczania, przeliczony na stan suchy i bezpopiołowy, wykazuje poziom nieco niższy niż 100%. Może to wynikać z niedoskonałości zastosowanej metody analitycznej, ale przede wszystkim z faktu, iż frakcja organiczna osadów ściekowych składa się również ze związków organicznych niebiodegradowalnych.

#### 4. PODSUMOWANIE

Osady ściekowe to uboczne produkty procesu oczyszczania ścieków, wymagające przeróbki i unieszkodliwienia. Surowiec ten oprócz wartości nawozowych i energetycznych traktowany jest jako odpad a sposób jego unieszkodliwiania jest obwarowany licznymi i złożonymi regulacjami prawnymi. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami przewiduje, że w roku 2022 w Polsce będzie wytwarzane około 750 tys. Mg s.m. komunalnych osadów ściekowych [8]. Problem zagospodarowania wzrastających ilości osadów ściekowych stał się jednym z priorytetowych dylematów środowiskowych w Polsce. W związku z tym wiodącą strategią w gospodarce odpadami będą w najbliższym czasie działania ukierunkowane na redukcję tej grupy odpadów. W tym względzie właściwym kierunkiem może okazać się termiczna utylizacja osadów ściekowych, ponieważ możliwości związane z rolniczym wykorzystaniem oraz składowaniem tych odpadów są coraz bardziej ograniczone. Jedną z racjonalnych opcji zagospodarowania osadów ściekowych może być ich współspalanie z węglem w instalacjach energetyki zawodowej [9,10]. Energetyczne wykorzystanie osadów ściekowych może być ekonomicznym atutem przy bilansowaniu emisji ditlenku węgla w instalacjach energetycznych. Osady ściekowe są bowiem z definicji biomasą neutralną pod względem emisji ditlenku węgla. Zaklasyfikowanie energii wytwarzanej z frakcji biodegradowalnej odpadów do energii odnawialnej, wymaga stosowania jasnych i precyzyjnych zasad określania i ewidencjonowania ilości energii wytworzonej na bazie biodegradowalnej frakcji tych odpadów. Energia elektryczna wytwarzana z wykorzystaniem osadów ściekowych może być zaliczona do energii pochodzącej z OZE w oparciu o definicję biomasy zawartą w rozporządzeniu [4]. Pozostałość po procesie oczyszczania ścieków jest odpadem biodegradowalnym, jednak zawiera również nie biodegradowalną frakcję organiczną. Energia odnawialna wytwarzana z wykorzystaniem osadów ściekowych powinna być rozliczana wyłącznie w odniesieniu do przetwarzanej frakcji biodegradowalnej osadów, której ilość można jednoznacznie określić w oparciu o metodykę selektywnego rozpuszczania.

Uzyskane w pracy wyniki wskazują na dużą zawartość frakcji biomasowej we wszystkich analizowanych osadach ściekowych. W związku z tym metoda selektywnego rozpuszczania może być stosowana do oznaczania zawartości frakcji biodegradowalnej w osadach ściekowych, a uzyskane wyniki badań będą pomocne do rozliczania produkcji zielonej energii oraz obliczania wskaźników emisji CO<sub>2</sub>.

Oznaczanie udziału masowego biomasy w analizowanym materiale umożliwia uzyskanie wiarygodnej informacji dotyczącej jakości surowca i pozwala na wybór paliwa o gwarantowanych parametrach. Spełnienie tych wymagań jest istotnym zagadnieniem z uwagi na wypełnienie obowiązku produkcji energii z odnawialnych źródeł do których możemy zaliczyć osady ściekowe.

#### SPIS OZNACZEŃ

$X_B^{daf}$  - zawartość biomasy w stanie suchym i bezpopiołowym, w %

$X_B^d$  - zawartość biomasy w stanie suchym, w %,

$X_{NB}^d$  - zawartość nie biomasy w stanie suchym, w %,

$A^d$  - zawartość popiołu w stanie suchym w stałym paliwie wtórnym (osadzie ściekowym), %.

#### LITERATURA

- [1] Praca zbiorowa, Termiczna mineralizacja osadu ściekowego, V Konferencja Naukowo-Techniczna, 2008, Nowogród k. Łomży.
- [2] Janosz-Rajczyk M., Komunalne osady ściekowe, Częstochowa, 2004.
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz.U. 2001 nr 112 poz. 1206

- [4] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 18 października 2012 w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii, Dz.U. 2012 nr 0 poz. 122.
- [5] PN-EN 15440:2011, Stałe paliwa wtórne - Metody oznaczania zawartości biomasy.
- [6] Jagustyn B, Wasilewski R., Sobolewski A., Oznaczanie frakcji biodegradowalnej w paliwach z odpadów, Przemysł Chemiczny, 2010, 6.
- [7] Rogers H.R.: Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. The science of the Total Environment, 1996, 185, 3-26.
- [8] Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie "Krajowego planu gospodarki odpadami 2014", M.P. Nr 101, poz. 1183.
- [9] Wasielewski R., Stelmach S., Jagustyn B., Sewage sludge as a renewable energy carrier and CO<sub>2</sub> zero emission biomass in co-combustion with coal, Environmental Protection Engineering, 2, 2013
- [10] Stelmach S., Wasielewski R., Zuwała J., Sobolewski A: Komunalne osady ściekowe jako paliwo odnawialne - droga do współspalania w energetyce, Czysta Energia, 2006, 11, 28-29.



# WPŁYW SUBSTANCJI MINERALNEJ OSADÓW ŚCIEKOWYCH NA ICH WYKORZYSTANIE W ENERGETYCE JAKO PALIWA ALTERNATYWNEGO

**Barbara Jagustyn, Beata Micek**

*Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze*

[bjagustyn@ichpw.zabrze.pl](mailto:bjagustyn@ichpw.zabrze.pl)

Słowa kluczowe: osady ściekowe, substancja mineralna, skład chemiczny popiołu, wskaźniki zużłowania, zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotła.

## 1. WPROWADZENIE

Osady ściekowe są paliwem o słabych walorach energetycznych, jednakże ze względu na stosunkowo małą zmienność ich parametrów fizykochemicznych są one interesującym nośnikiem energii. Obecnie istnieje wiele różnych metod termicznej utylizacji osadów ściekowych. Metody te, można zasadniczo podzielić na trzy grupy: spalanie w piecach o różnej konstrukcji, współspalanie z innymi paliwami bądź odpadami oraz procesy alternatywne takie jak piroliza, zgazowanie. Obecnie, coraz częściej brane jest pod uwagę współspalanie osadów ściekowych z węglem w istniejących kotłach energetycznych. Należy jednak pamiętać o wymaganiach technicznych, koniecznych do dotrzymania przy ich współspalaniu z węglem, które wynikają z obowiązujących aktów prawnych [1,2,3]. Współspalanie osadów ściekowych w elektrowniach prowadzone jest obecnie w wielu krajach Europy Zachodniej między innymi w Niemczech, Belgii, Holandii i Austrii [4]. W Polsce były prowadzone testy współspalania wysuszonych osadów ściekowych z węglem między innymi w EC Wybrzeże Gdańsk S.A.[5]

Paliwa stosowane w elektrowni lub elektrociepłowni powinny cechować się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi, odpowiadającym parametrom technicznym i eksploatacyjnym paleniska, w którym jest ono spalane. Jednym z istotnych parametrów spalanego paliwa obok wartości opałowej, zawartości wilgoci, części lotnych, siarki, chloru jest zawartość substancji mineralnej. Substancja mineralna jest nieodłącznym składnikiem paliwa, stanowiącym mniej lub bardziej szkodliwy balast. W zastosowaniu energetycznym paliwa znaczenie ma zarówno jej ilość jak i skład chemiczny. Składniki substancji mineralnej mają bowiem wpływ na eksploatację kotłów energetycznych [6].

## 2. ZAWARTOŚĆ I SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Najczęściej stosowaną metodą do określenia zarówno ilościowego jak i jakościowego składu substancji mineralnej zawartej w paliwach jest oznaczenie zawartości i analiza składu chemicznego popiołu. Popiół jako stała pozostałość po spaleniu paliwa otrzymywana jest w określonych warunkach temperaturowych.

Badane w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla próbki osadów ściekowych komunalnych pochodzących śląskich oczyszczalni ścieków i przemysłowych spopieleno w warunkach laboratoryjnych w temperaturze 815 °C. W badanych próbkach oznaczono zarówno zawartość popiołu jak i jego skład chemiczny. Skład chemiczny otrzymanych popiołów oznaczono z zastosowaniem optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES). W tabeli 1 przedstawiono zawartości popiołu i jego poszczególnych składników dla analizowanych próbek osadów ściekowych, porównując je jednocześnie z popiołami z węgla kamiennego stosowanego w Polsce do celów energetycznych.

Tabela 1. Właściwości popiołów z osadów ściekowych i węgla kamiennych stosowanych do celów energetycznych

Parametr	Węgle kamienne stosowane do celów energetycznych	Osad ściekowy		
		Komunalny kod odpadu 19 08 05	Przemysłowy kod odpadu 19 08 14	Biologiczny z przemysłu mleczarskiego kod odpadu 02 05 02
Zawartość popiołu w stanie suchym, A <sup>d</sup> [%]	8,3 – 40,5	22,3 – 45,2	30,1	33,8
<b>Skład chemiczny popiołu – zawartość pierwiastków w przeliczeniu na tlenki [%]</b>				
SiO <sub>2</sub>	34,88 – 60,39	25,90	25,29-48,93	6,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,07– 32,87	11,49	5,87-17,13	4,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,44 – 16,23	8,64	5,12-16,87	26,83
CaO	1,15 – 5,21	18,99	8,34-17,36	17,60
MgO	1,27 – 3,82	1,57	2,05-5,24	1,97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07 – 0,79	16,19	1,54-20,64	30,70
SO <sub>3</sub>	0,23 – 4,48	4,20	1,33-24,15	2,88
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,02 – 0,18	0,12	0,11-2,86	0,14
TiO <sub>2</sub>	0,82 – 1,52	1,02	0,18-0,92	0,26
BaO	0,07 – 0,15	2,09	0,11-2,59	0,09
SrO	0,03 – 0,10	0,13	0,04-0,14	0,06
Na <sub>2</sub> O	0,56 – 7,11	0,98	0,69-1,07	3,58
K <sub>2</sub> O	0,48 – 3,73	1,64	0,09-5,20	5,89

Badane próbki osadów ściekowych charakteryzują się wysoką zawartością popiołu, która czasami jest zbliżona do zawartości popiołu w węglach kamiennych, obecnie wykorzystywanych w energetyce. W odróżnieniu do popiołów węglowych popioły z osadów ściekowych charakteryzują się niższą zawartością krzemu, glinu, tytanu, sodu. Wyższa jest natomiast zawartość wapnia, fosforu, a w niektórych popiołach również siarki, manganu i potasu. Skład chemiczny popiołów z osadów ściekowych, różniący się od popiołów z węgla kamiennego, może mieć wpływ na eksploatację kotłów energetycznych. Bardzo istotnym zagrożeniem dla instalacji kotła są wysokie zawartości fosforu i wapnia. Składniki te wraz ze związkami sodu i potasu powodują, że tworzący się w procesie spalania/współspalania popiół lotny ma wysoką skłonność do tworzenia osadów na powierzchniach konwekcyjnych kotła [7].

### 3. WSKAŹNIKI OKREŚLAJĄCE SKŁONNOŚĆ PALIWA DO ŻUŻLOWANIA I ZANIECZYSZCZANIA POWIERZCHNI OGRZEWALNYCH

W procesie spalania paliw, w tym osadów ściekowych, zachodzące procesy fizykochemiczne mogą prowadzić do powstawania popiołów różniących się składem chemicznym, odpornością termiczną, skłonnością do tworzenia żużla oraz nalepów na powierzchniach grzewczych kotła energetycznego. Do określenia skłonności do żużlowania i zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotła stosowane są różne wskaźniki empiryczne, które zostały opracowane dla paliw węglowych, a obecnie są wykorzystywane również dla biomasy i paliw alternatywnych [6,8,9]. Wskaźniki te bazują najczęściej na wartościach stosunku udziałów w popiele tlenków zasadowych i kwasowych dla analizowanych paliw.

Skłonność paliwa do tworzenia się (i późniejszego spiekania się) zanieczyszczeń powierzchni ogrzewalnych określa wskaźnik  $F_u$  (Fouling – Index). Można on także służyć do oceny skłonności do tworzenia się osadów inicjujących żużlowanie.

$$F_u = C_m (Na_2O + K_2O) \quad (1)$$

gdzie:

$$c_m = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (2)$$

Jeżeli:  $F_u \leq 0,6$  paliwo nie wykazuje skłonności do zanieczyszczeń,  
 $0,6 < F_u \leq 40$  paliwo wykazuje dużą skłonność do zanieczyszczeń,  
 $F_u > 40$  paliwo wykazuje bardzo dużą skłonność do tworzenia i spiekania się zanieczyszczeń.

Przydatny jest także wskaźnik  $S_R$  łączący skład chemiczny popiołu z jego lepkością, wyrażony zależnością:

$$S_R = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} 100 \quad (3)$$

Duża wartość liczbową wskaźnika  $S_R$  oznacza dużą lepkość żużla i wskutek tego małą skłonność do żużlowania [5].

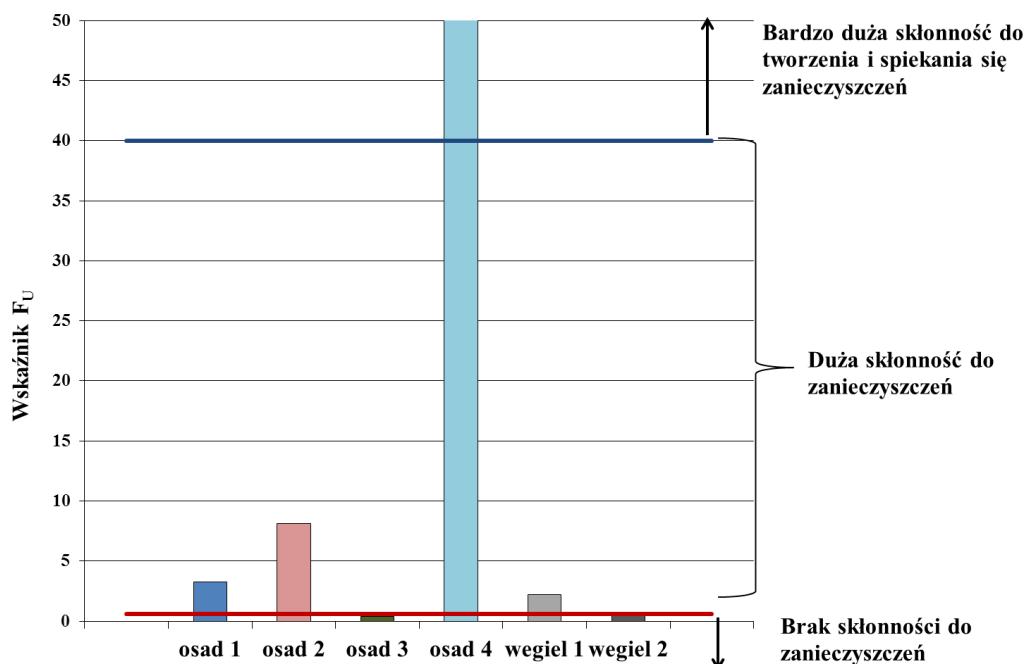
Jeżeli:  $S_R > 72$  paliwo wykazuje małą skłonność do żużlowania,  
 $72 \geq S_R > 65$  paliwo wykazuje średnią skłonność do żużlowania,  
 $S_R \leq 65$  paliwo wykazuje dużą skłonność do żużlowania.

Analiza i znajomość, między innymi, przedstawionych powyżej wskaźników umożliwia prognozowanie zachowania się substancji mineralnej paliwa w procesie spalania i/lub współspalania, jak również jego dobór dla stosowanych technologii.

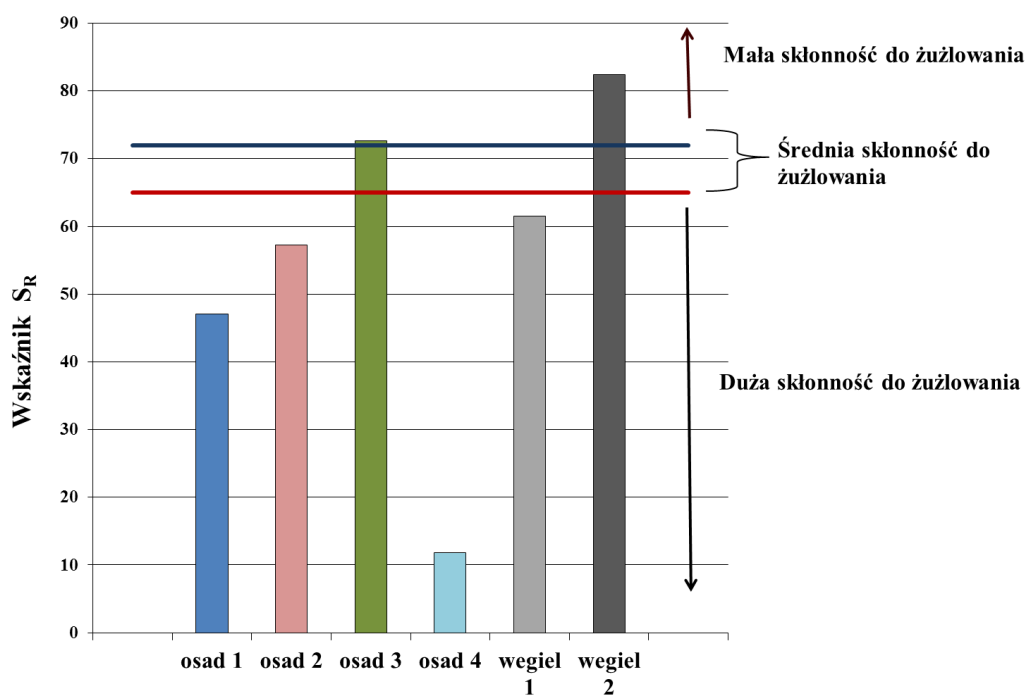
#### 4. OCENA SKŁONNOŚCI OSADÓW ŚCIEKOWYCH DO TWORZENIA OSADÓW I ŻUŻLOWANIA.

W celu scharakteryzowania osadów ściekowych pod względem skłonności do żużlowania i zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotła, w oparciu o analizę składu chemicznego popiołów, wyznaczono opisane powyżej wskaźniki empiryczne (1, 3).

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono wskaźniki obliczone dla 2 wybranych próbek osadów ściekowych komunalnych, próbki osadu ściekowego przemysłowego oraz próbki osadu biologicznego z przemysłu mleczarskiego. Dla porównania na rysunkach przedstawiono również wyniki obliczeń wskaźników  $F_u$  i  $S_R$  dla próbek węgla kamiennych z Zakładu Górniczego Sobieski i z Kopalni Węgla Kamiennego Wieczorek.



Rys. 1. Porównanie wartości wskaźnika  $F_u$  dla osadów ściekowych i węgla kamiennych. (osad 1 - osad przemysłowy, osad 2 i osad 3 – osady ściekowe komunalne, osad 4 – osad biologiczny z przemysłu mleczarskiego, węgiel 1 – węgiel z Zakładu Górniczego Sobieski, węgiel 2 – węgiel z Kopalni Węgla Kamiennego Wieczorek).



Rys. 2. Porównanie wartości wskaźnika  $S_R$  dla osadów ściekowych i węgla kamiennych. (osad 1 – osad przemysłowy, osad 2 i osad 3 – osady ściekowe komunalne, osad 4 – osad biologiczny z przemysłu mleczarskiego, węgiel 1 – węgiel z Zakładu Górniczego Sobieski, węgiel 2 – węgiel z Kopalni Węgla Kamiennego Wieczorek).

Badane osady ściekowe 1, 2 i 4, w porównaniu z węglem kamiennym z KWK Wieczorek (węgiel 2), charakteryzują się większą skłonnością do żużlowania i tworzenia się

zanieczyszczeń na powierzchniach ogrzewalnych kotła. Ich właściwości są bardziej zbliżone do węgla 1. Osad 4 (osad biologiczny z przemysłu mleczarskiego) posiada największą skłonność do żużlowania i tworzenia zanieczyszczeń. Natomiast w przypadku osadu 3 (osadu ściekowego komunalnego) możemy stwierdzić, że charakteryzuje się on małą skłonnością do żużlowania i brakiem skłonności do zanieczyszczeń. W związku z tym tworzące się podczas jego spalania popioły nie będą negatywnie wpływały na pracę i eksploatację kotłów energetycznych.

## **5. PODSUMOWANIE**

Substancja mineralna, najczęściej określana jako zawartość popiołu, jest nieodłącznym składnikiem paliw, w tym również osadów ściekowych. Ma ona wpływ na zachowanie się surowca w procesach spalania i współspalania. Przeprowadzona analiza składu chemicznego popiołów z osadów ściekowych pozwala na ocenę ich skłonności do żużlowania i zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotła. Podobnie jak w przypadku węgla kamiennych, stosowanych obecnie w Polsce do celów energetycznych, zarówno ilość jak i skład chemiczny popiołów z osadów ściekowych jest również zmienny. Biorąc pod uwagę wartości obliczonych wskaźników określających skłonność do żużlowania i tworzenia się zanieczyszczeń, możemy stwierdzić, że spośród badanych osadów są takie, które mogą podczas współspalania z węglem intensyfikować wyżej wymienione procesy, jak również i takie, których skład chemiczny substancji mineralnej nie wpłynie negatywnie na eksploatację kotłów energetycznych. Biorąc pod uwagę właściwości popiołu powstałego podczas współspalania osadów ściekowych z węglem należy się liczyć z możliwością wzrostu skłonności do żużlowania.

## **SPIS OZNACZEŃ:**

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> - zawartość pierwiastków w popiele przeliczeniu na tlenki, %.

## **LITERATURA**

- [1] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 marca 2002r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów Dz. U. z 2002 r., Nr 37, poz. 339 wraz z późniejszymi zmianami
- [2] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2008r. w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody Dz. U. 2008 r., nr 206 poz. 1291.
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji Dz. U. 2011 r., nr 95 poz. 558.
- [4] Wasielewski R., Stelmach S., Jagustyn B., Sewage sludge as a renewable energy carrier and CO<sub>2</sub> zero emission biomass in co-combustion with coal, *Environmental Protection Engineering*, 2, 2013.
- [5] Stelmach S., Wasielewski R., Zuwała J., Współspalanie osadów ściekowych z węglem kamiennym w kotłach energetycznych szansą rozwiązania ważnego problemu ekologicznego w Polsce, *Karbo*, 2006, 4, 234-241.
- [6] Pronobis M. *Modernizacja kotłów energetycznych*, WNT Warszawa 2002.
- [7] Pronobis M., Wpływ paliw dodatkowych na zanieczyszczenie i sprawność kotła. Materiały IX Konferencji Kotłowej'02. Pol. Śląska, Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych. Prace Naukowe, Monografie, Konferencje z. 10. Gliwice 2002.
- [8] Bryers R., Fireside slagging, fouling and high-temperature corrosion, of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels, *Progress in Energy Combustion Science*, 1996, 22, 29-120.
- [9] Jenkins B.M., Barter L.L., Miles T.R.: "Combustion properties of biomass", *Fuel Processing Technology*, 1998, 54, 17-46.

## PLAZMOWE METODY OCZYSZCZANIA GAZÓW ODLOTOWYCH

**Andrzej G. Chmielewski<sup>a,b</sup>, Andrzej Pawelec<sup>a</sup>, Sylwia Witman-Zajac<sup>a</sup>,  
Andrzej Dobrowolski<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

<sup>b</sup> Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska,  
ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa

[s.witman@ichtj.waw.pl](mailto:s.witman@ichtj.waw.pl)

Słowa kluczowe: technologie plazmowe, oczyszczanie spalin.

### 1. WSTĘP

W związku z dużym uprzemysłowieniem, emisja zanieczyszczeń do atmosfery stanowi istotny problem. Największa ilość szkodliwych substancji wytwarzana jest w procesach spalania w energetyce, przemyśle oraz transporcie [1]. Zanieczyszczenia przyczyniają się do zmian w środowisku oddziałujących niekorzystnie na przyrodę i powodujących szkody w gospodarce człowieka. W odpowiedzi na postępującą degradację środowiska naturalnego następuje zaostrenie norm emisji zanieczyszczeń do środowiska. W celu spełnienia wymagań prawnych poszukiwane są nowe coraz efektywniejsze metody kontroli emisji.

Postępujący wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną niesie ze sobą również wyzwania dla przemysłu, aby rozwijać technologie pozwalające na sprawną i zgodną z wymogami środowiska naturalnego generację energii. Otwiera to nowe możliwości dla nowych technologii kontroli emisji.

Każdy proces technologiczny składa się z trzech zasadniczych etapów: pozyskania surowca, przygotowania surowca i podstawowego procesu technologicznego. Integralną częścią każdego procesu technologicznego jest węzeł oczyszczania strumieni opuszczających proces, w tym gazów odlotowych i ścieków.

Aby zaproponować wykorzystanie technologii plazmowych należy określić rodzaj i wielkość emisji w poszczególnych gałęziach przemysłu. Wielkość emisji i skład zanieczyszczeń będzie zależał od stosowanego w procesie surowca, rodzaju technologii i sprawności urządzeń do oczyszczania gazów odlotowych. Na podstawie znajomości tych parametrów można przewidzieć wielkość emisji i skład emitowanych zanieczyszczeń.

Zanieczyszczenie powietrza jest największym problemem środowiska, bowiem produkty spalania w postaci tlenków siarki, azotu i itp. przenoszone są wraz z wiatrem często w regiony odległe od miejsca wytworzenia. Tam, reagując z zawartą w atmosferze wilgocią, tworzą kwasy i dostają się wraz z opadami atmosferycznymi do wód powierzchniowych, powodując zakwaszenie środowiska i oddziałując niekorzystnie na zasoby wodne i gleby [1].

W krajach nadbałtyckich powstał międzynarodowy program promujący zastosowanie innowacyjnych technologii plazmowych do ochrony środowiska regionu morza bałtyckiego. Projekt PlasTEP, połączył 15 partnerów z 8 krajów takich jak: Niemcy, Dania, Polska, Litwa, Łotwa, Estonia, Finlandia, Szwecja. Głównym celem programu PlasTEP było rozpowszechnianie wiedzy na temat technologii ochrony środowiska wykorzystujących plazmę niskotemperaturową. W ramach tego projektu prowadzono również analizę głównych źródeł zanieczyszczenia powietrza w regionie Morza Bałtyckiego oraz możliwości zastosowań technologii plazmowych do oczyszczania spalin.

## **2. METODY GENEROWANIA PLAZMY**

Plazma ze względu na odmienne od fazy stałej, ciekłej i gazowej właściwości, powstaje w temperaturach, w których średnia energia kinetyczna cząstek przekracza wartość potencjału jonizacyjnego. Podstawową klasyfikacją plazmy w zastosowaniach technologicznych jest podział na: plazmę niskotemperaturową, nietermiczną, zwaną potocznie „zimną” lub plazmą wyładowań elektrycznych, oraz na plazmę wysokotemperaturową, „gorącą” [2].

Plazma niskotemperaturowa jest najczęściej gazem zjonizowanym w niewielkim stopniu, o dużej zawartości cząstek neutralnych. W plazmie nietermicznej, energia plazmy jest kierowana na dysocjację wywołaną zderzeniami z elektronami i jonizację gazu w celu wytworzenia rodników, które utleniają zanieczyszczenia zawarte w gazie.

Wszystkie metody wytwarzania wolnych rodników, elektronów, jonów oraz wszelkich skrajnie reaktywnych cząstek można podzielić na trzy podstawowe metody:

- wyładowania elektrycznego – metoda ta polega na jonizacji gazu bezpośrednio w obszarze międzyelektrodowym po przekroczeniu pewnego krytycznego potencjału jonizacji;
- wyładowania mikrofalowego (indukcyjne) - wzbudzenie plazmy mikrofalowej w gazie następuje w wyniku absorpcji energii mikrofalowej, która jest koncentrowana i lokalizowana w określonej objętości gazu. Mikrofałe podtrzymują powstałą plazmę energią dostarczaną ciągle lub impulsowo;
- wiązki elektronów – metoda opiera się na wprowadzeniu wysokoenergetycznej wiązki elektronów do środowiska reakcyjnego [3, 4].

W zależności od przyłożonego napięcia i konstrukcji reaktora można uzyskać różne rodzaje wyładowań (m.in.: wyładowania koronowe, wyładowania jarzeniowe, wyładowania łukowe).

Wyładowanie barierowe (z angielskiego dielectric barrier discharge DBD) jest jedną z najczęściej wykorzystywanych technik wśród plazmowych technologii kontroli emisji. Aby mogło dojść do wyładowania barierowego niezbędna jest obecność bariery dielektrycznej, umieszczonej na elektrodzie wysokonapięciowej, rzadziej na obu elektrodach lub pomiędzy nimi tworząc w ten sposób jedną lub kilka przestrzeni wyładowczych [5].

Cechą charakterystyczną generowania plazmy przy użyciu mikrofały jest wysoka częstotliwość pola elektrycznego zawierająca się w przedziale 300 MHz – 10 GHz. Wiąże się z tym bezpośrednio długość fali, która jest porównywalna z wymiarami reaktora. Niewątpliwą zaletą ze względu na koszty oraz zużycie energii jest szeroki zakres ciśnienia roboczego.

Generowanie plazmy przy użyciu wiązki elektronów (z angielskiego electron beam EB) polega na interakcji wiązki wysokoenergetycznych elektronów ze składnikami gazu. Przemiana energii wiązki w energię zjonizowanych cząstek jest bardzo efektywna i osiąga nawet 70%. Istotna jest również możliwość otrzymania wysoko zjonizowanego gazu pod niskim ciśnieniem (co znacznie obniża koszty procesu), oraz penetracja całego obszaru np. strumienia przepływającego gazu, co daje przewagę tej metody nad niektórymi rozwiązaniami wykorzystującymi wyładowanie np. koronowe, czy łukowe.

## **3. ZASTOSOWANIE PLAZMY W OCHRONIE ŚRODOWISKA**

Nietermiczna plazma, generowana w wyładowaniach barierowych, jest stosowana w procesach sterylizacji i dezynfekcji mediów stałych, ciekłych i gazowych. Ma również liczne zalety, z których najważniejsze to brak ubocznych, szkodliwych dla środowiska, produktów odpadowych, możliwość prowadzenia obróbki plazmowej przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze otoczenia.

Wśród zastosowań środowiskowych, najbardziej technologicznie zaawansowaną i stosowaną w praktyce jest technologia obróbki wody pitnej. Inne środowiskowe zastosowania przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie najpopularniejszych technologii plazmowych.

Rodzaj technologii plazmowych	Zastosowania	Sposób zasilania
Reaktory z wyładowaniami barierowymi	Synteza ozonu, usuwanie SO <sub>x</sub> i NO <sub>x</sub> , oraz lotnych związków organicznych, usuwanie odorów	Napięcie przemiennie częstotliwości sieciowej i podwyższonej
Reaktory z wypełnieniem dielektrycznym	Usuwanie SO <sub>x</sub> i NO <sub>x</sub> , rozkład węglowodorów	Napięcie stałe, impulsowe oraz przemiennie
Reaktory koronowe	Filtracja pyłów, wytwarzanie ozonu	Napięcie impulsowe, stałe
Reaktory z mikrowyładowaniami	usuwanie SO <sub>x</sub> i NO <sub>x</sub> , oraz lotnych związków organicznych	Napięcie impulsowe, wysoka częstotliwość
Reaktory z wyładowaniami powierzchniowymi	Usuwanie tlenków azotu, usuwanie lotnych substancji organicznych	Napięcie sinusoidalne podwyższonej i wysokiej częstotliwości
Reaktory łukowe (plazmotrony)	Syntezy chemiczne, topienie spawanie, obróbka powierzchniowa	Napięcie stałe, jednokierunkowe, napięcie sinusoidalne częstotliwości sieciowej
Technologia wykorzystująca wiązkę elektronów	Usuwanie SO <sub>x</sub> i NO <sub>x</sub> , usuwanie lotnych substancji organicznych	Napięcie stałe, impulsowe oraz przemiennie
Reaktory quasi-łukowe (ze ślizgającym się łukiem)	usuwanie SO <sub>x</sub> i NO <sub>x</sub> , oraz lotnych związków organicznych	Napięcie stałe, impulsowe oraz przemiennie
Reaktory mikrofalowe	Usuwanie lotnych substancji organicznych	Napięcie o częstotliwości rzędu mega i giga herców

Technologie nowej generacji charakteryzuje efektywne usunięcie zanieczyszczeń z przekształceniem ich na użyteczne gospodarczo produkty przy utrzymaniu korzystnych warunków ekonomicznych [6].

#### 4. PODSUMOWANIE

Procesu uprzemysłowienia nie można zatrzymać i będzie on w przyszłości narastał. Wobec powyższego wszystkie działania powinny pośrednio prowadzić do tego, aby uprzemysłowienie było jak najbardziej przyjazne środowisku.

Wzrastające oczekiwania, zwłaszcza społecznego otoczenia biznesu, wymuszają na przedsiębiorcach uwzględnianie w strategiach ich działania, także aspektów ekologicznych. Ekologia staje się tematem szczególnie interesującym nie tylko na poziomie globalnym, ale przede wszystkim na poziomie oceny efektywności gospodarowania przedsiębiorstw. Współczesna strategia na rzecz technologii i innowacji w dziedzinie energii musi zwiększyć tempo innowacji w ramach najbardziej progresywnych technologii niskoemisyjnych i nowatorskich rozwiązań ograniczania emisji, oraz wypełnić lukę pomiędzy badaniami i rynkiem.

Większość konstruowanych lub planowanych obecnie elektrowni na świecie zasilana będzie węglem kamiennym, przyjęte zaś tendencje i bieżące trendy środowiskowe wymuszają



radykałne obniżenie emisji szczególnie szkodliwych substancji. Powyższa strategia zintensyfikuje badania, których celem jest doskonalenie innowacyjnych technologii (w tym również plazmowych). Jednak konwencjonalne technologie oczyszczaniu spalin w energetyce odgrywają wciąż dominującą rolę mimo nieustannego rozwoju tzw. „proekologicznych” plazmowych technologii.

Niemniej technologie plazmowe należą do najbardziej obiecujących metod kontroli emisji nowej generacji. Zarówno metody oparte na wyładowaniach elektrycznych, jak i plazmie generowanej wiązką elektronów, czy za pomocą mikrofal pozwalają na skuteczne usuwanie SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, LZO i innych zanieczyszczeń z gazów odlotowych. Dodatkowo metody te charakteryzują się brakiem kłopotliwych produktów ubocznych, a także dużą elastycznością procesu.

Szczególny potencjał ma kierunek rozwoju technologii plazmowych w procesach opartych na spalaniu, który polega na wykorzystaniu zimnej plazmy do usuwania zanieczyszczeń z gazów odlotowych. Między innymi są to procesy generacji energii i ciepła w energetyce i rafineriach, spalanie odpadów (komunalnych i medycznych), produkcji cementu i betonu, procesy metalurgiczne (spiekania rudy) i inne.

Do dwóch głównych kategorii źródeł mobilnych w których zastosowanie technologii plazmowej jest ściśle uzasadnione są: transport drogowy (ciężarówki) i transport morski (statki). W tym przypadku potencjalne technologie mają być lekkie, elastyczne, proste w konstrukcji i eksploatacji. Kryteria te są spełnione szczególnie przez reaktory z wyładowaniem barierowym. Warto podkreślić że przeprowadzone próby zastosowania tej technologii dla mobilnych źródeł zanieczyszczeń wypadły pomyślnie.

Innym przykładem zastosowania technologii plazmowych w ochronie środowiska jest neutralizacja odorów, które są poważnym problemem w takich dziedzinach jak: produkcja żywności, utylizacja odpadów, oczyszczanie ścieków. W tych przypadkach konwencjonalne techniki kontroli emisji nie są wystarczające [6].

Praca została wykonana w ramach projektów #033 PlasTEP oraz #104 PlasTEP+ finansowanych przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego, Program Regionu Morza Bałtyckiego 2007-2013.

## **LITERATURA**

- [1] Warych J., Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura, WNT, Warszawa, 1998.
- [2] Kogelschatz U., Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Application, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003, Vol. 23, No. 1
- [3] Jaworek A., Czech T., Krupa A. i in., Kierunki rozwoju elektrostatycznych urządzeń do oczyszczania gazów odlotowych, V Konferencja Naukowo-Techniczna, 2000
- [4] Muller S., Zahn R., Air Pollution Control by Non-Thermal Plasma, Contributed Plasma Physics, 2007, Vol. 47, No.7
- [5] Dors M., Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenku azotu za pomocą plazmy nietermicznej z reakcjami heterogenicznymi, Wydawnictwo IMP PAN, 2008,
- [6] Chmielewski A.G., Pawelec A., Witman S., Plasma for environment, Guideline on plasma technologies in environmental protection, 2011

# FREE RADICAL TECHNOLOGY (FRT) USAGE FOR COD REMOVAL IN WASTEWATER TREATMENT

**Ramin Nikpour Khoshgrudi, Wojciech Piątkiewicz, Michał Zalewski,  
Maciej Szwałt**

*Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej*

[r.nikpour@ichip.pw.edu.pl](mailto:r.nikpour@ichip.pw.edu.pl)

Słowa kluczowe: Wastewater, COD Removal, Free radicals, FRT, Chemical Oxidation, AOPs, Electrooxidation.

## 1. ABSTRACT

Nowadays, many industries such as textile, refinery, chemicals and plastics produce the waste with organic matter and colour [1]. Because of population rapid growth and the associated increase of industrial activities and diminishing availability of water resources, conventional water and wastewater treatment processes becomes insufficient [2]. Hazardous wastes from industrial, commercial or municipal operations are the biggest challenge of today's engineering [3]. In many industrial processes biological treatment methods cannot be used because of toxicity of the waste. Sometimes chemical coagulation and active carbon adsorption are not effective enough and are too expensive [1,4]. Advanced oxidation processes (AOPs) have some advantages in COD/BOD removal.

Hydroxyl Free Radical ( $\bullet\text{OH}$ ) may be use as a AOPs method to reduce COD/BOD levels. It will also remove both organic and oxidizable inorganic components. AOPs are a high efficiency physical-chemical processes because they are able to do changes in the chemical structure of the wastes. Some other type of radicals, generated radicals, are able to oxidize organic pollutants mainly by hydrogen abstraction. Generating of organic free radicals ( $\text{R}\bullet$ ) may lead to mineralization of organic matter [5].

In this paper the Free Radical Technology (FRT) and its usage to remove COD/BOD from wastewater in oxidation processes is introduced. Also its advantages and applications are presented.

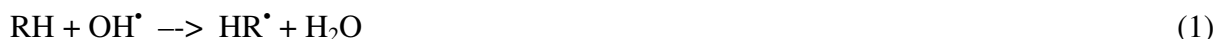
## 2. INTRODUCTIONS

The classical methods that used for wastewater treatment are conventional biological processes or many other physico-chemical processes including filtration, chemical precipitation, activated carbon adsorption, ion exchange, stripping, volatilization, ultrafiltration, Reverse Osmosis (RO) and eventually some advanced technologies such as Advanced Oxidation Processes (AOPs). Recently, Free Radical Technology (FRT) is known as an alternative and effective method to reduce the BOD and COD pollutants from the wastewater through chemical oxidation due to the production of free radicals [6].

There are many types of free radicals but most free radicals are coming from oxygen atoms and are called Reactive Oxygen Species (ROS). One of the first and more effective free radical is **Hydroxyl Free Radical ( $\bullet\text{OH}$ )** that is interested particularly because their high oxidation capability. AOPs also generate some other oxidizing species [5] which most important of them are: **hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**, nascent oxygen, perhydroxyl, chlorides, superoxide ion, singlet oxygen, peroxy ( $\text{RO}_2^+$ ), alkoxy ( $\text{RO}^+$ ) and hydroperoxy ( $\text{HO}_2^+$ ) radicals. Because Free Radicals as the powerful oxidant agents are able to do changes in the chemical structure of the wastes and are able to oxidize organic pollutants mainly by

hydrogen abstraction. Generating of organic free radicals ( $R^\bullet$ ) may lead to mineralization of organic matter [5].

Usually generated free radicals can oxidize contaminants in wide range of organic, inorganic compound and micro organisms. This process is often done by hydrogen abstraction according to eq. (1) or organic free radicals ( $R^\bullet$ ) are produced by electrophilic addition. In latter process double bonds will help and so radicals be able to react with oxygen molecules and create peroxyradicals and also begin some chain reaction for oxidation. Organic free radicals may be mineralized completely during this process [5].



The procedures of free radicals production in this technology can be photochemical and non-photochemical [5,6].

Can be mention to high degree of flexibility of this method as another advantage. Because in this technology, generated free radicals in AOPs can be used individually or in combination with  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $TiO_2$ , UV radiation, electron-beam irradiation and ultrasound and eventually Fenton reagent reaction under an electro oxidation processes in order to increase the ( $OH^\bullet$ ) generation. It is depending on quality and conditions of raw wastewater to solve their problems. For example of these,  $O_3/H_2O_2$  and  $O_3/UV$  hold the greatest promise to oxidize dyeing and textile wastewater [7].

Below are four of the most important combined system which are used in various industrial wastewatet treatment plants today [7]:

- Ozone Oxidation Process
- $O_3/UV$  Oxidation Process
- $O_3/H_2O_2$  Oxidation Process
- Fenton Oxidation Process

According to importance and increasing usage of Electro Fenton (EF) process as one effective kind of Free Radical Technologies.

In this method is combined the electro chemical oxidation and Fenton's reagent. At first hydroxyl radical is produced in various high-voltage anodes such as platinum:



The electrochemical reaction that is done continuously by two regenerated electrons from dissolved oxygen molecules under acidic condition is as follows:



Carbon include graphite, flat carbon, carbon fibers is widely used as a cathode material for hydrogen peroxide generation:



The electrical current induces in situ generation of  $H_2O_2$  via reduction of oxygen, and the catalytic reaction is propagated by  $Fe^{2+}$  regeneration, which can takes place by reduction of  $Fe^{3+}$  with  $H_2O_2$ , hydroxyl radical, organic radical intermediates, or directly on the graphite cathode. Hydrogen peroxide alone is not a strong oxygen transfer agent, but in the presence of  $Fe^{2+}$  ions:



So it is an electrochemical production of  $H_2O_2$  by rehabilitation of two electrons from the molecule  $O_2$  in the carbon cathode electrode which has been decomposed by Iron ion as a catalyst, and produces hydroxyl radicals. In other words, EF is an electrochemical treatment technique that has Benefits of both two electrochemical processes and Fenton.

While the former favors the regeneration of  $\text{Fe}^{2+}$  from the cathodic reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  by reaction:

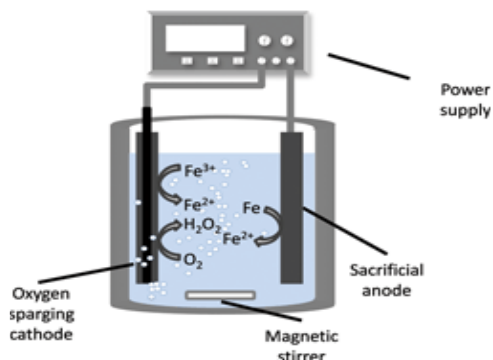


Fig. 1. Schematic representation of the EF process [8].

### 3. METHODOLOGY

In this part at first, free radicals are generated by breaking the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules and then they will begin a chain reaction to create great strongest oxidants such as hydrogen peroxide, ozone and chlorine dioxide. In other word, AOPs combine with using the hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozone ( $\text{O}_3$ ), UV radiation and Fenton agent. In general, the most significant part of FRT technology is the FRT cell and other parts are: pumps and electric power supplier as the two moving parts of system, filtration unit, tank, chassis and piping system. One of the technology advantages is its ability to operate under the atmospheric ambient pressure and room temperature [7].

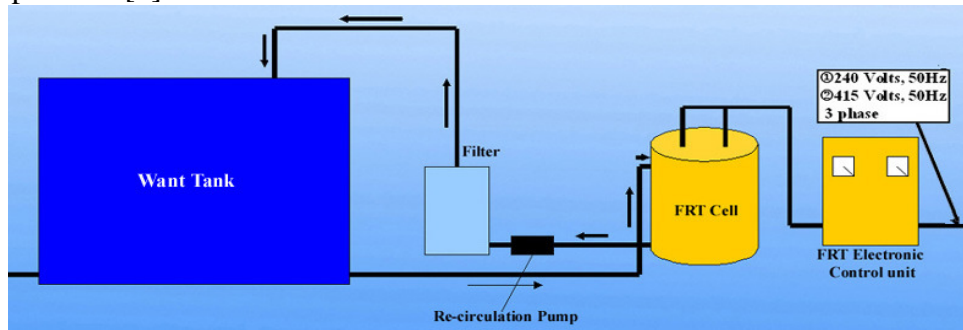


Fig. 2. An example of unit installations for FRT [10].

In Electro Fenton (EF) method two pair electrodes (Grafite cathode and Titanium with Platinum anode) will be used. The Ferrous ions are produced continuously by reduction of Ferric ions on the cathode which react with  $\text{H}_2\text{O}_2$  to generate Hydroxyl Free Radical ( $\bullet\text{OH}$ ).

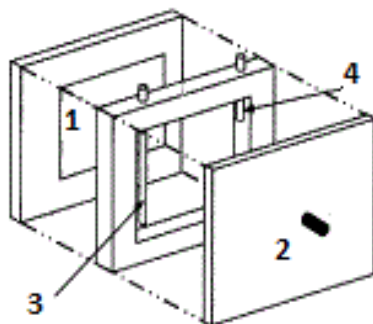


Fig. 3. Detail of the electrochemical cell: (1) anode, (2) cathode electrical connection, (3) electrolyte inlet, (4) electrolyte outlet [9].

Important work that must be done during the research on this technique include: Determining the optimum amount of Ferrous ion catalyst in the presence of  $H_2O_2$  for hydroxyl radical formation, electric current flow density, distance and size of electrodes, initial PH and time of Electro Fenton process for COD removal in wastewater treatment plants. Also providing the kinetic model for Hydroxyl radical generation in one of main purpose in this kind of investigates.

Oxidation rate and thus BOD/COD (and also toxicity) reduction directly depends on generation level of free radicals.

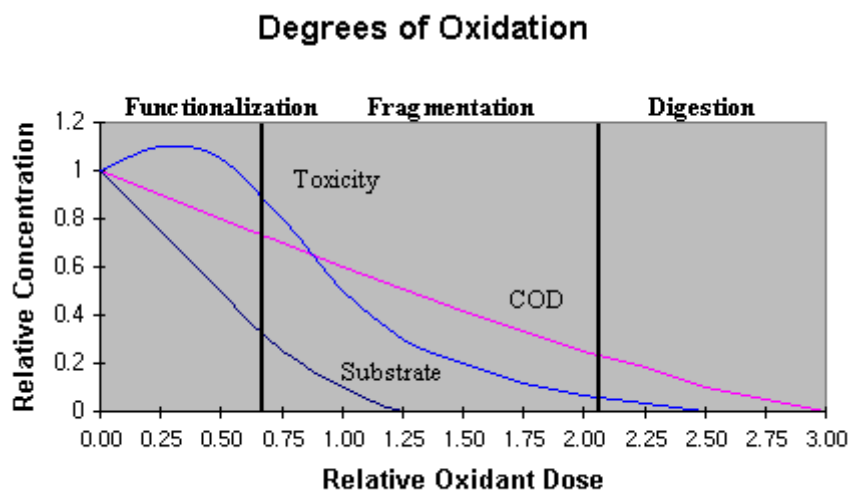


Fig. 4. Degrees of Oxidation [11]

#### 4. APPLICATIONS

Free Radicals Technology (FRT) is a new water and wastewater technology that could be designed for different sewage, effluent, industrial wastewater treatments. These include: both biological sewage and toxic wastewaters such as pesticides[5], textile, dyeing [1,7]. Also this new technology is effective for all water treatment plants such as Turbidity, colour and odor removal and suspended solids separation by electroflucculation & electrocoagulation and even hardness reduction. Since it uses only electric power and doesn't need to any chemical and no release of toxic gases so is environmentally friendly.

In recent years, the perspectives of application of AOPs to remove the COD from wastewater by free radical generation have been investigated and are being used increasingly as an alternative non-chemical treatment process.



Fig. 5. Electrocoagulation unit from Future Water Company [12].

This technology has good performance in many industries which are involved with compensation fresh water by allowing operators to increase reuse wastewater by recycling. Also, free radical systems can be used to provide required Dissolved Oxygen (DO) when a biological system overloads. Among these industries can mention to Fracking (Hydraulic Fracturing) water due to its position in the exploitation of shale gas resources in the world and its concerning environmental issues

## 5. CONCLUSION

Advanced methods such as: “electro coagulation”, “electro catalytic oxidation” and “electro floatation/clarification” can be used to remove TSS, COD, oil and some other organic and even many oxidizable inorganic pollutants of water for reusing and treatment by production free radicals as the powerful oxidizing agents. This system has only two moving parts: pumps and power generators and so causes ease of operational tasks and maintenance.

Free radicals are not included in the chemicals which are harmful to the environment due to their unstable and getting used to oxidize the components and no release of toxic gases. In general, chemical oxidation methods solve the problems related to usage of chemical. And eventually, about its economic justification can be said that maybe competitive cost but depending on nature of raw wastewater.

*Praca wykonana w ramach projektu "Opracowanie technologii oczyszczania i zamykania obiegu wody stosowanej w procesie szczelinowania z wykorzystaniem technologii membranowych" . Praca finansowana ze środków NCBiR w ramach programu Blue Gas - Polski Gaz Łupkowy w latach 2013-2015, BG1/Polymemtech/13.*

## LITERATURA

- [1] Eslami Akbar, Process optimization of electrochemically generated Fenton's reagent using graphite and platinum electrodes for COD and acidic dye removal from textile wastewater, (in Farsi), 2012
- [2] Smith D.W., Zhou H., Advanced technologies in water and wastewater treatment, J. Environ. Eng. Sci. 2002, 1, 247–264
- [3] Munter R., Advanced oxidation processes –current status and prospects, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 2001, 50, 2, 59–80
- [4] Stasinakis A.S., Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review, Global NEST Journal, 2008, 10, 3, 376-385
- [5] Quiroz M.A., Bandala E.R., Martínez-Huitle, Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media, Agricultural and Biological Sciences - Pesticides - Formulations, Effects, Fate, 2011, ISBN 978-953-307-532-7
- [6] Chih-Ta Wang, Wei-Lung Chou, Mei-Hui Chung, Yi-Ming Kuo, COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode, Desalination, 2010, 253, Issues 1-3, 129-134
- [7] Bui Xuan Thanh, Vo Thi Kim Quyen, Nguyen Phuoc Dan, Removal of Non-Biodegradable Organic Matters from Membrane Bioreactor Permeate By Oxidation Processes, Journal of Water Sustainability, 2011, 1, Issue 3, 289–299
- [8] Emilio Rosales, Marta Pazos, M. Angeles Sanroman, Advances in the Electro-Fenton Process for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds, Chemical Engineering Technology, 2012, 35, No. 4, 609-617
- [9] Van Hegea K, Verhaegeb M, Verstraetea W, Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates, Water Research, 2004, 38, 1550–1558

[10] [www.3frt.com](http://www.3frt.com) date: 2013-11-13

[11] <http://www.h2o2.com> date: 2013-11-13

[12] <http://www.futurewaterinc.com.vhost.zerolag.com> date: 2013-11-13

## WZBOGACANIE BIOGAZU ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH I MIEJSKIEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W METAN W PROCESIE MEMBRANOWYM

**Andrzej G. Chmielewski<sup>a,b</sup>, Jacek Palige<sup>a</sup>, Agata Urbaniak<sup>b</sup>, Michał K. Zalewski<sup>b</sup>,  
Otton Roubinek<sup>a</sup>, Andrzej Dobrowolski<sup>a</sup>, Katarzyna Wawryniuk<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

<sup>b</sup> Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, ul. Waryńskiego 1,  
00-645 Warszawa

[j.palige@ichtj.waw.pl](mailto:j.palige@ichtj.waw.pl)

Słowa kluczowe: separacja membranowa, biogaz

### 1. MOBILNA INSTALACJA MEMBRANOWA (MIM)

Zwiększenie zainteresowania produkcją biogazu spowodowało wzrost zapotrzebowania na rozwój metod i instalacji do wzbogacania biogazu w metan. Wzbogacanie biogazu polega na jego oczyszczeniu z zanieczyszczeń, w tym z dwutlenku węgla, którego objętościowo jest najwięcej. Biogaz powstający w kontrolowanej fermentacji metanowej zawiera 50 – 75 % metanu, pozostałe składniki to inert. W efekcie wartość opałowa biogazu jest znacznie niższa niż gazu ziemnego. Surowy biogaz musi być poddany oczyszczeniu a następnie procesowi konwersji do biometanu, po którym zakłada się osiągnięcie parametrów kalorycznych (ciepło spalania, liczba Wobbego) np. zgodnych z normami gazu sieciowego. W chwili obecnej proces konwersji realizuje się w oparciu o wodną absorpcję dwutlenku węgla, zmiennociśnieniową adsorpcję (PSA – *Pressure Swing Adsorption*), destylację kriogeniczną lub procesy membranowe.

Mechanizm membranowej permeacji gazów polega na dyfuzji składników z różną szybkością przez membranę. Transport opiera się na różnicy ciśnień trans membranowych i różnej przepuszczalności składników biogazu przez samą membranę. Separacja membranowa charakteryzuje się niskimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi, przez co stanowi konkurencyjną metodę dla konwencjonalnych rozwiązań. Należy również uwzględnić niskie zużycie energii oraz prosty i łatwy w obsłudze sprzęt. W przeciwieństwie do metod absorpcyjnych, separacja membranowa nie wymaga dodatkowego czynnika, który należałoby odzyskiwać. Budowa modułowa instalacji pozwala na szybką zmianę konfiguracji i skali produkcyjnej procesu.

W ramach realizacji projektu NCBiR – przedsięwzięcia „IniTech” zbudowano i przebadano działanie mobilnej instalacji membranowej (MIM) (Rys. 1). Mobilna instalacja membranowa służy do wzbogacania biogazu (pochodzącego z różnych źródeł m. in.: biogazownia rolnicza, oczyszczalnia ścieków, składowisko odpadów komunalnych) w metan. Dzięki mobilności instalacji badania mogą być prowadzone bezpośrednio w miejscach wytwarzania biogazu.

Instalacja MIM składa się z następujących bloków:

- przygotowanie biogazu surowego – filtr służący do odpylania gazu, układ dwóch równoległe połączonych adsorberów wypełnionych żelazem krzemionkowym służących do odwadniania i dwóch równoległe połączonych adsorberów wypełnionych węglem aktywnym służących do odsiarczania gazu;
- sprężanie biogazu (za pomocą dmuchawy i sprężarki);
- układ grzewczy (wymyennik ciepła);



- układ czterech modułów membranowych służących do rozdziału strumienia biogazu na strumień permeatu (wzbogacony w dwutlenek węgla, który może być wykorzystany np. w szklarniach w ogrodnictwie) i strumień retentatu (wzbogacony w metan, który może być bezpośrednio spalany w kotłach, doprowadzany do kogeneratora w celu wytworzenia ciepła i prądu, wtłaczany bezpośrednio do sieci gazowych lub wykorzystywany jako biopaliwo do zasilania środków transportu). Dwa moduły w pierwszej sekcji połączone są równolegle co daje możliwość prowadzenia badań przy użyciu pojedynczych modułów lub w połączeniu równoległym, strumień retentatu z poszczególnych modułów pierwszej sekcji lub sumaryczny strumień retentatu po pierwszej sekcji jest kierowany do drugiej sekcji modułów membranowych (jako nadawa) – z możliwością prowadzenia badań z wykorzystaniem jednego lub dwóch modułów drugiej sekcji, przepustowość każdego z czterech modułów membranowych wynosi  $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ;
- blok kontrolno-pomiarowy (manometry, przepływomierze, czujniki temperatury, głowice pomiarowe składu poszczególnych strumieni ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ )).

Moduły membranowe zbudowane są z porowatych kapilar z naniesioną na ich zewnętrzną powierzchnię litą warstewkę wykonaną z polimeru. Ciśnienie pracy modułów membranowych wynosi 0,6-0,7 MPa (gaz po odowodnieniu i odsiarczeniu sprężany jest za pomocą zainstalowanych w instalacji sprężarek). Polimery, z których zbudowana jest membrana kapilarna (*hollow fibres*) charakteryzują się wysokimi współczynnikami selektywności dla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , możliwością pracy w szerokim zakresie temperatur ( $5 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i w niskich ciśnieniach do 10 bar (tzw. moduły membranowe *low pressure*) co powoduje, że ilość energii zużywanej na separację metanu od dwutlenku węgla jest kilkakrotnie niższa od wymaganej w przypadku zastosowania modułów z innych tworzyw wymagających ciśnień rzędu 50 – 100 bar i stosowania temperatur  $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Przepustowość mobilnej instalacji membranowej wynosi  $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . Produkt finalny (retentat) otrzymywany jest pod zwiększonym ciśnieniem (ok. 0,6 MPa) i zawiera ok. 93 % metanu. Cała instalacja jest umieszczona na przyczepie o wymiarach: szerokość 2 m, wysokość 2.8 m, długość 5 m.



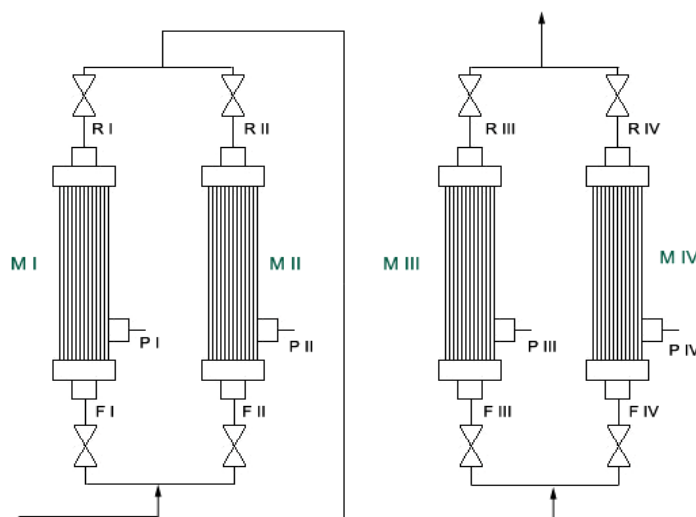
Rys. 1. Zdjęcie mobilnej instalacji membranowej podczas badań terenowych na składowisku odpadów komunalnych w Toruniu.

## 2. BADANIA TERENOWE

Badania terenowe zostały przeprowadzone przy użyciu mobilnej instalacji membranowej z wykorzystaniem biogazów pochodzących ze składowiska odpadów komunalnych w Toruniu i miejskiej oczyszczalni ścieków w Puławach. Otrzymano produkt (strumień retentatu) pod zwiększonym ciśnieniem (ok. 0,6 MPa) o zawartości metanu na poziomie 93 %. Dodatkowo stwierdzono istotne zmniejszenie w produkcie finalnym w stosunku do gazu surowego zawartości siarkowodoru i siloksanów.

Podczas badań wyjazdowych zmieniano ciśnienia procesowe, wielkości strumieni wlotowych oraz przeprowadzono permeację przy różnych połączeniach membran. Projekt mobilnej instalacji membranowej umożliwia prowadzenie procesu przy następujących konfiguracjach (Rys. 2):

- jedna membrana
  - a) MI
  - b) MII
- dwie membrany
  - a) Połączenie równoległe, MI + MII
  - b) Połączenie szeregowe, np.: MI : MIII
- trzy membrany
  - a) Połączenie 2:1, np.: MI + MII : MIII
  - b) Połączenie 1:2: MI : MIII + MIV
- cztery membrany



Rys. 2. Schemat sekcji separatorów membranowych.

Podczas dotychczasowych wyjazdów przeprowadzono badania przy użyciu membran połączonych ze sobą szeregowo, równoległe oraz przy zastosowaniu trzech membran, w konfiguracji 2:1. Przed każdym cyklem pomiarowym sprawdzano działanie pojedynczej membrany.

## 2.1. Składowisko odpadów komunalnych w Toruniu

Biogaz do separacji membranowej został pobrany ze składowiska odpadów. Eksperymenty przeprowadzono przy ciśnieniu nadawy od 0,5 do 0,7 MPa, przy temperaturze 284 K, a natężenie objętościowe przepływu nadawy wynosiło od 6 do 10 N m<sup>3</sup>/h. Wyniki przeprowadzonych badań wzbogacenia biogazu ze składowiska odpadów w metan dla przepływu nadawy 4.4 Nm<sup>3</sup> i ciśnienia 0,7 MPa przedstawiono w tabeli 1. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem układu modułów membranowych, który składał się z dwóch modułów połączonych równolegle MI i MII oraz trzeciego modułu MIII podłączonego szeregowo. W wyniku przeprowadzonych badań dla wzbogacenia biogazu ze składowiska odpadów w metan otrzymano wzbogacenie z 52 % metanu w nadawie do 72 % metanu w retentacie na trzecim module MIII.

Surowy biogaz poddany analizie zawierał średnio 52% CH<sub>4</sub>, 32% CO<sub>2</sub>, 300 ppm H<sub>2</sub>S i 16% N<sub>2</sub>. Wartość kaloryczna takiego biogazu wynosiła 18.16 MJ/m<sup>3</sup>. Dla porównania wartości opałowe dla gazu ziemnego zaazotowanego wynosi 25 MJ/m<sup>3</sup>, dla gazu wysokometanowego 34.43 MJ/m<sup>3</sup>. Biogaz wysypiskowy jest mieszaniną wielu składników gazowych, które mogą przyczyniać się do zmniejszenia wydajności membran. Związkiem występującym w dużej ilości jest azot. Bilans tego składnika na poszczególnych modułach podczas badań w Toruniu świadczy o selektywności membran względem azotu, co przyczynia się do spadku selektywności względem CO<sub>2</sub> i rozcieńczania retentatu. Niska kaloryczność gazu wysypiskowego wynika z małej zawartości metanu (do 55%), przy stosunkowo wysokiej zawartości azotu, sięgającej nawet do 16% obj., a także obecności innych uciążliwych substancji, takich jak związki chloru, amoniaku, metali ciężkich i związków siarki odpowiedzialnych za uciążliwość zapachową gazu wysypiskowego. Duża ilość związków krzemu świadczy o różnorodności surowcowej odpadów. Największe różnice widać w stężeniu siloksanów, których jest ponad dziesięciokrotnie więcej niż w biogazie pochodzenie rolnicze. Siloksany są powszechnie używane w produkcji detergentów, szamponów i różnych kosmetyków. Wchodzą również w skład silikonów, które używa się na co dzień nie tylko w kosmetyce, ale również do produkcji olejów, żywic, kauczuków czy implantów medycznych. Użycie siloksanów systematycznie wzrasta, między innymi z powodu bezzapachowości i faktu, że nie są zaliczane do lotnych substancji organicznych VOC, dla których stosuje się rygorystyczne limity emisji. Źródłem silikonów są również opakowania po detergentach, jak szampony czy środki myjące, trafiające na składowiska odpadów.

Tabela 1. Wyniki separacji biogazu w Toruniu dla układu membran 2:1, dla ciśnienia 7 bar.

Q <sub>F</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	P <sub>F</sub> [MPa]	skład,F Uł. mol	Q <sub>R</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	skład,R Uł. mol	Q <sub>P</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	skład,P Uł. mol
4.4	0.7	0.52 CH <sub>4</sub>	2.39	0.743 CH <sub>4</sub>	2.01	0.254 CH <sub>4</sub>
		0.35 CO <sub>2</sub>		0.02 CO <sub>2</sub>		0.74 CO <sub>2</sub>
		0,002 H <sub>2</sub> S		0,0036 H <sub>2</sub> S		0,000 H <sub>2</sub> S
		0.128 N <sub>2</sub>		0.234 N <sub>2</sub>		0.0026 N <sub>2</sub>
4.4	0.7	0.52 CH <sub>4</sub>	2.27	0.71 CH <sub>4</sub>	2.13	0.31 CH <sub>4</sub>
		0.35 CO <sub>2</sub>		0.08 CO <sub>2</sub>		0.63 CO <sub>2</sub>
		0,002 H <sub>2</sub> S		0,0024 H <sub>2</sub> S		0.001 H <sub>2</sub> S
		0.128 N <sub>2</sub>		0.207 N <sub>2</sub>		0.043 N <sub>2</sub>

## 2.2. Miejska Oczyszczalnia ścieków w Puławach

Wysokie stężenie metanu charakteryzuje biogaz pochodzący z fermentacji nadmiarowych osadów ściekowych. Selekcja odpadów poddanych hydrolizie wpływa na jakość produkowanego biogazu. Różnorodność surowcowa, która charakteryzuje fermentującą wewnątrz hałd wysypiskowych biomase przyczynia się do dużej ilości innych zanieczyszczeń w biogazie, obniżających jego wartość opałową. Wartość kaloryczna biogazu pochodzącego z oczyszczalni ścieków w Puławach wynosiła 23.65 MJ/m<sup>3</sup>. Stężenie siloksanów w biogazie pochodzenia osadowego była również znacznie wyższe niż w biogazie rolniczym. Spektrum występujących w biogazie siloksanów było bardziej bogate, co może wynikać z różnorodności chemicznej dostarczanych do zakładu ścieków komunalnych. Stężenia związków krzemu, toluenu oraz węglowodorów aromatycznych również były podwyższone.

Wyniki przeprowadzonych badań wzbogacenia biogazu z oczyszczalni ścieków w Puławach w metan dla zmiennych przepływów nadawy i ciśnienia 0,7 MPa przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań permeacji w konfiguracji membran 2:1 dla ciśnienia 7 bar i zmiennych strumieniach zasilania.

	P <sub>F</sub>	Q <sub>F</sub>	CH <sub>4,F</sub>	Q <sub>R</sub>	CH <sub>4,R</sub>	Q <sub>P</sub>	CH <sub>4,P</sub>
	[MPa]	[Nm <sup>3</sup> /h]	Uł. mol	[Nm <sup>3</sup> /h]	Uł. mol	[Nm <sup>3</sup> /h]	Uł. mol
M1	0.7	3.7	0.7	1.1	0.98	2.62	0.59
M2	0.7	3.7	0.7	1.1	0.95	2.62	0.59
M3	<0.7	2.15	0.96	1.6	0.98	0.51	0.98
M1	0.7	4.34	0.7	1.43	0.94	2.9	0.58
M2	0.7	4.34	0.7	1.43	0.89	2.9	0.6
M3	<0.7	2.86	0.89	2.4	0.98	0.46	0.422
M1	0.7	4.76	0.7	1.61	0.98	3.14	0.55
M2	0.7	4.76	0.7	1.61	0.95	3.14	0.57
M3	<0.7	3.23	0.97	3.23	0.98	0.59	0.92
M1	0.7	5.29	0.7	1.96	0.97	3.33	0.54
M2	0.7	5.29	0.7	1.96	0.96	3.33	0.54
M3	<0.7	3.92	0.97	3.28	0.98	0.63	0.91

W wyniku przeprowadzonych badań dla wzbogacenia biogazu z oczyszczalni ścieków w metan otrzymano wzbogacenie z 70 % metanu w nadawie do 98 % metanu w retencje na trzecim module MIII.

Na podstawie przeglądu literatury, badań laboratoryjnych z zastosowaniem modułów membranowych i badań w terenie z wykorzystaniem mobilnej instalacji membranowej (MIM) z biogazem pochodzącym z różnych miejsc wytwarzania, zostały opracowane założenia techniczno-ekonomiczne Stacjonarnej Instalacji Membranowej (SIM). Przyjęta wydajność instalacji SIM – 150 Nm<sup>3</sup>/h biogazu surowego.

## 3. WNIOSKI

Konfiguracja modułów 2:1 jest to najbardziej optymalnym układem do prowadzenia separacji membranowej. Możliwość równoległego połączenia dwóch jednakowo rozdzielających membran nie tylko podwaja produktywność poprzez zwiększenie powierzchni, spełnia również funkcję ochronną. Praca z surowym biogazem niesie ze sobą ryzyko uszkodzenia delikatnych włókienek polimerowych uciążliwymi związkami, takimi jak woda, cząstki stałe czy siarkowodor. W przypadku uszkodzenia jednej z membran istnieje

możliwość dalszej pracy bez konieczności zatrzymania procesu. Dodanie trzeciej membrany o przepustowości dwóch połączonych ze sobą retentatów pozwala na dalsze efektywne wzbogacenie gazu. Produkt finalny (retentat) jest pod zwiększonym ciśnieniem (ok. 0,6 MPa) i zawiera ok. 93 % metanu, pozbawiony jest siarkowodoru i siloksanów i może być wykorzystany bezpośrednio spalany w kotłach, doprowadzany do kogeneratora w celu wytworzenia ciepła i prądu, wtłaczany bezpośrednio do sieci gazowych lub wykorzystywany jako biopaliwo do zasilania środków transportu.

## SPIS OZNACZEŃ

<i>MI, MII, MIII, MIV</i>	- moduł mebranowy, odpowiednio I, II, III, IV
<i>Q<sub>F</sub></i>	- przepływ objętościowy nadawy, m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup>
<i>Q<sub>R</sub></i>	- przepływ objętościowy retentatu, m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup>
<i>Q<sub>P</sub></i>	- przepływ objętościowy permeatu, m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup>
<i>P<sub>F</sub></i>	- ciśnienie nadawy, MPa
<i>CH<sub>4,F</sub></i>	- ułamek molowy metanu w strumieniu nadawy, uł. mol
<i>CH<sub>4,R</sub></i>	- ułamek molowy metanu w strumieniu retentatu, uł. mol
<i>CH<sub>4,P</sub></i>	- ułamek molowy metanu w strumieniu permeatu, uł. mol

## **POLIMEROWE MEMBRANY NANOFILTRACYJNE W OCZYSZCZANIU CIEKŁYCH ODPADÓW CHROMOWYCH POCHODZĄCYCH Z PRZEMYSŁU GARBARSKIEGO**

**Anna Kowalik-Klimczak, Jakub Rajewski, Paweł Gierycz**

*Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, ul. Waryńskiego 1,  
00-645 Warszawa*

[a.kowalik@ichip.pw.edu.pl](mailto:a.kowalik@ichip.pw.edu.pl)

Słowa kluczowe: membrany polimerowe, ciekłe odpady chromowe

### **1. WPROWADZENIE**

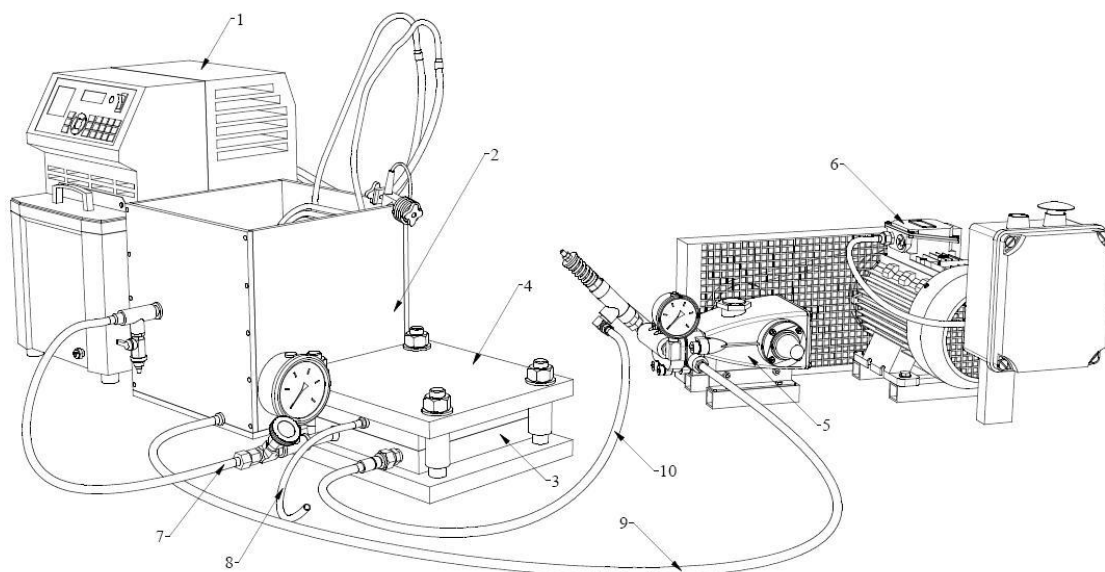
Skóra surowa - uboczny i zarazem bardzo uciążliwy odpad przemysłu spożywczego – przekształcona, w procesie garbowania, w skórę wyprawioną stanowi doskonały surowiec między innymi dla przemysłu obuwniczego, galanteryjnego, odzieżowego. Przekształcanie surowej skóry w materiał skórzany wymaga użycia około 350 kg różnorodnych substancji chemicznych oraz około 25-35 m<sup>3</sup> wody na tonę skór surowych [1,2]. Obecnie prawie wyłącznie do wyprawy skóry stosuje się garbnik chromowy [1,2]. Aby umożliwić reagowanie garbnika z kolagenem skóry konieczne jest użycie kąpeli wodnej zawierającej szereg substancji pomocniczych, przygotowujących skórę do wprowadzenia garbnika w jej strukturę, prowadzenie procesu przy niskim pH oraz w temperaturze około 40-60°C [2]. W związku z tym, ciekłe odpady po garbowaniu właściwym oprócz zawartości substancji nieorganicznych (chrom, siarczany, chlorki) i organicznych wypłukiwanych ze skóry (tłuszcze, białka) charakteryzują się również niskim pH [3,4]. Ze względu na skład i właściwości chromowych ścieków garbarskich dobór odpowiedniej metody, rozwiązującej kompleksowo problem ich unieszkodliwiania, nie jest prosty.

Analiza literatury przedmiotu [3,5,6] oraz wyniki badań własnych [4,7] pozwalają założyć, że istnieje realna szansa na praktyczne zastosowanie procesów membranowych do unieszkodliwiania chromowych ścieków garbarskich. Szczególnie duże możliwości otwierają się przed procesem nanofiltracji. Jest to związane z charakterystyczną cechą membran nanofiltracyjnych, którą jest ich jonoselektywność. Sole o anionach jednowartościowych mogą w dużym stopniu (ale nie bez przeszkód) przechodzić przez membranę, podczas gdy sole o anionach wielowartościowych oraz jony metali są przez nią zatrzymywane. Ze względu na te właściwości membran nanofiltracyjnych oraz skład chromowych ścieków garbarskich [3,4] interesującym zagadnieniem jest rozdział jonów chlorkowych i chromowych pomiędzy strumieniem permeatu i retentatu opuszczające moduł membranowy. Taki rozdział składników ciekłych odpadów chromowych umożliwia ponowne wykorzystanie permeatu w procesie piklowania skór (proces przygotowujący skórę na wprowadzenie garbnika) oraz użycie retentatu jako kąpeli garbującej. Proponowane rozwiązanie oprócz zmniejszenia zużycia garbnika chromowego minimalizuje stężenie chlorków w ściekach. Pozwala również znacznie ograniczyć zużycie wody w procesie wyprawy skór. Jednak specyfika chromowych ścieków garbarskich wymaga starannego doboru nie tylko parametrów procesowych, ale przede wszystkim membrany charakteryzującej się odpowiednimi właściwościami selektywnymi. Dla selektywności membran nanofiltracyjnych zasadnicze znaczenie mają obecne w nich grupy zdolne do dysocjacji (tworzące tzw. jony własne), które nadają powierzchni określony ładunek elektrostatyczny. O jonoselektywnych właściwościach membran nanofiltracyjnych decyduje rodzaj i zawartość grup jonogennych.

W pracy zbadano wpływ właściwościami jonoselektywnych membran na wydajność i efektywność rozdziału jonów obecnych w ciekłych odpadach chromowych pochodzących z przemysłu garbarskiego na ich rozdział pomiędzy strumienie permeatu i retentatu w procesie nanofiltracji.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Badania procesu rozdziału jonów obecnych w ciekłych odpadach chromowych pochodzących z przemysłu garbarskiego za pomocą nanofiltracji prowadzono w laboratoryjnej instalacji membranowej, której opis oraz schemat przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnej instalacji membranowej: 1 - termostat, 2 - zbiornik nadawy, 3 - moduł membranowy, 4 - prasa, 5 - wysokociśnieniowa pompa tłokowa, 6 - silnik, 7 - wypływ retentatu, 8 - wypływ permeatu, 9 - dopływ nadawy do pompy, 10 - dopływ nadawy do modułu membranowego.

W badaniach wykorzystano płaskie membrany nanofiltracyjne typu DL i HL firmy GE Osmonics o powierzchni aktywnej 0,0155 m<sup>2</sup> (Tabela 1). Warstwa naskórkowa testowanych membran wykonana była z amidu polipiperazyny, natomiast warstwę podporową stanowił polisulfon. Testowane membrany wytypowano na podstawie wcześniejszych badań [8].

Tabela 1. Charakterystyka testowanych membran nanofiltracyjnych

	Membrana typu DL	Membrana typu HL
Warstwa naskórkowa	Amid polipiperazyny	Amid polipiperazyny
Warstwa podporowa	Polisulfon	Polisulfon
Cut-off, g/mol	150-300	150-300
Zakres pH	2-11	3-9
Temperatura maksymalna, °C	90	50
Ciśnienie maksymalne, bar	40	40
Potencjał zeta, mV (pH = 4)	-14	-4
Współczynnik przepuszczalności dla wody demineralizowanej, m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> s bar)	2,4	3,5
Współczynnik przepuszczalności dla ciekłych odpadów chromowych, m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> s bar)	1,9	1,5

Ciekłe odpady chromowe stanowiły modelowe roztwory zawierające  $2 \text{ gCr}^{3+}/\text{dm}^3$ ,  $10 \text{ gCl}/\text{dm}^3$ ,  $10 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{dm}^3$  oraz charakteryzujące się  $\text{pH} \approx 4$ . Do przygotowania roztworów modelowych wykorzystano sześciowodny chlorek chromu(III) cz.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Acros Organics), chlorek sodu cz.  $\text{NaCl}$  (Chempur®), siarczan sodu bezw. cz.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Chempur®). Do korekty pH używano kwasu solnego cz.  $\text{HCl}$  (Lachner). Pomiary pH wykonywano za pomocą pH-metru (Mettler Toledo, model SevenEasy).

Roztwór poddawany procesowi nanofiltracji znajdował się w zbiorniku nadawy skąd pompą wysokociśnieniową firmy Cat Pumps (model 240) przetłaczany był na testowaną membranę. Permeat odbierano w osobnym zbiorniku, natomiast retentat zwracano do zbiornika nadawy. Badania prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 14 bar i przy natężeniu przepływu retentatu  $800 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  utrzymując temperaturę nadawy na poziomie  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Proces prowadzono do momentu zredukowania początkowej objętości nadawy o 50%. Parametry procesowe zostały dobrane na podstawie wcześniejszych badań [4,8].

W ramach przeprowadzonych badań przeanalizowano rozdział jonów chlorkowych oraz chromowych pomiędzy strumienie permeatu i retentatu opuszczające moduł nanofiltracyjny. Stężenia chromu(III) wyznaczano metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem 1,5-difenylokarbazydu przy długości fali  $\lambda = 540 \text{ nm}$  według normy PN-77/C-04604. W oznaczeniach wykorzystano spektrofotometr NANOCOLOR UV/VIS. Stężenia chlorków wyznaczano miareczkową metodą Mohra według normy PN-ISO 9297:1994.

Ocenę efektywności i wydajności rozdziału jonów chlorkowych i chromowych podczas nanofiltracji ciekłych odpadów chromowych pochodzących z przemysłu garbarskiego dokonano w oparciu o obliczenia współczynnika retencji oraz przepuszczalności względnej. Współczynnik retencji (R) poszczególnych jonów obliczono na podstawie równania (1):

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_R}\right) \cdot 100\% \quad (1)$$

Z kolei przepuszczalność względną membrany stanowił stosunek objętościowych strumieni permeatu wyznaczonych dla ciekłych odpadów chromowych oraz wody demineralizowanej.

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Podstawowym celem procesu nanofiltracji ciekłych odpadów chromowych pochodzących z przemysłu garbarskiego jest zateżnienie chromu w retentacie oraz uzyskanie permeatu o jak najwyższym stężeniu jonów chlorkowych. Takie podejście umożliwi ponowne wykorzystanie obu kąpieli podczas wyprawy skór. Zatem, w przypadku nanofiltracji tego typu ciekłych odpadów o przydatności danego typu membrany decydują przede wszystkim jej selektywność oraz przepuszczalność.

W celu określenia selektywności testowanych membran przeanalizowano współczynniki retencji chromu(III) oraz chlorków w zależności od typu zastosowanej membrany nanofiltracyjnej. Uzyskane wyniki badań zestawiono w Tabelach 2 i 3.

Tabela 2. Wyniki analizy jonów chromu(III) w strumieniach permeatu i retentatu oraz obliczone na ich podstawie współczynniki retencji

Typ membrany	Stężeniu chromu(III) w permeacie	Stężenie chromu(III) w retentacie	Współczynnik retencji
	$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	%
DL	0,043	3,967	98,9
HL	0,078	4,019	98,1

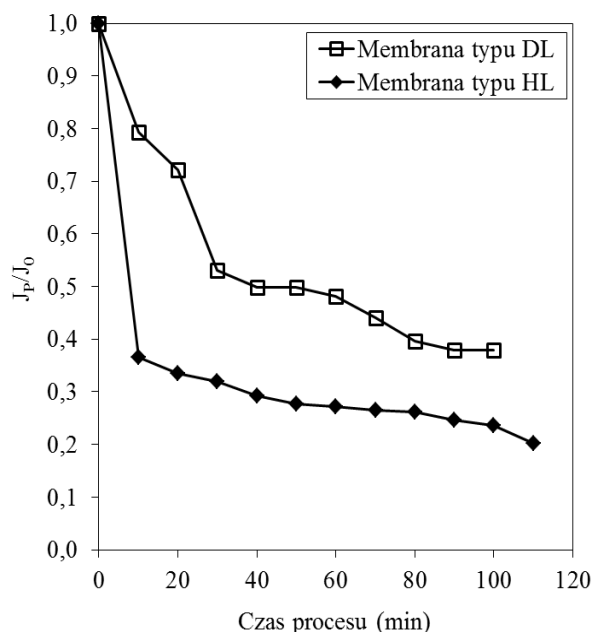


Tabela 3. Wyniki analizy jonów chlorków w strumieniach permeatu i retentatu oraz obliczone na ich podstawie współczynniki retencji

Typ membrany	Stężenie chlorków w permeacie	Stężenie chlorków w retentacie	Współczynnik retencji
	$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	%
DL	10,70	9,64	-4,5
HL	9,36	10,49	10,8

W przypadku testowanych membran nanofiltrycyjnych współczynnik retencji chromu(III) utrzymywał się na wysokim poziomie wynoszącym 98 i 99% odpowiednio dla membran typu HL i DL (Tabela 2). Membrany te charakteryzowały się również korzystnym dla procesu, niskim współczynnikiem retencji jonów chlorkowych. Takie rezultaty były możliwe ze względu na specyficzny skład jonów obecnych w ciekłych odpadach chromowych pochodzących z przemysłu garbarskiego. W tego typu roztworach oprócz jonów  $\text{Cl}^-$  występują również jony  $\text{SO}_4^{2-}$ . W układach z jonoselektywnymi membranami nanofiltrycyjnymi obserwuje się niski współczynnik retencji jonów jednowartościowych w obecności jonów dwuwartościowych, tego samego znaku. Zjawisko to wynika z warunku elektroobojętności układu. Szczególnie korzystny rozdział jonów pomiędzy strumienie opuszczające moduł membranowy obserwowano w przypadku membrany typu DL. Jest to najprawdopodobniej spowodowane tym, że membrana typu DL charakteryzuje się niższym ładunkiem powierzchniowym niż membrana typu HL [9].

Zgodnie z badaniami prowadzonymi przez Tanga i wsp. [10] warstwa naskórkowa membran typu DL i HL wykonana jest z amidu polipiperazyny. Polimer ten zawiera grupy aminowe oraz karboksylowe, które w zależności od pH stają się nośnikami ładunków dodatnich, bądź ujemnych [9,10]. Grupy z ładunkiem ujemnym znajdujące się na powierzchni membran nanofiltrycyjnych są odpowiedzialne za przenikanie przez nią jonów jednowartościowych. Z kolei zgodnie z badaniami prowadzonymi przez Bandini i wsp. [11,12] uaktywniające się pod wpływem niskiego pH grupy funkcyjne będące nośnikami ładunków dodatnich tworzą warunki dogodne do adsorpcji anionów zarówno na powierzchni membrany nanofiltrycyjnej, jak i w jej wewnętrznej strukturze. Konsekwencją adsorpcji anionów obecnych w badanych roztworach na powierzchni testowanych membran jest spadek objętościowego strumienia permeatu w stosunku do testów przeprowadzonych dla wody demineralizowanej w czasie procesu nanofiltrycji (Rys. 2).



Rys. 2. Zależność przepuszczalności względnej testowanych membran typu DL i HL od czasu procesu nanofiltracji ciekłych odpadów chromowych pochodzących z przemysłu garbarskiego.

Zgodnie ze wcześniejszymi badaniami własnymi [7,9] membrana typu HL wykazująca dla warunków procesowych mniej ujemny ładunek powierzchniowy (potencjał zeta -4) niż membrany typu DL (potencjał zeta -14) charakteryzuje się większą gęstością grup aminowych niż karboksylowych w swojej warstwie naskórkowej. W związku z tym membrana typu HL jest bardziej podatna na adsorpcję jonów chlorkowych niż membrana typu DL. W konsekwencji w przypadku membrany typu HL obserwowano szybszy, a zarazem wyższy spadek objętościowego strumienia permeatu w stosunku do testów przeprowadzonych dla wody demineralizowanej (Rys. 2). Dodatkowo „unieruchomienie” chlorków na powierzchni i wewnątrz membrany typu HL przyczyniało się do obniżenia zdolności przenikania tych jonów przez membranę. Dlatego w przypadku membrany typu HL obserwowano wyższy współczynnik retencji chlorków niż w przypadku membrany typu DL (Tabela 3). Zatem, użycie membrany polimerowej o dużej gęstości grup dodatnio naładowanych uaktywniających się pod wpływem warunków panujących w badanych układach niekorzystnie wpływa na wydajność procesu nanofiltracji ciekłych odpadów chromowych pochodzących z przemysłu garbarskiego.

#### 4. PODSUMOWANIE

Ciekłe odpady chromowe pochodzące z przemysłu garbarskiego można rozdzielić na membranę nanofiltracyjnej na dwa strumienie: permeat, zawierający duże stężenie jonów chlorkowych i retentat, będący koncentratem chromu. Oba strumienie mogą zostać ponownie użyte jako kąpiele robocze w poszczególnych operacjach wyprawy skór. Proponowane rozwiązanie oprócz zmniejszenia zużycia garbnika chromowego pozwoli również znacznie ograniczyć zużycie wody w procesie wyprawy skór. Aby to jednak było możliwe konieczne jest dobranie odpowiedniej membrany charakteryzującej się odpowiednią selektywnością i przepuszczalnością.

Na podstawie prezentowanych wyników stwierdzono, że korzystnym wydaje się zastosowanie membrany, której warstwa naskórkowa charakteryzuje się możliwie niską gęstością grup dodatnio naładowanych uaktywniających się pod wpływem warunków

panujących w ciekłych odpadach chromowych. Jest to istotne, gdyż grupy dodatnio naładowane przyczyniają się do adsorpcji anionów (przede wszystkim jonów chlorkowych) na powierzchni i wewnątrz membrany polimerowej. W konsekwencji przyczynia się do obniżenia wydajności i efektywności procesu nanofiltracji ciekłych odpadów chromowych pochodzących z przemysłu garbarskiego.

## SPIS OZNACZEŃ

$R$	- współczynnik retencji, %
$C_P$	- stężenie jonu w permeacie, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
$C_R$	- stężenie jonu w permeacie, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
$J_P$	- objętościowy strumień permeatu uzyskany podczas nanofiltracji ciekłych odpadów chromowych, $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
$J_O$	- objętościowy strumień permeatu uzyskany podczas nanofiltracji wody demineralizowanej, $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

## LITERATURA

- [1] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). BAT for tanning of hides and skins, European Commission, February 2003.
- [2] Ludvik J., Chrome management in the tanyard, UNIDO 2000.
- [3] Kołtuniewicz A.B., Drioli E., Membranes in clean technologies. Theory and practice. Vol. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, Weinheim 2008.
- [4] Religa P., Kowalik A., Gierycz P., Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 2011, 186, 288-292.
- [5] Drioli E., Romano M., Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. *Reviews, Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 1277-1300.
- [6] Cassano A., Molinari R., Romano M., Drioli E., Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. A review, *J. Membr. Sci.*, 2001, 181, 111-126.
- [7] Religa P., Kowalik A., Gierycz P., A new approach to chromium concentration from salt mixture solution using nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.*, 2011, 82, 114-120.
- [8] Religa P., Kowalik A., Gierycz P., Effect of membrane properties on chromium(III) recirculation from concentrate salt mixture solution by nanofiltration, *Desalination*, 2011, 274, 164-170.
- [9] Religa P., Kowalik-Klimczak A., Gierycz P., Study on the behavior of nanofiltration membranes using for chromium(III) recovery from salt mixture solution, *Desalination*, 2013, 315, 115-123.
- [10] Tanga C.Y., Kwon Y-N., Leckie J.O., Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *Desalination*, 2009, 242, 149-167.
- [11] Bandini S., Modelling the mechanism of charge formation in NF membranes: Theory and application, *J. Membr. Sci.*, 2005, 264, 75-86.
- [12] Bandini S., Mazzoni C., Modelling the amphoteric behaviour of polyamide nanofiltration membranes, *Desalination*, 2005, 184, 327-336.

## Podziękowania

Niniejsza praca finansowana była z projektu badawczego Politechniki Warszawskiej Nr 504M/1070/0160/001 pt. Mechanizm separacji jonów stężonych roztworów soli na membranach nanofiltracyjnych.

## PROBLEMY ZAGOSPODAROWANIA WODY Z PROCESU WYDOBYCIA GAZU ŁUPKOWEGO

**Jakub Rajewski, Anna Kowalik-Klimczak, Paweł Gierycz**

*Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Zakład Procesów  
Rozdzielania,  
ul. Waryńskiego 1, 00-654 Warszawa*

[j.rajewski@ichip.pw.edu.pl](mailto:j.rajewski@ichip.pw.edu.pl)

Słowa kluczowe: gaz łupkowy, szczelinowanie hydrauliczne, procesy membranowe

### 1. WSTĘP

Gaz ziemny jest najczystszy ekologicznie źródłem energii spośród wszystkich paliw kopalnych. Cechuje go niska emisja gazów cieplarnianych, a także brak niebezpiecznych odpadów [1,2]. Postęp technologii wydobywania i obniżenie jej kosztów spowodowały możliwość sięgnięcia po nowe, pomijane do tej pory zasoby gazu ziemnego w tym głównie gazu z łupków.

Gaz łupkowy to jeden z trzech rodzajów gazu ze złóż niekonwencjonalnych, uzyskiwany z położonych głęboko pod ziemią łupków osadowych. Skały te cechują się niską przepuszczalnością, dlatego gaz z łupków wymaga bardziej złożonych i zaawansowanych technicznie metod wydobywania.

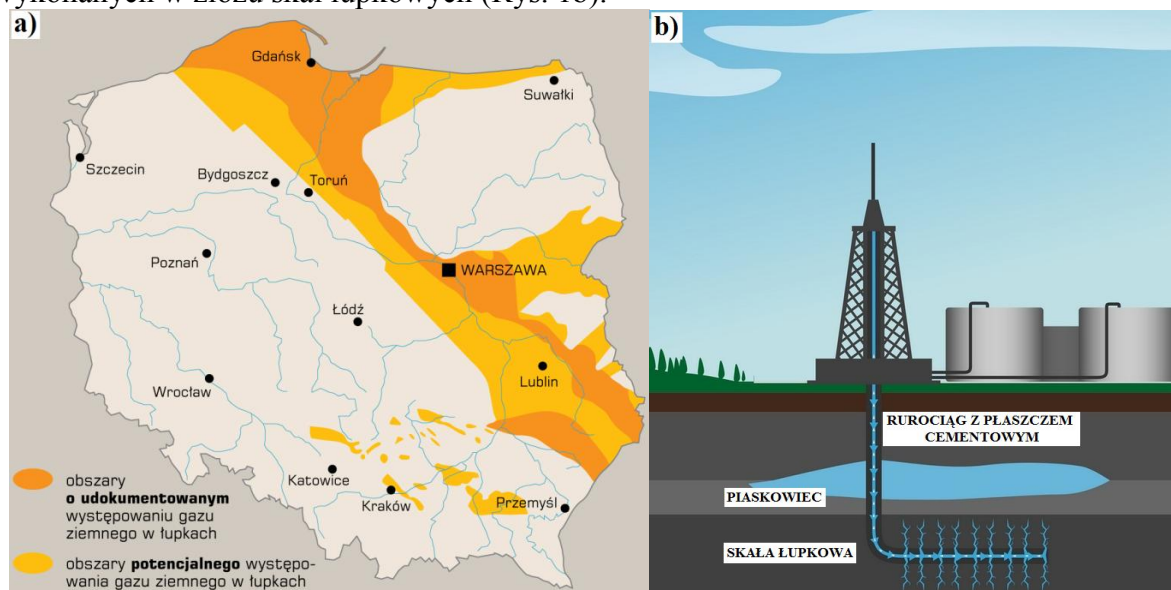
W produkcji i rozwoju technologii i procesu wydobywania gazu z łupków przoduje Ameryka Północna. Sukces gospodarczy złoża Barnett Shale w Teksasie zachęcił do poszukiwania innych złóż w USA i Kanadzie. W 2002 roku w USA rozpoczęto komercyjną eksploatację złóż, a już siedem lat później USA stały się największym wydobywcą gazu ziemnego (745,3 mld m<sup>3</sup>), przy czym ponad 40% przypadało na źródła niekonwencjonalne (pozyskiwanie ze złóż węgla oraz łupków) [2,3].

Państwowy Instytut Geologiczny w Polsce w 2012 roku wydał raport, w którym oszacował, że wielkość polskich złóż z największym prawdopodobieństwem mieści się w przedziale 346-768 mld m<sup>3</sup> [4]. "Pas łupkowy", obejmujący ok. 37 tys. km<sup>2</sup>, tj. 12% obszaru Polski, rozciąga się od północnych obszarów kraju (basen bałtycki), przez regiony centralne (basen podlaski), po wschodnie (basen lubelski) (Rys. 1a).

Pierwszy "polski" gaz łupkowy zaczęto wydobywać 21 lipca 2013 roku z odwiertu Łebień LE-2H w pobliżu Lęborka, wykonanego przez firmę Lane Energy Poland, kontrolowaną przez amerykański koncern Conoco Philips. Z otworu w ramach testu produkcyjnego wydobywa się ok. 8000 m<sup>3</sup> gazu na dobę. Jest to pierwszy tak dobry rezultat w historii rozpoznawania łupkowych złóż na kontynencie europejskim [1]. Wydobywanie gazu łupkowego w Polsce na skalę przemysłową staje się coraz bardziej realne. Specjaliści szacują, że wydobywanie gazu łupkowego może dać takie korzyści ekonomiczne, jakie odniosła z tytułu wydobywania i konsumpcji gazu łupkowego gospodarka USA w latach 2005-2010. Korzyści dla Polski płynące z wydobywania gazu łupkowego wykraczają przy tym poza zysk w ujęciu czysto ekonomicznym. Oznaczają także zdecydowanie silniejszą pozycję przy negocjowaniu przyszłych kontraktów m.in. na dostawę gazu [5,6].

Wydobywanie gazu ze złóż występujących w formacjach skał łupkowych opiera się na technologii szczelinowania hydraulicznego [2,3,7,8]. W odróżnieniu od konwencjonalnych złóż eksploatacja gazu łupkowego wymaga wykonania oprócz tradycyjnego odwiertu

pionowego także dodatkowych odwiertów poziomych połączonych z siecią szczelin wykonanych w złożu skał łupkowych (Rys. 1b).



Rys. 1. Występowanie w Polsce skał zawierających gaz ziemny w łupkach (a) [4]; schemat eksploatacji złoża gazu łupkowego z wierceniem pionowym i w poziomie ze szczelinowaniem hydraulicznym (b).

Do wywierconego otworu włączana jest woda z dodatkiem materiału wypełniającego szczeliny oraz dużej ilości składników chemicznych. W zależności od typu skał oraz głębokości odwiertu na jedną operację szczelinowania zużywane jest od 7500 do 20000 m<sup>3</sup> wody [9,10]. Ciecz szczelinująca tłoczona jest do otworu pod bardzo wysokim ciśnieniem, co powoduje powstawanie szczelin w formacji skał łupkowych. Materiał wypełniający wraz z cieczą wciska się w wytworzone szczeliny i uniemożliwia ich zamknięcie, co tworzy nowe drogi migracji gazu do otworu wiertniczego [3,10].

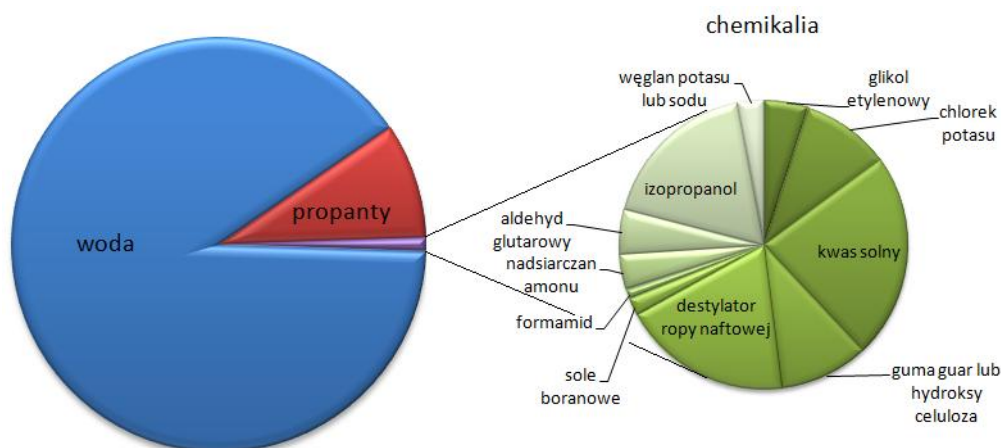
W ostatnim etapie wydobycia gazu łupkowego następuje częściowy powrót cieczy szczelinującej na powierzchnię oraz powstają wody poprodukcyjne. W efekcie otrzymuje się znaczne ilości ścieków których zagospodarowanie lub oczyszczenie jest problematyczne i stanowi duże wyzwanie technologiczne [9-11]. Wdrożenie w Polsce technologii wydobycia gazu łupkowego metodą szczelinowania hydraulicznego wymusi z czasem rozwiązanie problemu odpowiedniego zagospodarowania wody poprodukcyjnej.

W pracy przeanalizowano ilości oraz złożony skład cieczy używanej do szczelinowania. Ponadto w oparciu o literaturę światową przedstawiono propozycje oczyszczania powstającej wody poprodukcyjnej w celu spełnienia wymogów ochrony środowiska lub ponownego wykorzystania części oczyszczonych ścieków do kolejnej operacji szczelinowania.

## 2. CHARAKTERYSTYKA CIECZY SZCELINUJĄCEJ ORAZ WODY POZABIEGOWEJ

Użycie wody do szczelinowania hydraulicznego konieczne jest aby wypełnić odwiert i wtłoczyć substancje utrwalające powstałe szczeliny w skałach łupkowych. Przy czym ok. 90% cieczy do szczelinowania stanowi woda, 9,5% to tzw. propanty (głównie piasek) niedopuszczające do zamykania się szczelin, a pozostałe 0,5% to dodatki uzupełniające głównie w postaci związków chemicznych przedstawionych na rysunku 2 oraz w tabel 1.

Do przeprowadzenia szczelinowania hydraulicznego używa się do 20000 m<sup>3</sup> wody. Relatywnie nie są to ogromne objętości, ale w warunkach terenowych zapewnienie odpowiedniej ilości czystej wody może stanowić problem.



Rys. 2. Typowy skład cieczy szczelinowania hydraulicznego złoża skał łupkowych [3,8]

Tabela 1. Wykaz związków chemicznych stosowanych do szczelinowania hydraulicznego złóż skał łupkowych [12]

Typ dodatku	Główny związek chemiczny	Spełniana funkcja
Kwas (15%)	Kwas solny	Ułatwia rozpuszczanie minerałów
Środek antybakteryjny	Aldehyd glutarowy	Eliminuje w wodzie bakterie, które wytwarzają korozyjne produkty uboczne
Inicjator rodników	Nadsiarczan amonu	Opóźnia rozkład łańcuchów polimeru żelującego
Inhibitor korozji	N,N-dimetyloformamid	Zapobiega korozji rur
Stabilizator lepkości	Borany	Utrzymuje lepkość cieczy w wysokich temperaturach
Środek redukujący tarcie	Poliakryloamid, destylaty ropy naftowej	Minimalizuje tarcie wody w rurach
Substancja zagęszczająca	Guma guarowa, hydroksyetyloceluloza	Zwiększa lepkość wody w celu utrzymania zawiesiny piasku
Czynnik chelatujący	Kwas cytrynowy	Zapobiega wytrącaniu osadów tlenków metali
KCl	Chlorek potasu	Ułatwia transport solanek
Odtleniacz	Wodorosiarczyn amonu	Wiąże tlen w wodzie i obniża jej korozyjność
Czynnik regulujący pH	Węglan sodu lub potasu	Poprawia efektywność innych dodatków np. stabilizatora lepkości
Antyskalant	Glikol etylenowy	Zapobiega wytrącaniu osadów w rurach
Surfaktant	Izopropanol	Zwiększa lepkość cieczy do szczelinowania

Po zakończeniu operacji wiercenia i szczelinowania część użytej wody w ilości od 15-40% [9,11] wypływa na powierzchnię odwiertu. W procesie powstają także wody poprodukcyjne. Zważywszy na to, że do przygotowania cieczy szczelinującej dodawany jest szereg różnych chemikaliów, a dodatkowo wypłukuje ona skały, powstające wody pozabiegowe zawierają duże ilości soli rozpuszczonych ( $5000-261000 \text{ mg/dm}^3$ ), zawiesiny ( $300-3500 \text{ mg/dm}^3$ ), substancji organicznych ( $3,5-720 \text{ mg/dm}^3$ ), substancji ropopochodnych ( $5-31 \text{ mg/dm}^3$ ) oraz innych składników użytych podczas wykonania odwiertu (Tabela 2). Ponadto w wodzie poprodukcyjnej znajduje się w znacznych ilościach szereg substancji niebezpiecznych dla środowiska m.in. wodorotlenek sodu, glikol etylenowy, formaldehyd, metanol czy kwas solny [12]. W związku z powyższym ze względu na ochronę środowiska

należy opracować technologię oczyszczania oraz opcje zagospodarowania wód wpływowych i poprodukcyjnych.

Tabela 2. Przykładowy średni skład cieczy pozabiegowej z procesu szczelinowania hydraulicznego złoża skał łupkowych w USA [9]

Parametr	Wartość
pH	5,8-7,2
Całkowita zawartość substancji rozpuszczonych (mg/L)	23600-238000
Całkowita zawartość zawiesin (mg/L)	10,8-3222
Ogólny węgiel organiczny (mg/L)	3,5-323
Alkaliczność (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	3,3-327
Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (mg O <sub>2</sub> /L)	6,2-1950
Chlorki (mg/L)	26400-148000
Siarczany (mg/L)	145-1300
Substancje ropopochodne (mg/L)	5-31
Wapń	454-23500
Bar	21-13900
Żelazo	10,8-180
Sód	10700-65000
Magnez	135-1550

### 3. ZAGOSPODAROWANIE WODY POZABIEGOWEJ

Według doniesień literaturowych [7,9-11] obecnie stosuje się kilka opcji zagospodarowania wody poprodukcyjnej z procesu wydobywania gazu łupkowego metodą szczelinowania hydraulicznego. Jedną z nich najczęściej stosowaną jest zrzut wody do okolicznych wód powierzchniowych lub użycie jej do nawadniania gruntów [11,13]. Takie postępowanie wymaga uprzedniego podczyszczenia ścieku do poziomów wymaganych normami oraz przepisami prawnymi dotyczącymi ochrony środowiska. Stosowane są tu głównie proste techniki separacji takie jak sedymentacja czy filtracja klasyczna. Pomimo tych zabiegów proces ten stanowi duże obciążenie ekologiczne i powinien być rozwiązaniem ostatecznym podobnie jak opcja ponownego wtłaczania wody pozabiegowej do specjalnego odwiertu (studni o odpowiedniej pojemności), o której wspomniano w pracy [10]. W tym przypadku istnieje również duże niebezpieczeństwo przenikania zanieczyszczeń do pokładów wodonośnych.

Innym rozwiązaniem jest transport wody poprodukcyjnej do oczyszczalni ścieków. Jednak z racji na konieczność użycia dużej ilości samochodów transportujących jest to propozycja mało opłacalna i rzadko stosowana. Ponadto podobnie jak pozostałe opcje jest to przykład przenoszenia przez inwestorów obciążeń ekologicznych na osoby inne.

Najlepszym rozwiązaniem, do którego należy dążyć jest wyeliminowanie odprowadzania wód podprocesowych do środowiska. Mając to na uwadze autorzy prac badawczych [2,4,10-13] dotyczących zagospodarowania wód poprocesowych coraz częściej proponują ich ponowne wykorzystanie. Takie rozwiązanie wymaga wielu dodatkowych operacji oczyszczania, ale jest rozwiązaniem najkorzystniejszym.

#### 3.1. Problem ponownego wykorzystania wody pozabiegowej - zamykanie obiegu wody

Ze względu na duże ilości oraz złożony skład ścieków ze szczelinowania hydraulicznego (Tabela 1) bardzo istotnym jest odpowiednie oczyszczenie tych ścieków w celu spełnienia wymogów środowiska oraz możliwości ponownego użycia oczyszczonych ścieków do kolejnych operacji szczelinowania. W pracach [9-12] autorzy wskazali na możliwość zastosowania w tym celu technik membranowych zintegrowanych z tradycyjnymi i powszechnymi procesami oczyszczania. Z technologicznego punktu widzenia zastosowanie

membran pozwala na uzyskanie dużych powierzchni wymiany masy przy stosunkowo niedużej powierzchni, co daje fizyczną możliwość budowy mobilnych stacji oczyszczania [9].

Ponowne wykorzystanie wody pozabiegowej bez jej odpowiedniego przygotowania (oczyszczenia) jest niemożliwe ponieważ obecność w ścieku dużych ilości substancji rozpuszczonych, głównie soli m.in. baru, strontu czy żelaza będzie powodować ich wytrącanie się w rurociągu, a w konsekwencji może doprowadzić do jego zatykania i obniżenia wydajności procesu [9]. Ponadto chemiczne dodatki stosowane do przygotowania cieczy szczelinującej są niekompatybilne przy dużym zasoleniu oraz w środowisku innych zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie poprodukcyjnej. Problem stanowią również duże ilości substancji ropopochodnych, których usuwanie jest procesem bardzo złożonym.

Q. Jiang i wsp. [11] w swojej pracy dotyczącej ponownego wykorzystania wody poprodukcyjnej z wydobycia gazu łupkowego metodą szczelinowania hydraulicznego w USA zaproponowali do oczyszczania zastosowanie zintegrowanego układu mikro- i ultrafiltracji oraz wymiany jonowej. Wyniki wstępnych badań wykazały, że tak zaprojektowany układ pozwalał na całkowite usunięcie zawiesiny, zredukowanie do minimum zawartości substancji organicznych oraz soli rozpuszczonych. Niestety w ostatnim etapie pracy analiza ekonomiczna wskazała na nieopłacalność opracowanej metody.

Podobną strategię w zagospodarowaniu wody poprocesowej przyjęli D. J. Miller i wsp.[9], którzy w zintegrowanym układzie oczyszczającym obok ultrafiltracji zastosowali proces odwróconej osmozy. Autorzy wskazali na problem odkładania się zanieczyszczeń (cząstek zawieszonych, koloidów, rozpuszczalnych związków wielkocząsteczkowych, soli) na powierzchni membrany i/lub w porach, ograniczające jej przepuszczalność (fouling). Wykazano jednak, że poprzez naniesienie na membrany UF i RO powłoki zwiększającej ich hydrofilowość można w dużym stopniu zniwelować zjawisko foulingu, wydłużając tym samym żywotność stosowanych membran. Jednak tak działający system zbadano jedynie w skali laboratoryjnej.

Na możliwość zastosowania procesów membranowych do oczyszczenia i powtórnego użycia wody pozabiegowej wskazuje również K. Karakulski i wsp. [10]. Autorzy zastosowali proces UF do wstępnego oczyszczenia ścieku i przygotowania go do nanofiltracji. Proces NF pozwolił na selektywne wydzielenie związków małocząsteczkowych i ewentualne zawrócenie ich do procesu szczelinowania przy założeniu, że nie ma konieczności usuwania większości dodawanych do wody związków. Część z nich może pozostać w oczyszczanej wodzie i w takiej postaci może być ponownie wykorzystana. Ponadto autorzy przedstawili tylko bardzo wąski zakres badanych parametrów procesowych, co przed wdrożeniem tego typu technologii wymaga gruntownego sprawdzenia.

W każdej z analizowanych prac [9-12] dotyczących oczyszczania ścieków z procesu wydobycia gazu łupkowego metodą szczelinowania hydraulicznego wskazuje się na konieczność opracowania technologii oczyszczania wody poprocesowej pozwalającej na jej zawrócenie do procesu i ponowne wykorzystanie redukując tym samym maksymalnie ilość powstających ścieków. Badacze zajmujący się tym zagadnieniem są zgodni, co do tego, że największe perspektywy w technologii oczyszczania wody poprodukcyjnej dają techniki membranowe. Na świecie opracowano do tej pory kilka koncepcji pozwalających na częściowe zawrócenie wody do procesu brak jednak wciąż technologii, która maksymalnie zredukuje ilość powstających ścieków i pozwoli na optymalne zamknięcie obiegu wody w procesie. W pracach dotyczących zagadnienia na terenie Polski zwraca się również uwagę na problem współpracy z firmami wydobywczymi, co w dużym stopniu limituje rozwój technologii oczyszczania wód poprocesowych.



#### 4. PODSUMOWANIE

Wydobywanie gazu ze złóż występujących w formacjach skał łupkowych opiera się na technologii szczelinowania hydraulicznego. Wypełnienie odwiertu i wtłoczenie substancji utrwalających powstałe szczeliny w skałach łupkowych wymaga użycia znacznych ilości wody. W zależności od charakteru odwiertu na jedną operację szczelinowania zużywane jest do 20000 m<sup>3</sup> wody pobieranej z lokalnych zasobów wód powierzchniowych. Po zakończeniu operacji wiercenia i szczelinowania część użytej wody wypływa na powierzchnię odwiertu, a dodatkowo w procesie powstają wody poprodukcyjne, które w swoim składzie zawierają bardzo duże ilości zawiesiny, substancji organicznych, substancji ropopochodnych oraz innych składników użytych podczas przygotowania cieczy szczelinującej. Ze względu na złożony skład ścieków ze szczelinowania hydraulicznego należy zastosować oczyszczanie tych ścieków w celu spełnienia wymogów ochrony środowiska oraz możliwości ponownego użycia oczyszczonych ścieków do kolejnej operacji szczelinowania. Przedstawione w literaturze doświadczenia autorów oraz dane wskazują, że do oczyszczenia wód pozabiegowych można z powodzeniem zastosować techniki membranowe. Pomimo jednak opracowania kilku koncepcji pozwalających na częściowe zawrócenie wody do procesu brak wciąż technologii, która maksymalnie zredukuje ilość powstających ścieków i pozwoli na zoptymalizowanie zamknięcia obiegu wody w procesie szczelinowania hydraulicznego.

#### LITERATURA

- [1] Państwowy Instytut Geologiczny- Państwowy Instytut Badawczy w Warszawie, Badania aspektów środowiskowych procesu szczelinowania hydraulicznego wykonanego w otworze Łebień LE-2H. Warszawa 2011.
- [2] Primer A., Modern Shale Gas Development in the United States, US Department of Energy 2009.
- [3] Modern shale gas development in the United States: a Primer. U. S . Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. April 2009.
- [4] Ocena zasobów gazu ziemnego i ropy naftowej w formacjach łupkowych dolnego paleozoiku w Polsce. Raport pierwszy. Państwowy Instytut Geologiczny 2012.
- [5] <http://gazłupkowy.pl/>. Aktualizacja z dnia 4.11.2013.
- [6] Pierwsza próba, Profil- magazyn PGNiG SA w Warszawie, Oddział w Sanoku 2010, 18.
- [7] Sikora S., Szafran M.M., Szczelinowanie hydrauliczne – intensyfikacja wydobycia gazu ziemnego z łupków ilastych. VI Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, Kraków 2011.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency, Hydraulic Fracturing Fluids, EPA 816-R-04-003, czerwiec 2004.
- [9] Miller D. J., Huang X., Li H., Kasemset S., Lee A., Agnihotri D., Hayes T., Paul D. R., Freeman B. D., Fouling-resistant membranes for the treatment of flowback water from hydraulic shale fracturing: Apilotstudy, Journal of Membrane Science 2013, 437, 265-275.
- [10] Karakulski K., Gryta M., Morawski A., Mozia S., Oczyszczanie wód z procesu wydobycia gazu zwanego łupkowym. Przemysł Chemiczny 2012, 91(10), 2011-2015.
- [11] Jiang Q., Rentschler J., Perrone R., Liu K., Application of ceramic membrane and ion-exchange for the treatment of the flowback water from Marcellus shale gas production, Journal of Membrane Science 2013, 431, 55-61.
- [12] Aminto A., Olson M. S., Four-compartment partition model of hazardous components in hydraulic fracturing fluid additives. Journal of Natural Gas Science and Engineering 2012, 7, 16-21.
- [13] Gregory K.B., Vidic R.D., Dzombak D.A., Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing, Elements 2011, 7(3), 181-186.

*Praca wykonana w ramach projektu "Opracowanie technologii oczyszczania i zamykania obiegu wody stosowanej w procesie szczelinowania z wykorzystaniem technologii membranowych" . Praca*

*XI Konferencja DLA MIASTA I ŚRODOWISKA – Problemy Unieszkodliwiania Odpadów*  
Warszawa, 25.11.2013

*finansowana ze środków NCBiR w ramach programu Blue Gas - Polski Gaz Łupkowy w latach 2013-2015, BG1/Polymemtech/13.*

# **CHARAKTERYSTYKA I PORÓWNANIE WYBRANYCH MODELI MATEMATYCZNYCH SZACUJĄCYCH EFEKTYWNOŚĆ POZYSKANIA BIOGAZU ZE SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH**

**Aleksandra Głogowska, Nikola Chruściel, Jan Hupka**

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

[aleglogo@student.pg.gda](mailto:aleglogo@student.pg.gda)

Słowa kluczowe: emisja biogazu, składowisko odpadów komunalnych, produkcja biogazu

## **1. WPROWADZENIE**

Składowiska zawierające frakcję organiczną są potencjalnym źródłem zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Zanieczyszczenia są wynikiem reakcji i procesów jakie zachodzą na składowisku. Główną substancją produkowaną na składowisku odpadów komunalnych jest biogaz, w którego skład wchodzi metan i dwutlenek węgla, będące gazami cieplarnianymi. Mieszanka metanu i dwutlenku węgla, z powodu wysokiej wartości opałowej (17,9 MJ/ m<sup>3</sup> - przy zawartości metanu 50%) może być spożytkowana do produkcji energii [1]. Dlatego ważne jest odgazowywanie składowisk, w celu osiągnięcia zarówno korzyści ekologicznych jak i ekonomicznych.

Przed przystąpieniem do inwestycji dążących do odzysku biogazu, konieczne jest poznanie i określenie czynników wpływających na powstawanie biogazu np.: skład morfologiczny i struktura odpadów, temperatura złoża, odczyn pH, wilgotność, wiek odpadów, przepuszczalność złoża, lokalizacja składowiska [2].

W celu oszacowania zasobności gazowej składowiska należy zastosować miarodajne prognozy ilości i czasowej zmienności produkowanego biogazu z odpadów. Prognozy takie określa się na podstawie modeli matematycznych, które wyznaczają produktywność gazową składowiska odpadów komunalnych.

## **2. CHARAKTERYSTYKA MODELI**

Znaczna część prób matematycznego opisu skupiła się na oszacowaniu potencjału metanogenego składowiska. Początkowe metody służące prognozowaniu produkcji biogazu, powstały w latach siedemdziesiątych. Uwzględniały one kinetykę zerowego lub pierwszego rzędu reakcji [3].

Obecnie modele opisujące szybkość generowania biogazu przyjmują, że szybkość tworzenia biogazu jest zależna od zawartości węgla organicznego w odpadach biologicznie rozkładalnych. Proces taki jest pierwszorzędowy i wprost proporcjonalny do ilości odpadów biologicznych [2]. Niezbędne jest pozyskanie danych takich jak: skład odpadów, sposób ich składowania, czas rozkładu temperatura, wilgotność, w celu osiągnięcia odpowiednich parametrów kinetycznych. Na dodatek modele te uzależnione są od aktywności mikrobiologicznej złoża, która jest limitowana stężeniem substratu i większość z nich zakłada, że maksymalna produkcja biogazu następuje w czasie połowicznego rozkładu części organicznych. Dodatkowo uwzględnia się fazowość przemian, które zachodzą w złożu odpadów [4].

## 2.1. Model Tabasarana

Jednym z modeli opisujących szybkość produkcji biogazu jest model Tabasarana, w którym potencjalną ilość powstającego biogazu z 1 kg odpadów zawierających określoną ilość węgla organicznego opisuje równanie [5]:

$$G_0 = 1,868 \times C_{org} (0,014T + 0,28) \quad [m^3 \times Mg^{-1}] \quad (1)$$

gdzie:  $G_0$  - potencjalna produkcja biogazu z odpadów [ $m^3 \cdot Mg^{-1}$ ]  
Współczynnik 1,868- określa ilość biogazu o 50% zawartości  $CO_2$  i o 50% ,  
zawartości  $CH_4$  powstającego z 1 kg węgla organicznego [ $m^3 \cdot kgC_{org}^{-1}$ ]  
 $C_{org}$  - zawartość węgla organicznego w odpadach [kg/Mg]  
 $T$  - temperatura fermentacji w złożu odpadów [ $^{\circ}C$  ]  
 $k$  - stała rozpadu metanogenego.  
 $t$  - rok produkcji biogazu.

Określając czasowy rozkład aktywowanego biogazu wykorzystano pierwszorzędową kinetykę reakcji rozkładu materii organicznej:

$$\frac{dG}{dt} = k \cdot (G_0 - G) \quad (2)$$

Po scałkowaniu powyższego równania po czasie  $t$ , można je zapisać w postaci wzoru opisującego całkowitą produkcję biogazu:

$$G_t = G_0(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

gdzie:  $G_0$  - potencjalna produkcja biogazu na jednostkę masy odpadów [ $m^3 \cdot Mg^{-1}$ ]  
 $k$  - stała szybkości rozkładu [ $a^{-1}$ ]

Dla każdego składowiska odpadów komunalnych występuje różna wartość współczynnika  $k$ , ponieważ każde z nich charakteryzują inne czynniki mające wpływ na szybkość produkcji biogazu jak np.: skład i struktura odpadów, czy lokalizacja. Ponad to wyznaczenie tej wielkości nie jest stosunkowo proste, na skutek problemów w wyznaczaniu czasu połowicznego rozkładu frakcji organicznych, na który wpływ ma: niewystarczająca wilgotność odpadów, zróżnicowana podatność odpadów na biodegradację oraz sposób zagęszczania odpadów [4]. Dlatego przyjęto ogólnie wartość tego współczynnika, która w warunkach polskich wynosi  $k=0,03$  lub  $k=0,04$ . Przykładowo dla warunków niemieckich wartość stałej szybkości rozkładu jest równa  $k=0,05$  [6].

Jednym z czynników, który wpływa znacząco na szybkość generowanego biogazu jest system recyrkulacji odcieków. Jak wynika z danych literaturowych stała szybkości rozkładu ( $k$ ) dla składowisk nie posiadających tego systemu wynosi ok. 0,05 [1]. Na składowiskach posiadających system recyrkulacji odcieków przyspieszony jest proces stabilizacji biologicznej odpadów, co zwiększa produkcję biogazu.

## 2.2. Model US EPA

Precyzyjność rachunków tego modelu uwarunkowana jest od masy i morfologii odpadów, a także sposobu ich składowania. Model ten opisuje równanie [7]:

$$Q_{T,x} = k \cdot M_x \cdot L_0 \cdot e^{-k(T-x)} \quad [m^3CH_4] \quad (4)$$

gdzie:  $M_x$  - masa odpadów deponowanych w ciągu roku  
 $x$  - rok składowania odpadów  
 $T$  - rok, dla którego wykonywane są obliczenia

$k$  - stała szybkości tworzenia metanu; założono, że  $k$  jest funkcją zawartości wilgoci w odpadach, podaży pożywki dla metanogenów, pH i temperatury, mieści się w zakresie 0,003-0,21 rok<sup>-1</sup>

$L_0$  – ilość metanu wyprodukowana z jednostki masy odpadów

Drugie równanie opisujące ten model uwzględnia średni coroczny wskaźnik przyjęcia odpadów na składowisko ( $R$ ), czas od momentu zamknięcia składowiska w latach ( $c$ ), czas od momentu składowania odpadów w latach ( $t$ ) oraz współczynnik  $k$  przyjmuje wartość domyślną 0,05 [7]:

$$Q = L_0 \cdot R \cdot (e^{-kc} - e^{-kt}) \quad (5)$$

Oba równania przybliżają model US EPA do faktycznych warunków rozkładu, które zachodzą w złożu składowanych odpadów, poprzez zastosowanie szczegółowych parametrów stałej szybkości oraz czasowych współczynników rozkładu. Natomiast wadą jest nieuwzględnienie budowy i indywidualnych cech składowiska. Poza tym, przy złym dobraniu parametrów nastąpi zawyżenie lub zaniżenie wyników, co wpływa na rzetelność oceny zasobności gazowej składowiska, obliczanej modelem US EPA.

### 2.3. Model IGNIG

Model IGNIG jest rozszerzeniem metody US EPA. Został opracowany w Instytucie Nafty i Gazu. Opiera się na kinetycznym modelu I rzędu i dzieli odpady na cztery kategorie, gdzie każda z nich ma inny czas połowicznego rozkładu  $\frac{t_1}{2}$  [8]. Wartości czasów rozkładu poszczególnych kategorii odpadów przedstawia tabela 1:

Tabela 1. Wartości czasów rozkładu dla poszczególnych kategorii odpadów [8]

Kategoria odpadów	Czas półrozpadu [lata]
A-papier, tekstylia	tauA=10
B- odpady ogrodnicze (poza spożywczyimi)	tauB=6
C- odpady żywnościowe	tauC=3
D- odpady drzewne i paszowe (bez ligniny)	tauD=15

Ilość metanu, który powstaje w danym roku  $EmCH_4$  jest sumą ilości metanu  $EmCH_{4,r,x}(i)$ , jaki tworzy się w roku obliczeniowym z masy odpadów zdeponowanych -  $MASA$  [t] w kolejnych latach  $x$ , opisuje równanie [9,8]:

$$EmCH_{4,r,x} = \sum EmCH_{4,r,x}(A) + \sum EmCH_{4,r,x}(B) + \sum EmCH_{4,r,x}(C) + \sum EmCH_{4,r,x}(D) \quad (6)$$

Drugie równanie opisuje przereagowanie odpadów z kategorii  $i$  składowanych od roku  $x$  do roku  $T$ , w którym  $T$  to rok obliczeniowy [8,9]:

$$MC_{r,x} = MSW \cdot MCF \cdot MASA \cdot udz(i) \cdot (1 - e^{-\lambda(i)(T-x)}) \quad (7)$$

gdzie:  $i$  - indeks odpadów (A ... D)

$udz(i)$  – udział masowy kategorii odpadów w ogólnej masie składowanych odpadów  
 $MASA$ - całkowita masa zdeponowanych odpadów w roku [t]

$\lambda(i)$  - wielkość zależna od czasu półrozpadu dla poszczególnych kategorii odpadów  
obliczana z równania  $\lambda(i) = 0,693148/tau(i)$

$x$  - rok składowania odpadów

$T$  - rok w którym wykonuje się obliczenia

$MSW$  - ułamek odpadów składowanych na składowisku

$MCF$  - współczynnik korekcyjny dla metanu

Masę odpadów z kategorii  $i$ , jaka przereagowała w roku  $T$  oblicza się ze wzoru [8]:

$$MR_{T,x}(i) = MR_{T,x}(i) - MR_{T-1,x}(i) \quad [t] \quad (8)$$

Z kolei ilość metanu powstałą w roku obliczeniowym z kategorii odpadów  $i$ , które są zawarte w masie MASA, składowanych odpadów w roku  $x$ , przedstawia równanie [9]:

$$EmCH_{4,r,x}(i) = DOC \cdot F \cdot conv(i) \cdot MR_{T}(i) \quad [m^3CH_4] \quad (9)$$

gdzie:  $DOC$ - zawartość materii organicznej w odpadach

$F$ - ułamek molowy metanu w gazie składowiskowym (mol/mol)

$conv(i)$ - stopień przereagowania materii organicznej dla poszczególnych kategorii odpadów

Szacowanie zasobności gazowej składowiska z wykorzystaniem powyższych równań, pozwala na określenie jej w sposób dokładny dla poszczególnych lat, zaczynając od pierwszego roku, w którym zaczęto składować odpady na składowisku. Dzięki zastosowaniu dodatkowych zmiennych model IGNIG daje możliwość uzyskania wyników zbliżonych do rzeczywistych warunków czasowego rozkładu substancji organicznej na składowisku.

#### 2.4. Różnicowy model produkcji biogazu

Model ten skupia się na przepływie biogazu przez złożę. Kłopotliwe jest wyznaczenie emisji biogazu, gdyż w każdej części składowiska proces rozkładu substancji organicznej jest na innym etapie i zachodzi z różną szybkością. Skutkiem tego jest różnica stężeń biogazu w różnych częściach składowiska. Zatem w modelu różnicowym podzielono komorę składowiska na ciąg elementów różnicowych, uwzględniając w każdym z nich inny poziom zaawansowania procesu rozkładu substancji organicznej oraz inny skład biogazu [10].

Przeprowadzając analizę różnicową stwierdzono, że poziomy opór przepływu jest większy od pionowego oporu przepływu. Umożliwia to przyjęcie oporu jednokierunkowego.

Natomiast części składowe emitatorów w analizie uproszczonej są składnikami różnicującymi strukturę dwuwymiarowego przepływu gazów ze źródłem emisji i przedstawia je równanie [10]:

$$V_{gi+1} - V_{gi-1} + V_{gk+1} - V_{gk-1} = \Delta V_g \quad (10)$$

Wielkość  $\Delta V_g$  jest zmienna w czasie. Wpływa na ilość produkowanego biogazu w elemencie różnicowym. Ilość tworzonego w czasie biogazu, powstaje na skutek sumy strumieni gazu z poszczególnych części elementów różnicowych. Przyjęto, że gdy następuje zapełnienie pierwszego elementu i po czasie jego zapełnienia, biogaz emitowany jest z powierzchni górnej i bocznej danego elementu. Kolejne napełnianie składowiska sprawia, że przyrasta kolejny element różnicowy, co powoduje emisję biogazu z górnej i dolnej powierzchni elementu pierwszego i drugiego. Rozpatrując przyrost objętościowy elementów różnicowych ustala się strumień emitowanego biogazu na składowisku.

Różnicowy model produkcji gazu prócz założenia, że strumień emitowanego gazu jest zależny od czasu, uwzględnia również wilgoć oraz zawartość węgla organicznego w odpadach. Jednak bierze pod uwagę fakt, że nie cały węgiel organiczny ulega rozkładowi, co ma wpływ na produkcję biogazu. Dlatego stosuje się poniższy wzór, który nie uogólnia zawartości węgla ulegającego rozkładowi biologicznemu do całej masy odpadów, ale uwzględnia poszczególne frakcje [10]

$$C_{deg\ i} = C_{org\ i} f_{deg\ i} (1 - w_i) p_i \quad (11)$$

gdzie:  $C_{deg\ i}$  - ilość węgla organicznego, który ulega biodegradacji w  $i$ -tym składniku odpadów [kgC<sub>deg</sub>/kg]

$C_{org\ i}$  – ilość węgla organicznego w suchej masie i-tego składnika odpadów suchych  
[kgC<sub>org</sub>/kg]

$F_{deg}$  – udział biodegradowalnej frakcji w węglu organicznym [kgC<sub>deg</sub>/kgC<sub>org</sub>]

$w_i$  – zawartość wilgoci w i-tym składniku odpadów wilgotnych [kgH<sub>2</sub>O/kg]

$p_i$  – wagowy udział i-tego składnika odpadów [kg/kg]

Na produkcję biogazu w elemencie różnicowym wpływa jego zmienny skład i temperatura, co związane jest z deponowaniem w różnych porach roku. Model różnicowy uwzględnia zmiany temperatury, które są spowodowane procesami termicznymi, energią słoneczną oraz nagrzewaniem powierzchni składowiska. Przyjęto, że jednorodna bryła odpadów ma źródło energii o produktywności  $Q_{ch}$  i jest jednakowo rozłożona w całej objętości, przez co umożliwia przyjęcie średniej trwałej temperatury bryły, która wynika z bilansu energii, co opisuje równanie [10]:

$$Q_r + Q_{ch} = Q_k + Q_z \quad (12)$$

gdzie:  $Q_r$  – ciepło promieniowania słonecznego

$Q_{ch}$  – ciepło reakcji chemicznych

$Q_k$  – ciepło przekazane na drodze konwekcji

$Q_z$  – ciepło przekazane do podłoża ( $Q_z=0$ )

Model różnicowy uwzględnia bardzo wiele szczegółowych i indywidualnych dla każdego składowiska czynników, poprzez zastosowanie tak dokładnych równań. Nie można jednak zaprzestać na zmianach, które odbywają się we wnętrzu analizowanego elementu składowiska, ponieważ przy produkcji biogazu na składowisku zwiększa się ciśnienie. Przyczynia się to do migracji biogazu nawet poza obręb składowiska. Dlatego powinno się uwzględniać pozostałe czynniki zewnętrzne, a nie tylko temperaturę, należą do nich np.: migracja wody oraz siła nacisku warstw odpadów w złożu.

### 3. PODSUMOWANIE

Porównując wybrane modele matematyczne, można stwierdzić, że każdy z nich z różną dokładnością wyznacza potencjał biogazowy składowisk. Pozwalają na obliczenie zasobności złoża z dostateczną precyzyjnością, niezbędną do oceny opłacalności budowy instalacji wydobywczej i jej zaprojektowania.

Największe zastosowanie praktyczne mogą mieć modele uwzględniające czasowy współczynnik rozkładu substancji organicznej, czyli model US EPA oraz model IGNIG z większym wskazaniem na model IGNIG. Zastosowanie większej ilości zmiennych ( $t_{1/2}$ , MCF, conv(i), DOC), pozwala na uzyskanie bardziej zbliżonych do rzeczywistości wyników. Potwierdziły to testy podciśnieniowego odbioru gazu ze składowisk, gdzie strumień objętości gazu stanowił 67% strumienia objętości gazu wyliczonego modelem IGNIG, a w przypadku modelu US EPA 59% [11].

W przypadku modelu Tabsarana, który jest stosunkowo jednym z prostszych modeli i nie wymaga zbyt dużej ilości danych, wyniki produkcji biogazu mogą przewyższać praktyczne możliwości odzysku biogazu. Powodem tego jest niejednorodność masy odpadów, a co za tym idzie nierównomierność generowania biogazu, której model ten nie uwzględnia.

Zastosowanie modelu różnicowego, który w przeciwieństwie do powyższych modeli uwzględnia wpływ czynników, które do tej pory były pomijane jak np.: wymiana masy i energii, daje szansę szerszego zastosowania teorii w praktyce. Dzięki dokładnemu podziałowi komory składowiska na element różnicowy można w sposób dokładny zbadać i oszacować możliwą produkcję gazu. Z kolei model ten pomija niektóre czynniki zewnętrzne (migracja wody, siła nacisku odpadów), które mogą mieć wpływ na emisję biogazu, co może rzutować na precyzyjność otrzymanych wyników.

Wybierając odpowiedni model szacujący efektywność gazową, należy brać pod uwagę fakt, że każde składowisko odpadów komunalnych posiada inną lokalizację oraz charakterystykę, co niewątpliwie wpływa na jego zasobność biogazową. Dlatego należy posługiwać się takim modelem, w którym zdobycie niezbędnych danych do wyliczenia odpowiednich parametrów nie będzie skomplikowane i będzie dawało miarodajną prognozę.

## **LITERATURA**

- [1] Czurejno M., Gaj K., Modelowanie gazowego i energetycznego potencjału składowisk odpadów komunalnych, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 2005
- [2] Manczarski P., Odgazowanie wysypisk odpadów komunalnych-zagadnienia techniczno-technologiczne, *Mat. Konf., „III Międzynarodowe Forum Gospodarki Odpadami”*, Poznań 1999
- [3] Kaczorek K., Ledakowicz S., Analiza pracy składowiska odpadów z punktu widzenia inżynierii bioreaktorowej, *Prace Przeglądowe, Politechnika Łódzka* 2005
- [4] Rogalski R., Rzepka J., Określenie emisji biogazu ze składowisk odpadów komunalnych, *Inżynieria ekologiczna* nr 27, 2011
- [5] Czurejno M., Biogaz składowiskowy jako źródło alternatywnej energii, *Energetyka i Ekologia* 2006
- [6] Nowakowski S., Określenie zasobności gazowej wysypisk metodą próbnego pompowania, *Mat. Konf. „Budowa i eksploatacja bezpiecznych składowisk odpadów*, Szczyrk 2000
- [7] Dudek J., Klimek P., Kołodziejczak G., Modelowanie matematyczne produktywności gazowej składowisk odpadów komunalnych, *INIG, Kraków* 2008
- [8] Dudek J., Technologie energetycznego wykorzystania gazu składowiskowego, *INIG, Kraków* 2010
- [9] Klimek P., Analiza dostępnych modeli do obliczania produktywności gazowej składowisk odpadów komunalnych, *Praca statutowa INIG, Kraków* 2008
- [10] Wandarasz J. W., Landrat M., Model matematyczny wytwarzania biogazu w składowiskach odpadów, *Ochrona Środowiska* 2 (85) 2002
- [11] Dudek J., Klimek P., Potencjał gazowy składowisk odpadów a możliwość jego wykorzystania, *INIG, Kraków* 2007



## KONTROLA PROCESU WYTWARZANIA BIOWODORU Z GLICERYNY PODCZAS FERMENTACJI BEZTLENOWEJ

**Marian Kamiński<sup>a</sup>, Grzegorz Boczkaj<sup>a</sup>, Joanna Głazowska<sup>a</sup>, Iwona Hołowacz<sup>a</sup>,  
Donata Konopacka-Łyskawa<sup>a</sup>, Paweł Lewandowski<sup>a</sup>, Renata Tomczak-Wandzel<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Afilacja: Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

<sup>b</sup> *Afilacja: Katedra Technologii Tłuszczów i Detergentów, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

[markamin@pg.gda.pl](mailto:markamin@pg.gda.pl)

Słowa kluczowe: biowodór, fermentacja ciemna, *Enterobacter aerogenes*, kontrola procesowa

### 1. WPROWADZENIE

Odpady organiczne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, a także tzw. nadmiarowe osady z komunalnych lub przemysłowych oczyszczalni ścieków, czy niektóre odpady przemysłu syntez organicznych, przemysłu spożywczego lub transestryfikacji tłuszczów, albo z produkcji tzw. biogazu rolniczego itp., są potencjalnie ważnym nośnikiem energii odnawialnej, szczególnie tam, gdzie mają miejsce ich duże strumienie. Stopień wykorzystania w Polsce tego rodzaju odpadów jest niewielki, chociaż w ostatnich latach wzrasta, szczególnie do wytwarzania metanu, jako nośnika energii w procesach tzw. metanizacji. Wydaje się jednak, że najbardziej celowe byłoby przetwarzanie wymienionych odpadów na wodór. Wodór stanowi potencjalnie czyste źródło energii, ponieważ produktem jego spalania jest jedynie woda w odróżnieniu od metanu, którego spalaniu towarzyszy emisja CO<sub>2</sub>. Wodór charakteryzuje się bardzo wysoką wartością opałową na jednostkę masy (143 MJ/kg) oraz najwyższą energią właściwą spośród innych paliw (33 Wh/g).

Produkcja wodoru z biomasy może zachodzić na drodze gazyfikacji, pirolizy lub poprzez rozkład biomasy do dwutlenku węgla i wodoru w warunkach nadkrytycznych. Wymienione procesy termochemicznego przetwarzania biomasy wymagają dużych nakładów energii. Znacznie korzystniejsze ekonomicznie jest wytwarzanie wodoru z biomasy metodami biotechnologicznymi, w których wykorzystuje się naturalne możliwości mikroorganizmów wytwarzających wodór, jako jeden z produktów przemian metabolicznych. Jako biomasę do produkcji wodoru można wykorzystywać bogate w skrobię i celulozę odpady przemysłu rolno-spożywczego (słoma, obornik, serwatka, ścieki gorzelniane, melasa), odpady przemysłu drzewnego i papierniczego, odpady z produkcji biopaliw (gliceryna techniczna) oraz osady ściekowe [1,2].

Wśród biologicznych procesów otrzymywania wodoru, za najbardziej obiecującą uważa się ciemną fermentację wodorową [3], w której substraty organiczne są przekształcane bez udziału światła przez bakterie w procesie oddychania beztlenowego. Ciemna fermentacja zapewnia duże szybkości produkcji gazu, co przekłada się na mniejsze koszty aparatury [4]. Bilans energetyczny wytwarzania wodoru tą metodą jest również bardzo korzystny. Stosunek energii uzyskanej w postaci wodoru do nakładów energetycznych w jego wytwarzaniu w przypadku ciemnej fermentacji wynosi 1,9.

Rodzaj fermentacji wodorowej zależy od tego, jaki związek chemiczny stanowi jej główny produkt końcowy w fazie ciekłej. Zatem rozróżnia się fermentacje masłową i butanolową, w których biorą udział bakterie z rodzaju *Clostridium* oraz fermentację prowadzoną przez bakterie z rodzaju *Enterobacter* i *Bacillus*, w wyniku, której powstaje mieszanina kwasów organicznych. Na przebieg fermentacji i jej wydajność ma wpływ rodzaj pożywki i użytego substratu, a także temperatura [4, 5], pH pożywki oraz obecność jonów

metali [6]. W pożywce poza bakteriami produkującymi wodór mogą rozwijać się także metanogeny i acetogeny - bakterie wykorzystujące wodór w swoich procesach życiowych. Zahamowanie procesów metanogenezy i acetogenezy można uzyskać przez obróbkę termiczną osadu czynnego [7], obniżenie pH pożywki lub dodatek związków selektywnie hamujących procesy metanogenezy [8].

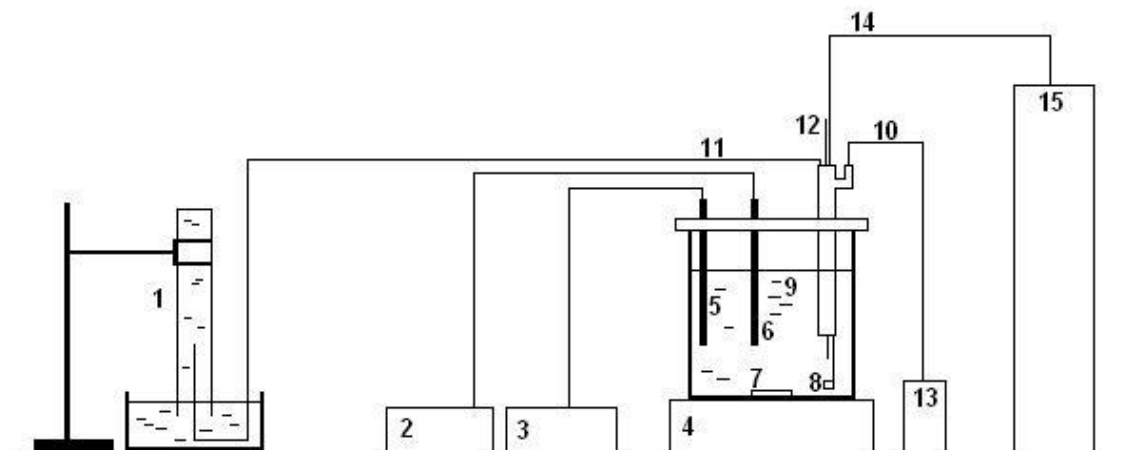
Podczas procesu fermentacji zachodzą złożone przemiany biochemiczne, których efektem, oprócz produktów pożądaných, jest wiele niekorzystnych produktów ubocznych, szczególnie gdy przebieg procesu nie znajduje się pod pełną kontrolą. Wówczas mogą też mieć miejsca różnego rodzaju zakłócenia procesu, prowadzące do istotnego spadku efektywności, lub wręcz całkowitego jego zatrzymania. Dlatego podczas opracowywania technologii otrzymywania biowodoru ważnym zagadnieniem jest przygotowanie adekwatnych procedur analityki procesowej fazy gazowej i ciekłej, które zapewnią monitorowanie przebiegu procesu fermentacji.

Niniejsza praca jest pierwszą z serii dotyczących opracowania optymalnych procedur procesowej kontroli beztlenowej fermentacji ciemnej podczas badań możliwości adaptacji bakterii *Enterobacter aerogenes* do otrzymywania wodoru.

## 2. METODYKA BADAŃ

### 2.1. Proces fermentacji

Fermentację prowadzono w bioreaktorze o pojemności 1,5 litra, wyposażonym w czujnik pomiaru pH (EPP-3i, Elemtron) oraz czujnik zawartości tlenu – elektrodę tlenową (Figaro, Hawna Instruments), czujnik temperatury podłączony do urządzenia grzewczego, dopływ i odpływ gazu (azot), doprowadzenie roztworu HCl, mieszadło magnetyczne oraz przewód do okresowego pobierania próbek medium fermentacyjnego. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na Rys. 1. Zaizolowany termicznie bioreaktor ustawiono na mieszadle magnetycznym z grzaniem (IKA Werke GmbH & Co. KG.). Objętość wydzielonego gazu mierzono cylindrem miarowym zanurzonym w kąpielii wodnej. W trakcie trwania fermentacji pobierano próbki fazy gazowej oraz medium fermentacyjnego.



Rys 1. Schemat stanowiska pomiarowego: 1 – cylinder do pomiaru objętości wydzielonego gazu, 2 – pH-metr, 3 – woltomierz, 4 – mieszadło magnetyczne z grzaniem, 5 – elektroda tlenowa, 6 – elektroda pH-metryczna, 7 – śmigło mieszadła magnetycznego, 8 – spiek porowaty, 9 – medium hodowlane, 10 – dopływ roztworu HCl, 11 – odpływ wydzielonego gazu, 12 – trójnik do pobierania próbki gazu, 13 – zbiornik z HCl, 14 – przewód doprowadzający gaz (N<sub>2</sub>), 15 – butla z azotem

Fermentacje prowadzono w warunkach beztlenowych, w temperaturze 37 °C, stosując bakterie *Enterobacter aerogenes*, będące względnie beztlenowymi, Gram-ujemnymi pałeczkami. Jako medium hodowlane wykorzystano pożywkę tioglikolanową. Sterylną pożywkę (1 dm<sup>3</sup>) wraz z gliceryną odtleniano azotem o czystości 99,9 %. Czas trwania fermentacji wynosił ok. 20 godzin.

## 2.2. Chromatografia gazowa

Do określenia składu wytwarzanego w czasie fermentacji gazu zastosowano dwa chromatografy gazowe. Pierwszy z nich służył do oznaczania wodoru i był wyposażony w kolumnę o długości 1,1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełnioną sitem molekularnym o wielkości porów 5 Å i granulacji 0,43-0,12 mm, termostat (GAS Chromatograf GCHF 18,3), detektor przewodności cieplnej (TCD) oraz rejestrator. Temperatura kolumny, dozownika i detektora wynosiły odpowiednio 100°C, 300°C, 110°C, a przepływ gazu wynosił 12,8 cm<sup>3</sup>/min. Drugi z chromatografów, do oznaczania zawartości CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, wyposażony był w metalową kolumnę o długości 1,1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełnioną Porapakiem Q® o granulacji 80-120 mesh, termostat (GAS Chromatograf GCHF 18,3), detektor przewodności cieplnej (TCD) oraz rejestrator. Temperatura kolumny, dozownika, detektora wynosiły odpowiednio 60°C, 200°C i 310°C, przepływ gazu wynosił 18,3 cm<sup>3</sup>/min. We wszystkich oznaczeniach jako gaz nośny stosowano N<sub>2</sub> o czystości 99,9 %. Stężenia badanych gazów określano metodą krzywych kalibracyjnych.

## 2.3. Chromatografia cieczowa

W fazie ciekłej oznaczano zawartość gliceryny, glukozy, etanolu, kwasu mrówkowego, octowego i mlekowego. Pobrane z bioreaktora próbki analizowano za pomocą wysokosprawnego chromatografu cieczowego składającego się z trójkanałowej pompy L-6200 Inteligent Pump (Merck-Hitachi), trójkanałowego degazera (Uniflows), zaworu dozującego Rheodyne Rh 7161 (Rheodyne), sześci drogowego zaworu zmiany kierunku przepływu fazy ruchomej (Knauer), detektora fotometrycznego adsorpcji nadfioletu z matrycą fotodiodową UV-VIS DAD, LaChrom L-7450 (Merck), detektora refraktometrycznego RI LaChrom L-7490 (Merck). W badaniach zastosowano kolumnę RP Zorbax SB-Aq (Agilent) 150 x 4,6 mm, 3,5 µm. Fazę ruchomą w warunkach elucji izokratycznej stanowił roztwór H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o pH 2,5. Po każdej analizie stosowano przepływ zwrotny eluentu lub płukanie kolumny 100 % acetonitrylem oraz 0,005 M roztworem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o pH 2,1. Zebrane dane przetwarzano za pomocą programu D-7000 HSM.

## 3. WYNIKI

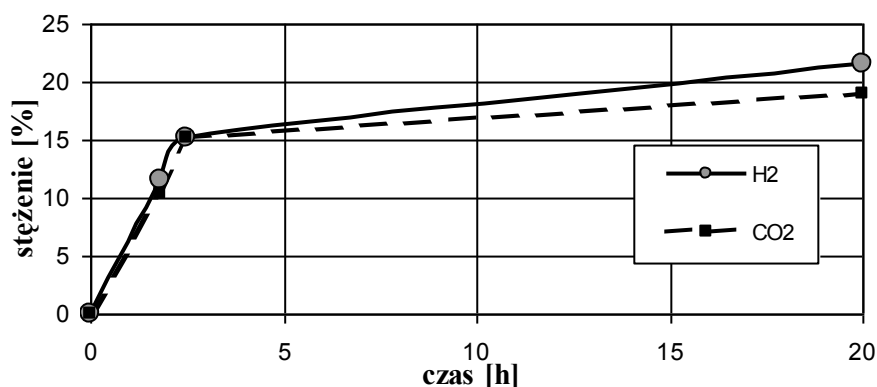
W Tabeli 1 przedstawiono równania wyznaczone podczas kalibracji dla wodoru, ditlenku węgla, metanu i tlenku węgla na kolumnach wypełnionych Porapakiem Q i sitem molekularnym. Niskie współczynniki korelacji otrzymane dla tlenu i tlenku węgla podczas oznaczeń na kolumnie z Porapakiem Q wynikają ze słabego rozdziału tych składników. Polepszenie warunków rozdziału można osiągnąć np. zmieniając gaz nośny z azotu na hel, który ma mniejszą masę molową. Ponadto pik od dwutlenku węgla rejestrowany na chromatogramach podczas analiz prowadzonych na kolumnie z Porapakiem Q jest pikiem ujemnym, dlatego rejestrator danych powinien mieć możliwość pracy zarówno w dodatnimi jak i ujemnymi sygnałami przekazywanymi z detektora. Na Rys. 1 przedstawiono otrzymane zmiany stężenia wodoru i ditlenku węgla podczas fermentacji.

W Tabeli 2 przedstawiono parametry retencji dla substancji wzorcowych. Wyznaczone czasy retencji i współczynniki retencji pozwalają zidentyfikować oznaczaną substancję. Ponadto należy podkreślić, że wykorzystywana metoda charakteryzuje się wysoką powtarzalnością otrzymywanych wyników. Przykładowy chromatogram otrzymany podczas

analizy medium fermentacyjnego przedstawiono na Rys.2. Analizę prowadzono przy większym przepływie eluentu, dlatego otrzymane czasy retencji badanych składników mieszaniny są krótsze i np. dla kwasu octowego pik pojawia się po ok. 2,2 min. Zwiększenie przepływu eluentu skraca czas analizy, nie wpływając na wiarygodność otrzymanych wyników.

Tabela 1. Kalibracja składników fazy gazowej; Porapak Q: ciśnienie 0,8 at, temperatura 60°C, przepływ 12,77 cm<sup>3</sup>/min, próbka 0,2 cm<sup>3</sup>; sito molekularne: ciśnienie 0,34 at, temperatura 100°C, przepływ 18,26 cm<sup>3</sup>/min, próbka 0,2 cm<sup>3</sup>

Kolumna	Substancja	Czas retencji, s	Równanie	R
Porapak Q	CH <sub>4</sub>	84	$y=0,113x-0,040$	0,999
	CO <sub>2</sub>	138	$y=0,573x-0,494$	0,992
	CO	72	$y=0,218x-0,474$	0,717
Sito molekularne	H <sub>2</sub>	28	$y=0,225x+2,309$	0,938
	O <sub>2</sub>	52	$y=0,167x-0,121$	0,826
	CH <sub>4</sub>	120	$y=0,399x-0,527$	0,994

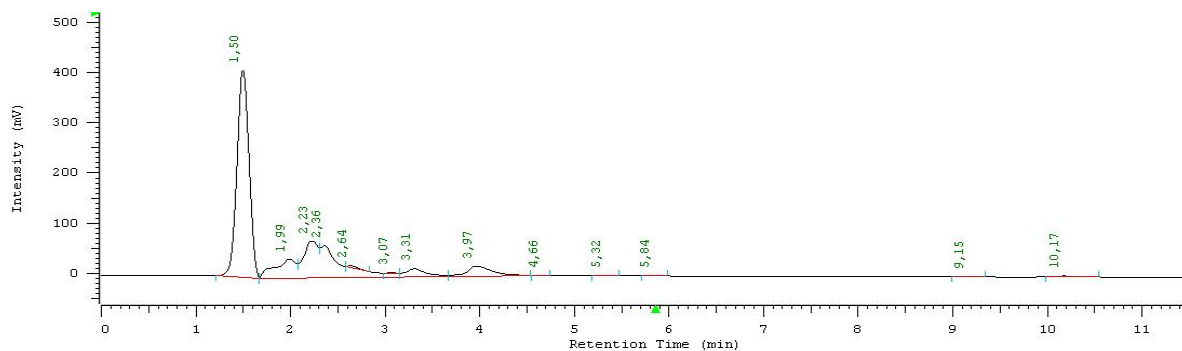


Rys. 1. Zmiany stężenia wodoru i dwutlenku węgla podczas fermentacji pożywki tioglikolowej; oznaczenia H<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> w warunkach podanych dla kalibracji

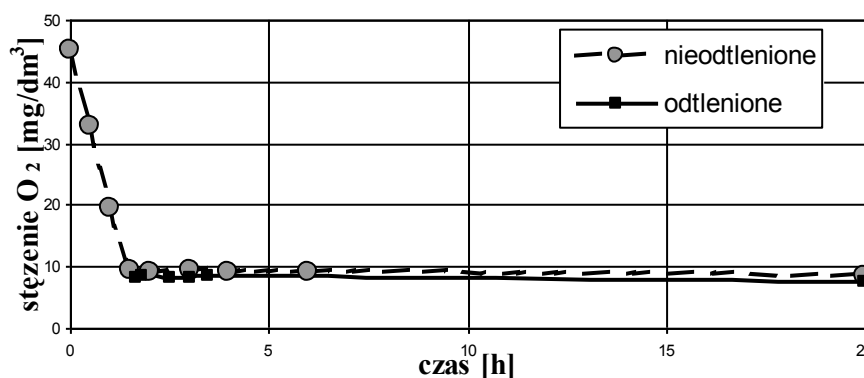
Ważne dla prowadzenia procesu fermentacji jest utrzymywanie warunków beztlenowych. Zmiany stężenia tlenu w medium fermentacyjnym nieodtlenionym i odtlenionym azotem przed dodaniem bakterii przedstawiono na Rys. 3. Na początku fermentacji prowadzonej w nieodtlenionym medium obserwuje się spadek stężenia tlenu, co jest spowodowane najprawdopodobniej prowadzeniem wydajniejszych energetycznie procesów tlenowych przez bakterie. Później, gdy stężenie tlenu ustala się na poziomie ok. 8-9 mg/dm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> bakterie w warunkach beztlenowych produkują wodór.

Tabela 3. Czasy retencji i współczynniki retencji dla substancji wzorcowych; detektor RI, eluent 0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, przepływ 0,5 cm<sup>3</sup>/min, t<sub>0</sub>=3,75 min

Substancja	Czas retencji, min	R
Gliceryna czysta	4,11	0,096
Gliceryna techniczna	4,11	0,096
Glukoza	4,39	0,171
Etanol	5,28	0,408
Kwas mrówkowy	4,46	0,189
Kwas octowy	5,52	0,472
Kwas mlekowy	5,02	0,339
Kwas masłowy	5,62	0,499



Rys.2. Chromatogram próbki medium fermentacyjnego, zawierającego pożywkę tioglikolanową i glicerynę techniczną w ilości 2,5 g/dm<sup>3</sup>, kolumna Zorbax SB-Aq 150x4,6 mm, 3,5 μm, 0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, przepływ eluneta 1,2 cm<sup>3</sup>/min, detektor RI



Rys. 3. Stężenie tlenu w medium fermentacyjnym podczas trwania fermentacji medium hodowlanego nieodtlenionego i wstępnie odtlenionego.

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że do analizy fazy gazowej pod względem oznaczania wodoru, tlenu, tlenku oraz ditlenku węgla w zakresie zawartości w badanych gazach procesowych na poziomie powyżej ok. 200 ppmv, celowe jest stosowanie, albo zestawu dwóch chromatografów GC, każdy z detektorem TCD i jeden z kolumną typu 5A, a drugi Porapak Q, albo jednego aparatu z dwoma dozownikami i dwiema w/w kolumnami, z których wylot jednej jest przyłączony do jednego, a z drugiej - do drugiego kanału detektora TCD. W każdym przypadku system rejestracji i przetwarzania danych pomiarowych musi być zdolny do "odwracania" pików, albo do rejestracji tak dodatnich, jak ujemnych sygnałów napięciowych.

Badania wykazały także, że do rozdzielania i oznaczania karboksylowych kwasów organicznych oraz gliceryny w fazie ciekłej można zastosować kolumnę ZORBAX SB-Aq. (korzystnie dwie takie kolumny połączone szeregowo), z rozcieńczonym  $H_2SO_4$  (o pH=2,5) jako eluentem oraz z dwoma detektorami RID i UV-VIS DAD. Detektor RID służy do wykonania oznaczeń, a drugi, do jednoznacznego określenia na podstawie widm UV oraz zastosowania procedury badania tzw. czystości pików, czy nie ma miejsca nałożenie koelujących pików innych składników badanej brzezki.

W praktyce bardziej korzystne jest stosowanie do analityki kolumny kationowymiennej oraz warunków wykluczania jonowego. W obu przypadkach, dzięki stosowaniu przepływu zwrotnego eluentu w kolumnie, można oceniać zmiany zawartości hydrofobowych składników w brzezczkach fermentacyjnych.

Można stwierdzić, że opisana metodyka zastosowania HPLC-RID-UV-VIS/DAD oraz kolumny SB-Aq pozwala na uzyskanie wiarygodnych informacji o przebiegu procesu beztlenowej fermentacji ciemnej wytwarzania biowodoru z gliceryny odpadowej w zakresie zawartości kwasów karboksylowych i gliceryny. Przy zastosowaniu dwóch w/w kolumn z tym samym eluentem, do kontroli procesu w zakresie analityki fazy ciekłej pod względem zawartości alkoholi, w tym gliceryny, kwasów karboksylowych oraz grup cukrów, otrzymywane informacje są bardziej wyczerpujące. W przypadku wykorzystania dwóch aparatów HPLC wyniki uzyskuje się w czasie kilkunastu minut. W przypadku posiadania jednego aparatu z systemem przełączania kolumn czas badania wynosi ok. pół godziny.

#### LITERATURA

- [1] Nakashimada Y., Kikuzaki T., Nishio N., Hydrogen and ethanol production from bio-diesel waste containing high concentration of glycerol using newly isolated *Enterobacter aerogenes* HU20,1 Journal of Bioscience and Bioengineering, 2009, 108, S114-S134.
- [2] Nemeth A., Kupsculik B., Sevela B., 1,3 propanodiol oxidoreductase production with *Kliesbiella pneumonia* DSM2026, World Journal of Microbiol. Biotechnol., 2003, 19, 659-663.
- [3] Nath K., Das D. Hydrogen From biomass, Current Sci., 2003, 85, 265-271.
- [4] Levin D.B., Islam R., Cicek N., Sparling R., Hydrogen production by *Clostridium thermocellum* 27405 from cellulosic biomass substrates, Int. J. Hydrogen Energy, 2006, 31, 1496-1503.
- [5] Kargi F., Eren N.S., Ozmihci S., Bio-hydrogen production From cheese whey powder (CWP) solution: comparison of thermophilic and mesophilic dark fermentations, Int. J. Hydrogen Energy, 2012, 37, 8338-8342.
- [6] Fang H.H.P., Liu H., Effect of ph on hydrogen production from glucose by mixed culture, Bioresour. Technol., 2002, 82, 87-93.
- [7] Kraemer J.T., Bagley D.M., Improving the yield from fermentative hydrogen production, Biotechnol. Lett., 2007, 29, 685-695.

[8] Hussy I., Hawkes F.R., Dinsdale R., Hawkes D.L., Continuous fermentative hydrogen production from sucrose and sugarbeet, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, 30, 471-483.

# USUWANIE AL(III) I ZN(II) ZE ŚCIEKÓW METODAMI FLOTACYJNYMI

**Bożenna Kawalec-Pietrenko, Piotr Rybarczyk**

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej,  
80-233 Gdańsk, ul. Narutowicza 11/12*

[kawalec@chem.pg.gda.pl](mailto:kawalec@chem.pg.gda.pl)

Słowa kluczowe: glin, cynk, flotacja, stopień wyflotowania

## 1. WSTĘP

Techniki separacji pianowej, m.in. flotacja jonowa i precypitacyjna, mogą być wykorzystywane do oczyszczania ścieków przemysłowych. Do głównych zalet wymienionych procesów należą niewysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, a także nieduże zapotrzebowanie na energię. Biorąc pod uwagę wysoką skuteczność flotacji jonowej i precypitacyjnej w odniesieniu do roztworów silnie rozcieńczonych, techniki te stanowią alternatywę wobec innych metod usuwania jonów metali ze ścieków, jak np. filtracja poprzedzana strącaniem [1].

W procesie flotacji jonowej powstaje związek pomiędzy jonem metalu a przeciwnie naładowaną grupą funkcyjną substancji powierzchniowo czynnej, tj. kolektora. W wyniku adsorpcji cząsteczek powstałego związku na powierzchni pęcherzy gazu wznoszących się w warstwie barbotażowej, następuje przeniesienie metalu do piany tworzącej się nad warstwą cieczy. Stężenie metalu w kondensacie piany może być wielokrotnie większe, niż w roztworze poddawanemu flotacji [2].

Jeśli jony metali obecne w roztworze zostaną wytrącone np. w formie nierozpuszczalnych wodorotlenków, można przeprowadzić flotację precypitacyjną. Wówczas flotowany produkt powstaje w wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy ładunkiem powierzchniowym cząstek osadu a przeciwnie naładowanymi jonami kolektora [3].

Glin i cynk są obecne w ściekach powstających m.in. w zakładach prowadzących obróbkę elementów mosiężnych. Zarówno za względów ekologicznych, jak i ekonomicznych, usuwanie wymienionych metali ze ścieków przemysłowych jest konieczne. Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu pH surówki flotacyjnej oraz stężenia kolektora na skuteczność i przebieg procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej zachodzących w roztworach wodnych zawierających mieszaninę Al(III) i Zn(II). W ciągu ostatnich 40 lat pojawiło się wiele publikacji dotyczących procesów separacji pianowej prowadzonych w roztworach zawierających pojedyncze jony metali. Niewielka liczba publikacji przedstawiających wyniki badań jednoczesnych flotacji jonowej i precypitacyjnej dwu lub więcej metali obecnych w roztworze [4], a także fakt, iż w wyżej wymienionym typie ścieków występują przeważnie mieszaniny metali, uzasadniają celowość podjętych badań.

## 2. METODYKA BADAŃ I OBLICZEŃ

Badania przeprowadzono w sposób półperiodyczny w barbotażowej kolumnie flotacyjnej o wysokości 510 mm i średnicy 50 mm. Sprężone powietrze doprowadzono przez wmontowany w dno kolumny spiek szklany typu g-4. Do kolumny wprowadzono 1 dm<sup>3</sup> surówki. W ustalonych odstępach czasu pobierano próbki cieczy z kolumny. Stężenia cynku i glinu oznaczano spektrofotometrycznie [5, 6], stosując spektrofotometr HACH LANGE DR 5000. Przyjęto, iż czas flotacji wynosi 60 minut, ponieważ po wymienionym czasie prowadzenia procesu stężenia Al(III) i Zn(II) nie ulegały dalszym zmianom.



Surówkę flotacyjną otrzymano poprzez rozpuszczenie w wodzie destylowanej  $Zn(SO_4) \cdot 7H_2O$  (POCH) oraz  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$  (Fluka). Początkowe stężenie Al(III) i Zn(II) wynosiło odpowiednio 54,0 oraz 130,8 mg dm<sup>-3</sup>. Regulacji pH dokonywano za pomocą roztworów  $H_2SO_4$  lub NaOH. Następnie dodawano świeżo sporządzony roztwór substancji powierzchniowo czynnej. Jako kolektor anionowy stosowano dodecylosiarczan sodowy, SDS (POCH). Kolektorem kationowym był bromek cetylotrimetyloamoniowy, CTAB (International Enzymes Limited).

Efektywność flotacji jonowej i precypitacyjnej oceniano na podstawie wartości końcowego stopnia wyflotowania Al(III) lub Zn(II):

$$R_{\infty} = \frac{c_0 - c_{\infty}}{c_0} \quad (1)$$

Przebieg omawianych procesów opisano posługując się chwilowym stopniem wyflotowania:

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (2)$$

Dzieląc wyrażenie (2) przez (1) otrzymano względny stopień wyflotowania:

$$R_r = \frac{c_0 - c_t}{c_0 - c_{\infty}} \quad (3)$$

Obserwując kształt krzywych  $R = f(t)$  założono, że przebieg flotacji można opisać równaniem analogicznym do równania szybkości reakcji chemicznej pierwszego rzędu:

$$-\frac{dc}{dt} = k(c_t - c_{\infty}) \quad (4)$$

Całkując równanie (4) otrzymano:

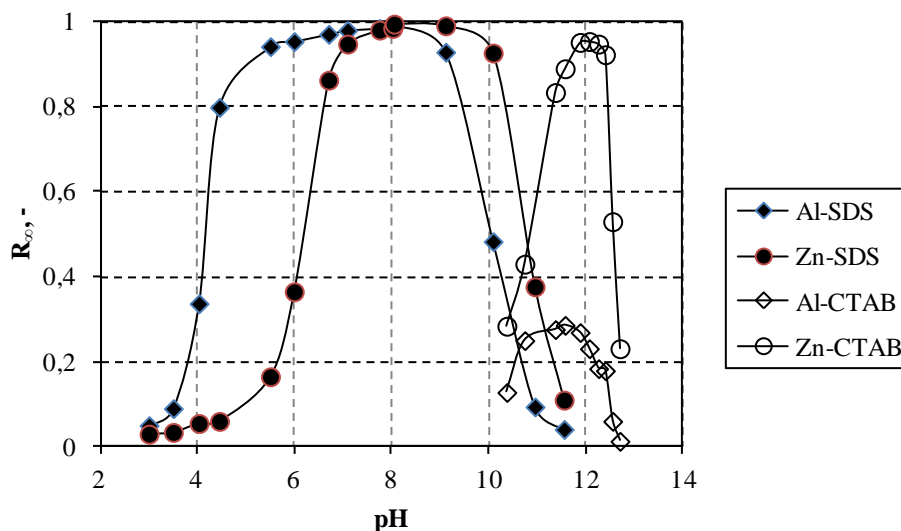
$$\ln|1 - R_r| = -kt \quad (5)$$

Do analizy przebiegów flotacji posłużono się równaniem (5).

### 3. WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Odczyn surówki flotacyjnej jest parametrem decydującym o mechanizmie przebiegu flotacji. Wynika to z formy, w jakiej metale występują w roztworze wodnym w określonych warunkach pH. Na rysunku 1 przedstawiono wpływ pH na efektywność jednoczesnych flotacji Al(III) i Zn(II). Prowadząc proces z kolektorem anionowym, najwyższe wartości końcowego stopnia wyflotowania dla glinu uzyskano w zakresie pH ok. 5 ÷ 9, natomiast w przypadku cynku dla pH 6,5 ÷ 10. Bliskie jedności wartości końcowego stopnia wyflotowania cynku uzyskano także dla pH ok. 11 ÷ 12,5, jeśli flotację prowadzono z kationowym CTAB.

Przedstawione na rysunku 1 wyniki można wytłumaczyć na podstawie przebiegów równowag jonowych dla glinu i cynku [7, 8]. Dla pH < 4 glin występuje w formie kationów, głównie jako  $Al^{3+}$ . W takich warunkach może przebiegać flotacja jonowa. Niskie wartości końcowego stopnia wyflotowania glinu wynikają ze stechiometrycznego niedoboru kolektora względem stężenia Al(III) w badanych warunkach. Dla pH > 4 wytrąca się nierozpuszczalny wodorotlenek glinu, a mechanizm przebiegu procesu zmienia się z flotacji jonowej na flotację precypitacyjną [3]. Wzrastają też wartości końcowego stopnia wyflotowania Al(III). Analogiczną sytuację można zaobserwować dla cynku gdy wartości pH są wyższe od 6.



Rys. 1. Zależność końcowego stopnia wyflotowania Al(III) i Zn(II) od pH roztworu:  $C_{\text{SDS}} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $C_{\text{CTAB}} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $u_G = 1,5 \text{ mm s}^{-1}$ .

W zakresie pH ok. 7 ÷ 9 przebiega flotacja precypitacyjna osadu zawierającego wodorotlenki glinu oraz cynku. Dla pH > 9 następuje rozpuszczanie  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a wartości końcowego stopnia wyflotowania glinu maleją.

Zgodnie z równowagami jonowymi dla cynku i glinu można przewidywać, że dla pH > 10,5 w roztworze, poza formami nierozpuszczalnymi, obecne są aniony  $\text{Al}(\text{III})$  i  $\text{Zn}(\text{II})$ . Wskutek adsorpcji jonów  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , a także  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  i  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , następuje zmiana ładunku powierzchniowego osadu z dodatniego na ujemny. Dlatego też dla pH > 10 efektywność flotacji z anionowym SDS maleje, a dla skutecznej realizacji procesu należy zastosować kolektor kationowy. Dla pH > 10 glin występuje w formie rozpuszczalnej, stąd wartości końcowego stopnia wyflotowania Al(III) są niskie.

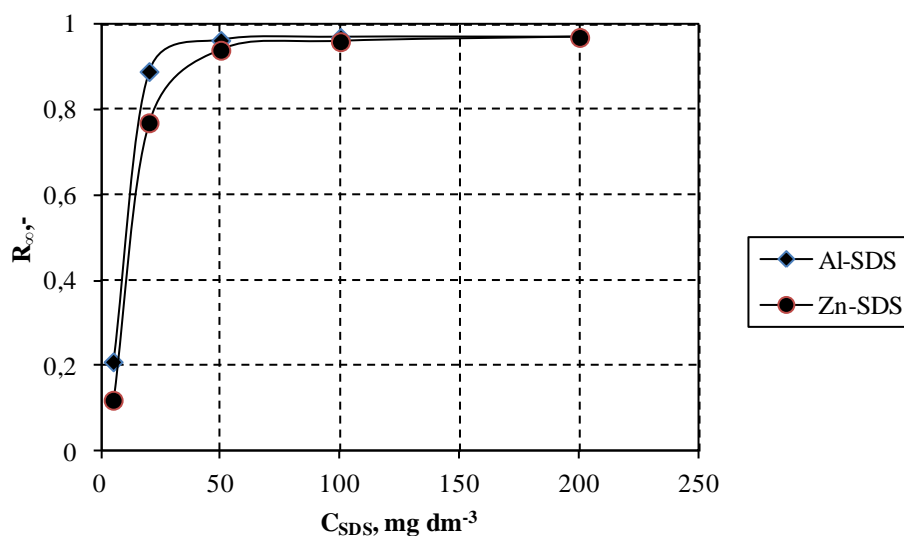
Tablica 1. Zestawienie wartości stałych szybkości flotacji Al(III) i Zn(II) dla różnych wartości pH surówki flotacyjnej:  $C_{\text{SDS}} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $C_{\text{CTAB}} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $u_G = 1,5 \text{ mm s}^{-1}$ .

pH	$k_{\text{Al}}, \text{min}^{-1}$	$k_{\text{Zn}}, \text{min}^{-1}$	kolektor
5,34	0,765	0,278	SDS
6,17	0,869	0,798	
7,09	0,943	0,987	
8,05	1,247	1,239	
9,11	0,737	1,103	
10,70	0,120	0,234	CTAB
11,02	0,109	0,228	
11,37	0,087	0,154	
12,20	0,084	0,117	
12,70	0,078	0,091	

Wartość pH surówki flotacyjnej wpływa nie tylko na efektywność flotacji, ale także na jej przebieg. Zgodnie z wynikami przedstawionymi w tablicy 1, najwyższe wartości stałych szybkości flotacji Al(III) i Zn(II) uzyskano dla pH ok. 8, gdy proces prowadzono z anionowym SDS. Wymieniona wartość pH znajduje się wewnątrz zakresu wartości pH, dla których flotacja przebiega z najwyższą efektywnością (Rys. 1). Wpływ pH na szybkość flotacji można wytłumaczyć analizując zmiany stałych szybkości flotacji Zn(II) w zależności od pH (tablica 1). Wartości  $k_{\text{Zn}}$  wzrastają w zakresie pH ok. 5,3 ÷ 8. W wymienionym

zakresie pH zachodzi wytrącanie osadu  $Zn(OH)_2$  [7]. Mechanizm przebiegu procesu zmienia się z flotacji jonowej w kierunku szybciej przebiegającej flotacji precypitacyjnej[9]. Spadek wartości stałych szybkości flotacji dla  $pH > 9$  wynika ze wzrostu udziału form rozpuszczalnych, głównie  $Al(OH)_4^-$  [8]. Maleje wówczas dodatni ładunek osadu, a więc mniej ujemnie naładowanych jonów kolektora potrzeba do utworzenia obojętnego elektrycznie aglomeratu, ulegającego flotacji precypitacyjnej. Wolne jony kolektora konkurują z wspomnianymi aglomeratami w zajmowaniu dostępnej przestrzeni na powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz, stąd wartości stałych szybkości  $Al(III)$  i  $Zn(II)$  maleją.

Analogicznie wytłumaczyć można spadek stałych szybkości flotacji  $Al(III)$  i  $Zn(II)$  z kationowym CTAB. Zgodnie z równowagami jonowymi dla cynku i glinu, dla  $pH > 10,5$  w roztworze wzrasta stężenie rozpuszczalnych form glinu i cynku. Ponadto, dla  $pH > 12,5$  wzrasta rozpuszczalność  $Zn(OH)_2$ , mechanizm przebiegu procesu zmienia się z flotacji precypitacyjnej na jonową, a wartości stałych szybkości flotacji  $Al(III)$  i  $Zn(II)$  maleją.



Rys. 2. Wpływ stężenia SDS na wartości końcowego stopnia wyflotowania  $Al(III)$  i  $Zn(II)$ :  $pH = 8,05$ ;  $u_G = 1,5\ mm\ s^{-1}$ .

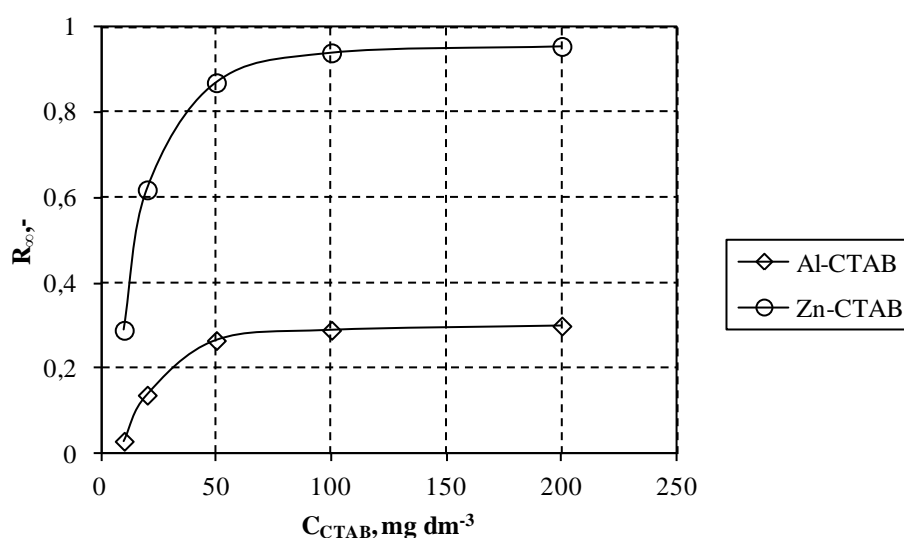
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wpływ stężenia kolektorów anionowego oraz kationowego, na efektywność flotacji  $Al(III)$  i  $Zn(II)$ . Wpływ stężenia obydwu typów kolektora na efektywność i przebieg flotacji zbadano dla wartości  $pH$  odpowiadających najwyższym wartościom końcowego stopnia wyflotowania glinu i cynku (zgodnie z Rys. 1). Dla stężeń  $C_{SDS} > 50\ mg\ dm^{-3}$  oraz dla  $C_{CTAB} > 100\ mg\ dm^{-3}$ , dalszy wzrost stężenia kolektora nie powoduje wzrostu wartości końcowego stopnia wyflotowania zarówno  $Al(III)$ , jak i  $Zn(II)$ .

Tablica 2. Zestawienie wartości stałych szybkości flotacji  $Al(III)$  i  $Zn(II)$  dla różnych stężeń SDS:  $pH = 8,05$ ;  $u_G = 1,5\ mm\ s^{-1}$ .

$C_{SDS}, mg\ dm^{-3}$	$k_{Al}, min^{-1}$	$k_{Zn}, min^{-1}$
20	1,383	1,410
50	1,247	1,239
100	0,724	0,738
200	0,402	0,384

Zgodnie z danymi zamieszczonymi w tablicach 2 i 3, wzrost stężenia kolektora powoduje spadek wartości stałych szybkości flotacji glinu i cynku. Wytłumaczyć to można analizując

proces prowadzony z anionowym SDS dla  $\text{pH} = 8,05$ . We wskazanych warunkach eksperymentu (Rys. 2, tablica 2), Al(III) i Zn(II) występują w formie nierozpuszczalnych wodorotlenków, a proces przebiega zgodnie z mechanizmem flotacji precypitacyjnej. Jeśli stężenie kolektora przekroczy wartość niezbędną dla uzyskania wartości końcowego stopnia wyflotowania glinu i cynku bliskich jedności, tj. ok.  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ , dalszy wzrost stężenia kolektora będzie powodował wzrost stężenia wolnych jonów SDS w roztworze. Wzrasta wówczas współzawodnictwo, w zajmowaniu dostępnego miejsca na powierzchni pęcherzy gazów, pomiędzy wolnymi jonami surfaktantu, a agregatami pokrytymi monowarstwą kolektora, zawierającymi nierozpuszczalne formy Al(III) i Zn(II). Ponieważ przypuszcza się, że adsorpcja jonów substancji powierzchniowo czynnej zachodzi szybciej niż adsorpcja wspomnianych aglomeratów, wartości stałych szybkości flotacji glinu i cynku maleją ze wzrostem stężenia kolektora [2]. W podobny sposób można tłumaczyć spadek wartości stałych szybkości Al(III) i Zn(II) ze wzrostem stężenia kationowego CTAB (tablica 3).



Rys. 3. Wpływ stężenia CTAB na wartości końcowego stopnia wyflotowania Al(III) i Zn(II):  $\text{pH} = 12,20$ ;  $u_G = 1,5 \text{ mm s}^{-1}$ .

Tablica 3. Zestawienie wartości stałych szybkości flotacji Al(III) i Zn(II) dla różnych stężeń CTAB:  $\text{pH} = 12,20$ ;  $u_G = 1,5 \text{ mm s}^{-1}$ .

$C_{\text{SDS}}, \text{mg dm}^{-3}$	$k_{\text{Al}}, \text{min}^{-1}$	$k_{\text{Zn}}, \text{min}^{-1}$
20	0,161	0,261
50	0,093	0,184
100	0,084	0,117
200	0,063	0,083

#### 4. PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że podczas jednoczesnej flotacji Al(III) i Zn(II) najwyższe wartości stopnia wyflotowania obydwu pierwiastków występują w zakresie  $\text{pH} 7 \div 9$ . We wskazanym zakresie  $\text{pH}$  przebieg procesu odbywa się zgodnie z mechanizmem flotacji precypitacyjnej. Wartość  $\text{pH}$  surówki jest kluczowym parametrem wpływającym na szybkość procesów flotacji, przy czym proces flotacji precypitacyjnej przebiega z większą szybkością niż flotacja jonowa. Najwyższe wartości stałych szybkości flotacji glinu oraz cynku uzyskano dla  $\text{pH}$  około 8.

Stwierdzono, że wzrost stężenia kolektora powoduje spadek wartości stałych szybkości flotacji Al(III) i Zn(II).

## SPIS OZNACZEŃ

$c_0$	- stężenie Al(III) lub Zn(II) w surówce, $\text{mg dm}^{-3}$
$c_\infty$	- stężenie Al(III) lub Zn(II) po zakończeniu flotacji, $\text{mg dm}^{-3}$
$C_{CTAB}$	- stężenie bromku cetylotrimetyloamoniowego, $\text{mg dm}^{-3}$
$C_{SDS}$	- stężenie dodecylosiarczanu sodowego, $\text{mg dm}^{-3}$
$c_t$	- chwilowe stężenie Al(III) lub Zn(II), $\text{mg dm}^{-3}$
$k$	- stała szybkości flotacji, $\text{min}^{-1}$
$R$	- chwilowy stopień wyflotowania, -
$R_\infty$	- końcowy stopień wyflotowania, -
$R_r$	- względny stopień wyflotowania, -
$t$	- czas flotacji, min
$u_G$	- prędkość przepływu powietrza flotującego, $\text{mm s}^{-1}$

## LITERATURA

- [1] Fenglian F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Env. Manag.*, 2011, 92, 407-418.
- [2] Kawalec-Pietrenko B., Rybarczyk P., Badania wstępne kinetyki flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu, *Inż. Ap. Chem.*, 2012, 6, 336-337.
- [3] Kawalec-Pietrenko B., Rybarczyk P., Efektywność flotacji jonowej i precypitacyjnej mieszaniny jonów cynku i glinu, *Inż. Ap. Chem.*, 2012, 6, 338-339.
- [4] Jurkiewicz K., Adsorptive bubble separation of zinc and cadmium cations in the presence of ferric and aluminum hydroxides, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2005, 286, 559-563.
- [5] Mochizuki T., Kuroda R., Rapid continuous determination of aluminum in copper-base alloys by flow-injection spectrophotometry, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 1982, 1, 11-15.
- [6] Studlar K., Janousek J., The photometric determination of zinc with xylenol orange, *Talanta*, 1961, 8, 203-206.
- [7] Polat H., Erdogan D., Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, *J. Hazard. Mat.*, 2007, 148, 267-273.
- [8] Pnias D., Asimidis P., Paspaliaris I., Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment, *Hydrometallurgy*, 2001, 1, 15-29.
- [9] Kawalec-Pietrenko B., Rybarczyk P., Możliwości sterowania kinetyką wydzielania pojedynczych jonów w procesie jednoczesnej flotacji kilku jonów metali, *Inż. Ap. Chem.*, 2013, 5, 433-434.

## SPOSÓB ZAGOSPODAROWANIA ROZDROBNIONEJ BIOMASY DRZEWNEJ

Włodzimierz Ciesielczyk, Anita Kamińska - Pękala

Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej,  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

[wlodek@chemia.pk.edu.pl](mailto:wlodek@chemia.pk.edu.pl)

Słowa kluczowe: biomasa drzewna, suszenie fluidalne

### 1. WSTĘP

Rozdrobniona biomasa drzewna (szczapy, zrębki, trociny, ścinki, kora itp.) znajduje się w dostatecznej ilości na terenie całej Polski i staje się bardzo pożądanym surowcem energetycznym, co jest zgodne z wytycznymi Unii Europejskiej [1] oraz listą priorytetowych zadań suszarnictwa przedstawianą na specjalistycznych konferencjach naukowych i rekomendowanych do rozwiązania przez Komitety; Inżynierii Chemicznej i Procesowej oraz Termodynamiki i Spalania Polskiej Akademii Nauk.

Biomasa drzewna może okazać się kluczem do rozwiązania problemu: jak pogodzić zwiększające się zapotrzebowanie na energię z koniecznością zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. W skali lokalnej ważnym źródłem biomasy może być surowiec pozyskiwany z przecinek leśnych i cięć pielęgnacyjnych na terenach zielonych i w sadach. Duże znaczenie może mieć biomasa z upraw celowych (rośliny energetyczne).

Do oceny energetycznej biomasy obowiązują takie same zasady jak do oceny tradycyjnych paliw. Do najważniejszych kryteriów należą: wartość opałowa, zawartość wilgoci, popiołu i siarki, charakterystyczne temperatury topliwości popiołu, zawartość części lotnych i uziarnienie. Największą zaletą biomasy jest zerowy bilans ditlenku węgla, uwalnianego podczas spalania biomasy, a także niższa niż w przypadku paliw kopalnych emisja tlenków siarki, tlenków azotu i tlenku węgla. Niekorzystną cechą biomasy jest jej wysoka i zmienna zawartość wilgoci, która zależy od jej rodzaju i okresu sezonowania oraz niska koncentracja energii w jednostce objętości powodująca utrudnienia w dystrybucji i jej użytkowaniu w postaci pierwotnej. Dodatkowo zbyt mała gęstość biomasy wpływa na koszty transportu i magazynowania. Dlatego też biomasa jest najczęściej produktem wytwarzanym, przetwarzanym i konsumowanym lokalnie: np. na terenie gminy.

Zarówno biomasa z plantacji energetycznych jak i odpady pochodzenia roślinnego mogą być wykorzystane poprzez bezpośrednie spalanie w kotłach. Aby jednak proces spalania był ekonomicznie i energetycznie atrakcyjny należy zieloną biomasę o wysokiej wilgotności przed spaleniem wysuszyć, aby podwyższyć jej wartość opałową. Wartość opałowa biopaliw stałych waha się od 6 – 8 MJ/kg dla biopaliw o wilgotności 50 – 60 % (biomasa świeża) przez 15 – 17 MJ/kg dla biopaliw podsuszonych do stanu powietrznie-suchego, których wilgotność wynosi 10 – 20 %, aż do około 19 MJ/kg dla biopaliw wysuszonych [2]. Dlatego też ważnym etapem przy produkcji i przetwarzaniu (granulacja) biomasy dla celów energetycznych jest suszenie pozyskanego produktu przy minimalizacji kosztów tego procesu.

**Suszenie w układzie fluidalnym charakteryzuje się korzystnymi wskaźnikami techniczno – ekonomicznymi [3].**

Dlatego też aktualne jest zagadnienie, będące przedmiotem niniejszego opracowania, poszukiwania rozwiązań zapewniających skuteczne warunki uzyskania efektywnej fluidyzacji rozdrobnionej biomasy drzewnej.

## **2. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE**

Badania możliwości fluidyzacji wybranych rodzajów rozdrobnionej biomasy prowadzi się na instalacji doświadczalnej, której schemat przedstawiono na rysunku 1. Powietrze będące czynnikiem fluidyzującym, tłoczone przez wentylator (8) przepływa przez nagrzewnicę elektryczną (4), komorę dystrybutora gazu (3) do kolumny (1) o średnicy podstawy  $D = 150$  mm, wysokości 1300 mm i kącie rozwarcia  $13^{\circ}$ , a następnie po przejściu przez złożę i cyklon (2) wydostaje się na zewnątrz. W trakcie badań dotyczących określenia warunków fluidyzacji badanych substancji wymieniano korpus suszarki na element wykonany ze szkła organicznego dla umożliwienia prowadzenia obserwacji wizualnych. Oprzyrządowanie stanowiska badawczego zapewnia otrzymanie danych niezbędnych do sporządzenia charakterystyk procesowych. Zestaw z wężyk (6) wraz z zaworami (5), umożliwia płynną regulację i pomiar natężenia przepływu doprowadzanego gazu. Spadki ciśnienia mierzono dwuramiennymi manometrami cieczowymi (10) oraz przyrządem TESTO 452 (Firmy Testoterm GmbH & Co.) wyposażonym w odpowiednią przystawkę. W trakcie badań istniała możliwość określenia intensywności pylenia (wywiewania) przez pomiar wysokości warstwy materiału zebranego w odbieralniku cyklonu (2).

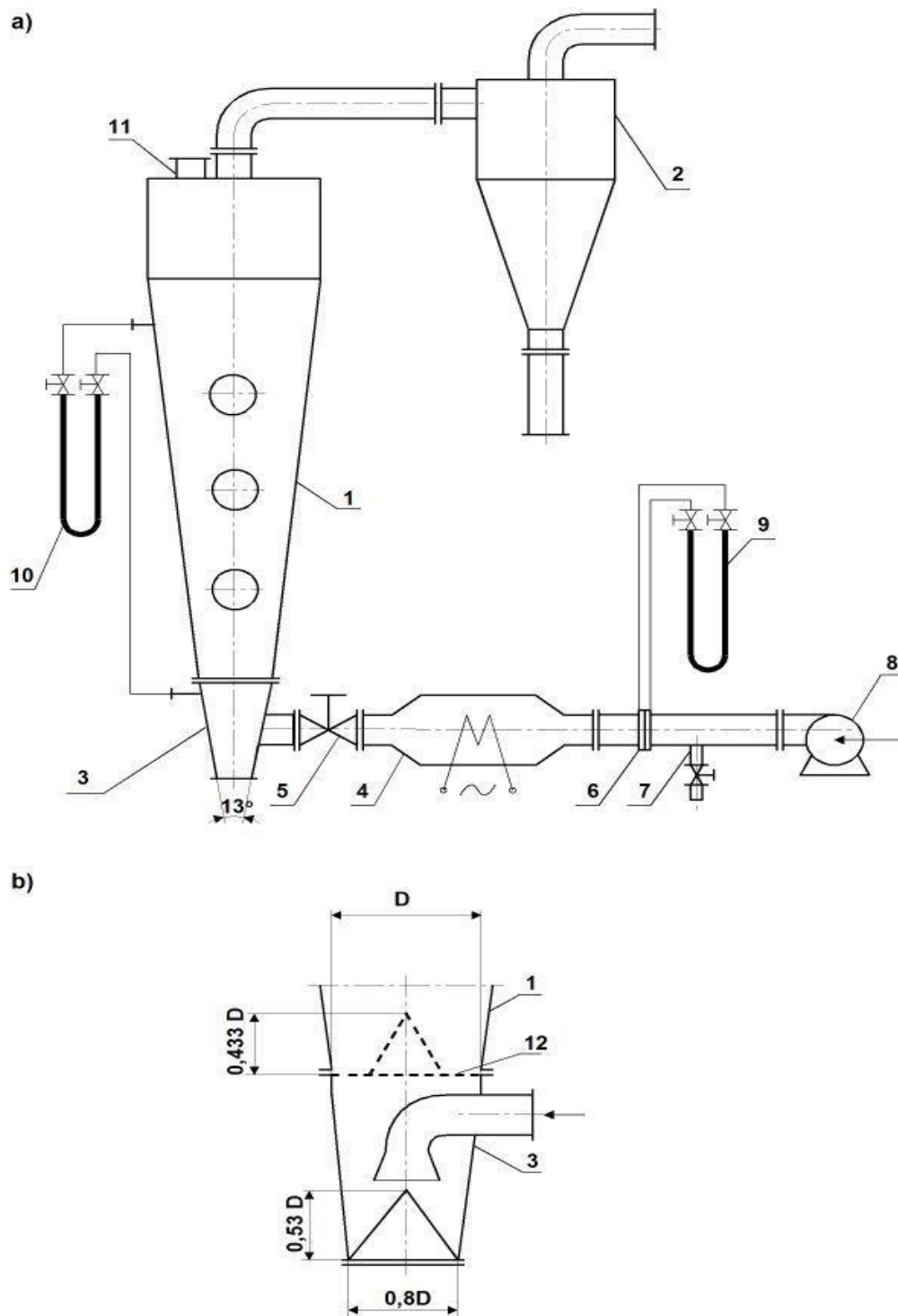
Najistotniejszym zagadnieniem technicznym było opracowanie odpowiedniej geometrii dystrybutora gazu [4,5] zapewniającego intensywne warunki w złożu. Istota konstrukcji polega na zainstalowaniu, na styku komory suszenia i komory dystrybutora specjalnego rusztu ze stożkiem (Rys. 1b). Pole powierzchni bocznej stożka rusztu równe jest połowie dolnej powierzchni przekroju poprzecznego komory suszenia. Stożek – podobnie jak powierzchnia pozioma rusztu – wykonany jest z blachy perforowanej. Przewód doprowadzający czynnik fluidyzujący umieszczony jest w komorze dystrybutora, w osi aparatu, w ten sposób, że otwór wylotowy zwrócony jest w kierunku podstawy suszarki ukształtowanej w formie stożka.

Struktura ładunku fluidalnego rozdrobnionej biomasy i charakter jej zmian są istotne dla prawidłowej organizacji suszenia tych substancji.

Badania eksperymentalne prowadzono ze zrębkami olchy, klonu i dębu pozyskanymi z wiosennych przycinek kosmetycznych zieleni miejskiej oraz rozdrobnionych odpadów sosny zebranych w lasach. Początkowa zawartość wilgoci testowanych materiałów zawarta była w granicach od 9,65 %, dla klonu, 14,8 % dla olchy, 10,9 % dla dębu do 24,7 % dla sosny. Zawartość wilgoci w danym materiale wyznaczano metodą bezpośrednią, susząc pobrane próbki do stałej masy w suszarce laboratoryjnej. Średnia średnica zastępcza analizowanych warstw biomasy wahała się w granicach od 9,56 mm do 19,73 mm. Ten parametr obliczano, jako sumę iloczynów udziałów masowych i średnic zastępczych poszczególnych frakcji uzyskanych z analizy sitowej [3].

Jednym z celów badań było określenie warunków procesowych zapewniających uzyskanie efektywnej fluidyzacji. W tym przypadku wyznaczano eksperymentalnie krzywe fluidyzacji dla różnych wysokości statycznych badanych materiałów prowadząc jednocześnie obserwacje wizualne układu [5].

Zachowanie się złoża fluidalnego jest różne w zależności od charakterystyki cząstek ciała stałego i strumienia fluidyzującego gazu. Istotnym problemem związanym z projektowaniem aparatów fluidyzacyjnych oraz modelowaniem matematycznym procesu jest określenie rodzaju i jakości fluidyzacji. Klasyfikację materiałów pod tym kątem, powiązaną z rozmiarem ziarna i jego gęstością opracował Geldart [3]. Wszystkie analizowane materiały zaliczają się do grupy D klasyfikacji Geldart.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: 1 – suszarka, 2 – cyklon, 3 – dystrybutor gazu, 4 – nagrzewnica, 5 – zawór, 6 – zwężka, 7 – bocznik, 8 – wentylator, 9,10 – manometry, 11 – zasyp, 12 – ruszt

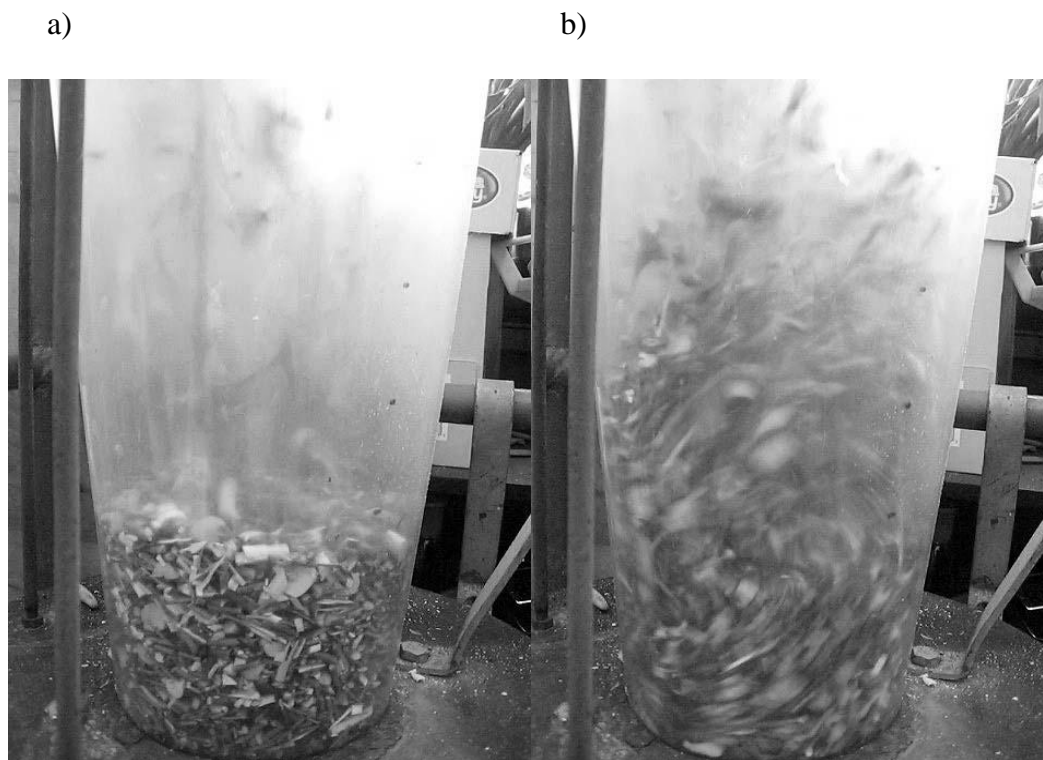
### 3. WYNIKI TESTÓW I Dyskusja

Dla wszystkich badanych materiałów stwierdzono możliwość uzyskania złoża fluidalnego. Dzięki zastosowanemu dystrybutorowi gazu uzyskano intensywne warunki hydrodynamiczne w badanych warstwach materiałów, przy czym najlepsze wyniki uzyskuje się dla wysokości statycznej złoża równej średnicy podstawy komory suszenia ( $H = D$ ) i wartości liczby fluidyzacji rzędu 2.

Dla zapewnienia skutecznej fluidyzacji analizowanych materiałów zastosowano oryginalny dystrybutor gazu [6] umożliwiający uzyskanie warstwy o właściwościach



pośrednich pomiędzy klasycznym złożem fluidalnym, złożem fontannowym i wirowym (rys 3). Korzyści techniczne wynikające z zastosowania proponowanego rozwiązania dystrybucji gazu to: intensyfikacja procesu suszenia rozdrobnionej biomasy drzewnej, ograniczenie pylenia (maksymalnie 4 % masy złoża w przeliczeniu na materiał suchy) z jednoczesną możliwością zwiększenia natężenia przepływu czynnika fluidyzującego oraz duża uniwersalność.



Rys. 2. Zmiana struktury układu fluidalnego zrębków olchy: a) liczba fluidyzacji równa 1,2, b) liczba fluidyzacji równa 2,5

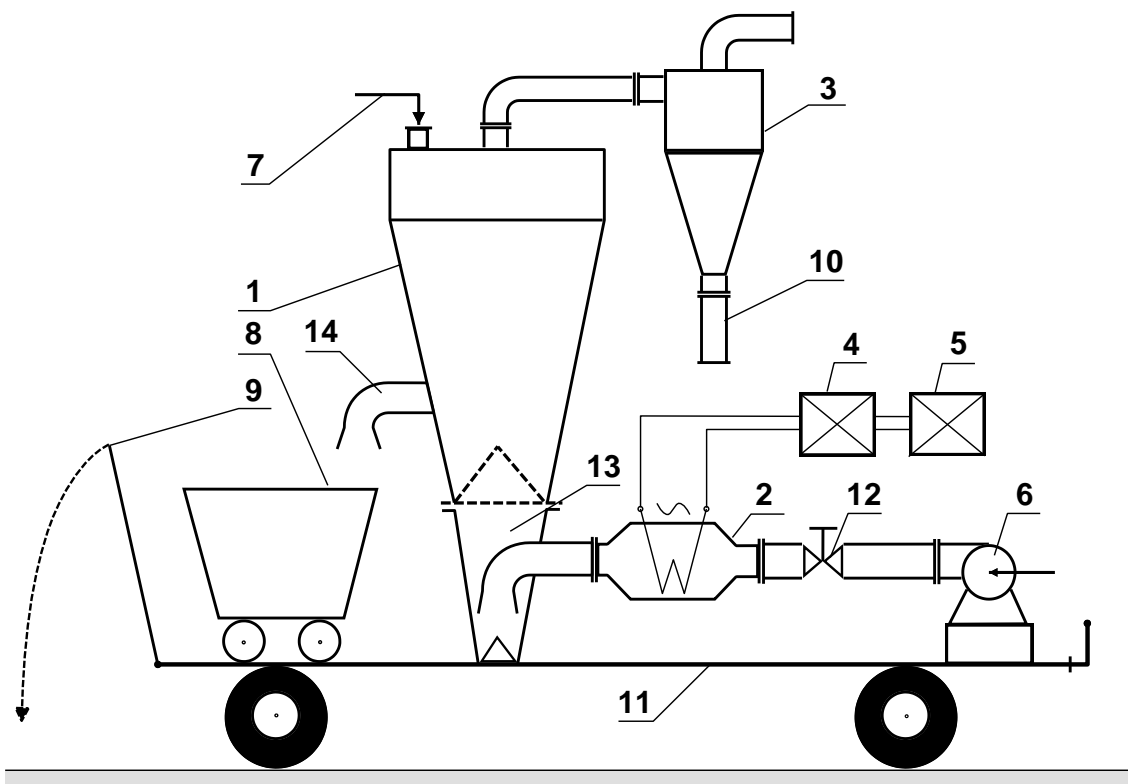
W oparciu o analizę zagadnienia proponuje się konstrukcję mobilnej suszarki fluidyzacyjnej, przy zastosowaniu rozwiązań zawartych w opisie wzoru użytkowego [6] pozwalającej na efektywne suszenia biomasy o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych, strukturalno – mechanicznych, czy sorpcyjnych w miejscu występowania surowca. Istotę takiego rozwiązania przedstawiono na rysunku 3.

#### **4. WNIOSKI**

Realizacja procesu fluidyzacji i jego efektywność w znacznym stopniu uzależnione są od elementu rozdzielającego gaz. Zastosowanie oryginalnego rozwiązania konstrukcyjnego dystrybutora gazu zapewnia intensywne warunki hydrodynamiczne w złożu, a tym samym skuteczną fluidyzację rozdrobnionej biomasy drzewnej.

Zaproponowana konstrukcja mobilnego zestawu suszarniczego przewidziana jest do wykorzystania w miejscach okresowego występowania odpadów biomasy.

Badania testowe są kontynuowane w szerokim zakresie zmian parametrów procesowych i rodzajów biomasy.



Rys.3. Idea mobilnego zestawu do suszenia w układzie fluidalnym rozdrobnionej biomasy: 1 – komora suszarki, 2 – nagrzewnica, 3 – cyklon, 4 – prądnica, 5 – silnik spalinowy, 6 – wentylator, 7 – króciec zasilający, 8 – wózek do odbioru produktu wysuszonego, 9 – ruchomy podest, 10 – komora odbioru, 11 – przyczepa, 12 – zawór regulacyjny, 13 – komora dystrybutora gazu, 14 – króciec wyprowadzający

Praca jest finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr N N209 105739.

## LITERATURA

- [1] Wojciechowska U., Unijny plan działania w sprawie biomasy, *Czysta Energia*, 2006, 1, 16-18.
- [2] Majtkowski J., Powrót do przeszłości, *Aeroenergetyka* 2006, 16, 28-32.
- [3] Mujumdar A.S., *Handbook of industrial drying*, Marcel Dekker, New York 1995, ISBN 0 – 8247 – 8996 – 2.
- [4] Ciesielczyk W., Novel Gas Distributor for Fluidized Bed Drying of Biomass, *Drying Technology*, 27, 1309-1315.
- [5] Kamińska A., Ciesielczyk W., 2012. Konstrukcja dystrybutora gazu, a efektywność suszenia fluidalnego wybranych rodzajów rozdrobnionej biomasy, *Inż. Ap. Chem.*, 2012, 51, 326-327.
- [6] Ciesielczyk W., Kamińska, A., Skoneczna J., Suszarka fluidyzacyjna do suszenia materiałów polidispersyjnych, zwłaszcza rozdrobnionej biomasy, *Opis Ochronny Wzoru Użytkowego*, PL 65937 Y1, 2012.

## NOWOCZESNE TRENDY W MECHANICZNO-BIOLOGICZNYM PRZETWARZANIU ODPADÓW

Maria Żygadło<sup>a</sup>, Marlena Dębicka<sup>b</sup>

<sup>a</sup> dr hab. inż., prof. PŚk, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia PP 7, 25-314 Kielce

<sup>b</sup> mgr inż., słuchacz studiów doktoranckich, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia PP 7, 25-314 Kielce

[mdebicka@tu.kielce.pl](mailto:mdebicka@tu.kielce.pl)

Słowa kluczowe: MBP odpadów, biosuszenie, respirometria

**Streszczenie:** W artykule omówiono rozwiązania stosowane w mechaniczno-biologicznej przeróbce (MBP) odpadów. Ponadto, w kontekście zmian prawnych przeanalizowano procedurę utraty statusu odpadu na rzecz powstania produktu podlegającego obrotowi handlowemu. Zaprezentowano technologię mechaniczno-biologicznego suszenia zmieszanych odpadów komunalnych, której celem jest produkcja paliwa alternatywnego. Proces biosuszenia jest w reaktorze przemysłowym o pojemności 158 m<sup>3</sup>. Po 14-dniowym suszeniu otrzymano odpady o wilgotności ok. 30%. W celu określenia stopnia stabilizacji odpadów, zmierzono aktywność oddechową metodą dynamiczną w respirometrze kompostowym Oxymax ER-10. Analizowano pobór tlenu w czasie 96 h dla frakcji 0-20 mm i 20-80 mm.

### 1. WPROWADZENIE

Odejście od najprostszej, a zarazem najbardziej niekorzystnej metody zagospodarowania odpadów, jaką jest unieszkodliwianie na składowiskach, stało się obecnie kluczowym wyzwaniem polskiej gospodarki odpadami komunalnymi. Szereg aktów prawnych wymusza obowiązek wdrażania innych rozwiązań zagospodarowania odpadów. Do najważniejszych regulacji prawnych należą ustawa o odpadach [1] wprowadzająca hierarchię sposobów postępowania z odpadami, Rozporządzenie Ministra Gospodarki [2] opisujące kryteria, jakie muszą spełniać odpady przyjmowane na składowiska, a także Rozporządzenie Ministra Środowiska [3] określające limity ilości składowanej frakcji biodegradowalnej. W świetle nowych regulacji prawnych mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów stało się rozwiązaniem alternatywnym dla składowania, pozwalającym zmniejszyć ilość odpadów kierowanych na składowiska oraz przygotować odpady do dalszego zagospodarowania. Według [4] w Polsce istnieje 61 zakładów mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów. Liczba ta, jest znacznie zaniżona, gdyż dane zebrano z wojewódzkich planów gospodarki odpadami, które nie zawsze dysponują aktualnymi zestawieniami.

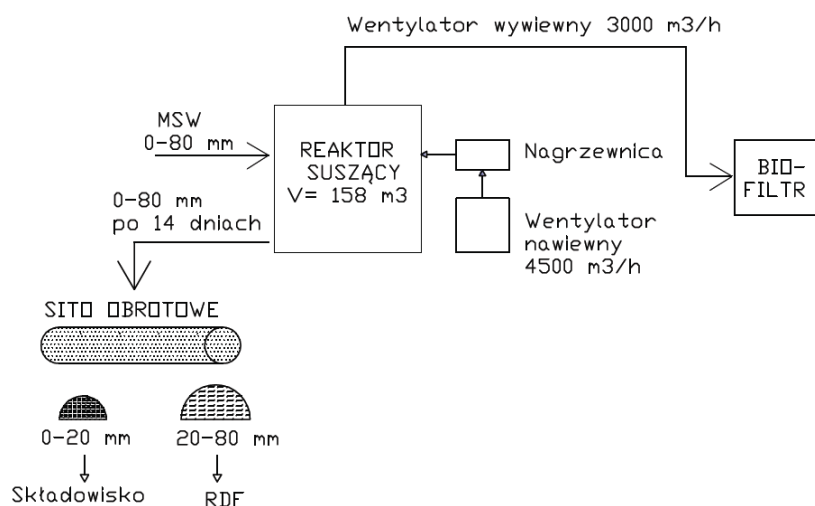
#### 1.1. Mechaniczno-biologiczna przeróbka odpadów (MBP).

Dzięki integracji procesów mechanicznych i biologicznych możliwa jest stabilizacja biologiczna, odzysk energii i surowców wtórnych, a także produkcja paliwa alternatywnego [5,6,7]. Rysunek 1 prezentuje rodzaje rozwiązań zastosowanych w MBP odpadów.

Tabela 1. Rodzaje MBP odpadów [oprac. własne].

MECHANICZNO-BIOLOGICZNA PRZERÓBKA ODPADÓW			
<b>CZĘŚĆ MECHANICZNA</b>		rozdrabnianie, przesiewanie, sortowanie, klasyfikacja, separacja	
<b>CZĘŚĆ BIOLOGICZNA</b>	<b>TELOWA</b>	kompostowanie	Produkcja kompostu
		stabilizacja	Stabilizacja odpadów kierowanych na składowisko
		bio-suszenie	Produkcja paliwa alternatywnego
	<b>BEZTELOWA</b>	fermentacja metanowa	

Mechaniczno-biologiczne suszenie (MBS) [8] jest stosunkowo nową technologią, przygotowującą odpad do produkcji paliwa alternatywnego. W porównaniu do innych rozwiązań w MBP, biologiczne suszenie zmieszanych odpadów komunalnych bazuje na maksymalnym odprowadzeniu wilgoci, przy jednoczesnym minimalnym rozkładzie substancji organicznej odpowiedzialnej [9]. Schemat omawianej technologii biosuszenia odpadów przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1: Schemat technologii do mechaniczno-biologicznego suszenia odpadów z aktywnym napowietrzaniem [oprac. własne].

## 1.2. Utrata statusu odpadu na rzecz produktu.

Określone rodzaje odpadów mogą utracić status odpadów przy spełnieniu wymagań wymienionych w Dziale I Rozdział 5 ustawy [1] oraz art. 6 Dyrektywy [10]. Utrata statusu odpadu na rzecz produktu możliwa jest po spełnieniu następujących kryteriów [1]:

- przedmiot lub substancja są powszechnie stosowane do konkretnych celów,
- istnieje rynek takich przedmiotów lub substancji lub popyt na nie,
- dany przedmiot lub substancja spełniają wymagania techniczne dla zastosowania do konkretnych celów oraz wymagania określone w przepisach i w normach mających zastosowanie do produktu,
- zastosowanie przedmiotu lub substancji nie prowadzi do negatywnych skutków dla życia, zdrowia ludzi lub środowiska;

Niestety, ani Komisja Europejska (KE), ani Polska nie wydały jeszcze rozporządzeń, w których „należy uwzględnić między innymi szczegółowe kryteria określające zniesienie statusu odpadu, co najmniej w odniesieniu do kruszyw, papieru, szkła, metalu, opon i tekstyliów” [10]. Ponadto utrata statusu odpadu jest tym trudniejsza, że „(...) państwa członkowskie mogą decydować odrębnie w każdym przypadku, czy dany odpad przestał być odpadem” [10].

Na zlecenie KE wykonano w 2011 roku drugi raport przejściowy, zawierający ocenę możliwości i warunków utraty statusu odpadu przez paliwa wytworzone z odpadów innych niż niebezpieczne oraz niebezpiecznych [11]. Do paliw stałych, mogących utracić status odpadu, zaliczono m.in. drewno, papier, tekstylia, plastik, osady ściekowe i RDF. Paliwa z odpadów mogą być wykorzystywane w cementowniach, elektrociepłowniach, a także w przemyśle budowlanym [12,13,14]. Wśród negatywnych aspektów uznania paliwa z odpadów za produkt wymienia się [15]:

- ryzyko nadmiernej liczby instalacji spalających paliwa z odpadów,
- niebezpieczeństwo wzrostu emisji zanieczyszczeń do powietrza,
- możliwość rozszerzenia szarej strefy, skutkującej nielegalnymi działaniami wytwórców paliw.

## **2. CEL EKSPERYMENTU**

Celem badań jest ocena działania reaktora służącego do biosuszenia frakcji 0-80 mm zmieszanych odpadów komunalnych. Wyniki badań porównano z wymaganiami stawianymi odpadom po MBP oraz kryteriami, jakie muszą spełniać paliwa alternatywne spalane w cementowniach.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska [16] odpady po MBP odpadów powinny spełnić jeden z poniższych warunków:

- straty prażenia stabilizatu poniżej 35% suchej masy, a zawartość węgla organicznego poniżej 20% suchej masy, lub
- ubytek masy organicznej w stabilizacie w stosunku do masy organicznej w odpadach mierzony stratą prażenia lub zawartością węgla organicznego jest większy niż 40%, lub
- wartość  $AT_4$  poniżej 10 mg  $O_2/g$  suchej masy.

Wymagania stawiane paliwom alternatywnym z odpadów powinni określić odbiorcy paliwa, co jest zgodne z § 6 pkt. 2 Rozporządzenia [16]. Zgodnie z kryteriami ustalonymi przez Stowarzyszenie Producentów Cementu (SPC) [17], paliwa z odpadów powinny spełniać kryteria co do poziomu zawartości wody, siarki oraz wartości opałowej. Należy zaznaczyć, że każda cementownia definiuje indywidualne wskaźniki przydatności paliwa. W tabeli 2 przedstawiono dopuszczalne parametry dla paliw alternatywnych, ustalone przez SPC i cementownie Chełm i Rudniki [18].

Tabela 2: Kryteria stawiane paliwom alternatywnym przez SPC oraz cementownię Chełm i Rudniki, [wg 17, 18].

Parametr	Preferowana wartość przez SPC	Preferowana wartość przez cementownię Chełm i Rudniki
Wilgotność	< 20 %	< 20 %
Wartość opałowa	> 15 MJ/kg	> 17 MJ/kg
Zawartość siarki	< 1 %	< 1 %
Zawartość chloru	b.d.	< 0,7 %
Rozdrobnienie	b.d.	< 30 mm
Suma metali ciężkich	b.d.	< 2000 ppm

### 3. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

Zgodnie z ideą technologiczną, przedstawioną na rysunku 2, wydzielona frakcja 0-80 mm zmieszanych odpadów komunalnych trafia do przemysłowego reaktora z aktywnym napowietrzaniem. Odpady po 14 dniowym suszeniu kierowane są na sito obrotowe o prześwicie oczek 20 mm. Próby do badań frakcji 0-20 mm i 20-80 mm pobrano zgodnie z metodą kwartowania. Do badań w respirometrze pobrano próby o masie 200 g. Wyznaczono wilgotność i straty prażenia zgodnie z wytycznymi normowymi [19], [20]. Aktywność oddechową, mierzoną ilością pobranego tlenu i wyprodukowanego ditlenku węgla, zbadano w respirometrze dynamicznym Oxymax ER-10 firmy Columbus Instruments (tabela 3).

### 4. WYNIKI

Badaniom poddano odpady uzyskane po 14-dniowym suszeniu w reaktorze przemysłowym. Średnie wyniki z trzech oznaczeń dla wilgotności i strat prażenia (LOI) przedstawiono w tabeli 2. Zbadano aktywność oddechową frakcji 0-20 mm i 20-80 mm i porównano z dopuszczalną wartością określoną w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [15]. Tabela 3 prezentuje pomiary tlenu i ditlenku węgla w czasie 96 h.

Tabela 2: Wilgotność, straty prażenia w odpadach po 14-dniowym suszeniu.

Frakcja	Wilgotność	Straty prażenia LOI	Dopuszczalna wilgotność paliwa alternatywnego określona przez SPC [16]
[mm]	[%]	[% s.m.]	[%]
0-20	28,4	25,30	20
20-80	31,5	47,18	20

Tabela 3: Zestawienie aktywności oddechowej dla poszczególnych frakcji.

Frakcja	Skumulowany pobór O <sub>2</sub>	Skumulowana produkcja CO <sub>2</sub>	Zapotrzebowanie O <sub>2</sub> /96 h	Dopuszczalna wartość AT <sub>4</sub> wg RMŚ [15]
[mm]	[mg/96 h]	[mg/96 h]	[mg O <sub>2</sub> /g s.m.]	[mg O <sub>2</sub> /g s.m.]
0-20	1116,54	1339,21	7,79	10
20-80	1680,02	2215,14	12,26	10

### 5. WNIOSKI

Zgodnie z ideą technologiczną odpady po bio-suszeniu mogą być wykorzystywane do produkcji paliwa alternatywnego. Wilgotność odpadów po 14 dniach suszenia nadal przekracza dopuszczalną wartość ustaloną przez Stowarzyszenie Producentów Cementu.

Jednym z kryteriów decydującym o tym, czy biosuszenie zostało przeprowadzone prawidłowo jest zapotrzebowanie próbki na tlen AT<sub>4</sub> poniżej 10 mg O<sub>2</sub>/g s.m. Frakcja 0-20 mm cechuje się aktywnością oddechową wynoszącą 7,79 mg O<sub>2</sub>/g s.m. Natomiast wartość 4-dniowego zapotrzebowania na tlen dla frakcji 20-80 wynosi 12,26 mg O<sub>2</sub>/g s.m.

Ponieważ zawartość wilgoci po 14 dniach suszenia wynosi powyżej 20 % oraz aktywność biologiczna frakcji 20-80 mm przekracza dopuszczalny poziom 10 mg O<sub>2</sub>/g s.m., zaleca się wydłużenie czasu zatrzymania odpadów w przemysłowym reaktorze.

Badania przedstawione w artykule zostały zrealizowane na respirometrze kompostowym Oxymax ER-10. Urządzenie zostało zakupione w ramach Projektu MOLAB „Rozwój bazy badawczej specjalistycznych laboratoriów uczelni publicznych regionu świętokrzyskiego”, POIG 02.02.00-26-023/08-00 z dnia 19 maja 2009 r.

## LITERATURA

- [1] Ustawa z dn. 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013, poz. 21).
- [2] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz. U. 2013 poz.38).
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 25 maja 2012 r. w sprawie poziomów ograniczenia masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji przekazywanych do składowania oraz sposobu obliczania poziomu ograniczania masy tych odpadów (Dz. U. 2012 poz. 676).
- [4] Kodeks dobrych praktyk w gospodarce odpadami komunalnymi. Red. Michlewska K. Wyd. 1. Warszawa, 2013. ISBN 978-83-936496-0-0, s. 39-164.
- [5] Wytyczne Ministerstwa Środowiska dotyczące wymagań dla procesów kompostowania, fermentacji i mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów, Warszawa 2008.
- [6] Orman Ł.J., Odzysk energii z odpadów komunalnych poprzez przeróbkę mechaniczno-biologiczną, Mat. VII Konf. Problemy Unieszkodliwiania Odpadów, Politechnika Warszawska, s. 134 – 137, 2010.
- [7] Żygadło M., Orman Ł.J.: Możliwości odzysku energii w procesie mechaniczno – biologicznej przeróbki odpadów komunalnych, Red. Kaproń H., Mat XIV Konf. Naukowo – Technicznej „Rynek Ciepła - REC 2008”, s. 159 –166, Nałęczów – Lublin, 2008.
- [8] Rotter S.: Incineration: RDF and SRF – Solid Fuels from Waste. Mechanical biological treatment. „Solid Waste Technology & Management”, Vol.1, Publication A. John Wiley and Sons, United Kingdom 2011.
- [9] Żygadło M., Latosińska J., Dębicka M.: Investigations of the solid waste bio-dried fraction obtained in mechanical - biological treatment plants, Red. Mat. IV Międzynarodowej Konferencji Ekologicznej, Ukraina – Winnica 2013 r. s. 15-17.
- [10] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy.
- [11] Study on the suitability of the different waste-derived fuels for end-of-waste status in accordance with article 6 of the waste framework directive. Wiedeń, 2011. Dostępny w Internecie: [http://susproc.jrc.ec.europa.eu/activities/waste/documents/EOWforwaste-derivedfuels\\_consultation\\_report\\_s.pdf](http://susproc.jrc.ec.europa.eu/activities/waste/documents/EOWforwaste-derivedfuels_consultation_report_s.pdf)
- [12] Latosińska J., Żygadło M.: Gospodarka odpadami, a produkcja materiałów budowlanych. Materiały z VII Międzynarodowego Forum Gospodarki Odpadami – Efektywne zarządzanie gospodarką odpadami, Kalisz – Poznań 2007, s. 563 – 572.
- [13] Latosińska J., Żygadło M.: Współspalanie osadów ściekowych – wymogi, korzyści zagrożenia. Inżynieria i Ochrona Środowiska, PAN, t.11, nr 2, 2008, s. 195-205.
- [14] Latosińska J.: Lekkie kruszywa spiekane z surowców odpadowych. Drogi lądowe, powietrzne, wodne, 9 (17) 2009, s. 35 - 38

- [15] Szpadt R.: Paliwa z odpadów. Standardy. Warszawa, 2012. Dostępny w Internecie: [https://www.mos.gov.pl/g2/big/2012\\_01/43bd3d1af34a1d0173330624e7980e2c.pdf](https://www.mos.gov.pl/g2/big/2012_01/43bd3d1af34a1d0173330624e7980e2c.pdf)
- [16] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 11 września 2012 r. w sprawie mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych (Dz.U. nr 0 poz. 1052).
- [17] Stowarzyszenie Producentów Cementu: Paliwo alternatywne na bazie sortowanych odpadów komunalnych dla przemysłu cementowego. Kraków, 2008. Dostępny w Internecie: <http://www.polskicement.pl/files/Pages/84/uploaded/706.pdf>.
- [18] Bąbelowski P.: Współspalanie paliw alternatywnych w cementowniach Cemex Polska. Warszawa, 2012. Dostępny w Internecie: [http://scc.com.pl/konferencje/prezentacje/IPAL\\_14-06-2012/CEMEX.pdf](http://scc.com.pl/konferencje/prezentacje/IPAL_14-06-2012/CEMEX.pdf)
- [19] PN-Z-15008-02. Odpady komunalne stałe. Badania właściwości paliwowych. Oznaczanie wilgotności całkowitej.
- [20] PN – EN 15169. Charakteryzowanie odpadów. Oznaczanie straty prażenia odpadów, szlamów i osadów.



## OCZYSZCZANIE POWIETRZA ZE ZWIĄZKÓW CHLOROORGANICZNYCH W WYŁADOWANIU BARIEROWYM

**Bogdan Ulejczyk, Krzysztof Krawczyk, Ewelina Reda, Michał Młotek, Krzysztof Schmidt-Szałowski**

*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

[bulejczyk@ch.pw.edu.pl](mailto:bulejczyk@ch.pw.edu.pl)

Słowa kluczowe: plazma, wyładowanie barierowe, oczyszczanie.

### 1. WPROWADZENIE

Jedną z badanych metod oczyszczania gazów z lotnych związków organicznych jest rozkład plazmowy. Jest to skuteczna i mało wrażliwa na zmiany stężenia usuwanego związku metoda oczyszczania gazów. Plazma stosowana do rozkładu zanieczyszczeń może być generowana w różnych wyładowaniach elektrycznych np.: koronowym [1], barierowym [2], ślizgowym [3] i iskrowym [4].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki oczyszczania powietrza z wybranych związków chloroorganicznych w wyładowaniu barierowym, w nowym oryginalnym reaktorze [5].

Zastosowane rozwiązanie konstrukcyjne reaktora (elektrody wysokonapięciowej) powodowało, że we wszystkich miejscach wzdłuż obszaru wyładowania (długości reaktora) stosunek strumienia dostarczonej energii do strumienia masy wprowadzanych substratów był jednakowy. Jest to właściwość odróżniająca zastosowany reaktor od innych reaktorów barierowych, w których gaz przepływa liniowo wzdłuż przestrzeni wyładowania. W reaktorach z liniowym przepływem gazu wzdłuż długości reaktora w pobliżu wlotu gazu do reaktora stężenie substratów jest duże i reakcje zachodzą ze znaczną szybkością. W dalszej części reaktora wskutek zmniejszania się stężenia substratów, szybkość reakcji maleje. Ponieważ gęstość strumienia energii elektrycznej jest jednakowa wzdłuż całej strefy wyładowania, wydajność energetyczna w końcowej części reaktora przy małym stężeniu substratów jest niewielka. W efekcie zużycie energii w takich reaktorach barierowych jest znaczne, np. 1,2 kWh/mol  $C_2HCl_3$  [6], 19 kWh/mol  $C_2HCl_3$  [7], 5,3 kWh/mol  $C_2HCl_3$  [8].

W opracowanym modelu reaktora przestrzeń, w której zachodzi wyładowanie barierowe, jest podzielona na poprzeczne segmenty (rys. 1 i 2). Wprowadzany do reaktora strumień reagentów zostaje podzielony w taki sposób, że do każdego segmentu dopływa jednakowa część tego strumienia. Dzięki temu w każdym segmencie warunki procesu są jednakowe, niezależnie od jego położenia wzdłuż przestrzeni czynnej reaktora.

Badania prowadzono nad oczyszczaniem powietrza wilgotnego, o zawartości  $H_2O$  0,4%, z tetrachlorometanu ( $CCl_4$ , extra czysty, Acros Organics), trichlorometanu ( $CHCl_3$ , czysty do analizy, POCh) oraz trichloroetyleny ( $C_2HCl_3$ , czysty, POCh). Zawartość związków chloroorganicznych w gazach wprowadzanych do reaktora wynosiła 1100 ppm.

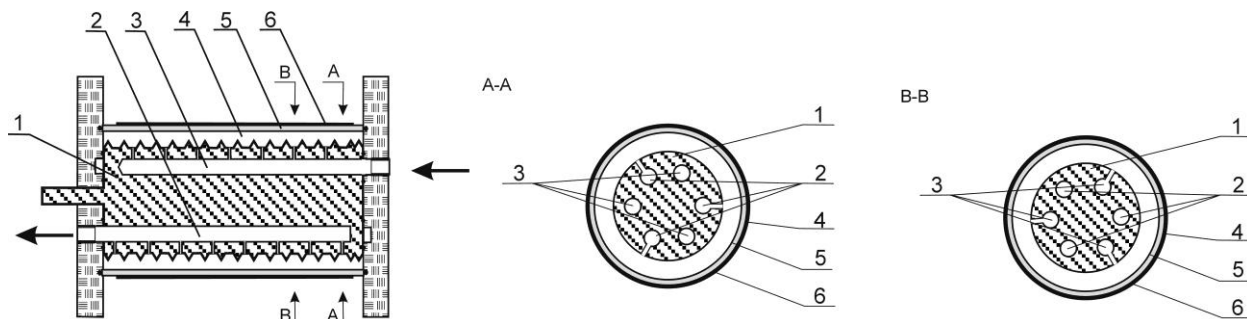
### 2. APARATURA

#### 2.1. Reaktor

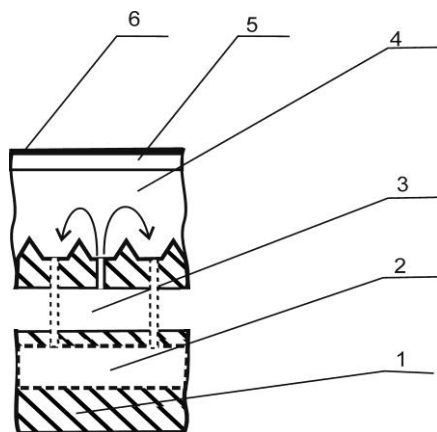
Reaktor stosowany w badaniach przedstawiono na Rys. 1. Reaktor składał się z elektrody wysokonapięciowej o przekroju kołowym i o powierzchni żłobionej, z wydrążonymi kanałami wewnętrznymi. Kanały wewnętrzne były połączone w dwie grupy. Jedna grupa kanałów służyła do wprowadzania zanieczyszczonego powietrza do reaktora, a druga grupa kanałów służyła do odprowadzania gazów poreakcyjnych. Kanały były połączone z przestrzenią wyładowczą otworami (wlotowymi lub wylotowymi) ulokowanymi na dnie żłobień, przy czym otwory wlotowe i otwory wylotowe, umieszczone były w sąsiednich żłobieniach. Dlatego reagenty

wprowadzane do przestrzeni reakcyjnej nie przepływały przez całą długość reaktora, lecz z otworów ulokowanych w jednym żłobieniu do otworów ulokowanych w sąsiednim żłobieniu (Rys. 2).

Elektroda wysokonapięciowa umieszczona była wewnątrz rury kwarcowej, której zewnętrzna powierzchnia pokryta była warstwą metalu stanowiącą elektrodę uziemioną.



Rys. 1. Schemat reaktora. 1 – elektroda wysokonapięciowa, 2 – kanały odprowadzające gazy poreakcyjne, 3 – kanały doprowadzające reagenty do reaktora, 4 – szczelina wyładowcza, 5 – bariera dielektryczna, 6 – elektroda uziemiona.

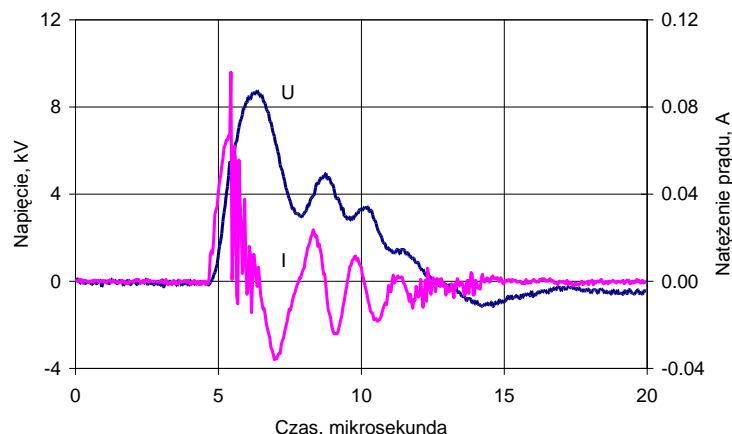


Rys. 2. Schemat reaktora. 1 – elektroda wysokonapięciowa, 2 – kanały odprowadzające gazy poreakcyjne, 3 – kanały doprowadzające reagenty do reaktora, 4 – szczelina wyładowcza, 5 – bariera dielektryczna, 6 – elektroda uziemiona.

Objętość przestrzeni reakcyjnej wynosiła  $6,9 \text{ cm}^3$ , a średni czas przebywania reagentów wynosił  $2,5 \text{ s}$ .

## 2.2. Elektryczny układ zasilający

Reaktor zasilano prądem impulsowym o polaryzacji dodatniej. Charakterystyka prądowo-napięciowa wyładowania iskrowego przestawiona została na Rys. 3. Częstotliwość powtarzania impulsów wyładowania wynosiła od 180 do 800 Hz. Średnia energia przenoszona w pojedynczym impulsie wyładowania wynosiła  $1,1 \text{ mJ}$ .



Rys. 3. Charakterystyka prądowo-napięciowa wyładowania barierowego.

### 2.3. Metodyka pomiarowa

Zawartość związków chloroorganicznych w gazach wprowadzanych do reaktora i poreakcyjnych mierzone było chromatografem gazowym HP 6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i kolumną pakowaną (5% Fluorocol na wypełnieniu z 60/80 Carbopack B). Na podstawie tych pomiarów wyznaczano strumienie masowe badanych związków i obliczano stopień przemiany według wzoru:

$$x = \frac{W_e}{W_y} \cdot 100\% \quad (1)$$

Do oznaczania związków nieorganicznych chloru ( $\text{Cl}_2$ ) oraz chlorowodoru ( $\text{HCl}$ ) stosowano metody jodometryczną oraz alkacymetryczną. W tym celu gaz opuszczający reaktor okresowo przepuszczano przez płuczkę z wodnym roztworem jodku potasu. Roztwór miareczkowano roztworem tiosiarczanu sodu, a następnie roztworem wodorotlenku sodu.

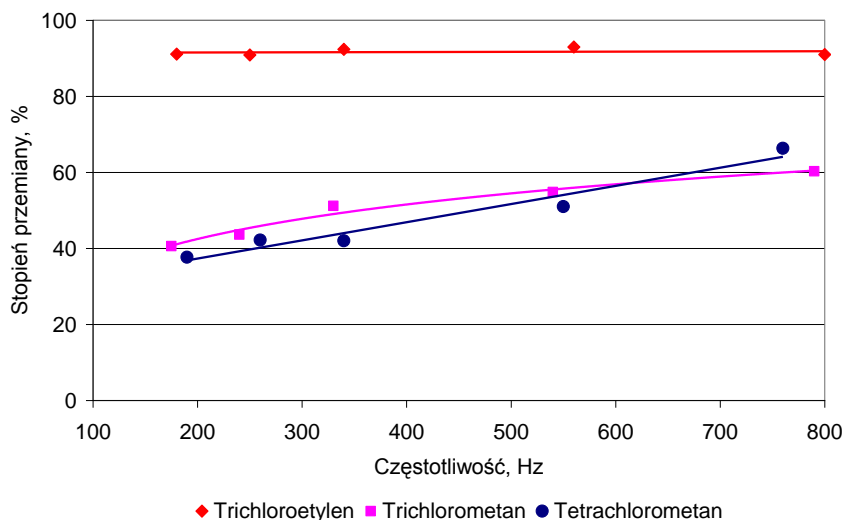
Przebiegi napięcia i natężenia prądu oraz częstotliwość powtarzania impulsów prądowych rejestrowano i mierzono oscyloskopem cyfrowym Tektronix TDS 3032B z sondami Tektronix P6015A i TCP202. Zużycie energii obliczano według wzoru:

$$ZE = \frac{f \cdot \int_0^t U(t) \cdot I(t) dt}{W_e \cdot x} \cdot 0,1 \quad (2)$$

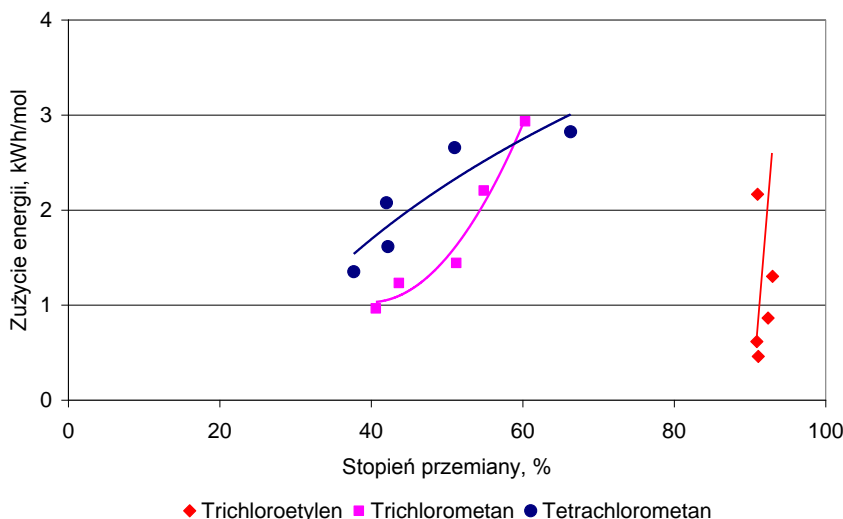
## 3. WYNIKI

Na Rys. 4 przedstawiono wpływ częstotliwości powtarzania impulsów wyładowania na stopień przemiany badanych związków chloroorganicznych. Zaobserwowano, że częstotliwość ma istotny wpływ na uzyskane stopnie przemiany  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{CCl}_4$ . Zwiększenie częstotliwości powodowało zwiększenie stopnia przemiany tych związków. Jest to oczekiwany efekt wywołany wzrostem liczby impulsów wyładowania przypadających na gaz przebywający w reaktorze i konsekwentnie wzrostem energii doprowadzanej do układu. Jednak odbywało się to kosztem zwiększenia zużycia energii (Rys. 5).

Natomiast stopień przemiany  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  był wysoki już przy niedużych częstotliwościach (180 Hz) i wzrost częstotliwości nie skutkował wzrostem stopnia przemiany  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ . Dla całego badanego zakresu częstotliwości, tj. od 180 do 800 Hz, stopień przemiany  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  był w zakresie od 90 do 92%.



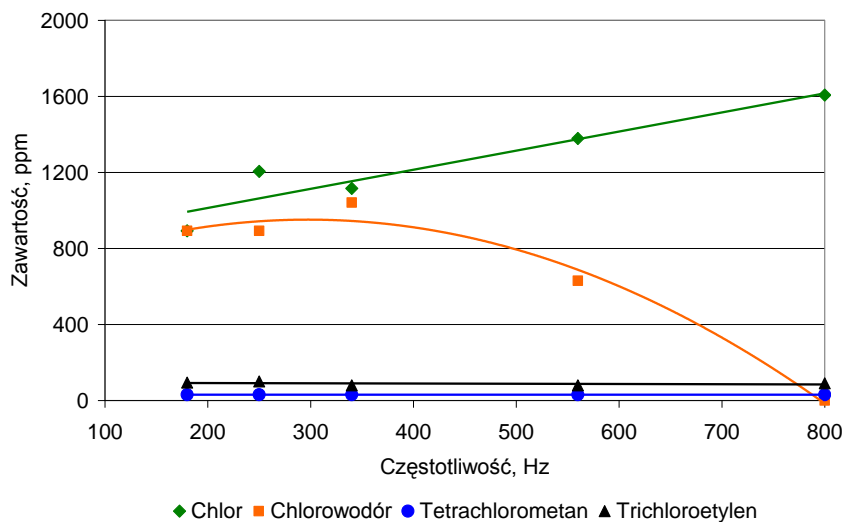
Rys. 4. Wpływ częstotliwości powtarzania impulsów wyładowania na stopień przemiany  $C_2HCl_3$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ .



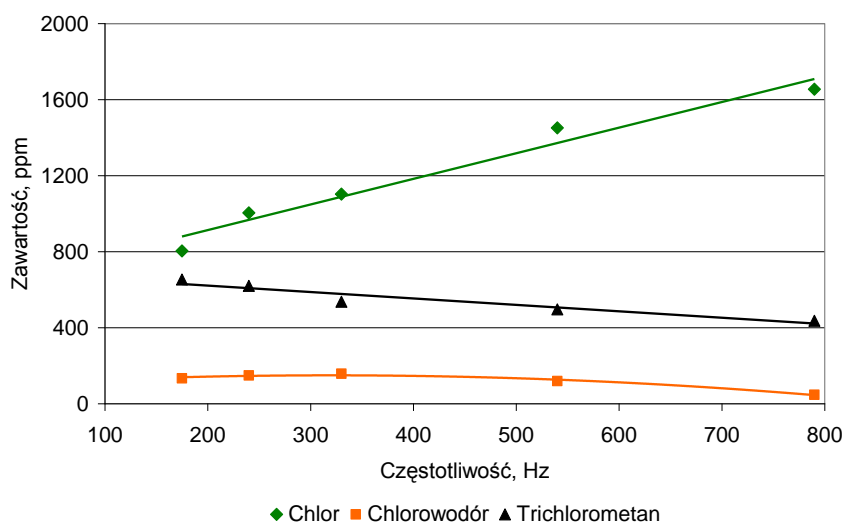
Rys. 5. Zależność zużycia energii od stopnia przemiany  $C_2HCl_3$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ .

Zbadano jakie produkty zawierające atomy chloru powstawały w czasie rozkładu  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  oraz  $C_2HCl_3$ . Wyniki przedstawiono na Rys. 6-8. Głównym produktem rozkładu badanych związków był chlor. W procesie rozkładu  $CCl_4$  oraz  $CHCl_3$  w wilgotnym powietrzu powstawał także chlorowódor ( $HCl$ ). Natomiast w procesie rozkładu  $C_2HCl_3$  obok chloru również powstawał  $CCl_4$  i  $HCl$ . Innych związków organicznych zawierających chlor nie wykryto w gazach poreakcyjnych.

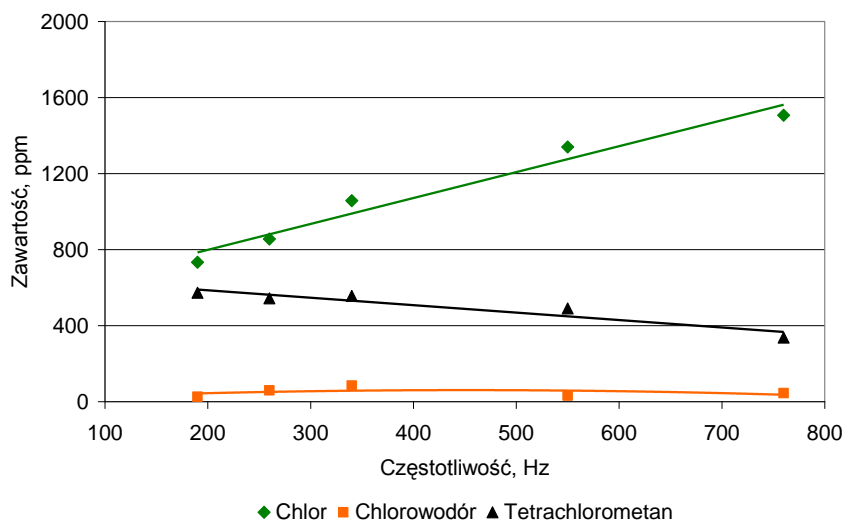
Należy zauważyć, że wraz ze wzrostem częstotliwości wzrastało stężenie  $Cl_2$  w gazach poreakcyjnych, natomiast zawartość pozostałych produktów zmniejszała się lub pozostawała na tym samym poziomie. Szczególnie interesujący jest proces rozkładu  $C_2HCl_3$ . Wzrost częstotliwości nie powodował wzrostu stopnia przemiany (Rys. 4), ale powodował, że powstawał praktycznie jeden produkt, mianowicie  $Cl_2$  (Rys. 6). Technologie usuwania  $Cl_2$  z powietrza są dobrze opanowane.



Rys. 6. Stężenie związków zawierających chlor w gazach poreakcyjnych. Proces rozkładu C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>.



Rys. 7. Stężenie związków zawierających chlor w gazach poreakcyjnych. Proces rozkładu CHCl<sub>3</sub>.



Rys. 8. Stężenie związków zawierających chlor w gazach poreakcyjnych. Proces rozkładu CCl<sub>4</sub>.

#### 4. WNIOSKI

Badając proces rozkładu związków chloroorganicznych w wyładowaniu barierowym stwierdzono, że:

- w wyładowaniu barierowym można uzyskać wysokie stopnie przemiany rozkładanych związków przy niewielkim zużyciu energii, np. stopień przemiany  $C_2HCl_3$  wynosi 90% a zużycie energii na rozłożenie jednego mola  $C_2HCl_3$  wynosiło 0,45 kWh.
- zużycie energii w badanym reaktorze, z nową elektrodą wysokonapięciową i organizacją przepływu gazu przez reaktor, było mniejsze niż w reaktorach z liniowym przepływem reagentów wzdłuż całej długości reaktora [6-8].
- zużycie energii wzrastało wraz ze wzrostem częstotliwości i stopnia przemiany rozkładanych związków.
- głównym produktem rozkładu badanych związków był  $Cl_2$ .
- częstotliwość powtarzania impulsów wyładowania wpływa na zwiększenia zawartości  $Cl_2$  w gazach poreakcyjnych.

#### SPIS OZNACZEŃ

$x$	- stopień przemiany, %
$W_e$	- strumień związku chloroorganicznego doprowadzany do reaktora, mol/h
$W_y$	- strumień związku chloroorganicznego odprowadzany z reaktora, mol/h
$ZE$	- zużycie energii w przeliczeniu na mol rozłożonego związku chloroorganicznego, kWh/mol
$f$	- częstotliwość powtarzania impulsów prądowych, Hz
$U(t)$	- napięcie, V
$I(t)$	- natężenie prądu, A

#### PODZIĘKOWANIE

Praca została sfinansowana przez Politechnikę Warszawską.

#### LITERATURA

- [1] Kirkpatrick M.J., Finney W.C., Locke B.R., Chlorinated Organic Compound Removal by Gas Phase Pulsed Streamer Corona Electrical Discharge Reticulated Vitreous Carbon Electrodes. *Plasmas and Polymers*, 2003, 8, 165-177.
- [2] Ulejczyk B., Krawczyk K., Młotek M., Schmidt-Szałowski K., Nogal Ł., Kuca B., Decomposition of carbon tetrachloride in the reactor of dielectric barrier discharge with different power supplies. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 2013, 61, 24324p1 – 24324p7
- [3] Krawczyk K., Ulejczyk B., Decomposition of Chloromethanes in Gliding Discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23, 165-281.
- [4] K. Krawczyk, S. Jodzis, A. Lamenta, K. Kostka, B. Ulejczyk, K. Schmidt-Szałowski, Carbon Tetrachloride Decomposition by Pulsed Spark Discharges in Oxidative and Nonoxidative Conditions. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2011, 39, 3203-3210.
- [5] K. Schmidt-Szałowski, K. Krawczyk, B. Ulejczyk, M. Młotek, Reaktor plazmowy do prowadzenia procesów chemicznych. Zgłoszenie Patentowe P-400543, 2012
- [6] S.B. Han, T. Oda, Improvement of the Energy efficiency in the decomposition of dilute trichloroethylene by the barrier discharge. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2005, 41, 1343-1349
- [7] M. Magureanu, N.D. Mandache, V.I. Parvulescu, Chlorinated organic compounds decomposition in a dielectric barrier discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2007, 27, 679-690
- [8] Y.S. Mok, Behaviour of trichloroethylene decomposition in a plasma-catalytic combined process. *Plasma Science & Technology*, 2006, 8, 661-665

## CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW PRZEROBU ZŁOMU ELEKTRONICZNEGO

**B. Michalski<sup>a</sup>, K. Sielicki<sup>a</sup>, M. Leonowicz<sup>a</sup>, M. Szymański<sup>a</sup>, Z. Miazga<sup>b</sup>,**

<sup>a</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 W-wa

<sup>b</sup> P.P.H.U. POLBLUME Zbigniew Miazga, ul. 11-go Listopada 35, 05-502 Piaseczno

[m.szymanski@inmat.pw.edu.pl](mailto:m.szymanski@inmat.pw.edu.pl)

Słowa kluczowe: złom elektroniczny

### 1. WSTĘP

Dynamiczny rozwój technologii elektronicznych oraz nieustanna modernizacja sprzętu komputerowego powodują wzrost ilości złomu elektronicznego. Na świecie i w Polsce prowadzone są badania nad utylizacją oraz ponownym wykorzystaniem e-złomu. Często stosowanymi metodami przerabiania e-złomu, w celu odzyskania z nich pożądanych surowców, są procesy termiczne (pirometalurgiczne) lub reakcje chemiczne (hydrometalurgia, strącanie z roztworów). Podczas procesu przerobu e-złomu, oprócz głównego produktu, powstają także produkty uboczne w postaci osadów i zgorzeli. Osad pozostaje po kąpieli chemicznej, w czasie której, za pomocą reakcji chemicznych, odzyskuje się metale szlachetne lub rozpuszcza lutowie. Głównym produktem termicznej obróbki e-złomu jest wlewek, który powstaje po odlaniu i krystalizacji ciekłego stopu. Zgorzeli jest pozostałością po procesie przetopu złomu.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad wlewkiem powstałym podczas termicznej obróbki e-złomu. Dokonano obserwacji makroskopowych oraz mikrostrukturalnych przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Wykonano pomiary gęstości za pomocą piknometru helowego. Analizowano skład chemiczny wlewków dwiema metodami. Jedną z nich była mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii (EDS/SEM), a drugą fluorescencyjna spektrometria rentgenowska z dyspersją długości fali przy użyciu spektrometru XRF Bruker S4 Explorer.

### 2. METODA PRZEROBU E-ZŁOMU

Złom elektroniczny przerabia się z wykorzystaniem reakcji chemicznych lub procesów termicznych. Materiał do badań w niniejszej pracy pozyskano z przedsiębiorstwa P.P.H.U. POLBLUME Zbigniew Miazga.

Procesom przerobu zostały poddane płyty z elektroniki monitorów komputerowych oraz płyty elektroniki profesjonalnej. Płyty zostały podzielone na dwie grupy. Grupę pierwszą poddano obróbce chemicznej, która polegała na trawieniu płyt w kwasie solnym i wodzie królewskiej. W tym procesie odzyskiwane są metale szlachetne oraz usuwane jest lutowie, co skutkuje także odpadnięciem rezystorów od płyty (rezystory mogą zawierać śladowe ilości metali szlachetnych). Ten proces bywa nazywany odcynowaniem. W wyniku tego procesu otrzymuje się ciekły roztwór metali, który nie podlegał badaniom.

Drugą grupę płyt elektronicznych poddano mieleniu w młynie szczelinowym. Następnie powstały produkt płukano wodą i selekcjonowano w strumieniu wody. W kolejnym etapie wysuszono produkt i stopiono w piecu indukcyjnym w temperaturze 1200°C. Stosowano topniki: boraks, węglan sodu, saletrę potasową. Ostatnim krokiem było odlanie wlewków i oddzielenie zgorzeli. Zgorzeli jest pozostałością po procesie topienia i odlewania wlewków. Możliwe jest także łączenie wyżej przedstawionych procesów.

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH DISKUSJA

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wlewkiem. Obserwacje makroskopowe ujawniają podział wlewka na 2 obszary: szary i żółty. W obszarze szarym widoczne są ponadto żółte sferyczne wydzielenia<sup>1</sup>. Przekrój wlewka pokazano na rysunku 1. Występowanie we wlewku dwóch obszarów, wynika zapewne z braku wzajemnej rozpuszczalności ciekłych roztworów, w których dodatkowo rozpuszczone są inne pierwiastki, występujące w e-złomie.



Rys. 1. Widok przekroju wlewka

Uśredniony skład chemiczny [% mas.] obszarów szarego i żółtego uzyskano w badaniach metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali (XRF). Błąd statystyczny wyników sięga 2%. Uśrednienie składu chemicznego wynika z tego, że sygnał pochodzi z pewnej objętości próbki (osobno dla obszaru szarego i żółtego).

Obszar o barwie szarej składa się głównie z żelaza (66-76%) oraz miedzi (13-17%). Z kolei obszar barwy żółtej zawiera przede wszystkim miedź (70-78%) oraz kilka procent cyny (6-10%), żelaza (8%) i ołowiu (5%). Resztę składu stanowią pierwiastki wykrywane na granicy błęd pomiarowego. Wyniki te tłumaczą występowanie dwóch obszarów. Żelazo i miedź nie rozpuszczają się w sobie, stąd pozostają w osobnych obszarach wlewka, odpowiednio szarym (Fe) i żółtym (Cu). Wykrywanie miedzi w obszarze szarym wynika z tego, że są tam obecne żółte sferyczne wydzielenia. Są to kuliste części obszaru żółtego, które zostały otoczone krzepnącym roztworem obszaru szarego i pozostały w nim uwięzione (nie ulegając rozpuszczeniu).

Średnie gęstości obszarów szarego i żółtego wynoszą odpowiednio  $7,9 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$  oraz  $8,3 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$ . Zmierzone wartości można odnieść do gęstości czystego żelaza i miedzi – odpowiednio  $7,87$  oraz  $8,92 \text{ g/cm}^3$ . Biorąc pod uwagę barwę obszarów, ich gęstość oraz wyniki analizy składu chemicznego można stwierdzić, że obszar szary jest bogaty w żelazo i rozpuszczone w nim składniki, zaś obszar żółty w miedź i rozpuszczone w niej lżejsze pierwiastki. Mierzona gęstość obszaru szarego jest bliska teoretycznej gęstości żelaza. Natomiast gęstość obszaru żółtego jest wyraźnie mniejsza od gęstości czystej miedzi.

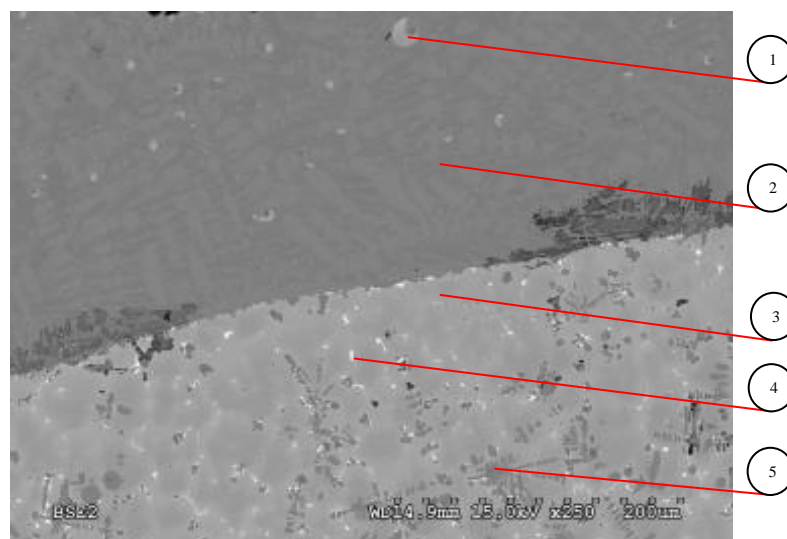
Obserwacje mikrostruktury wlewka, przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), ujawniły, że budowa obu obszarów jest bardziej złożona. Obszar żółty składa się z 4 elementów: ciemnych dendrytów, osnowy w 2 barwach (jasnej i ciemnej) oraz jasnych pól w obszarze granic ziarn. Natomiast, obszar szary składa się z ciemnej osnowy oraz jasnych sferycznych wydzieleni. W osnowie można ponadto dostrzec jaśniejsze i ciemniejsze pola.

Dodatkowo mikrostruktura charakteryzuje się pewnym stopniem fraktalności, gdyż wraz ze zmianą skali powiększenia można zaobserwować podobne elementy, które występują na

<sup>1</sup> Terminu „wydzielenia” użyto w stosunku do sferycznych żółtych elementów mikrostruktury w celu ich jednoznacznej identyfikacji przez czytelnika. Elementy te powstają prawdopodobnie na skutek otoczenia przez krzepnący roztwór o barwie szarej części ciekłego roztworu, czego skutkiem jest pozostawienie żółtego kulistego obiektu w szarym obszarze mikrostruktury wlewka.



różnych poziomach mikrostruktury. Obraz mikrostruktury wlewka, wraz z podpisami widocznych elementów, pokazano na rysunku 2. Zastosowanie trybu elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) daje szansę oceny zróżnicowania składu chemicznego (obszary zbudowane z pierwiastków o większej liczbie atomowej świecą jaśniej).



Rys. 2. Mikrostruktura wlewka w trybie BSE (SEM). Oznaczenia: (1) jasne sferyczne wydzielenia w obszarze szarym, (2) obszar szary z widocznymi jaśniejszymi i ciemniejszymi polami, (3) obszar żółty, (4) jasne pola w granicach ziarn, (5) dendryty w obszarze żółtym

Skład chemiczny poszczególnych elementów mikrostruktury określono metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EDS). Wyniki analizy przedstawiono na rysunku 3, na którym zaznaczono badane miejsca. Błąd statystyczny sięga 1%. Ponadto, należy mieć na uwadze fakt, iż obszar wzbudzenia, z którego dociera informacja o składzie chemicznym, może być większy od wybranego miejsca analizy (oznacza to, że wykrywane mogą być także pierwiastki z okolicy badanego miejsca).

### **Obszar szary**

Obszar szary zawiera głównie żelazo (85-95%). Występują w nim jednak jasne sferyczne wydzielenia. Zbudowane są one głównie z miedzi (80-84%) i cyny (7-11%). Cyna rozpuszcza się w miedzi. Te kuliste wydzielenia powstały na skutek otoczenia części ciekłego roztworu bogatego w miedź i cynę przez krzepnący roztwór na bazie żelaza. W efekcie sferyczne wydzielenia zostały uwięzione w obszarze szarym.

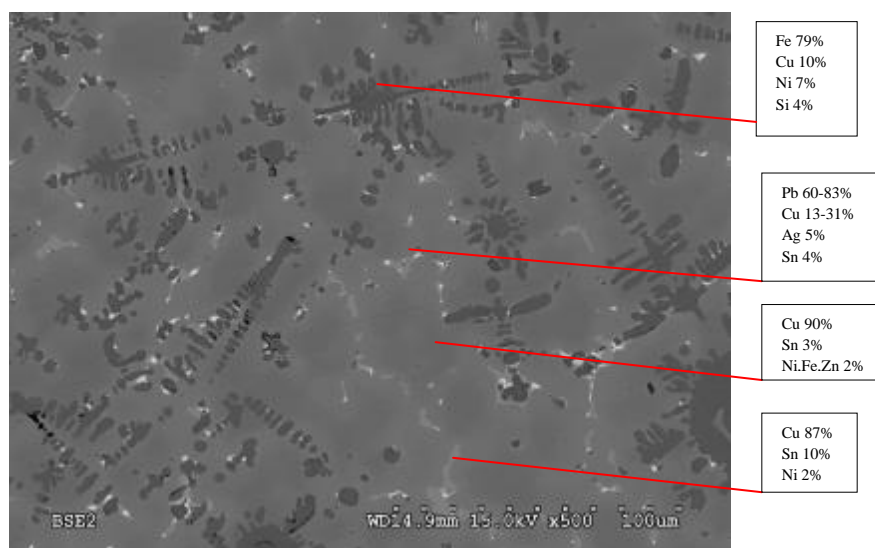
### **Obszar żółty**

Osnowa obszaru żółtego zbudowana jest z miedzi (87-90%) i cyny (3-10%). Ponadto, widoczne są strefy jaśniejsze i ciemniejsze, które różnią się zawartością cyny. Miedź z cyną tworzy roztwór stały.

Dendryty, wyraźnie widoczne w obszarze żółtym, zawierają głównie żelazo (79-86%). Charakterystyczny kształt dendrytów jest skutkiem kierunkowego oddawania ciepła podczas krystalizacji. Wynika z tego, że faza w kształcie dendrytów krystalizowała wcześniej, niż osnova w której się znajduje. Za tym wnioskiem przemawia również fakt wyższej temperatury krystalizacji żelaza, niż pozostałych składników (miedzi, cyny).

W spektrum EDS, dla jasnych pól w obszarze granic ziarn, pojawia się sygnał od ołowiu (60-85%) i miedzi (12-31%). Pierwiastki te nie rozpuszczają się w sobie. Możliwe, że te jasne pola są w rzeczywistości mieszaniną, nierozpuszczających się w sobie, ołowiu i miedzi.

Ponadto, w niektórych pomiarach, wykryto w jasnych polach kilkuprocentową zawartość srebra i cyny. Stosowany podczas pracy sposób badania próbki metodą mikroanalizy rentgenowskiej charakteryzuje się zbyt małą zdolnością rozdzielczą, która uniemożliwia precyzyjne wybranie miejsca pochodzenia sygnału, a co za tym idzie utrudnia dokładne określenie składu chemicznego. Jeżeli chodzi o historię powstawania jasnych pól w mikrostrukturze, to wydaje się, że była ona podobna do opisaną dla jasnych sferycznych wydzielen w obszarze szarym. Mianowicie, jasne pola krystalizowały jako ostatnie, gdyż są to przestrzenie między ziarnami. Prawdopodobnie ciecz była „spychana” do obszarów pomiędzy krystalizującymi ziarnami i tam, po dostatecznym ochłodzeniu, krystalizowała jako ostatnia.



Rys. 3. Mikrostruktura (SEM/BSE) żółtego obszaru wlewka wraz z wynikami mikroanalizy rentgenowskiej EDS. Oprócz statystycznego błędu pomiaru ( $\pm 1\%$ ) należy uwzględnić możliwość zbierania informacji z okolicy analizowanego miejsca

#### 4. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad wlewkiem będącym produktem termicznego przerobu e-złomu. Przeprowadzono obserwacje makro i mikroskopowe oraz dokonano analizy składu chemicznego. Wyniki badań pokazują, że wlewek jest zbudowany z dwóch obszarów (jednego o barwie szarej oraz drugiego o barwie żółtej). Obszar szary jest zbudowany głównie z żelaza, natomiast obszar żółty z miedzi i cyny. Podział wlewka na dwa obszary jest rezultatem braku wzajemnej rozpuszczalności składników tworzących poszczególne strefy. Badania mikroskopowe ujawniają większą złożoność struktury poszczególnych obszarów wlewka. W obszarze żółtym widoczne są dendryty składające się przede wszystkim z żelaza, natomiast w obszarze szarym widoczne są sferyczne wydzielenia miedzi i cyny, będące skutkiem uwieżnienia części roztworu miedzi w krzepnącym dookoła roztworze żelaza.

# **ZASTOSOWANIE SYSTEMÓW INFORMACJI GEOGRAFICZNEJ W ZARZĄDZANIU SIECIĄ WODOCIĄGOWĄ I KANALIZACYJNĄ**

**Maciej Potyralla, Jarosław Zawadzki, Piotr Fabijańczyk**

*Politechnika Warszawska, Warsaw University of Technology, Wydział Inżynierii Środowiska,  
ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa*

[maciej.potyralla@gmail.com](mailto:maciej.potyralla@gmail.com)

Słowa kluczowe: GIS, zarządzanie siecią wodociągową i kanalizacyjną, system zaopatrzenia w wodę

## **1. WSTĘP**

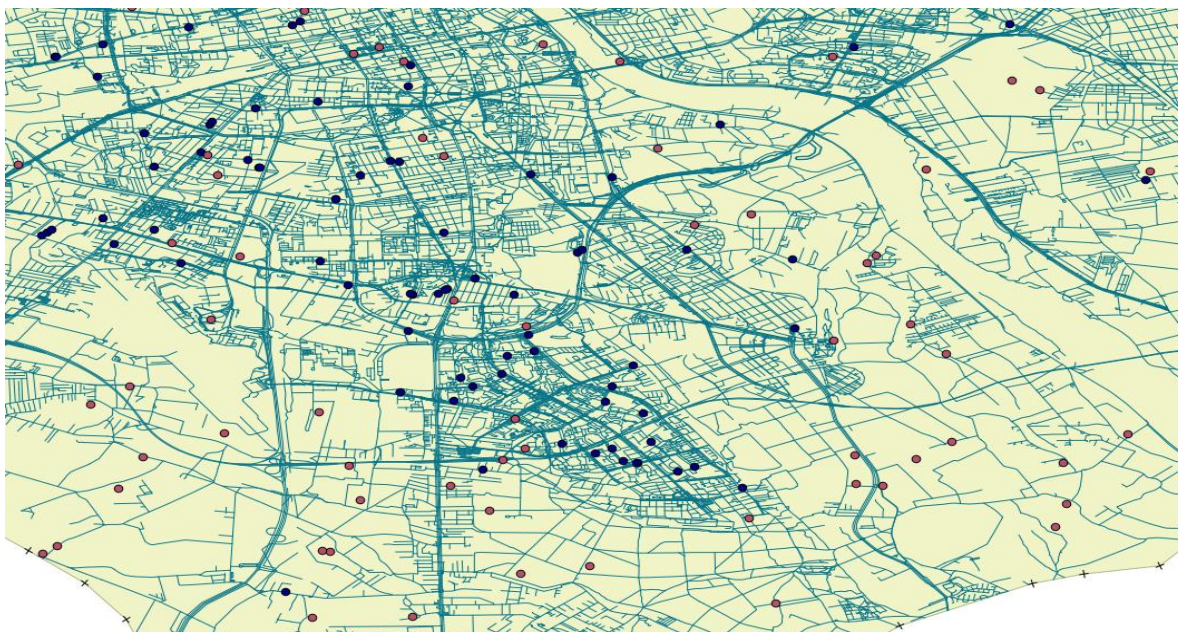
Systemy geoinformacyjne są podstawowym narzędziem do gromadzenia i przetwarzania informacji przestrzennych odniesionych do powierzchni Ziemi. W ogólnym rozumieniu GIS (Geographic Information System) jest systemem służącym przede wszystkim do zbierania, przechowywania, analizy i wizualizacji tego typu danych [1]. Programy GIS stanowią narzędzia mające na celu realizację działań na atrybutach elementów przestrzeni, czyli odnoszą się głównie do cyfrowych map tematycznych, które mogą być w dowolny sposób przetwarzane i upubliczniane. Jednym z elementów infrastruktury aglomeracji miejskich są sieci wodociągowe i kanalizacyjne, które poprzez wymiar przestrzenny są komponentem antropogenicznym środowiska i podlegają zasadom gromadzenia i analizy danych typowym dla systemów geoinformacyjnych [2]. Wynika to z faktu, iż każdy element sieci może być opisany, poprzez przyjęty model danych, współrzędnymi geograficznymi w postaci danych lokalizacyjnych, a atrybuty istotne z punktu widzenia działań projektowych i eksploatacyjnych - w postaci danych nieprzestrzennych.

## **2. ZASTOSOWANIE GIS W SYSTEMACH WODOCIĄGOWYCH I KANALIZACYJNYCH**

Sieci wodociągowe wykonane są głównie z następujących materiałów: żeliwa, stali, PCV, PE, AC [3]. Nieodpowiednio dobrany materiał do planowanych warunków pracy skutkuje powstawaniem licznych nieszczelności. Działające czynniki zewnętrzne na rurę, takie jak obciążenie dynamiczne, nadmierne wstrząsy, czy drgania wymuszają dobór materiałów o odpowiednich parametrach technicznych i jakości. Trafny wybór odpowiedniego materiału zapewnia prawidłową eksploatację sieci wodociągowej.

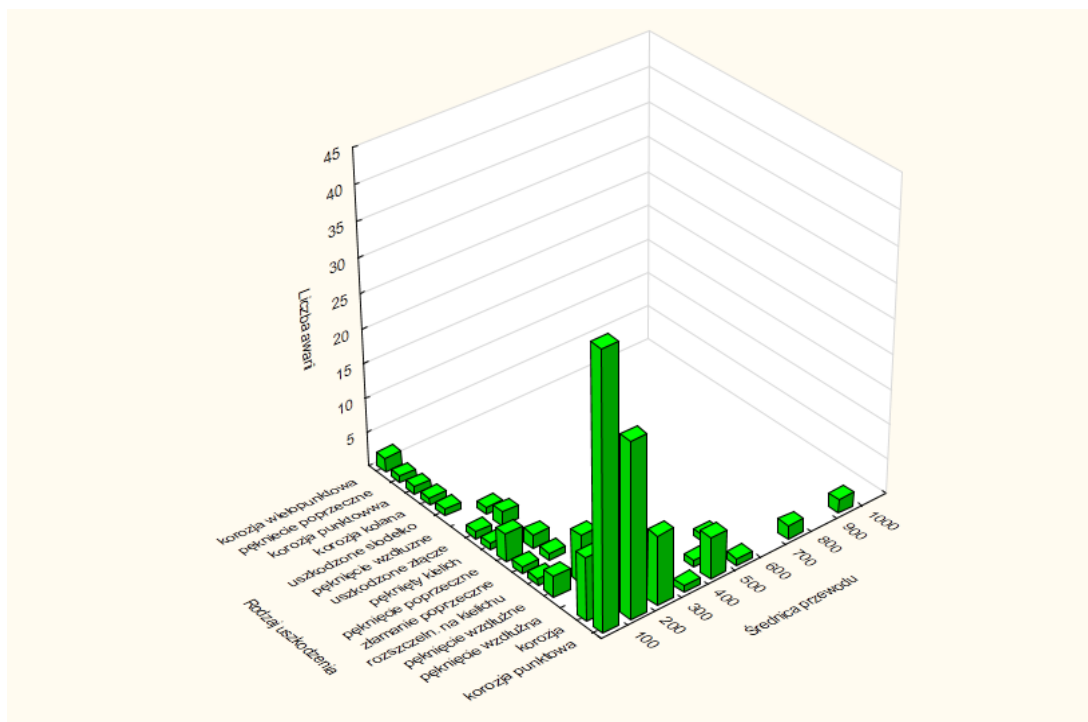
W niniejszym artykule przedstawiono możliwości wykorzystania geograficznych systemów informacyjnych w sieciach wodociągowych i kanalizacyjnych. W badaniach wykorzystano materiały z zakresu awaryjności sieci w wybranym okresie, pozyskane przy współpracy z Miejskim Przedsiębiorstwem Wodociągów i Kanalizacji.

Systemy GIS umożliwią wyświetlenie miejsc awarii przewodów oraz elementów uzbrojenia sieci, przypisując im współrzędne geograficzne. Otrzymane w ten sposób dane można przedstawić w postaci przestrzennej, w połączeniu z innymi warstwami np. infrastrukturą drogową, typem terenu itd. (rys. 1)



Rys. 1. Miejsca awarii przewodów (●) oraz uzbrojenia sieci (●) zaznaczone na obszarze miasta Warszawy.

Przedstawione w ten sposób dane przestrzenne można analizować przy użyciu narzędzi statystycznych. Wykres przedstawia zależność między rodzajem i średnicą przewodu a liczbą awarii w danym okresie. Najczęstszą przyczyną awarii jest korozja punktowa oraz korozja na danym odcinku przewodu. Rury najbardziej narażone na uszkodzenie to przyłącza domowe oraz przewody rozdzielcze. Najbardziej awaryjne okazały się przewody o średnicy do 200 mm.

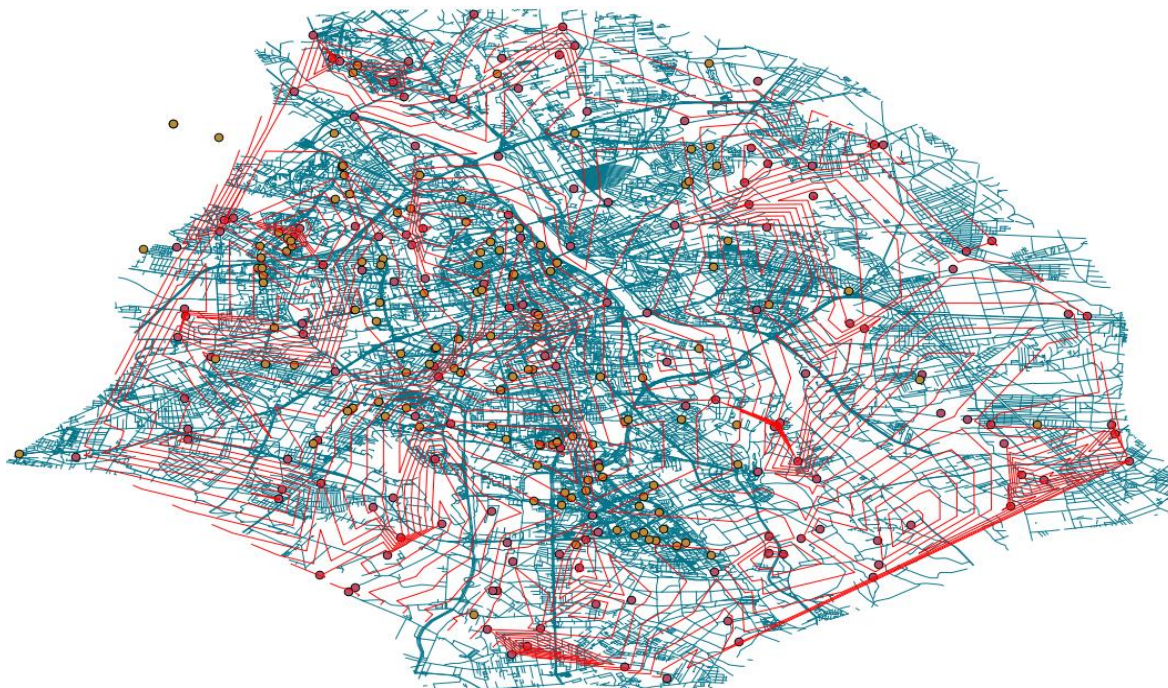


Rys. 2. Wykres przedstawiający zależność między liczbą awarii a rodzajem i średnicą przewodu.

Uzyskane wartości można przedstawić na istniejącej warstwie w postaci izol linii. Z przeprowadzonej analizy wynika, iż najwięcej awarii wystąpiło na terenach lewobrzeżnej

Warszawy - w dzielnicy Śródmieście. Związane jest to z wiekiem ułożenia przewodów sieci wodociągowej i kanalizacyjnej.

Przedstawienie danych w postaci graficznej ułatwia ewidencję awarii, wspomaga procesy decyzyjne oraz umożliwia sprawniejsze tworzenie harmonogramów prac remontowych i inwestycyjnych na sieci.



Rys. 3. Warstwy natężenia awarii na obszarze miasta Warszawy.

### **3. PODSUMOWANIE**

Na przykładzie przeanalizowanych danych można stwierdzić, iż GIS w połączeniu z innymi systemami informatycznymi może stanowić potężne narzędzie do zarządzania majątkiem przedsiębiorstw wodociągów i kanalizacji. Systemy informacji geograficznej w znacznym stopniu obniżają koszty eksploatacji sieci, a poprzez potrzebę ciągłej aktualizacji danych i dzięki odnajdywaniu coraz to nowych zastosowań, ich faza wdrożeniowa praktycznie się nie kończy. Graficzna prezentacja danych na mapach tematycznych pozwala w prosty i wyrazisty sposób przedstawiać wyniki zawitych analiz i działań eksperckich organom decyzyjnym przedsiębiorstwa i opinii publicznej.

### **LITERATURA**

- [1] Kwietniewski M., Information systems for distribution management, National report in the 7 International Raport, pp. IR7 30-31, International Water Supply Association (IWSA), 1997.
- [2] Miszta-Kruk K., Kwietniewski M., Zakres wdrożenia GIS w przedsiębiorstwach wodociągów i kanalizacji w Polsce, mat. konferencyjne „GIS modelowanie i monitoring w zarządzaniu systemami wodociągowymi i kanalizacyjnymi”, wyd. PZITS, Warszawa 2007.
- [3] Kwietniewski M., Kierunki rozwoju zarządzania eksploatacją sieci wodociągowych i kanalizacyjnych, mat. konferencyjne „GIS modelowanie i monitoring w zarządzaniu systemami wodociągowymi i kanalizacyjnymi”, wyd. PZITS, Warszawa 2005.

# PROBLEM ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW MEDYCZNOPODOBNYCH POWSTAJĄCYCH W GOSPODARSTWACH DOMOWYCH

Rolewicz-Kalińska Anna

Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska, ul. Nowowiejska 20, 00-653  
Warszawa

[anna.rolewicz-kalinska@is.pw.edu.pl](mailto:anna.rolewicz-kalinska@is.pw.edu.pl)

Słowa kluczowe: odpady medyczne, przeterminowane leki, odpady medycznopodobne

## 1. WPROWADZENIE

Pacjenci przewlekle chorzy lub wymagający opieki paliatywno-hospicyjnej często poddawani są zabiegom i procedurom medycznym we własnych domach. Niektóre z tych działań wykonywane są przez pracowników służby zdrowia, jednak znacząca część wykonywana jest samodzielnie przez pacjentów i ich rodziny [1]. Nieodłącznym elementem takiej opieki są wytworzone odpady, których część, z uwagi na swój charakter i właściwości, jest podobna do odpadów medycznych [2][4]. Nie oznacza to jednak, że można w tym przypadku klasyfikować je jako odpady medyczne.

Ustawa z dnia z dnia 14 grudnia 2012 r. *o odpadach* (Dz.U. 2013, Nr 0 poz. 21) zawiera definicję odpadów medycznych (§3, punkt 8). W rozumieniu ustawy, przez odpady medyczne rozumie się odpady powstające w związku z udzielaniem świadczeń zdrowotnych oraz prowadzeniem badań i doświadczeń naukowych w zakresie medycyny. Definicja odpadów medycznych obejmuje również odpady powstające w wyniku świadczenia usług medycznych na wezwanie, czyli poza placówkami służby zdrowia. Zgodnie z powyższym, za odpady medyczne można uznać jedynie odpady powstające w wyniku udzielania świadczeń medycznych przez pracowników służby zdrowia. Procedura postępowania z odpadami powstającymi w wyniku udzielania świadczeń medycznych w miejscu wezwania została określona w ustawie *o odpadach* (§33, punkt 9) i zgodnie z nią wytwórca zakaźnych odpadów medycznych powstałych w wyniku świadczenia usług na wezwanie jest obowiązany do bezzwłocznego dostarczenia wytworzonych odpadów do przystosowanych do tego celu pomieszczeń spełniających wymagania w zakresie magazynowania takich odpadów.

Odpady wytwarzane przez pacjentów i ich rodziny w wyniku samodzielnego wykonywania procedur i zabiegów medycznych, w myśl obowiązującej ustawy *o odpadach*, nie stanowią odpadów medycznych. Należy je zatem klasyfikować jako odpady komunalne, do których zalicza się wszystkie odpady powstające w gospodarstwach domowych. Z drugiej jednak strony odpady te, z uwagi na swoje właściwości, są zbliżone do odpadów medycznych, a co za tym idzie mogą być potencjalnie niebezpieczne, w tym zakaźne. Z tego względu nasuwa się wątpliwość dotycząca dalszego sposobu postępowania z omawianym strumieniem odpadów i pytanie, czy mogą być swobodnie wyrzucane do zmieszanych odpadów komunalnych, bez stwarzania zagrożenia sanitarno-epidemiologicznego?

## 2. GŁÓWNE ŹRÓDŁA ODPADÓW MEDYCZNOPODOBNYCH

Analiza zagadnienia związanego ze odpadami medycznopodobnymi powstającymi w gospodarstwach domowych wymaga określenia ich charakterystyki i głównych źródeł powstawania – identyfikacji grup pacjentów będących potencjalnymi wytwórcami tych odpadów. Można wymienić następujące grupy pacjentów poddawanych leczeniu w

warunkach domowych, na skutek którego będą generowane odpady podobne do odpadów medycznych:

- diabetyków przyjmujących insulinę,
- pacjentów żywionych pozajelitowo,
- pacjentów z workami stomijnymi,
- pacjentów poddawani dializom otrzewnowym,
- pacjentów z wirusowym zapaleniem wątroby typu B i C,
- pacjenci obłożnie i przewlekle chorzy.

Powyżej zidentyfikowano najważniejsze grupy chorych, których leczenie w domu może generować strumień odpadów o właściwościach zbliżonych do odpadów medycznych, nie określono jednak wszystkich potencjalnych źródeł.

Odrębne zagadnienie stanowią przeterminowane i nieprzydatne do użycia leki, które powstają we wszystkich gospodarstwach domowych. Są one ujęte pod osobnym kodem w strumieniu odpadów komunalnych z podziałem na niebezpieczne (leki cytostatyczne i cytotoksyczne) oraz inne niż niebezpieczne.

**Odpady od diabetyków przyjmujących insulinę** – są to przede wszystkim zużyte paski od glukometrów (zanieczyszczone krwią), igły, ampułki po insulinę i przeterminowana insulina. Odpady te wytwarzane są codziennie w niewielkich ilościach, jednak skala zjawiska jest znacząca, z uwagi na dużą liczbę chorych. W Polsce na cukrzycę choruje blisko 2,5 ml ludzi, z czego około 650 000 stosuje iniekcje insulinowe [12].

**Odpady od pacjentów żywionych pozajelitowo** – są to przede wszystkim opatrunki i środki odkażające związane z pielęgnacją wkłucia centralnego (cewnika) oraz zestawy kroplowe do podawania mieszanin odżywczych, oraz strzykawki i ampułki po lekach. W Polsce jest około 1 000 chorych żywionych pozajelitowo [14].

**Odpady od pacjentów z workami stomijnymi** – są to przede wszystkim odpady w postaci wymiennych co kilka dni worków stomijnych, które mogą być zanieczyszczone moczem lub kałem, oraz ewentualnie materiały higieniczne związane z pielęgnacją przetoki. W Polsce jest około 40 000 pacjentów ze stomią [13].

**Odpady od pacjentów poddawanych dializom otrzewnowym** – to przede wszystkim opakowania po płynie dializacyjnym, dreny oraz zbiornik do zebrania zużytego płynu zanieczyszczonego ubocznymi produktami procesu przemiany materii, które normalnie wydalane są z moczem. W Polsce dializom otrzewnowym poddawanych jest blisko około 1 000 pacjentów [2].

**Odpady od pacjentów z wirusowym zapaleniem wątroby typu B i C** – terapia interferonem prowadzona w warunkach domowych wiąże się z wytwarzaniem odpadów pozostających po iniekcji – igieł i strzykawek, iniekcje są zwykle wykonywane przez pacjenta kilka razy w tygodniu (w zależności od stosowanej terapii). Podobne leczenie, z wykonywaniem iniekcji z interferonu, stosuje się u chorych na stwardnienie rozsiane i chłoniaka. W Polsce na WZW C choruje około 230 000 osób, z czego trwającej rok terapii poddawane jest około 3,5% chorych [10][11].

**Odpady od pacjentów obłożnie i przewlekle chorych** – są to odpady związane z pielęgnacją i leczeniem pacjentów leczonych w warunkach domowych. Wśród nich mogą się znajdować cewniki, strzykawki, igły czy opatrunki lub odpady ze specjalistycznych terapii wymienionych powyżej.

### **3. POSTĘPOWANIE Z ODPADAMI MEDYCZNOPODOBNYMI W POLSCE**

W chwili obecnej wszystkie odpady powstające w gospodarstwach domowych są odpadami komunalnymi, dotyczy to również odpadów z terapii i leczenia prowadzonego w

domu przez pacjentów i ich rodziny w myśl obowiązujących przepisów powinny trafiać do strumienia zmieszanych odpadów komunalnych.

Wyjątek stanowią przeterminowane leki, które powinny być objęte systemem selektywnej zbiórki na terenie gminy. Ustawodawca nie pozostawił w tej kwestii wątpliwości. Zgodnie z ustawą o *utrzymaniu czystości i porządku w gminach* gminy mają obowiązek stworzyć Punkty Selektywnej Zbiórki Odpadów Komunalnych (PSZOK) (§3, punkt 6), z uwzględnieniem zbiórki przeterminowanych leków. Często punkty zbiórki przeterminowanych leków są zorganizowane w aptekach, czego przykładem są np. duże miasta – Warszawa, Poznań czy Wrocław. Pojemniki ustawiane w aptekach i PSZOK-ach są przeznaczone tylko i wyłącznie do zbierania przeterminowanych lekarstw i nie powinny być do nich wrzucane inne odpady z zabiegów leczniczych prowadzonych w domu.

Istotne wątpliwości budzi wrzucanie pozostałych odpadów powstających w trakcie procedur medycznych prowadzonych w domu takich jak: igły, strzykawki, czy dreny zabiegowe do zmieszanych odpadów komunalnych. Do tej pory kwestia ta nie została uregulowana w Polsce w sposób szczegółowy, co stwarza obawy i wprowadza dezorientację wśród pacjentów w kwestii właściwego i bezpiecznego (dla ludzi i środowiska) postępowania z tymi odpadami [7], [15]. Istotnym problemem w tym zakresie jest brak informacji i jednoznacznych wytycznych. Kolejną problematyczną kwestią jest ustalenie, kto powinien być obciążony opłatą za usuwanie odpadów medycznopodobnych, jeżeli będą zbierane inaczej niż ze strumieniem zmieszanych odpadów komunalnych.

Analizując problemy występujące w tym zakresie w Polsce, warto spojrzeć jak to zagadnienie zostało rozwiązane w innych krajach..

#### **4. PRAKTYKI STOSOWANE W WIELKIEJ BRYTANII I USA**

W Wielkiej Brytanii zostały stworzone wytyczne określające sposób postępowania z odpadami medyczo podobnymi powstającymi w domu, w tym w trakcie samodzielnego wykonywania procedur medycznych przez pacjentów i ich rodziny. Większość odpadów, takich jak worki stomijne, odpady z żywienia pozajelitowego czy gaziki i opatrunki może być swobodnie usuwana do strumienia zmieszanych odpadów komunalnych, pod warunkiem że pochodzą od pacjentów u których nie stwierdzono występowania chorób zakaźnych. Odpady w postaci ostrzy, powinny być usuwane osobno, najlepiej w specjalistycznych pojemnikach na odpady medyczne (wypisywanych na receptę). Odpady te powinny być następnie przekazywane do poradni prowadzącej leczenie lub odbierane w ramach gminnego systemu gospodarowania odpadami. W przypadku odpadów pochodzących od pacjentów, co do których wiadomo, że są nosicielami choroby zakaźnej, odpady powinny być zbierane oddzielnie i zabierane w ramach gminnego systemu zbierania odpadów. Gmina ma prawo pobierać dodatkową opłatę za odbieranie i unieszkodliwienie zebranych selektywnie odpadów medycznopodobnych [9].

Z kolei Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA – Environmental Protection Agency) w swoich wytycznych koncentruje się przede wszystkim na zużytych igłach iniekcyjnych, podkreślając ryzyko związane z przypadkowym zakłuciem. EPA proponuje kilka sposobów usuwania zużytych igieł, które mogą być realizowane na poziomie gminy lub kraju. Na poziomie gminy można EPA proponuje organizowanie gminnych punktów zbiórki zużytych igieł (darmowych), odbiór „na żądanie” z domu, odbiór zużytych igieł w punkcie zakupu nowych. Na poziomie krajowym proponowany jest system małych pojemników wraz z zestawem do odesłania do firmy unieszkodliwiającej (usługa płatna) oraz urządzenia do samodzielnego unieszkodliwiania igieł w domu (przez stopienie lub spalenie). Szczegółowe wytyczne są zróżnicowane w różnych stanach, większość z nich ma na swoich stronach internetowych wytyczne dotyczące postępowania z odpadami medyczo podobnymi powstającymi w gospodarstwach domowych. W Stanie New Jersey np. dopuszcza się



wyrzucanie igieł do strumienia zmieszanych odpadów komunalnych, ale pod warunkiem umieszczenia ich w opakowaniu po detergencie lub wybielaczu i odpowiednim zapakowaniu (zamknięcie pojemnika i zabezpieczenie taśmą izolacyjną) [16]. Jeżeli chodzi o odpady inne niż zużyte igły i farmaceutyki, to w większości stanów dopuszcza się ich usuwanie wraz ze strumieniem zmieszanych odpadów komunalnych.

## **5. PODSUMOWANIE**

Kwestia postępowania z odpadami medycznopodobnymi pochodzącymi z gospodarstw domowych stanowi problem, który wymaga uregulowania. Niezbędne jest stworzenie szczegółowych wytycznych w tym zakresie, które pozwolą na bezpieczne i racjonalne postępowanie z nimi. Należy ustalić, które z odpadów i w jakiej postaci mogą być kierowane do strumienia zmieszanych odpadów komunalnych, a które wymagają odrębnego systemu zbiórki. Najważniejsze z punktu widzenia minimalizacji ryzyka sanitarno-epidemiologicznego wydaje się uregulowanie kwestii zagospodarowania odpadów ostrych (zużytych igieł) oraz odpadów od pacjentów chorujących na choroby zakaźne (WZW C, WZ B). Wydaje się, że te odpady nie powinny być kierowane do strumienia zmieszanych odpadów komunalnych. Aby jednak rozwiązać ten problem, trzeba stworzyć odpowiedni system zbiórki i ustalić odpowiedzialność, w tym finansową za te odpady.

Ważnym zagadnieniem jest informacja i edukacja w zakresie postępowania z odpadami powstającymi na skutek stosowania procedur medycznych w gospodarstwach domowych. Racjonalnym rozwiązaniem wydaje się edukowanie pacjentów w poradniach specjalistycznych, które sprawują nad nimi opiekę. Informacje powinny być też dostępne w gminach i PSZOK-ach.

## **LITERATURA**

- [1] Blenkharn J., Clinical wastes in the community: Local authority management of clinical wastes from domestic premises, *Public Health* (2008) 122, 526–531
- [2] Chaves C. et al., Potentially hazardous waste produced at home, Chaves et al. *International Archives of Medicine* 2013, 6-27
- [3] Lichodziejewska-Niemierko M., Czy i jak rozwijać dializoterapię otrzewnową w Polsce?, *Forum Nefrologiczne* 2008, tom 1, nr 1, 7–12
- [4] Subratty A., Nathire H., A survey on home generated medical waste in Mauritius, *International Journal of Environmental Health Research* Volume 15, Issue 1, 2005
- [5] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21)
- [6] Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz.U. 1996 nr 132 poz. 622 2012.01.01 ze zmianami)
- [7] <http://www.dziennikbałtycki.pl/artykul/948564,domowe-hospicja-zasypane-smieciami-odpadow-nikt-nie-wywozi,id,t.html>
- [8] <http://www.epa.gov/osw/wyacd/householdmedicalwaster.htm>
- [9] <https://www.gov.uk/healthcare-waste>
- [10] <http://www.hepctrust.org.uk/Treatment/Treatment/Effectiveness>
- [11] <http://www.janssen.pl/zdrowie/choroby-zaka%C5%BAnie-i-szczepionki/wzw-c/lечение>
- [12] <http://www.pfed.org.pl/z-polski-i-swiata/item/950-cukrzyca-%E2%80%93-ukryta-pandemia-2013-raport>
- [13] <http://www.polilko.pl/>
- [14] <http://rynekzdrowia.pl/Chirurgia/Ekspert-wyjatkowow-dobre-wyniki-zywienia-pozajelitowego-w-Polsce>

- [15] [http://uwaga.tvn.pl/64582,news,,co\\_zrobic\\_z\\_domowymi\\_odpadami\\_medycznymi,reportaz.html](http://uwaga.tvn.pl/64582,news,,co_zrobic_z_domowymi_odpadami_medycznymi,reportaz.html)
- [16] <http://www.westwindsornj.org/health/SAFE%20SYRINGE%20DISPOSAL.pdf>

# WPŁYW ELEKTROLITU NA ADSORPCJĘ 4-CHLOROFENOLU NA WĘGLU AKTYWNYM

**Andrzej Świątkowski, Krzysztof Kuśmierk**

*Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa*

[a.swiatkowski@wp.pl](mailto:a.swiatkowski@wp.pl)

Słowa kluczowe: chlorofenol, adsorpcja, węgiel aktywny.

## 1. WSTĘP

Usuwanie chlorofenoli ze środowiska naturalnego już od szeregu lat jest obiektem zainteresowania wielu ośrodków naukowych. Prowadzone są intensywne badania, których celem jest opracowanie coraz bardziej skutecznych i szybkich metod degradacji i usuwania tych zanieczyszczeń, głównie z wody. Spośród opracowanych i opisanych do tej pory sposobów usuwania chlorofenoli z wody największym zainteresowaniem, ze względu na ich wysoką skuteczność, cieszą się metody oparte na zjawiskach adsorpcji. Chlorofenole są adsorbowane na różnych adsorbentach - na tzw. tanich sorbentach (low-cost) pochodzenia biologicznego lub odpadach przemysłowo-rolniczych [1-4], materiałach krzemionkowych [5] oraz materiałach węglowych, np. nanorurkach [6-8], włóknach [9], sadzy [10] i przede wszystkim węglu aktywnym [8,10-15].

Na przebieg procesu adsorpcji chlorofenoli na węglu aktywnym wpływają właściwości poszczególnych adsorbatów, ale również właściwości samego adsorbentu (struktura porowata, chemia powierzchni), właściwości roztworu (siła jonowa, pH) oraz temperatura [16,17].

W prezentowanej pracy zbadano wpływ elektrolitu na adsorpcję 4-chlorofenolu (4-CP) na węglu aktywnym Filtrasorb 400 (F-400) o powierzchni BET 997 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Zbadano zarówno kinetykę adsorpcji jak i adsorpcję równowagową. Badania prowadzono w czystej wodzie oraz w 0,05 mol L<sup>-1</sup> roztworach siarczanu(VI) sodu, azotanu(V) sodu i chlorku sodu.

## 2. WYNIKI BADAŃ

Eksperymenty prowadzono w kolbach Erlenmeyera, do których wprowadzano po 40 mL roztworów 4-chlorofenolu o określonym stężeniu oraz 0,02 g węgla aktywnego wysuszonego wcześniej w temperaturze 130°C do stałej masy. Całość mieszano na wytrząsarce laboratoryjnej. Stężenia adsorbentu w roztworze oznaczano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją UV.

Kinetykę adsorpcji zbadano dla stężenia początkowego 4-chlorofenolu 0,5 mmol L<sup>-1</sup>. Próbkę roztworów analizowano po 30 minutach oraz kolejno po 1, 2, 4, 6, 7 i 8 godzinach.

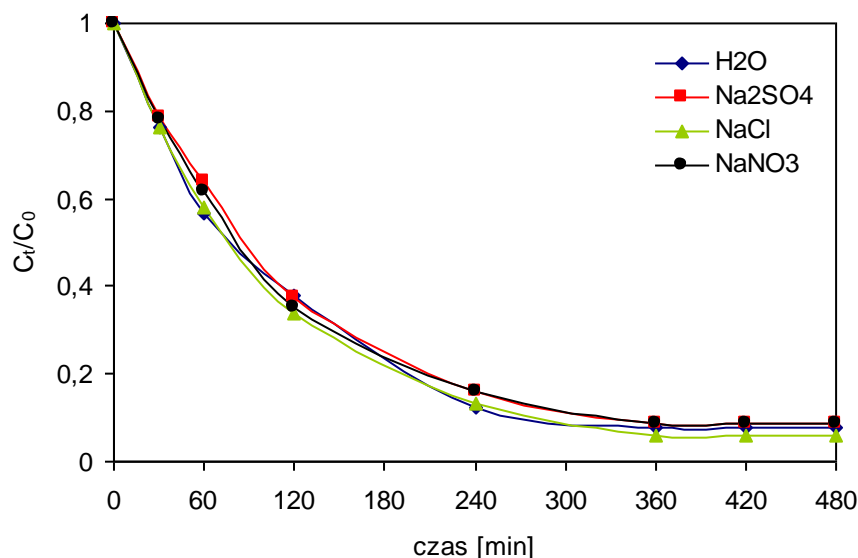
Adsorpcję w warunkach równowagowych zbadano dla stężeń początkowych adsorbentu w zakresie od 0,1 do 1,0 mmol L<sup>-1</sup>. Wielkość adsorpcji chlorofenolu na węglu aktywnym wyznaczano ze wzoru:

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

gdzie:  $q_e$  - jest to ilość 4-CP zaadsorbowana na powierzchni adsorbentu w stanie równowagi [mmol g<sup>-1</sup>],  $C_0$  i  $C_e$  - stężenia początkowe i w stanie równowagi [mmol L<sup>-1</sup>],  $m$  - masa adsorbentu [g].

## 2.1. Badania kinetyczne

Zależności  $C_t/C_0$  w funkcji czasu obrazujące kinetykę adsorpcji 4-chlorofenolu na węglu aktywnym z wody oraz roztworów elektrolitów o stężeniu  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  przedstawiono na Rysunku 1.



Rys. 1. Kinetyka adsorpcji 4-chlorofenolu na węglu aktywnym z wody i roztworów elektrolitów.

Do opisu kinetyki oraz wyznaczenia stałych szybkości procesu zastosowano równania kinetyczne pseudo I i II rzędu. Równanie kinetyczne pseudo I rzędu jest wyrażone wzorem:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

gdzie:  $k_1$  - stała szybkości adsorpcji [ $\text{min}^{-1}$ ] obliczona z zależności  $\log(q_e - q_t) = f(t)$ .

Równanie kinetyczne pseudo II rzędu ma postać:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

gdzie:  $k_2$  - stała szybkości adsorpcji [ $\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] obliczona z zależności  $t/q_t = f(t)$ .

Wartości stałych szybkości  $k_1$  i  $k_2$  dla równań pseudo I i II rzędu oraz współczynniki korelacji  $R^2$  zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Stałe szybkości równań pseudo I i II rzędu opisujące adsorpcję 4-chlorofenolu na węglu aktywnym

Elektrolit	Równanie pseudo I rzędu		Równanie pseudo II rzędu	
	$k_1$	$R^2$	$k_2$	$R^2$
H <sub>2</sub> O	0,182	0,963	0,506	0,994
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,172	0,944	0,414	0,991
NaCl	0,186	0,931	0,467	0,994
NaNO <sub>3</sub>	0,182	0,936	0,430	0,992

Równowaga adsorpcyjna we wszystkich przypadkach ustalała się po 5-6 godzinach. Różnice pomiędzy wodą i roztworami poszczególnych elektrolitów były nieznaczne. Adsorpcja 4-chlorofenolu na węglu aktywnym przebiegała zgodnie z równaniem pseudo II rzędu, bowiem w tym przypadku uzyskano wyższe wartości współczynników korelacji ( $R^2 > 0,99$ ). Największą wartość stałej szybkości  $k_2$  zaobserwowano dla czystej wody. Wartości  $k_2$  uzyskane dla wszystkich elektrolitów są niższe w porównaniu do wody, ale między sobą nie różnią się znacząco. Sugeruje to, że obecność elektrolitu wpływa negatywnie na kinetykę adsorpcji 4-chlorofenolu na węglu aktywnym, przy czym rodzaj zastosowanego elektrolitu jest bez znaczenia.

## 2.2. Badania równowagowe

Izotermy adsorpcji 4-chlorofenolu w warunkach równowagowych zostały przedstawione na Rysunku 2. Do ich matematycznego opisu zastosowano równania Freundlicha (4) oraz Langmuira (4) przedstawione w postaci liniowej:

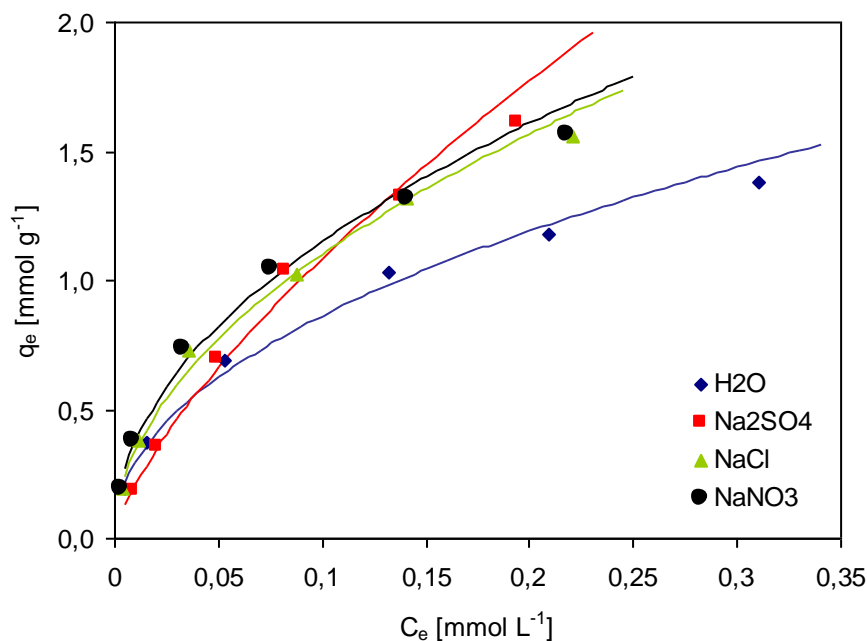
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

gdzie:  $K_F$  - stała równania Freundlicha  $[(\text{mmol g}^{-1}) \cdot (\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1})^{1/n}]$ ,  $n$  - wykładnik równania.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b} \quad (5)$$

gdzie:  $q_m$  - maksymalna adsorpcja na powierzchni adsorbentu  $[\text{mmol g}^{-1}]$ ,  $b$  - stała równania.

Wartości  $K_F$  i  $n$  wyliczono na podstawie współczynników nachylenia i przesunięcia prostych wyznaczonych dla zależności  $\ln q_e$  od  $\ln C_e$ . Wartości stałych  $q_m$  i  $b$  wyliczono w oparciu o równania prostoliniowych zależności  $C_e/q_e = f(C_e)$ . Wszystkie wyznaczone parametry równań Freundlicha i Langmuira oraz współczynniki korelacji  $R^2$  przedstawiono w Tabeli 2.



Rys. 2. Izotermy adsorpcji 4-chlorofenolu na węglu aktywnym z wody i roztworów elektrolitów.

Tabela 2. Parametry równań Freundlicha i Langmuira oraz współczynniki korelacji  $R^2$  opisujące adsorpcję 4-chlorofenolu na węglu aktywnym F-400.

Elektrolit	Równanie Freundlicha			Równanie Langmuira		
	$K_F$	n	$R^2$	b	$q_m$	$R^2$
H <sub>2</sub> O	2,518	2,153	0,995	19,540	1,537	0,984
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,570	1,408	0,994	7,876	2,612	0,990
NaCl	3,551	1,969	0,994	21,315	1,804	0,975
NaNO <sub>3</sub>	3,498	2,073	0,991	26,654	1,753	0,983

Opierając się na wartościach współczynników korelacji  $R^2$  można stwierdzić, że izotermy doświadczalne lepiej opisuje równanie Freundlicha niż Langmuira. 4-Chlorofenol najlepiej adsorbował się na węglu aktywnym z roztworu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, następnie NaCl, NaNO<sub>3</sub> i najgorzej z czystej wody. Warto przy tym zauważyć, że różnice między chlorkiem sodu i azotanem(V) sodu są nieznaczne. Wyliczone wartości  $K_F$  wynosiły odpowiednio 5,570; 3,551; 3,498 i 2,518 (mmol g<sup>-1</sup>·(dm<sup>3</sup> mmol<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>). Taka kolejność jest prawdopodobnie związana z siłą jonową roztworów, która wynosi 0,15 mol L<sup>-1</sup> dla Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz 0,05 mol L<sup>-1</sup> dla NaCl i NaNO<sub>3</sub>. Adsorpcja 4-chlorofenolu na węglu aktywnym wzrasta wraz ze wzrostem siły jonowej roztworu. Adsorpcja z roztworów NaCl i NaNO<sub>3</sub> jest praktycznie taka sama, gdyż posiadają one identyczną siłę jonową. Podobne prawidłowości jak w naszym przypadku, zaobserwowano podczas adsorpcji barwników [18,19] i naturalnej materii organicznej (NOM) [20] na węglu aktywnym.

### 3. WNIOSKI

W pracy zbadano wpływ elektrolitu na adsorpcję 4-chlorofenolu na węglu aktywnym. Badania prowadzono w czystej wodzie oraz w 0,05 mol L<sup>-1</sup> roztworach siarczanu(VI) sodu, azotanu(V) sodu i chlorku sodu. Zbadano zarówno kinetykę adsorpcji jak i adsorpcję równowagową. Kinetyka przebiegała zgodnie z równaniem pseudo II rzędu, natomiast izotermy doświadczalne były lepiej opisane równaniem Freundlicha. Obecność elektrolitu nie wpływała znacząco na szybkość adsorpcji na węglu aktywnym. W warunkach równowagowych 4-chlorofenol najlepiej adsorbował się z roztworu siarczanu(VI) sodu, następnie azotanu(V) sodu, chlorku sodu i najgorzej z wody. Wielkość adsorpcji rosła wraz ze wzrostem siły jonowej roztworu.

### LITERATURA

- [1] Lin S.-H., Juang R.-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *J. Environ. Manage.*, 2009, 90, 1336-1349.
- [2] Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Proc. Biochem.*, 2005, 40, 997-1026.
- [3] Ahmaruzzaman M., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2008, 143, 48-67.
- [4] Kuśmierk K., Dąbek L., Kamiński W., Świątkowski A., Ocena przydatności torfu do usuwania chlorofenoli z roztworów wodnych. *Ochr. Srod.* 2013, 35(2), 51-55.
- [5] Qin Q., Liu K., Fu D., Gao H., Effect of chlorine content of chlorophenols on their adsorption by mesoporous SBA-15. *J. Environ. Sci.* 2012, 24(8), 1411-1417.
- [6] Toth V.A., Torocsik A., Tombacz E., Laszlo K., Competitive adsorption of phenol and 3-chlorophenol on purified MWCNTs. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2012, 387, 244-249.

- [7] Kuśmierek K., Sankowska M., Świątkowski A., Adsorpcja dichlorofenoli z roztworów wodnych na wielościennych nanorurkach węglowych. *Przem. Chem.*, 2013, 92(7), 1257-1260.
- [8] Świątkowski A., Kuśmierek K., Porównanie węgla aktywnego i nanorurek węglowych jako adsorbentów do usuwania 2,4-dichlorofenolu z wody. *Inż., Ochr. Środ.*, 2013, 16(3) 293-301.
- [9] Liu Q.S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P., Li N., Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chem. Eng. J.*, 2010, 157, 348-356.
- [10] Biniak S., Świątkowski A., Pakuła M., Sankowska M., Kuśmierek K., Trykowski G., Cyclic voltammetric and FTIR studies of powdered carbon electrodes in the electrosorption of 4-chlorophenols from aqueous electrolytes. *Carbon*, 2013, 51, 301-312.
- [11] Jung M.W., Ahn K.H., Lee Y., Kim K.P., Rhee J.S., Park J.T., Paeng K.J., Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchem. J.*, 2001, 70, 123-131.
- [12] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon, Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 147, 381-394.
- [13] Hameed B.H., Chin L.H., Rengaraj S., Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Desalination*, 2008, 225, 185-198.
- [14] Tseng R.L., Wu K.T., Wu F.C., Juang R.S., Kinetics studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons, *J. Environ. Manage.*, 2010, 91, 2208-2214.
- [15] Kuśmierek K., Sankowska M., Świątkowski A., Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon, *Desalin. Water Treat.*, 2013, in press, doi: 10.1080/19443994.2013.780984
- [16] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 2004, 42, 83-94.
- [17] Bansal R.C., Goyal M., Adsorpcja na węglu aktywnym, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009, ISBN 978-83-204-3462-0
- [18] Al-Degs Y.S., El-Barghouthi M.I., El-Sheikh A.H., Walker G.M., Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes Pigments*, 2008, 77, 16-23.
- [19] Ip A.W.M., Barford J.P., McKay G., Reactive black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2009, 337, 32-38.
- [20] Newcombe G., Drikas M., Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon*, 1997, 35, 1239-1250.

## DEGRADACJA 2,4,6-TRICHLOROFENOLU W WODZIE NA DRODZE UTLENIANIA NADTLENODISIARCZANEM(VI) DIAMONU

**Andrzej Świątkowski, Krzysztof Kuśmierk, Anna Grzymała**

*Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa*

[a.swiatkowski@wp.pl](mailto:a.swiatkowski@wp.pl)

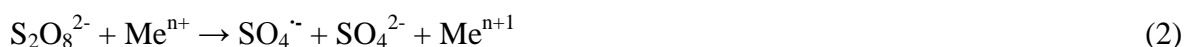
Słowa kluczowe: chlorofenol, utlenianie, nadtlenodisiarczan(VI) diamonu.

### 1. WSTĘP

Chlorofenole należą do związków mających niebezpieczny wpływ na środowisko naturalne oraz zdrowie człowieka, a ich usuwanie z wody od dziesięcioleci stanowi jeden z istotniejszych problemów [1]. Do tej pory opracowano wiele metod służących do ich eliminacji z wód powierzchniowych, podziemnych, ścieków oraz wody pitnej. Do najważniejszych należy zaliczyć metody oparte na degradacji biologicznej [2], adsorpcji, głównie na węglach aktywnych [3-7] oraz utlenianiu [8-10]. Te ostatnie zalicza się przede wszystkim do tzw. metod pogłębionego utleniania (AOP – Advanced Oxidation Processes) opartych na nadtlenku wodoru lub ozonie. Nie wszystkie z nich dają zadowalające efekty czy też korzystnie wpływają na otoczenie, często wymagają drastycznych warunków (np. kwaśne lub zasadowe środowisko, wysoka temperatura) lub też generują toksyczne produkty pośrednie rozkładu, niejednokrotnie bardziej niebezpieczne niż związek wyjściowy.

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem jako utleniacze alternatywne w stosunku do  $H_2O_2$  i  $O_3$  cieszą się nadsiarczany, które okazały się skuteczne w utlenianiu różnych organicznych zanieczyszczeń wody, jak np. fenolu [11], chloroaniliny [12], polichlorowanych bifenyli [13], ibuprofenu [14], barwników [15,16] i pestycydów [17-19].

Sole nadsiarczanów (sodowe, potasowe lub amonowe) dysocjują w wodzie do anionu nadsiarczanowego  $S_2O_8^{2-}$ , którego standardowy potencjał redox (2,01 V) jest znacznie wyższy niż nadmanganianu (1,68 V), ditlenku chloru (1,57 V), czy tlenu (1,21 V) i nieznacznie niższy niż ozonu (2,07 V) [20]. Dodatkowo jony nadsiarczanowe są często aktywowane podwyższoną temperaturą, promieniowaniem UV lub kationami metali ( $Fe^{2+}$  lub  $Cu^{2+}$ ) i zgodnie z reakcjami (1) i (2) mogą generować wolne rodniki siarczanowe  $SO_4^{\cdot-}$  o wysokim potencjale oksydacyjno-redukcyjnym (2,60 V) [20].



W pracy opracowano metodę utleniania chlorofenolu w wodzie z wykorzystaniem nadtlenodisiarczanu(VI) diamonu. Zbadano wpływ nadmiaru utleniacza, pH środowiska oraz podwyższonej temperatury na szybkość i skuteczność degradacji 2,4,6-trichlorofenolu (TCP).

### 2. WYNIKI BADAŃ

Badania prowadzono w szklanych kolbach miarowych o pojemności 10 mL, do których wprowadzano roztwór 2,4,6-trichlorofenolu (stężenie początkowe wynosiło  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) oraz określone ilości nadtlenodisiarczanu(VI) diamonu. Kolby dopełniono do kreski wodą lub buforem fosforanowym (w zależności od prowadzonych doświadczeń) a stężenie TCP oznaczano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją w nadfiolecie.

Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono wykresy zależności  $C_t/C_0 = f(t)$ , gdzie  $t$  - czas,  $C_t$  - stężenie TCP po czasie  $t$ ,  $C_0$  - stężenie początkowe. Wartości stałych szybkości

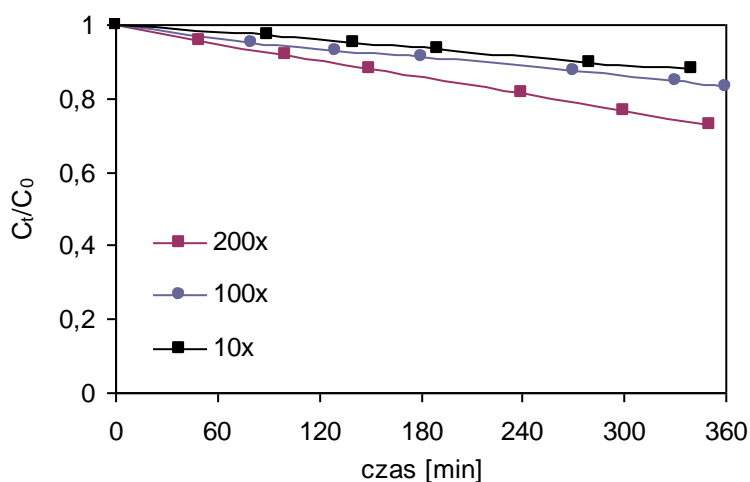


reakcji utleniania  $k$  wyznaczono z liniowej zależności  $\ln(C_t/C_0)$  w funkcji czasu w oparciu o zależność:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (3)$$

## 2.1. Nadmiar nadtlenodisiarczany(VI) diamonu

W pierwszym etapie badań zbadano wpływ nadmiaru  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  na szybkość reakcji utleniania 2,4,6-trichlorofenolu w temperaturze pokojowej. Przygotowano serię próbek, w których stosowano kolejno 10-, 100- i 200-krotny nadmiar odczynnika utleniającego w stosunku do chlorofenolu. Wyniki przedstawiono na Rysunku 1.

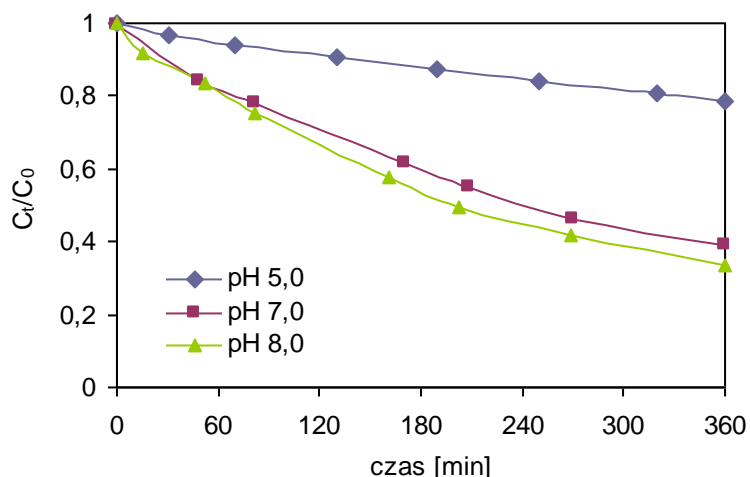


Rys. 1. Wpływ nadmiaru  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  na szybkość utleniania 2,4,6-trichlorofenolu w wodzie w temperaturze pokojowej.

Wraz ze wzrostem stężenia utleniacza w roztworze wzrastała również szybkość degradacji chlorofenolu. Wyznaczone wartości stałej szybkości reakcji  $k$  wynosiły odpowiednio 0,0004; 0,0005 i 0,0009  $\text{min}^{-1}$  dla 10-, 100- i 200-krotnego nadmiaru  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Kolejne eksperymenty prowadzono przy 200-krotnym nadmiarze utleniacza w stosunku do TCP.

## 2.2. Wpływ pH

Wpływ pH środowiska na szybkość degradacji chlorofenolu zbadano przy 200-krotnym nadmiarze utleniacza w temperaturze pokojowej (Rys. 2). Reakcje prowadzono w buforach fosforanowych o pH 5, 7 i 8.

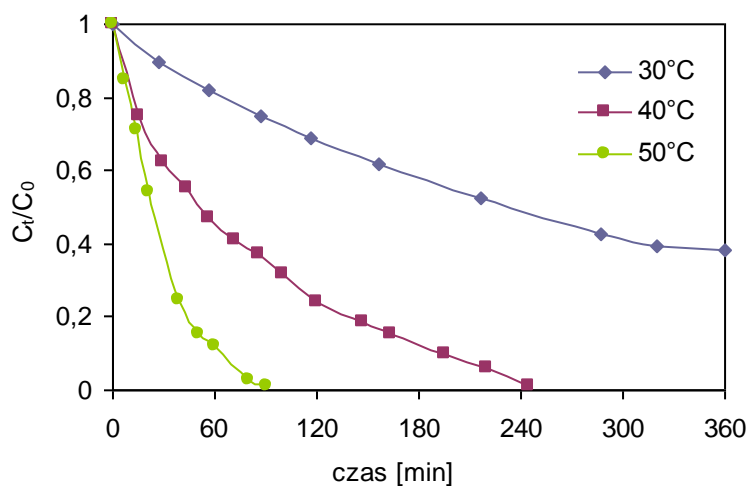


Rys. 2. Wpływ pH na szybkość utleniania 2,4,6-trichlorofenolu w temperaturze pokojowej przy 200-krotnym nadmiarze  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Uzyskane wyniki sugerują, iż reakcja utleniania najszybciej zachodzi w środowisku zasadowym. Wartość stałej szybkości w pH 5 wynosiła  $0,0005 \text{ min}^{-1}$ , natomiast w pH 8 była trzykrotnie większa ( $0,0015 \text{ min}^{-1}$ ).

### 2.3. Wpływ temperatury

W celu zbadania wpływu temperatury na szybkość degradacji chlorofenolu badania prowadzono w łaźni wodnej rozgrzanej do 30, 40 oraz  $50^\circ\text{C}$ . Zastosowano 200-krotny nadmiar utleniacza i pH 8. Uzyskane rezultaty zostały przedstawione na Rysunku 3.



Rys. 3. Wpływ temperatury na szybkość utleniania 2,4,6-trichlorofenolu w pH 8 przy 200-krotnym nadmiarze  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Wyniki jasno pokazują, że temperatura wpływa decydująco na szybkość utleniania 2,4,6-trichlorofenolu – wraz z jej wzrostem wzrasta szybkość jego degradacji. Stałe szybkości reakcji prowadzonych w temperaturze 30, 40 i  $50^\circ\text{C}$  wynosiły odpowiednio  $0,0028$ ;  $0,0051$  i  $0,0121 \text{ min}^{-1}$ . W temperaturze  $30^\circ\text{C}$  po 6 godzinach utleniło się około 60% 2,4,6-

trichlorofenolu. Całkowitą degradację TCP w temperaturze 40°C zaobserwowano po około 4 godzinach, natomiast w 50°C po około 90 minutach.

### 3. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów i uzyskanych wyników można wysnuć wniosek, że nadtlenodisiaraczan(VI) diamonu może być z powodzeniem stosowany do utleniania 2,4,6-trichlorofenolu. Skuteczność procesu wzrasta wraz ze stężeniem utleniacza, pH i temperaturą. Najlepsze rezultaty uzyskano przy 200-krotnym nadmiarze  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  w stosunku do chlorofenolu, w pH 8 i temperaturze 50°C. Utlenianie chlorofenoli nadtlenodisiaraczanem(VI) diamonu okazało się skuteczne i może stanowić interesującą alternatywę w stosunku do konwencjonalnych metod pogłębionego utleniania opartych na ozonie i nadtlenku wodoru.

### LITERATURA

- [1] Czaplicka M., Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Sci. Total Environ.*, 2004, 322, 21-39.
- [2] Olaniran A.O., Igbinsa E.O., Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes. *Chemosphere*, 2011, 83, 1297-1306.
- [3] Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste, *Water Res.*, 1998, 32, 1169-1177.
- [4] Jung M.W., Ahn K.H., Lee Y., Kim K.P., Rhee J.S., Park J.T., Paeng K.J., Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), *Microchem. J.*, 2001, 70, 123-131.
- [5] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *J. Hazard. Mater.*, 2007, 147, 381-394.
- [6] Hossain G.S.M., McLaughlan R.G., Sorption of chlorophenols from aqueous solution by granular activated carbon, filter coal, pine and hardwood, *Environ. Technol.*, 2012, 33, 1839-1846.
- [7] Kuśmierk K., Sankowska M., Świątkowski A., Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon, *Desalin. Water Treat.*, 2013, in press, doi: 10.1080/19443994.2013.780984.
- [8] Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M., Jimenez J., Esplugas, S., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B*, 2004, 47, 219-256.
- [9] Kucharska M., Naumczyk J., Degradation of selected chlorophenols by Advanced Oxidation Processes. *Environ. Prot. Eng.* 2009, 35(2), 47-55.
- [10] Kusmierk K., Świątkowski A., Usuwanie 4-chlorofenolu z wody metodami pogłębionego utleniania opartymi na nadtlenku wodoru. *Przem. Chem.*, 2012, 91(12), 2422-2424.
- [11] Mora V.C., Rosso J.A., Martire D.O., Gonzalez, M.C., Phenol depletion by thermally activated peroxydisulfate at 70°C. *Chemosphere*, 2011, 84, 1270-1275.
- [12] Liang H., Zhang Y., Huang S., Hussain, I., Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate. *Chem. Eng. J.*, 2013, 218, 384-391.
- [13] Fang G., Dionysiou D.D., Zhou D.M., Wang Y., Zhu X.D., Fan J.X., Cang L., Wang, Y.J., Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature. *Chemosphere*, 2013, 90, 1573-1580.
- [14] Ghauch A., Tuqan A.M., Kibbi, N., Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: a kinetics study. *Chem. Eng. J.*, 2012, 97, 483-492.

- [15] Yang S., Wang P., Yang X., Shan L., Zhang W., Shao X., Niu, R., Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 179, 552-558.
- [16] Ghauch A., Tuqan A.M., Kibbi N., Geryes S., Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, 2012, 213, 259-271.
- [17] Cao J., Zhang W.X., Brown D.G., Sethi D., Oxidation of lindane with Fe(II)-activated sodium persulfate. *Environ. Eng. Sci.*, 2008, 25, 221-228.
- [18] Tan C., Gao N., Chu W., Li C., Templeton M.R., Degradation of diuron by persulfate activated with ferrous ion. *Sep. Purif. Technol.*, 2012, 95, 44-48.
- [19] Liu C.S., Shih K., Sun C.X., Wang F., Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Sci. Total Environ.*, 2012, 416, 507-512.
- [20] Berlin A.A., Kinetics of radical-chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic compounds. *Kinet Catal.*, 1986, 27, 34-39.

## **OGRANICZANIE ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA NATURALNEGO POPRZEZ STOSOWANIE NAWOZÓW O KONTROLOWANYM UWALNIANIU SKŁADNIKÓW MINERALNYCH – STAN TECHNOLOGII I BADAŃ NAUKOWYCH**

**Aleksandra Smorowska, Krzysztof Lubkowski**

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii  
Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin*

[krzysztof.lubkowski@zut.edu.pl](mailto:krzysztof.lubkowski@zut.edu.pl)

Słowa kluczowe: nawozy mineralne, kontrolowane uwalnianie.

Światowa konsumpcja nawozów mineralnych systematycznie wzrastała w ostatnich latach od 135,4 Mt (80,8 Mt N, 32,4 Mt P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 22,2 Mt K<sub>2</sub>O) w sezonie 2000/2001 do 176,1 Mt (107,8 Mt N, 40,6 Mt P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 27,7 Mt K<sub>2</sub>O) w sezonie 2011/2012, przy niewielkim załamaniu spożycia w sezonie 2008/2009, związanym z kryzysem bankowym. Konsumpcja nawozów mineralnych w obecnym sezonie 2012/2013 jest szacowana na poziomie 176,3 Mt, natomiast prognozy na sezon 2013/2014 i 2017/2018 przewidują wzrost spożycia do poziomu odpowiednio 180,5 Mt i 194,9 Mt [1].

Przy wzroście produkcji oraz wzrastającym nawożeniu przyswajanie składników odżywczych przez rośliny pozostaje stosunkowo niewielkie: szacuje się, że w przypadku azotu wynosi 50-70%, fosforu 10-25%, potasu 50-60% [2-4]. Niska efektywność przyswajania składników mineralnych, stanowi poważny problem z punktu widzenia ochrony środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt [2-7]. Nadmierne ilości wprowadzonych do gleby składników nawozowych ulegają bowiem rozproszonemu w środowisku i tym samym rozpoczynają się ich migracja w ujęciu globalnym.

Azot mineralny ulega przy udziale mikroorganizmów glebowych transformacji do łatwo rozpuszczalnych w glebie azotanów, które są następnie wymywane z gleby do wód gruntowych i powierzchniowych. Zwiększone stężenie azotanów w wodach może być związane z obserwowaną methemoglobinemią u niemowląt i zwierząt przeżywających [5] oraz innymi chorobami (wole, defekty urodzeniowe, choroby serca) [3]. Wskazywano również na związek między chorobami układu pokarmowego a stężeniem azotanów i nitrozoamin, będących pochodną obecności azotanów w wodach [7]. Negatywny wpływ na zdrowie ma także zwiększona ilość azotanów i azotynów w roślinach stanowiących pożywienie ludzi i zwierząt [3]. Azotany powodują zwiększoną eutrofizację wód powierzchniowych, wpływają na zmiany zasolenia i pH gleby, prowadząc do jej stopniowej degradacji [8]. Nadmierne stężenie składników mineralnych i wywołane nim zbyt duże ciśnienie osmotyczne roztworu glebowego powoduje obniżanie zawartości wody, wędnięcie oraz nieprawidłowy wzrost roślin. Mocznik oraz sole amonowe, zastosowane jako nawozy mineralne, są potencjalnym źródłem amoniaku, który migrując na sąsiednie ekosystemy zakłóca lub niszczy vegetację innych roślin [5]. Część uwolnionego amoniaku, po przekształceniu do kwasu azotowego, wraz z kwasem siarkowym tworzy kwaśne deszcze i wpływa niekorzystnie na rozwój roślin oraz wymywa glebę, prowadząc do jej zubożenia [3]. W wyniku procesów denitryfikacyjnych zachodzących w glebie powstaje podtlenek azotu (I) i tlenek azotu (II), które przyczyniają się do niszczenia warstwy ozonowej, zwiększając narażenie na ekspozycję promieniowaniem ultrafioletowym [3].

Intensywne nawożenie fosforem, często nawet wielokrotne w stosunku do ilości składnika pobieranego przez uprawiane rośliny, prowadzi do akumulacji tego pierwiastka w glebie. Główne ilości fosforu gromadzą się w glebach uprawnych oraz w glebach wokół

skupisk ludności. Dostarczane do gleby fosforany amonowe oraz superfosfaty zawierające fosforan wapniowy  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  są związkami łatwo rozpuszczalnymi w wodzie, przemieszczają się dobrze w środowisku kwaśnym i mogą być wykorzystywane przez rośliny jako źródło fosforu. W środowisku zasadowym związki fosforu są silnie wiązane w reakcjach zwanych uwstecznianiem fosforu, które zachodzą między fosforem rozpuszczalnym, wprowadzanym z nawozami fosforowymi, oraz jonami glinu, żelaza, manganu i wapnia. Reakcje te prowadzą do powstawania nierozpuszczalnych soli, które nie podlegają wymyciu oraz nie przemieszczają się w głąb profilu glebowego, stąd znacznie ograniczają dostępność fosforu dla roślin [9,10]. Stwarza to konieczność regularnego dostarczania nawozów fosforowych w uprawie.

Istotnym czynnikiem wpływającym na zanieczyszczenie środowiska jest również sama produkcja nawozów mineralnych, w czasie której emitowane są do środowiska niebezpieczne substancje, np. tlenki siarki, tlenki azotu, związki fluoru oraz pyły. Niewielka przyswajalność składników mineralnych jest również niekorzystna w aspekcie ekonomicznym: straty azotu, zużyta energia oraz wkład pracy ludzkiej pogarszają bilans ekonomiczny całego procesu produkcji agrochemicznej. Należy także zwrócić uwagę na zużycie nieodnawialnych źródeł energii (np. gazu ziemnego), wykorzystywanych podczas produkcji nawozów mineralnych.

W świetle przedstawionych faktów nadrzędnym zadaniem jest zatem podniesienie efektywności przyswajania składników mineralnych przez rośliny oraz obniżenie ich strat, przy jednoczesnym ograniczeniu ilości produkowanych przez przemysł nawozowy odpadów.

Poprawę efektywności przyswajania składników mineralnych przez rośliny można zrealizować między innymi przez rozwój, produkcję i zastosowanie tzw. „nawozów inteligentnych”, które uwalniają składniki mineralne zgodnie z wymaganiami pokarmowymi roślin [2]. Przykładem takich materiałów są nawozy o spowolnionym lub kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych, czyli tzw. *slow release fertilizers (SRF)* i *controlled release fertilizers (CRF)*.

Nawozy SRF/CRF to nawozy produkowane w celu stopniowego uwalniania składników mineralnych, a jednocześnie zapewniające właściwe odżywianie roślinom. Pobór składników mineralnych (N, P, K) w cyklu wegetacyjnym roślin ma charakter sigmoidalny [3]. Zastosowanie nawozu SRF/CRF, z którego uwalnianie składników odżywczych jest w większym stopniu dopasowane do wymagań odżywczych roślin, zapewnia poprawę efektywności wykorzystania nawozu poprzez zminimalizowanie strat między aplikacją a poborem. Jednocześnie zostaje zredukowany negatywny wpływ nawozów na środowisko spowodowany dużą rozpuszczalnością niewykorzystanych związków. Przy konwencjonalnym nawożeniu (np. mocznikiem) uwalnianie składników odżywczych odbywa się przez 30-60 dni, co przy całym 100-120 dniowym wzroście roślin stwarza konieczność 2-3 krotnej aplikacji nawozu. Nawozy SRF/CRF uwalniają składniki odżywcze powoli i stopniowo podczas całego sezonu wegetacyjnego, wymagają zatem tylko jednej aplikacji, co wiąże się z oszczędnością czasu i energii. Zwiększenie wykorzystania składników odżywczych może wpłynąć na ograniczenie produkowanych przez przemysł nawozowy odpadów jak i na zmniejszenie zużycia gazu ziemnego. Negatywny wpływ nawozów SRF/CRF na środowisko naturalne (glebę, wodę i atmosferę) jest zatem minimalizowane. Wskazuje się również, że zastosowanie nawozów SRF/CRF wpływa na poprawę plonu [3,11].

Zgodnie z nomenklaturą AAPFCO (*Association of American Plant Food Control Officials*) [12] nawozami o spowolnionym uwalnianiu nazywa się chemicznie lub biologicznie degradowalne materiały o wysokiej masie cząsteczkowej, skomplikowanej strukturze i niewielkiej rozpuszczalności, natomiast nawozy o kontrolowanym uwalnianiu to te, w których uwalnianie składników mineralnych odbywa się poprzez polimerową powłokę lub membranę.

Wśród nawozów o spowolnionym uwalnianiu największe znaczenie praktyczne mają produkty kondensacji mocznika i aldehydów: kondensaty mocznikowo-formaldehydowe (*UF – urea-formaldehyde*), kondensaty mocznikowo-izobutylaldehydowe (*IBDU – isobutylidene diurea*) oraz kondensaty mocznikowo-krotonaldehydowe (*CDU – crotonylidene diurea*). Kondensaty mocznikowo-formaldehydowe zostały opatentowane po raz pierwszy przez firmę BASF w roku 1924. Pierwszy patent w USA został zarejestrowany w 1947 roku, a produkcja tego typu nawozów została uruchomiona w 1958 roku przez firmę Mitsui Toatsu Chemicals. Obecnie produkuje się osiem typów kondensatów mocznikowo-formaldehydowych w postaci stałej i ciekłej.

Technologia produkcji nawozów o kontrolowanym uwalniania składników mineralnych jest znana od wczesnych lat 60-ych [13] i polega na otaczaniu granuli nawozu inertną powłoką. Pierwszą technologię tego typu – mocznik powlekany siarką (*SCU – sulfur coated urea*) opracowała firma TVA (*Tennessee Valley Authority, USA*) w roku 1961. Granule mocznika są powlekane stopioną siarką w granulatorze bębnowym, a następnie materiał jest „uszczelniany” niewielką ilością wosku (2-3% mas.) i kondycjonowany specjalnymi preparatami zapobiegającymi pyleniu oraz antyzbrylaczami (2-3% mas.). Produkowane obecnie nawozy SCU zawierają od 30 do 42% mas. azotu i 6-30% mas. siarki. Powłoka siarkowa stanowi nieprzepuszczalną membranę, która ulega stopniowej degradacji w wyniku procesów mikrobiologicznych, fizycznych i chemicznych. Uwalnianie azotu zmienia się wraz z grubością powłoki, zależy również od jakości i czystości użytego mocznika. Siarka jest znakomitym środkiem powlekającym, gdyż jest stosunkowo tania oraz stanowi wartościowy, drugorzędny składnik pokarmowy. Mimo niewątpliwych zalet, uwalnianie azotu z nawozów SCU jest stosunkowo szybkie (np. 30% azotu w ciągu pierwszych 7 dni w przypadku preparatu SCU-30 [2]), stąd ich znaczenie stopniowo się zmniejsza na rzecz nawozów powlekanych polimerami (*PC – polymer-coated fertilizers*) Obecnie produkowanych jest wiele różnorodnych nawozów CRF powlekanych polimerami, które różnią się rodzajem użytego polimeru oraz technologią wytwarzania. Do produkcji preparatów Osmocote™ (*The Scotts Company, USA*) wykorzystuje się żywice alkidowe, Multicote™ (*Haifa Chemicals Ltd, Izrael*) i Plantacote™ (*Aglukon Spezialdunger GmbH, Niemcy*) – poliuretany, Meister™ i Nutricote™ (*Chisso-Asahi Fertilizer Company, Japonia*) – poliolefiny, Basacote™ (*Compo GmbH&Co, Niemcy*) – żywice polimerowe, Polyon™ (*Pursell Technologies Inc., USA*) – poliuretany, technologia RLC™ (*Reactive Layers Coating*). Ilość materiału powlekającego zależy od parametrów geometrycznych granuli i oczekiwanego czasu życia produktu. Z reguły materiał powlekający stanowi do 15% całkowitej masy materiału, w przypadku technologii Pursell RLC™ jest to zaledwie 3-4%. Grubość powłoki polimerowej dochodzi do 1200 µm. Uwalnianie składników mineralnych z nawozów powlekanych polimerami w głównej mierze zależy od temperatury i przepuszczalności wody przez powłokę, stąd można precyzyjnie przewidzieć uwalnianie w danym przedziale czasowym. Poprzez zmianę stosunku składników powłoki o dużej i małej przepuszczalności wilgoci (np. octan winylu i polietylen w przypadku preparatu Nutricote™) można regulować czas uwalniania składników mineralnych. Po aplikacji nawozu woda wnika przez hydrofobową membranę do wnętrza granuli, następuje rozpuszczanie składników odżywczych, powstające ciśnienie osmotyczne powoduje częściowe rozrywanie lub ekspansję membrany, co umożliwia transport jonów przez powłokę do gleby [14].

W celu połączenia korzystnych właściwości membran polimerowych z niską ceną powłok siarkowych, ofertę nawozów o kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych wzbogaciły preparaty [2], w których zastosowano dwie warstwy powłoki. Warstwa siarki stanowi powłokę wewnętrzną, natomiast warstwa polimeru – zewnętrzną (*PSCU – polymer/sulfur coated urea* i *PSCFs – polymer/sulfur coated fertilizers*).

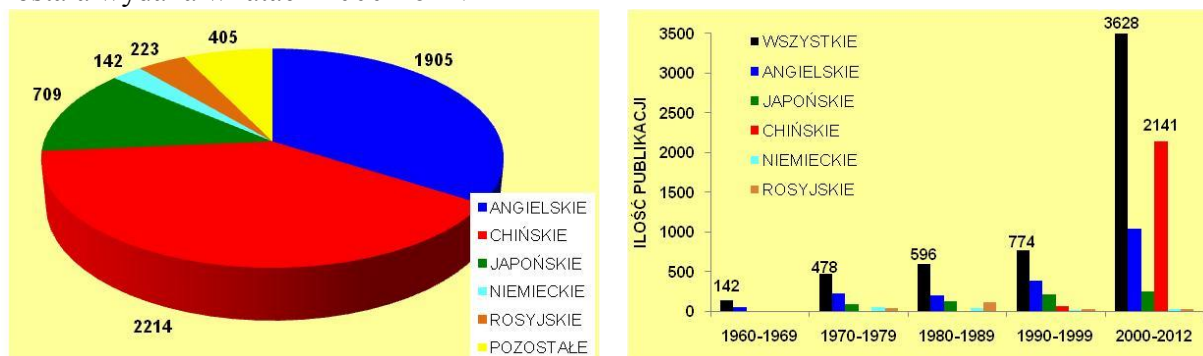
Na etapie prac badawczych do powlekania granul nawozu wykorzystywano również polisulfon [15], oraz inne materiały [16,17], takie jak: kauczuk naturalny, kalafonia, woski, parafiny, różnego rodzaju kopolimery estrowe, kompozyty uretanowe, żywice epoksydowe, kwas poliakrylowy, alkohol poliwinylowy, epoksydowany olej sojowy czy kopolimery butadienowo-metylostyrenowe.

Innym rodzajem nawozu o kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych może być system, w którym aktywny składnik jest zdyspergowany w matrycy polimerowej. O szybkości uwalniania składników mineralnych decydują dwa procesy: dyfuzja w porach i kanałach matrycy oraz degradacja fizyczna i biochemiczna matrycy. Dużą zaletą takiego układu jest jego prosta produkcja. Pierwsze opracowanie dotyczące systemu matrycowego zostało przedstawione w roku 1987 [18], ale jak dotąd jest to układ stosunkowo rzadko badany [19] i nie wdrożony do produkcji przemysłowej.

Konsumpcja nawozów SRF/CRF na trzech tradycyjnych rynkach (amerykańskim europejskim i japońskim) wynosiła w roku 2009 około 0,88 Mt [20], przy zdolnościach produkcyjnych na poziomie 1,3-1,4 Mt [21], realizowanych przez około 31 dostawców [22]. 64% nawozów tego typu jest zużywanych w USA, 21% w Japonii, reszta w Europie. W większości znajdują one zastosowanie na polach golfowych i w ogrodach przydomowych, około 10% wykorzystywana jest w rolnictwie, zwłaszcza przy produkcji warzyw i owoców, w uprawach polowych ziemniaków, pszenicy i kukurydzy. Wyjątek stanowi Japonia, w której 90% zużywana jest przy produkcji ryżu [23]. Konsumpcja nawozów SRF/CRF ze względu na typ nawozu wygląda następująco: UF - 40%, PC - 24%, SCU+PSCU - 19%, IBDU/CDU - 15%, inne - 2% [2].

W ostatniej dekadzie w istotnym stopniu wzrosła produkcja i konsumpcja nawozów SRF/CRF na dynamicznie rozwijającym się rynku chińskim. Liczba firm produkujących tego typu nawozy nie jest dokładnie znana, ale dane szacunkowe wskazują na 70-200 przedsiębiorstw [22]. Natomiast wielkość chińskiej produkcji w latach 2005, 2010 i 2011 była szacowana odpowiednio na 1,4 Mt, 7 Mt i 10 Mt [22], co oznacza, że jest ona obecnie około 10-krotnie większa niż produkcja reszty świata.

Ekstremalnie szybki rozwój technologii SRF/CRF na rynku chińskim znajduje również odzwierciedlenie w ilości publikacji związanych z tym zagadnieniem. Na podstawie analizy danych bibliograficznych zawartych w bazie Chemical Abstracts (platforma Sci-Finder) wykazano (Rys. 1), że w latach 1960-2012 opublikowano na świecie 5598 prac dotyczących nawozów SRF/CRF, z czego 2214 (39,5%) prac było napisane w języku chińskim, 1905 (34%) w języku angielskim, 709 (12,7%) w języku japońskim, 223 (4%) w języku rosyjskim, a 142 (2,5%) w języku niemieckim. Wśród pozostałych 405 publikacji (7,2%) znajduje się również 41 publikacji w języku polskim. Niemniej jednak, biorąc pod uwagę ilość publikacji w poszczególnych dekadach widać wyraźnie, że większość prac w języku chińskim (2141) została wydana w latach 2000-2012.

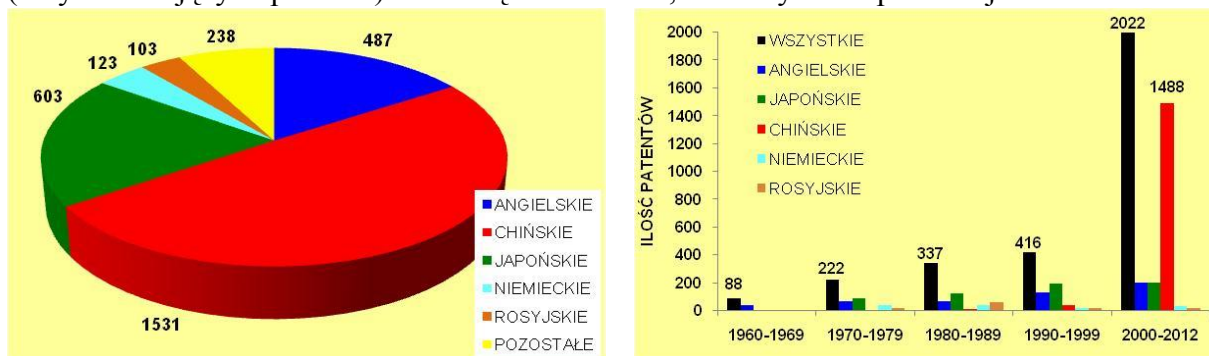


Rys. 1. Publikacje dotyczące nawozów SRF/CRF w zależności od języka publikacji: całkowita ilość w latach 1960-2012 (po lewej), ilość w poszczególnych dekadach (po prawej).

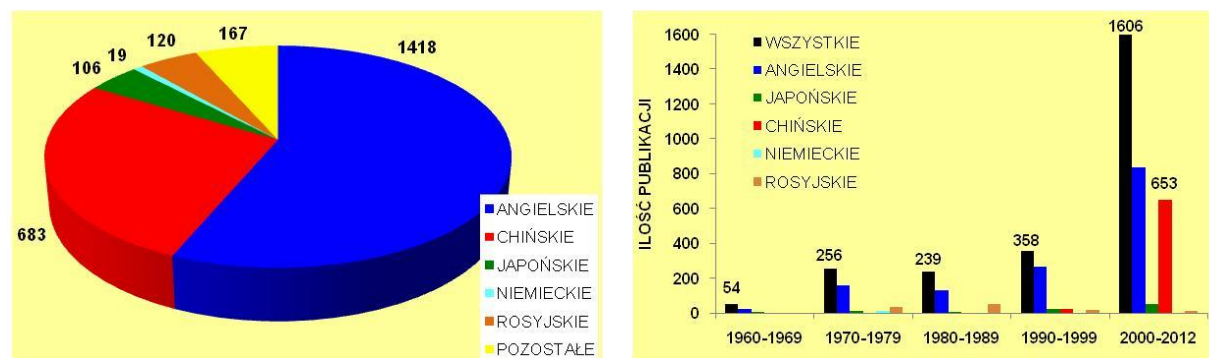


Zasygnalizowane tendencje są jeszcze bardziej zauważalne przy analizie ilości patentów dotyczących nawozów SRF/CRF (Rys. 2). W latach 1960-2012 przyznano 3085 patentów, z czego 1531 (49,6%) to patenty opublikowane w języku chińskim, choć zaledwie 43 z nich zarejestrowano przed 2000 rokiem. Dane zawarte w bazie Chemical Abstracts wykazały, że w latach 1960-2012 opublikowano 17 patentów w języku polskim.

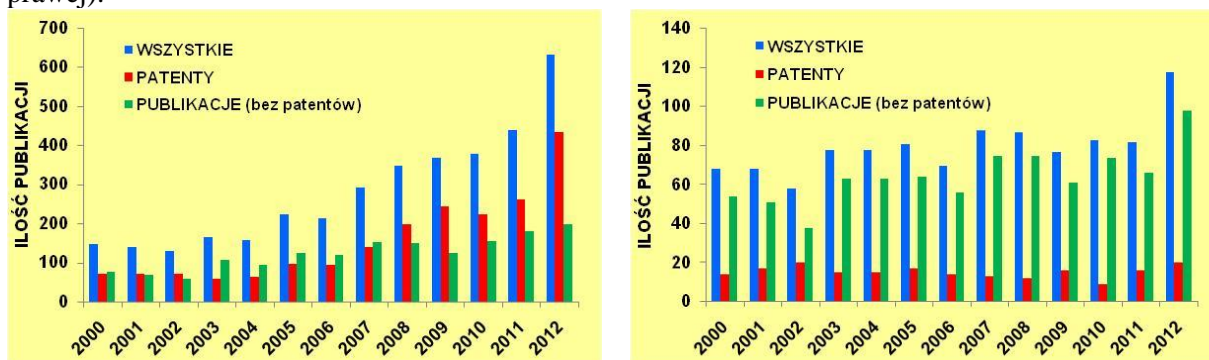
Na Rys. 3 przedstawiono natomiast dane dotyczące ilości publikacji na temat nawozów SRF/CRF, nie obejmujące patentów. W latach 1960-2012 opublikowano w różnych periodykach 2513 artykułów naukowych, z czego 1418 (56,4%) w języku angielskim, a 683 (27,2%) w języku chińskim, przy czym większość publikacji chińskich (653) ukazała się w latach 2000-2012. Publikacje w językach japońskim, niemieckim, rosyjskim i innych (w tym 24 w języku polskim) stanowią zaledwie 16,4% wszystkich publikacji.



Rys. 2. Patenty dotyczące nawozów SRF/CRF w zależności od języka publikacji: całkowita ilość w latach 1960-2012 (po lewej), ilość w poszczególnych dekadach (po prawej).

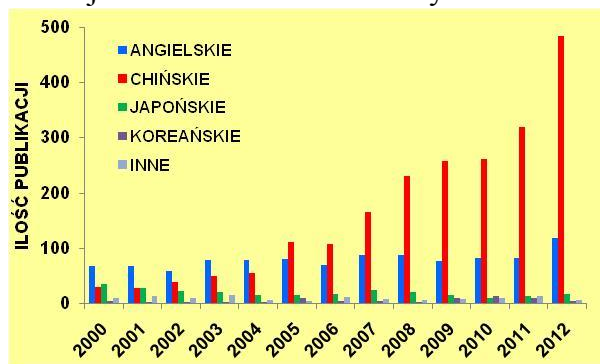


Rys. 3. Publikacje dotyczące nawozów SRF/CRF (nie obejmujące patentów) w zależności od języka publikacji: całkowita ilość w latach 1960-2012 (po lewej), ilość w poszczególnych dekadach (po prawej).



Rys. 4. Publikacje dotyczące nawozów SRF/CRF wydane w latach 2000-2012 we wszystkich językach (po lewej), w języku angielskim (po prawej).

Ilość publikacji związanych z nawozami SRF/CRF, wydanych w latach 2000-2012, przedstawiono na Rys. 4. Całkowita ilość publikacji oraz ilość patentów wzrasta w istotny sposób od roku 2005, przy czym wzrost ilości publikacji w języku angielskim jest niewielki: gdyby nie rok 2012 (118 publikacji), ich ilość utrzymywałaby się na poziomie 70-80 rocznie. Intensywny wzrost ilości publikacji w analizowanym okresie czasu jest wynikiem wzmożonej aktywności badaczy chińskich (Rys. 5), co doskonale koreluje z przedstawionymi wcześniej danymi dotyczącymi produkcji nawozów SRF/CRF na rynku chińskim.



Rys. 5. Publikacje dotyczące nawozów SRF/CRF wydane w latach 2000-2012 w zależności od języka publikacji.

## LITERATURA

- [1] Heffer P., Prud'homme M., Fertilizer Outlook 2013-2017, 81<sup>st</sup> International Fertilizer Industry Association Annual Conference, Chicago, May 2013.
- [2] Trenkel M.E., Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture, IFA, Paris 2010.
- [3] Shaviv A., Mikkelsen R.I., Fert. Res., 1993, 35, 1-12.
- [4] Hauck R.D., Slow release and bio-inhibitor-amended nitrogen fertilizers, w: Engelstad, O.P. (Ed.), Fertilizer technology and use, SSSA, Madison, 1985, 293-322.
- [5] Newbould P., Plant and Soil, 1989, 115, 297-311.
- [6] Finck A., Fertilizers and their efficient use, w: Halliday, D.J., Trenkel, M.E., Wichmann, W. (Eds.), World Fertilizer Use Manual, International Fertilizer Industry Association, Paris 1992.
- [7] Forman D., Cancer Surveys, 1989, 8, 443-458.
- [8] Górecki H., Chemik 1994, Nr 48 (specjalny).
- [9] Domagała-Świątkiewicz I., <http://fundacja.ogr.ar.krakow.pl>
- [10] Czyżyk F., Problemy Inżynierii Rolniczej 3, 2011, 69-76.
- [11] Oertli J.J., Fert. Res. 1, 1980, 103.
- [12] Association of American Plant Food Control Officials (AAPFCO), Official Publication No. 50, T-29. Published by AAPFCO, Inc., West Lafayette, Indiana, USA 1997.
- [13] Oertli J.J., Lunt O.R., Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26, 1962, 579.
- [14] Kochba M., Gambash S., Avnimelech Y., Soil Sci. 149, 1990, 339.
- [15] Tomaszewska M., Jarosiewicz A., J. Agric. Food Chem. 50, 2002, 4634.
- [16] Salman O., Ind. Eng. Chem. Res. 28(5), 1989, 630.
- [17] Akelah A., Mater. Sci. Eng. C 4, 1996, 83.
- [18] Hepburn C., Young S., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 28, 1987, 94.
- [19] Al-Zachrani S.M., Inter. J. Eng. Sci. 37, 1999, 1299.
- [20] Landels S.P., Enhanced-Efficiency Fertilizers: World Market Update, The 3<sup>rd</sup> International Conference on Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers, Rio de Janeiro, 2013.
- [21] Market research data 2009, Slow and controlled release fertilizers, [www.marketresearchdata.org](http://www.marketresearchdata.org)
- [22] Landels S.P., Global update on slow-release fertilizers, The 53<sup>rd</sup> Annual Meeting of The Fertilizer Industry Round Table Winston-Salem, North Carolina, 2003.
- [23] Enhanced-Efficiency Fertilizers, Final Report, May 2012, AgIndustries, Research and Consulting, Inc., 2193 Guinevere Court Merced, California 95430, USA

## **ODDZIAŁYWANIE NIELEGALNYCH WYSYPISK ŚMIECI W PÓŁNOCNO – ZACHODNIEJ CZĘŚCI GMINY BARLINEK NA ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W GLEBIE**

**Kamil Szydłowski, Joanna Podlasińska**

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział kształtowania Środowiska i Rolnictwa  
Katedra Ekologii, Ochrony i Kształtowania Środowiska  
ul. Słowackiego 17, 71-374 Szczecin*

[Kamil.Szydowski@zut.edu.pl](mailto:Kamil.Szydowski@zut.edu.pl)

Słowa kluczowe: nielegalne wysypiska śmieci, metale ciężkie, gleba.

### **1. WSTĘP**

Pomimo wciąż zmieniających przepisów prawnych - ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz.U. z 2012 poz. 391) [1] oraz ustawa o odpadach (Dz.U. 2013 nr 0 poz. 21) [2] na terenie województwa Zachodniopomorskiego wciąż odnajdujemy nielegalne składowiska odpadów. Wzrost oraz rozwój ruchu turystycznego na terenie Gminy Barlinek oraz istniejące problemy gospodarki odpadami na terenie całego kraju przyczyniły się do powstawania „dzikich” wysypisk odpadów.

Niekontrolowane wysypiska odpadów są coraz częstszym zjawiskiem występowania na terenach zurbanizowanych, do czego przyczynił się prędko rozwój gospodarczy w ciągu ostatnich dziesięcioleci. Są to obiekty szczególnie niebezpieczne, głównie ze względu na brak możliwości ich kontroli na infiltracje do gleby. Wysypiska najczęściej usytuowane są w pobliżu pasów zieleni, naturalnych lub sztucznych zagłębień terenu, co w znacznym stopniu ułatwia kontakt z płytko zalegającą wodą gruntową. Powodem tak wybieranych miejsc może być chęć jak najstaranniejszego ich ukrycia.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie wpływu oddziaływania „dzikich” wysypisk śmieci na właściwości chemiczne gleb, w tym na akumulację metali ciężkich w glebie w północno-zachodniej części obszaru gminy Barlinek.

### **2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

Dla ustalenia oddziaływania „dzikich” wysypisk śmieci na zanieczyszczenie gleby metalami ciężkimi spośród 17 zinwentaryzowanych „dzikich wysypisk” zlokalizowanych na terenie gminy Barlinek do badań wytypowano 7 nielegalnych wysypisk (Wiewiórki, Podgórze, Mostkowo 1, Mostkowo 2, Dziedzice Jama, Pustać-Podgórze, Dziedzice Stodoła).

W środkowej części każdego wysypiska pobrano próbki glebowe z następujących głębokości: 0–10; 10–30, 30–60 i 60–100 cm. Natomiast zbiorcze próbki glebowe (0–10, 10–30 cm) pobrano w odległości 5 m w kierunku N i S od składowiska. Łącznie pobrano do badań 83 próbki.

Pobrany materiał glebowy przygotowano zgodnie z procedurami stosowanymi w gleboznawstwie, a analizy wykonano we frakcji o średnicy cząstek poniżej 1 mm, po uprzednim wysuszeniu, rozdrobnieniu i przesianiu próbek [Ostrowska i in., 1991] [3].

Zawartość zblizoną do całkowitej cynku, niklu, miedzi metodą absorpcji atomowej spektrofotometrem firmy ICE 3000 Thermo Scientific, po uprzedniej mineralizacji w mieszaninie stężonych kwasów (azotowego i nadchlorowego) w stosunku 5:1 w piecu mikrofalowym MILESTONE.

Oceny dokładności i precyzji stosowanych metod i procedur analitycznych dokonano stosując certyfikowany materiał odniesienia: CRM036-050 Loamy Sand 4.

Wyniki zawartości Cu, Ni i Zn przedstawiono w postaci wartości średniej dla różnych rodzajów wysypisk oraz podanych wartości skrajnych (stężenia minimalnego i maksymalnego).

#### **Dzikie wysypiska punktowe:**

**Wiewiórki:** Przeważają tu odpady wielkogabarytowe (elementy mebli i kanap) stanowiąc 80% wszystkich odpadów. Pozostałą część odpadów stanowią odpady domowe, tj. worki materiałowe, foliowe, butelki PET, szklane, puszki po konserwach i sztuczna choinka.

**Podgórze:** W składzie morfologicznym wysypiska dominują odpady tj. materiały plastikowe, szkło, tekstylia i odzież, odpady materiałowe, doniczki plastikowe, wiaderka plastikowe, karnistry plastikowe. Pozostała część odpadów, to odpady tj.: obudowa od telewizora oraz odpady budowlane (gruz budowlany).

**Dziedzice - Stodola:** Dominującymi odpadami na tym wysypisku są odpady tj.: butelki PET, folie, węże plastikowe, sznurki z tworzyw sztucznych, zabawki, opakowania plastikowe). Występują tu jeszcze odpady wielkogabarytowe (lodówki, muszla klozetowa, umywalki) oraz odpady organiczne (zboże).

#### **Dzikie wysypiska wielopunktowe:**

**Dziedzice - Jama:** Morfologia odpadów, nielegalnie składowanych na tym dzikim wysypisku, jest bardzo zróżnicowana. Dominują tu odpady plastikowe, stanowiące 40%, wśród których znaleziono: miski plastikowe, węże ogrodowe, wiaderka plastikowe, folie, worki foliowe, itp. Pozostała część to odpady wielkogabarytowe tj.: lodówki, obudowy telewizorów, opony po maszynach rolniczych (20%). Odpady organiczne (konary drzew, gałęzie, skoszona trawa) stanowią 15% wszystkich deponowanych tu odpadów. Równie liczną grupę 15%, stanowią odpady remontowo-budowlane (gruz budowlany, płyty budowlane). Niewielki procent -10%, zajmuje pozostała część odpadów, tj. metalowe blachy, butelki plastikowe, słoiki, porcelana itd..

**Mostkowo 1, 2:** Przeważającą część odpadów (80%) stanowią odpady plastikowe, zaliczane do odpadów domowych (butelki PET, worki foliowe, doniczki plastikowe. Na składowisku znajdują się również odpady remontowo-budowlane w postaci płyt azbestowych użytkowanych wcześniej na pokrycia dachowe, stanowią one 15%. Pozostała część odpadów (5%), to odpady takie jak: worki materiałowe, filtry powietrza.

#### **Dzikie wysypisko obszarowe:**

**Pustać – Podgórze:** Największą grupę odpadów stanowią odpady plastikowe (40%), tj. worki plastikowe, butelki PET, wiaderka plastikowe, doniczki plastikowe, itp. Następną grupę, pod względem wielkości, stanowią odpady wielkogabarytowe (20%), tj. lodówki, fotele, szafki, obudowy telewizorów, opony po maszynach rolniczych, umywalka, muszla klozetowa, itp. Inne grupy odpadów, to odpady niebezpieczne (15%), elementy samochodowe (15%), odpady metalowe (5%) oraz inne odpady, tj. styropian, płyty drewniane, szkło, itp.

### **3. WYNIKI I DISKUSJA**

W pobranych próbkach glebowych z siedmiu wysypisk śmieci z obszaru gminy Barlinek określono zawartość Cu, Ni oraz Zn. Wyniki zawartości badanych pierwiastków zestawiono w tab. 1–3. Wyniki analiz laboratoryjnych porównano do obowiązującej normy (Dz. U. Nr 165, poz., 1359) [4].

Dopuszczalne normy dla zawartości miedzi w glebach wynoszą 100–150 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. Największe przekroczenie miedzi w próbkach glebowych pobranych z „dzikich” wysypisk - prawie pięciokrotne (725,30 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.), wystąpiło w próbce pobranej z jednego z wysypisk wielopunktowych - wysypiska Mostkowo 2 (tab.1), w jego środkowej części. Również w próbkach glebowych pobranych z środkowej części jednego z wysypisk punktowych

(wysypisko Wiewiórki), (tab. 1) stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych norm zawartości miedzi (360,94 i 101,22 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.).

Z badań przeprowadzonych przez Z. Zabłockiego i in. [2011] [5] wynika, iż na obszarze nielegalnych wysypisk na obszarze gminy Kobylanka nie wystąpiły przekroczenia dopuszczalnych norm stężeń miedzi (100–150 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.). Jedynie podwyższone zawartości miedzi autorzy Ci stwierdzili poza obrębem wysypiska Bielkowo 9 (96,96 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.) oraz w obrębie wysypiska Reptowo 13 (32,08 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.) [5].

Tabela 1. Zawartość Cu (mg·kg<sup>-1</sup>) w pobranych próbach glebowych z nielegalnych wysypisk śmieci

L.p.	Miejsce i głębokość pobrania próbek	Wartość	Cu		
			Wysypiska punktowe	Wysypiska wielopunktowe	Wysypisko obszarowe
1	Środek 0–10 cm	X Min. Max.	126,39 7,37 <b>360,94*</b>	30,92 4,06 78,54	-
2	Środek 20–30 cm	X Min. Max.	16,66 10,04 29,57	22,90 5,61 51,58	4,08
3	Środek 30–60 cm	X Min. Max.	40,04 9,16 <b>101,22</b>	19,47 3,21 43,67	2,53
4	Środek 60–100 cm	X Min. Max.	11,21 8,47 14,26	6,91 3,20 10,77	1,80
5	Brzeg na N 0–10 cm	X Min. Max.	17,49 9,82 34,42	14,23 10,34 18,36	5,00
6	Brzeg na N 10 – 30 cm	X Min. Max.	7,56 6,27 8,78	11,77 9,67 15,52	4,99
7	Brzeg na S 0 – 10 cm	X Min. Max.	12,92 10,65 15,14	<b>247,75</b> 5,97 <b>725,3</b>	4,01
8	Brzeg na S 10 – 30 cm	X Min. Max.	10,00 7,06 12,68	12,09 6,44 19,83	6,57
9	5 m od brzegu na N 0 – 10 cm	X Min. Max.	8,57 6,57 10,87	13,12 9,98 19,27	4,65
10	5 m od brzegu na N 10 – 30 cm	X Min. Max.	6,96 5,40 8,98	14,42 7,20 24,39	2,26
11	5 m od brzegu na S 0 – 10 cm	X Min. Max.	7,92 7,20 8,29	10,83 9,77 12,49	6,51
12	5 m od brzegu na S 10 – 30 cm	X Min. Max.	8,13 7,15 9,74	10,52 6,32 17,81	9,58

\* pogrubieniem oznaczono wartości przekraczające dopuszczalne norm stężenia miedzi

Zawartość cynku w większości pobranych próbek glebowych z nielegalnych wysypisk śmieci na obszarze gminy Barlinek nie przekraczała zawartości naturalnej (do 350 mg·kg<sup>-1</sup>

s.m.). Najniższe stężenia Zn ( $11,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.) stwierdzono w próbce z jednego z wysypiska (wysypiska Dziedzice Jama) (tab. 2). Średnie stężenia cynku w badanych próbkach mieściły się w przedziale  $21,37\text{--}209,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.. Przekroczenia dopuszczalnych norm cynku wystąpiły w próbkach pobranych z centralnych części wysypisk wielopunktowych i punktowych, odpowiednio:  $300,8\text{--}551,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m. i  $309,9\text{--}452,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m. (tab. 2) (wysypiska Wiewiórki i Mostkowo 2).

Tab. 2 Zawartość Zn ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) w pobranych próbkach glebowych z nielegalnych wysypisk śmieci.

L.p.	Miejsce i głębokość pobrania próbek	Wartość	Zn		
			Wys. Punkt.	Wys. Wielopunkt.	Wys. Obsza.
1	Środek 0 – 10 cm	X	209,1	182,7	-
		Min.	32,6	15,8	
		Max.	551,3	452	
2	Środek 20 – 30 cm	X	34,9	146,8	24,4
		Min.	33,9	20,6	
		Max.	35,7	<b>385,5</b>	
3	Środek 30 – 60 cm	X	26,6	138,4	11,0
		Min.	26,4	16,3	
		Max.	26,9	<b>365,1</b>	
4	Środek 60 – 100 cm	X	29,1	29,8	35,7
		Min.	26,4	11,5	
		Max.	30,7	49,8	
5	Brzeg na N 0 – 10 cm	X	120,1	93,2	35,1
		Min.	27,6	80,7	
		Max.	300,8	117,7	
6	Brzeg na N 10 – 30 cm	X	26,5	66,5	26,6
		Min.	22	38,5	
		Max.	29,9	101,4	
7	Brzeg na S 0 – 10 cm	X	53,3	55,7	46,9
		Min.	74,7	30	
		Max.	64,2	80,1	
8	Brzeg na S 10 – 30 cm	X	37,4	123,8	75,2
		Min.	22,1	26,6	
		Max.	57	309,9	
9	5 m od brzegu na N 0 – 10 cm	X	29,5	69,5	36,4
		Min.	21,4	47,6	
		Max.	37,8	105,3	
10	5 m od brzegu na N 10 – 30 cm	X	21,3	45,1	16,2
		Min.	17,8	31	
		Max.	27,5	57	
11	5 m od brzegu na S 0 – 10 cm	X	27,7	54,5	26,3
		Min.	22,1	36	
		Max.	39,2	80,5	
12	5 m od brzegu na S 10 – 30 cm	X	25,9	53,5	35,6
		Min.	21,9	24,6	
		Max.	28,3	103,2	

\* pogrubieniem oznaczono wartości przekraczające dopuszczalne norm stężenia cynku

Natomiast Zabłocki i in. [ 2011] podają zawartość cynku w próbkach z nielegalnych wysypisk w zakresie od  $5,77$  do  $183,87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.. Autorzy Ci [Zabłocki i in., 2011]

stwierdzili również przekroczenie dopuszczalnych norm poza badanymi przez nich obrębem wysypiska Reptowo 13 w odległości 200 m na N ( $376,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.) [5]. Zaś według badań przeprowadzonych przez Niedźwieckiego i in. [2007] zawartość cynku w glebie spod nielegalnych wysypisk wynosiła średnio około  $134,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m. oraz podali również przekroczenie dopuszczalnych norm ( $300\text{--}350 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.) w badanych przez nich próbkach glebowych [6].

Tab. 3 Zawartość Ni ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) w pobranych próbkach glebowych z nielegalnych wysypisk śmieci.

L.p.	Miejsce i głębokość pobrania próbek	Wartość	Ni		
			Wys. Punkt.	Wys. Wielopunkt.	Wys. Obsza.
1	Środek 0 – 10 cm	X	6,74	7,95	-
		Min.	4,70	2,22	
		Max.	8,20	14,78	
2	Środek 20 – 30 cm	X	6,95	7,38	3,67
		Min.	4,67	3,27	
		Max.	9,01	10,58	
3	Środek 30 – 60 cm	X	6,08	8,87	2,05
		Min.	3,85	1,46	
		Max.	7,41	17,00	
4	Środek 60 – 100 cm	X	7,21	3,62	2,70
		Min.	1,32	0,28	
		Max.	9,91	6,31	
5	Brzeg na N 0 – 10 cm	X	8,92	6,68	5,63
		Min.	5,55	5,17	
		Max.	12,77	8,31	
6	Brzeg na N 10 – 30 cm	X	5,60	5,60	6,32
		Min.	5,53	5,59	
		Max.	5,69	6,38	
7	Brzeg na S 0 – 10 cm	X	5,51	5,88	3,42
		Min.	3,25	4,16	
		Max.	6,92	7,09	
8	Brzeg na S 10 – 30 cm	X	3,95	7,25	5,49
		Min.	0,22	6,69	
		Max.	6,77	7,84	
9	5 m od brzegu na N 0 – 10 cm	X	5,36	6,84	3,81
		Min.	2,76	4,93	
		Max.	8,94	9,94	
10	5 m od brzegu na N 10 – 30 cm	X	7,63	5,33	3,26
		Min.	3,68	5,24	
		Max.	15,35	5,40	
11	5 m od brzegu na S 0 – 10 cm	X	6,37	6,22	7,58
		Min.	4,84	5,93	
		Max.	8,54	6,65	
12	5 m od brzegu na S 10 – 30 cm	X	3,93	6,63	15,61
		Min.	1,13	3,68	
		Max.	5,38	8,60	

Wszystkie pobrane próbki glebowe z nielegalnych wysypisk śmieci na obszarze gminy Barlinek wykazują brak przekroczeń naturalnych dopuszczalnych zawartości niklu ( $50\text{--}100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Stężenia niklu w badanych próbkach glebowych kształtowały się następująco: na wysypiskach punktowych średnie wartości oscylowały na poziomie od  $3,93$  do  $8,92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

s.m.. Na wysypiskach wielopunktowych od 0,28 do 17,00 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.. Największa zawartość niklu wyniosła 17,00 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. w środkowej części warstwy powierzchniowej wysypisk wielopunktowych. Natomiast najmniejszą zawartość niklu zaobserwowano również na wysypiskach wielopunktowych w warstwie 60–100 cm (0,28 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.). Na wysypisku obszarowym wartości Ni wynosiły od 2,05 – 15,61 mg·kg<sup>-1</sup> s.m..

Z. Zabłocki i in. [2011] podają znacznie wyższe wartości stężeń niklu (do 153,77 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.) w próbkach glebowych pobranych z nielegalnych wysypiska na obszarze gminy Kobylanka niż stwierdzone w badaniach własnych (w Gminie Barlinek) [5].

#### 4. WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania wskazują na konieczność stałego monitoringu powstawania nielegalnych wysypisk odpadów oraz usuwania ich, ze wskazaniem na remediację gleb.
2. Zarówno środkowe części nielegalnych wysypisk śmieci, jak i warstwy powierzchniowe, charakteryzowały się wyższymi stężeniami zawartości Cu, Zn i Ni w glebie oraz występowały tam częściej przekroczenia dopuszczalnych zawartości tych pierwiastków w glebie.

#### LITERATURA

- [1] Dz.U. z 2012 poz. 391 - Ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach.
- [2] Dz.U. 2013 nr 0 poz. 21 – Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach.
- [3] Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z., 1991: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Instytut Ochrony Środowiska 1991 Warszawa: 9 – 18.
- [4] Dz.U. Nr 165 poz. 1359 - Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz Standarów jakości ziemi.
- [5] Zabłocki Z., Podlasińska J., Kruczek I., 2011: Wpływ nielegalnych wysypisk odpadów na niektóre właściwości gleb na terenie gminy Kobylanka. Agric., Aliment., Pisc., Zootech., 283 (17): 51–66.
- [6] Niedźwiecki E., Meller E., Malinowski R., Sammel A., 2007: Zanieczyszczenie środowiska glebowego metalami ciężkimi przez niekontrolowane wysypiska odpadów. Ochrona środowiska i zasoby naturalne Nr 31, Wyd. Instytut Ochrony Środowiska 2007 Warszawa: 126–130.