

**POLSKA AKADEMIA NAUK
KOMITET INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

MONOGRAFIA

Nr 99

**POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA
PRACE
Tom I**

**pod redakcją
Marzenna R. Dudzińska, Artur Pawłowski**

LUBLIN 2012

Pod redakcją: Marzenna R. Dudzińska, Artur Pawłowski

Redaktor Naczelny

prof. Lucjan Pawłowski czł. PAN

Komitet Redakcyjny

prof. Wojciech Adamski	dr hab. inż. Izabela Majchrzak-Kucęba
prof. Anna Anielak	prof. Marian Mazur
prof. Kazimierz Banasik	prof. Maciej Mazurkiewicz
prof. Stanisław Biedugnis	dr hab. inż. Jacek Mąkinia
prof. January Bień	prof. Korneliusz Miksch
prof. Ryszard Błażejowski	prof. Wojciech Nowak
prof. Michał Bodzek	prof. Hanna Obarska-Pempkowiak
dr hab. Marzenna Dudzińska	prof. Krystyna Olańczuk-Neyman
prof. Lech Dzienis	prof. Józef Pacyna
prof. Janusz Jeżowiecki	prof. inż. Jan Pawełek
prof. Andrzej Jędrczak	dr hab. Artur Pawłowski
dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler	prof. Tadeusz Piecuch
dr hab. inż. Małgorzata Kabsch-Korbutowicz,	prof. Czesława Rosik-Dulewska
prof. Krystyna Konieczny	prof. Jerzy Sobota
prof. Piotr Kowalik, czł. PAN	prof. Marek Sozański
dr hab. inż. Piotr Koszelnik	prof. Kazimierz Szymański
prof. Andrzej Królikowski	dr hab. inż. Grzegorz Wielgosiński
prof. Mirosław Krzemieniewski	prof. Tomasz Winnicki
prof. Marian Jacek Łączny	prof. Roman Zarzycki
	prof. Jerzy Zwoździak

Komitet Inżynierii Środowiska PAN

**PUBLIKACJA SFINANSOWANA ZE ŚRODKÓW WOJEWÓDZKIEGO
FUNDUSZU OCHRONY ŚRODOWISKA i GOSPODARKI WODNEJ**



ISBN 978-83-89293-18-3

Spis treści

Naukometryczna charakterystyka poziomu badań naukowych prowadzonych w dyscyplinie inżynieria środowiska <i>Lucjan Pawłowski</i>	5
Kariery akademickie w Polsce w mijającym półwieczu <i>Tomasz Winnicki</i>	23
Gaz ziemny z łupków – szanse i zagrożenia <i>Jakub K. Siemek, Stanisław Nagy</i>	37
Strategia zabezpieczenia potrzeb surowcowych polski – odnawialne źródła energii <i>Lidia Gawlik, Eugeniusz Mokrzycki, Lucjan Pawłowski</i>	61
Parametry powietrza wewnętrznego a stężenie radonu a stężenie radonu w klimatyzowanym pomieszczeniu dydaktycznym <i>Izabela Bilaska, Bernard Poędnik, Marzenna R. Dudzińska</i>	79
Wydzielania erytrytolu za pomocą procesów adsorpcji po biokonwersji glicerolu przez drożdże <i>Yarrowia Lipolytica</i> <i>Karolina Cieślak, Ewa Kaczorek, Justyna Werner, Andrzej Olszanowski</i>	89
Zastosowanie wybranych adsorbentów do wydzielania 1,3-propoanodiolu z roztworów fermentacyjnych po biokonwersji glicerolu <i>Karolina Cieślak, Ewa Kaczorek, Wirginia Błaszkiwicz, Andrzej Olszanowski</i>	99
Innowacyjne zwiększenie efektywności energetycznej dla budynku Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej <i>Janusz Iberszer, Alicja Siuta-Oлча, Artur Pawłowski</i>	107
Charakterystyka ścieków komunalnych określana na podstawie udziału frakcji CHZT <i>Katarzyna M. Jaromin, Aleksandra Szaja, Grzegorz Łagód</i>	115
Dezintegracja niskotemperaturowa jako skuteczny sposób kondycjonowania osadów ściekowych <i>Bernard Quant, Anna Remiszewska-Skwarek, Katarzyna Manini</i>	131
Charakterystyka ilościowo-jakościowa popłuczyn i osadów z uzdatniania wody podziemnej <i>Krzysztof Piaskowski, Aleksandra Sikora</i>	147
Ocena aktywności denitryfikujących bakterii defosfatacyjnych w wybranych układach technologicznych z osadem czynnym <i>Jolanta Podedworna, Monika Żubrowska-Sudoł, Katarzyna Sytek, Joanna Gawrońska, Anna Pietkiewicz</i>	161
Wykrywanie pierwotniaków z rodzajów <i>Cryptosporidium</i>, <i>Giardia</i> i <i>Toxoplasma</i> w próbkach wody powierzchniowej i uzdatnionej metodą multipleks-PCR <i>Polus Michał, Polus Anna, Kocwa-Haluch Renata, Danuta Proszak- Miąsik, Sławomir Rabczak</i>	175

Koncepcja wykorzystania pompy ciepła do podgrzewu wody w myjni samochodowej	
<i>Danuta Proszak- Miąsik, Sławomir Rabczak</i>	187
Uzdatnianie wody dla potrzeb dializoterapii na przykładzie stacji dializ przy szpitalu MSWIA w Poznaniu	
<i>Alina Pruss, Michał Michałkiewicz, Jan Wojciechowski, Michał Marciniak</i>	191
Możliwości zastosowania procesu MIEX®DOC w układzie technologicznym uzdatniania wody	
<i>Mariola Rajca</i>	201
Rozważania na temat ryzyka związanego z realizacją wodociągowych projektów inwestycyjnych	
<i>Janusz Ryszard Rak</i>	209
Stabilizacja wody przemysłowej	
<i>Iwona Skoczko</i>	219
Analiza kosztów budowy kolektorów kanalizacyjnych z zastosowaniem różnych technologii	
<i>Daniel Słyś, Agnieszka Stec, Martina Zeleňáková</i>	229
Ocena intensywności zapachów emitowanych z wybranej gorzelnii na podstawie pomiarów terenowych w smudze	
<i>Izabela Sówka, Maria Skrętowicz, Jerzy Zwoździak</i>	239
Oddziaływanie wybranej oczyszczalni ścieków na zapachową jakość powietrza atmosferycznego	
<i>Izabela Sówka, Jerzy Zwoździak, Alicja Nych, Maria Skrętowicz, Urszula Kita, Paweł Zwoździak, Magdalena Fortuna, Piotr Sobczyński</i>	247
Próba określenia wpływu pyłu drobnego na stan zdrowia mieszkańców aglomeracji wrocławskiej	
<i>Izabela Sówka, Magdalena Fortuna, Anna Zwoździak</i>	253
Zastosowanie wybranych narzędzi matematycznych oraz geostatystycznych do oceny zapachowej oczyszczalni ścieków	
<i>Izabela Sówka, Piotr Sobczyński, Maria Skrętowicz, Urszula Kita, Jerzy Zwoździak</i>	261
Technogeniczne zanieczyszczenie gleb parkowo-leśnych w GOP i jego konsekwencje ekologiczne	
<i>Zygmunt Strzyszczyński, Marzena Rachwał</i>	269
Ocena potrzeb nawozowych wybranych klonów wierzby energetycznej przy nawożeniu upraw kompostem z osadów komunalnych	
<i>Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Monika Sztyma-Horwat</i>	279
Metody oceny efektywności ekonomicznej inwestycji w projektowaniu gminnej sieci kanalizacji sanitarnej	
<i>Adriana Ścibior, Marcin K. Widomski, Małgorzata Iwanek, Anna Musz</i>	289
Doczyszczanie spalin z tlenków azotu przy użyciu sorbentów z popiołów lotnych	
<i>Aleksandra Ściubidło, Wojciech Nowak</i>	299

Wpływ temperatury kalcynacji zeolitu modyfikowanego jonami żelaza na jego stabilność chemiczną	
<i>Renata Świdorska-Dąbrowska, Rafał Schmidt, Robert Nowak</i>	307
Występowanie walencyjnych form chromu w powietrzu miejskim	
<i>Ryszard Świetlik, Artur Molik, Monika Łożyńska, Marzena Trojanowska, Jan Siwiec</i>	319
Analiza strat wody w podsystemie dystrybucji wody miasta Rzeszowa	
<i>Barbara Tchórzewska-Cieślak, Krzysztof Boryczko, Janusz Rak</i>	329
Zrównoważony rozwój - piękna idea, mrzonka czy konieczność?	
<i>Grzegorz Wielgosiński</i>	339
Zastosowanie ditlenku wodoru do usuwania WWA ze ścieków koksowniczych	
<i>Maria Włodarczyk-Makuła, Agnieszka Turek</i>	349
Wpływ mocy procesorów ultradźwiękowych na odwadnianie osadów ściekowych	
<i>Paweł Wolski</i>	350
Możliwości wykorzystania glonów do biologicznej sekwestracji CO₂	
<i>Magdalena Zabochnicka-Świątek, January Bień</i>	367
Kogeneracja jako podstawa gospodarki ciepłno-energetycznej oczyszczalni ścieków	
<i>Ewa Zaborowska</i>	391
Wpływ wysokotemperaturowej i wysokociśnieniowej obróbki wstępnej na efektywność biogazowania Miskantusa Cukrowego (<i>Miscanthus Sacchariflours</i>)	
<i>Marcin Zieliński, Anna Grala, Marcin Dębowski, Magda Dudek</i>	401
Sezonowa zmienność stężeń pyłu PM₁₀, PM_{2.5} oraz PM₁ wewnątrz i na zewnątrz wybranej wrocławskiej szkoły	
<i>Anna Zwoździak, Izabela Sówka, Magdalena Fortuna, Jerzy Zwoździak</i>	409
Biomasa jako surowiec energetyczny	
<i>Aneta Czechowska-Kosacka</i>	419

NAUKOMETRYCZNA CHARAKTERYSTYKA POZIOMU BADAŃ NAUKOWYCH PROWADZONYCH W DYSCYPLINIE INŻYNIERIA ŚRODOWISKA

Lucjan Pawłowski

Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. Nadbystrzycka 40B,
20-618 Lublin, e-mail: l.pawlowski@pollub.pl

W ostatnim czasie nasilały się nieprzychylnie publikacje dla środowisk naukowych. Pisze się o słabej pozycji Polskiej Nauki. Prawda jest taka, że rzeczywiście finansowanie zarówno badań naukowych jak i szkolnictwa wyższego w Polsce jest na katastrofalnie niskim poziomie. Jak to ilustruje tabela 1 niższe nakłady na badania naukowe przeznaczają tylko Turcja. Jeszcze gorzej sytuacja wygląda z finansowaniem szkolnictwa wyższego (patrz tabela 2). Taki stan rzeczy grozi zapaścią cywilizacyjną. Pomimo tak żałośnie niskiego finansowania badań naukowych i szkolnictwa wyższego. Uzyskiwane wyniki przez środowisko naukowe Polskiej Inżynierii Środowiska nie wyglądają źle. Posługując się bazą Scopus przedstawiam charakterystykę produktywności naszej dyscypliny na tle międzynarodowym mierzoną parametrami naukowymi. Dane przedstawiłem w tabelach 3-17.

Co z nich wynika? Po pierwsze pod względem wydajności produkcji naukowej wypadamy jako dyscyplina całkiem przewoicie, bo powyżej średniej. O ile grupa prac najlepszych, mających przyzwoity współczynnik Hirscha wypada całkiem dobrze, to pod względem cytowań już jest gorzej. Wynika to z tego, że w ostatnim czasie powstała duża liczba czasopism, których odbiór jest mizerny. Pomimo, że znajdują się na tzw. liście filadelfijskiej, to z uwagi na wyjątkowo niską rangę czasopisma te zaniżają średnią liczbę cytowań. Wymaga to innego, bardziej racjonalnego spojrzenia na tzw. listę filadelfijską.

Mimo tej krytycznej uwagi na podkreślenie zasługuje to, że nawet pod względem średniej liczby cytowań przypadających na jedną indeksowaną pracę, zespoły polskie pracujące w obszarze różnych subdyscyplin z zakresu ochrony środowiska uzyskują w większości dużo lepsze wyniki niż to by wynikało z poziomu finansowania.

Przytoczone przeze mnie dane świadczą jednoznacznie o bardziej efektywnym wykorzystaniu środków przeznaczonych na badania naukowe w Polsce w porównaniu z szeregiem innych krajów Unii Europejskiej. Oznacza to, że opinie głoszone w Polsce na temat upadku Nauki Polskiej nie znajdują potwierdzenia w danych naukowymi.

Przedstawiam te dane celem dostarczenia argumentów w dyskusji o jakości badań prowadzonych w obszarze dyscypliny inżynieria środowiska i dyscyplin pośrednich.

Tabela 1. Charakterystyka nakładów na B+R jako procent PKB.
(Stenogram z dnia 13.01.2011, konwersatorium „Czwartki u ekonomistów”).

Lp.	Kraj	Procent PKB
1.	Szwecja	4,3
2	Finlandia	3,4
3	Japonia	3,1
4	Korea Południowa	3,0
5	USA	2,8
6	Niemcy	2,5
7	Dania	2,4
8	Średnia OECD	2,3
9	Francja	2,3
10	Wielka Brytania	1,9
11	Holandia	1,9
12	Czechy	1,3
13	Węgry	1,0
14	Polska	0,7
15	Grecja	0,7
16	Turcja	0,6

Tabela 2. Charakterystyka nakładów na szkolnictwo wyższe na 1 studenta.
(Stenogram z dnia 13.01.2011, konwersatorium „Czwartki u ekonomistów”).

Lp.	Kraj	Nakład na 1 studenta w tys. USD
1	USA	23,0
2	Średnia OECD	18,0
3	Szwajcaria	17,5
4	Norwegia	11,0
5	Austria	10,5
6	Brazylia	10,0
7	Holandia	10,0
8	Wielka Brytania	10,0
9	Szwecja	9,8
10	Belgia	9,8
11	Irlandia	9,8
12	Francja	9,8
13	Nowa Zelandia	9,8
14	Niemcy	9,8
15	Finlandia	9,8
16	Hiszpania	9,8
17	Portugalia	9,7
18	Słowenia	9,7
19	Czechy	9,7
20	Włochy	5,1
21	Meksyk	5,1
22	Słowacja	5,1
23	Węgry	5,0
24	Turcja	4,9
25	Polska	4,8

Tabela 3. Charakterystyka produktywności w dyscyplinie inżynieria środowiska dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

Lp.	Kraj	Ilość artykułów
1	Wlk. Brytania	4 061
2	Niemcy	2 382
3	Hiszpania	2 002
4	Francja	1 912
5	Szwecja	1 575
6	Włochy	1 558
7	Holandia	1 511
8	Polska	1 076
9	Dania	826
10	Belgia	817
	Średnia	808,26
11	Grecja	723
12	Finlandia	666
13	Rumunia	616
14	Portugalia	492
15	Czechy	327
16	Austria	261
17	Litwa	221
18	Irlandia	168
19	Węgry	140
20	Słowacja	124
21	Słowenia	114
22	Bułgaria	100
23	Estonia	72
24	Cypr	38
25	Łotwa	27
26	Luksemburg	9
27	Malta	5

Tabela 4. Charakterystyka współczynników Hirscha polskich naukowców w dyscyplinie inżynieria środowiska dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	Współczynnik Hirscha
1	Wlk. Brytania	91
2	Niemcy	82
3	Holandia	76
4	Szwecja	68
5	Francja	65
6	Hiszpania	60
7	Dania	59
8	Włochy	55
9	Belgia	48
10	Finlandia	40
11	Grecja	36
	Średnia	34,63
12	Portugalia	31
13	Austria	28
14	Czechy	28
15	Polska	28
16	Rumunia	18
17	Słowenia	17
18	Węgry	17
19	Irlandia	16
20	Słowacja	15
21	Estonia	13
22	Bułgaria	13
23	Litwa	10
24	Cypr	8
25	Luksemburg	6
26	Łotwa	6
27	Malta	1

Tabela 5. Charakterystyka cytowań w dyscyplinie inżynieria środowiska dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	Liczba cytowań przypadająca na 1 artykuł
1	Dania	21,82
2	Holandia	21,08
3	Niemcy	19,55
4	Słowenia	19,33
5	Szwecja	18,64
6	Francja	17,51
7	Hiszpania	17,03
8	Portugalia	16,49
9	Belgia	16,37
10	Luksemburg	16,25
11	Wlk. Brytania	16,05
12	Rumunia	15,66
13	Włochy	15,4
14	Finlandia	14,71
15	Austria	14,7
	Średnia	13,26
16	Grecja	12,76
17	Czechy	12,61
18	Węgry	10,92
19	Estonia	10,58
20	Irlandia	10,36
21	Łotwa	9,11
22	Słowacja	8,66
23	Bułgaria	7,15
24	Polska	6,13
25	Cypr	5,81
26	Litwa	3,07
27	Malta	0,2

Tabela 6. Charakterystyka produktywności w dyscyplinie ochrona środowiska dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	Liczba artykułów
1	Wlk. Brytania	62 062
2	Niemcy	49 877
3	Francja	36 428
4	Hiszpania	26 110
5	Włochy	24 055
6	Holandia	20 887
7	Szwecja	17 020
8	Polska	11 852
	Średnia	11 849
9	Finlandia	10 806
10	Dania	10 064
11	Belgia	9 909
12	Grecja	7 060
13	Austria	6 155
14	Portugalia	5 993
15	Czechy	5 055
16	Słowacja	2 814
17	Irlandia	2 599
18	Węgry	2 547
19	Rumunia	2 206
20	Słowenia	1 624
21	Estonia	1 574
22	Bułgaria	1 165
23	Litwa	1 114
24	Cypr	297
25	Luksemburg	291
26	Łotwa	273
27	Malta	81

Tabela 7. Charakterystyka cytowań w dyscyplinie ochrona środowiska dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	Liczba cytowań przypadająca na 1 artykuł
1	Dania	21,86
2	Szwecja	20,92
3	Holandia	20,85
4	Malta	18,64
5	Wlk. Brytania	18,55
6	Finlandia	18,16
7	Belgia	17,86
8	Austria	17,74
9	Irlandia	17,65
10	Francja	17,41
11	Hiszpania	17,31
12	Portugalia	16,08
13	Niemcy	15,99
14	Włochy	14,92
	Średnia	14,65
15	Estonia	14,26
16	Luksemburg	14,15
17	Grecja	13,52
18	Czechy	12,65
19	Węgry	12,38
20	Słowenia	12,04
21	Litwa	11,21
22	Łotwa	10,64
23	Cypr	10,25
24	Bułgaria	9,85
25	Polska	7,62
26	Rumunia	7,58
27	Słowacja	5,45

Tabela 8. Charakterystyka współczynników Hirscha w dyscyplinie ochrona środowiska dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	Współczynnik Hirscha
1	Wlk. Brytania	213
2	Niemcy	186
3	Francja	175
4	Holandia	164
5	Szwecja	149
6	Hiszpania	135
7	Włochy	129
8	Dania	128
9	Finlandia	114
10	Belgia	111
11	Austria	99
	Średnia	89,00
12	Grecja	85
13	Portugalia	80
14	Polska	79
15	Czechy	73
16	Irlandia	70
17	Węgry	58
18	Estonia	57
19	Słowenia	47
20	Rumunia	44
21	Słowacja	42
22	Bułgaria	39
23	Litwa	32
24	Luksemburg	27
25	Łotwa	25
26	Cypr	23
27	Malta	19

Tabela 9. Charakterystyka produktywności w dyscyplinie gospodarka i unieszkodliwianie odpadów dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	Liczba artykułów
1	Wlk. Brytania	1 498
2	Francja	1 429
3	Niemcy	1 252
4	Hiszpania	790
5	Włochy	754
6	Holandia	578
7	Szwecja	479
	Średnia	356
8	Finlandia	342
9	Belgia	315
10	Dania	313
11	Grecja	254
12	Polska	162
13	Austria	156
14	Portugalia	154
15	Węgry	151
16	Czechy	123
17	Rumunia	98
18	Irlandia	91
19	Bułgaria	85
20	Litwa	70
21	Słowenia	65
22	Słowacja	48
23	Cypr	15
24	Estonia	15
25	Łotwa	7
26	Luksemburg	6

Tabela 10. Charakterystyka cytowań w dyscyplinie gospodarka i unieszkodliwianie odpadów dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	Liczba cytowań przypadająca na 1 artykuł
1	Portugalia	30,26
2	Holandia	22
3	Dania	21,84
4	Hiszpania	21,42
5	Irlandia	16,54
6	Austria	16,12
7	Grecja	15,59
8	Niemcy	15,14
9	Włochy	14,92
10	Wlk. Brytania	14,01
11	Polska	13,21
12	Finlandia	13,06
	Średnia	12,71
13	Belgia	12,38
14	Szwecja	12,34
15	Luksemburg	12,17
16	Francja	11,58
17	Bułgaria	10,74
18	Czechy	8,7
19	Słowenia	7,96
20	Estonia	7,37
21	Litwa	7,05
22	Rumunia	6,75
23	Cypr	6,7
24	Słowacja	6,17
25	Węgry	5,75
26	Łotwa	0,67

Tabela 11. Charakterystyka współczynników Hirscha w dyscyplinie gospodarka i unieszkodliwianie odpadów dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	<u>Współczynnik Hirscha</u>
1	Wlk. Brytania	59
2	Hiszpania	55
3	Niemcy	53
4	Francja	51
5	Holandia	49
6	Włochy	45
7	Dania	40
8	Grecja	34
9	Szwecja	34
10	Finlandia	33
11	Belgia	31
12	Portugalia	29
	Średnia	26,38
13	Austria	26
14	Polska	24
15	Irlandia	22
16	Czechy	15
17	Bułgaria	14
18	Słowenia	14
19	Węgry	14
20	Rumunia	11
21	Litwa	9
22	Słowacja	8
23	Cypr	6
24	Estonia	5
25	Luksemburg	3
26	Łotwa	2

Tabela 12. Charakterystyka produktywności w dyscyplinie technologia wody dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	<u>Liczba artykułów</u>
1	Niemcy	11 616
2	Wlk. Brytania	10 977
3	Francja	9 043
4	Włochy	5 300
5	Hiszpania	4 384
6	Holandia	4 223
7	Szwecja	2 527
8	Polska	2 440
	Średnia	2 359
9	Belgia	2 097
10	Dania	1 714
11	Finlandia	1 555
12	Grecja	1 524
13	Austria	1 449
14	Portugalia	1 016
15	Czechy	870
16	Węgry	579
17	Estonia	457
18	Irlandia	450
19	Słowenia	387
20	Słowacja	289
21	Rumunia	230
22	Bułgaria	173
23	Litwa	126
24	Luksemburg	122
25	Cypr	70
26	Łotwa	44
27	Malta	18

Tabela 13. Charakterystyka cytowań w dyscyplinie technologia wody dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010.

	Kraj	Liczba cytowań przypadająca na 1 artykuł
1	Malta	29,81
2	Holandia	17,42
3	Francja	16,46
4	Bułgaria	15,84
5	Wlk. Brytania	15,82
6	Dania	15,61
7	Austria	15,04
8	Włochy	14,71
9	Irlandia	14,57
10	Portugalia	14,54
11	Grecja	14,53
12	Szwecja	14,12
13	Belgia	13,79
14	Hiszpania	13,63
15	Niemcy	13,46
16	Finlandia	12,76
	Średnia	12,72
17	Czechy	10,58
18	Węgry	10,21
19	Słowacja	10,2
20	Luksemburg	9,04
21	Estonia	8,85
22	Łotwa	8,08
23	Słowenia	7,79
24	Rumunia	7,37
25	Polska	6,5
26	Litwa	6,46
27	Cypr	6,16

Tabela 14. Charakterystyka współczynników Hirscha w dyscyplinie technologia wody dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	Współczynnik Hirscha
1	Niemcy	115
2	Wlk. Brytania	113
3	Francja	110
4	Holandia	86
5	Włochy	79
6	Hiszpania	69
7	Szwecja	65
8	Dania	63
9	Belgia	62
10	Austria	56
11	Finlandia	54
12	Grecja	51
	Średnia	47,56
13	Polska	45
14	Portugalia	42
15	Czechy	35
16	Irlandia	35
17	Węgry	33
18	Estonia	27
19	Słowacja	23
20	Bułgaria	23
21	Słowenia	20
22	Rumunia	18
23	Luksemburg	16
24	Litwa	14
25	Cypr	10
26	Łotwa	10
27	Malta	10

Tabela 15. Charakterystyka produktywności w dyscyplinie zarządzanie, monitoring, polityka i prawo dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	<u>Liczba artykułów</u>
1	Wlk. Brytania	3 559
2	Niemcy	1 327
3	Francja	1 194
4	Holandia	1 146
5	Szwecja	956
6	Hiszpania	854
7	Włochy	692
8	Finlandia	635
9	Rumunia	550
	Średnia	537
10	Dania	382
11	Belgia	371
12	Austria	353
13	Grecja	321
14	Portugalia	209
15	Polska	176
16	Litwa	171
17	Irlandia	146
18	Węgry	96
19	Estonia	88
20	Czechy	78
21	Słowenia	50
22	Słowenia	25
23	Słowacja	19
24	Cypr	15
25	Łotwa	6

Tabela 16. Charakterystyka cytowań w dyscyplinie zarządzanie, monitoring, polityka i prawo dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	Liczba cytowań przypadająca na 1 artykuł
1	Francja	25,3
2	Austria	25,04
3	Belgia	21,56
4	Hiszpania	20,68
5	Estonia	19,91
6	Rumunia	19,64
7	Włochy	19,4
8	Dania	19,31
9	Szwecja	18,94
10	Portugalia	17
11	Finlandia	16,83
12	Holandia	16,75
13	Niemcy	15,03
	Średnia	14,72
14	Polska	13,72
15	Litwa	13,66
16	Grecja	12,89
17	Wlk. Brytania	12,51
18	Irlandia	12,3
19	Węgry	11,32
20	Czechy	9,28
21	Słowenia	8,7
22	Słowacja	7,22
23	Cypr	5,18
24	Łotwa	3,5
25	Słowenia	2,22

Tabela 17. Charakterystyka współczynnika Hirscha w dyscyplinie zarządzanie, monitoring, polityka i prawo dla krajów Unii Europejskiej w latach 1996-2010

	Kraj	Współczynnik Hirscha
1	Wlk. Brytania	69
2	Francja	54
3	Holandia	51
4	Niemcy	50
5	Szwecja	49
6	Hiszpania	48
7	Finlandia	45
8	Dania	44
9	Włochy	42
10	Austria	35
11	Belgia	31
	Średnia	27,40
12	Portugalia	23
13	Grecja	22
14	Estonia	19
15	Irlandia	16
16	Polska	14
17	Węgry	13
18	Czechy	13
19	Rumunia	10
20	Litwa	9
21	Słowenia	9
22	Słowacja	7
23	Cypr	5
24	Słowenia	4
25	Łotwa	3

KARIERY AKADEMICKIE W POLSCE W MIJAJĄCYM PÓŁWIECZU

Tomasz Winnicki

*Karkonoska Państwowa Szkoła Wyższa w Jeleniej Górze, profesor, prorektor
Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Kaliszu, profesor*

Wprowadzenie

Ogromne straty fizyczne poniesione przez Polskę w trakcie II wojny światowej okazały się znacznie łatwiejsze do nadrobienia niż straty moralne, do których należy zaliczyć znaczącą planową eksterminację i wyniszczenie, przez działania wojenne, śmietanki intelektualnej kraju, a wśród niej czołowej profesury akademickiej. Do planowych akcji hitlerowskich Niemiec dołączył stalinowski totalitaryzm Związku Radzieckiego, najpierw na terenach okupowanych od 1939 roku, potem na „wyzwolonych”.

Znalezienie się Polski w tak zwanym obozie socjalistycznym, wśród politycznych i ekonomicznych sowieckich satelitów, określanych też krajami demokracji ludowej, miało daleko idące konsekwencje, również wynikające z wymuszonego naśladownictwa systemu początkowej edukacji – przechodzenie od szkoły podstawowej (6 klas i gimnazjalno-licealnej 4+2, do 11-latki na wzór radzieckiej 10-latki) – a co gorsze, również szkolnictwa wyższego.

Najdalej idące konsekwencje, to do dziś trwające „ubranżowanie” uniwersytetów – utworzenie wąsko specjalizowanych szkół wyższych – przez podział tradycyjnie wielodziedzinowych starych uczelni, jak Uniwersytet Jagielloński, czy nowo tworzonych na *Ziemiach Odzyskanych*, jak Uniwersytet i Politechnika Wrocławska – rozdzielona przez pączkowanie na składowe jej nazwy, a dodatkowo Wyższą Szkołę Rolniczą (późniejszą AR i dzisiejszy UP). Do tego hybryda „feudalnego” układu akademickiego, wywodzącego się ze średniowiecza, z niedemokratycznym, uznaniowo-awansowym, systemem sterowania uczelnią przez nową władzę, czyniła dalsze spustoszenie w hierarchii stanowisk akademickich.

Dodatkowo układy jałtański i poczdamski uruchomiły wielkoskalowe procesy migracyjne. W dwóch liczących się ośrodkach akademickich II RP – Lwowie i Wilnie – przeżyło nieco przedwojennej profesury – nie rozstrzelanej na miejscu lub nie wywiezionej na Sybir – która ruszyła na zachód. Lwowska zatrzymała się częściowo na Śląsku i dalej przemieszczała na północ, pozostając w największej liczbie we Wrocławiu i szcążkowo docierając do Szczecina. Wileńska osiadła głównie w Trójmieście, wpływając częściowo do takich ośrodków, jak Toruń, Poznań czy Szczecin. Do różnych centrów wielkomiejskich dotarły też niedobitki powstańców warszawskich czy żołnierzy frontów Europy Zachodniej, których tęsknota za krajem skłaniała do powrotu, wbrew rozsądności.

Nie są to wiadomości nowe czy konstatacje odkrywcze, ale zwłaszcza młodsze pokolenie nie ma świadomości skali tych zjawisk oraz ich konsekwencji, wśród nich dróg, jakimi, z konieczności, musiała się odbudowywać kadra uniwersytecka. Oczywiście, że profesura z udokumentowanym statusem akademickim była natychmiast przyjmowana, z otwartymi ramionami, przez odbudowujące się lub budujące, na terenach przesiedleńczych, szkoły wyższe. Niestety było jej zdecydowanie za mało, zwłaszcza w naukach

technicznych czy rolniczych, więc z konieczności sięgnięto do wybitnych przedwojennych twórców gospodarki, awansując ich do stanowisk profesorskich – przejściowo ustanawiając tytuł *zastępcy profesora*, którym starano się obdarzać osoby, co najmniej, o stopniu doktora, ale i to nie zawsze było możliwe.

Po śmierci Stalina, odwilż polityczna drugiej połowy lat 50., zaczęła powoli przywracać demokratyczne stosunki w szkolnictwie wyższym, były one jednak wciąż silnie upolitycznione i w istocie coraz odleglejsze od systemu modernizujących się uniwersytetów rozwiniętego świata, w którym, również niezadowolona ze swojego statusu młodzież akademicka, doprowadziła do powstania kultury hippisowskiej i światowych rozruchów 1968 roku, rozpoczętych na Uniwersytecie Columbia w Nowym Jorku, gdzie akurat miałem szczęście (bez ironii czy cudzysłowu!) odbywać roczny staż podoktorski.

Już może nieco mniejszym szczęściem było znalezienie się po powrocie na macierzystej Politechnice Wrocławskiej, która po burzliwych *idach marcowych* podjęła, pionierską w kraju, zmianę struktury wewnętrznej, przechodząc od stu kilkudziesięciu katedr do niespełna 30 instytutów, skupiających potencjał ludzki i warsztatowy i tworzących 11 wydziałów o funkcji ograniczonej prawie wyłącznie do koordynacji dydaktyki (poza prowadzeniem przewodów habilitacyjnych).

Ideologicznym usprawiedliwieniem tej gruntownej zmiany strukturalnej była *walka z feudalizmem profesury*, przez odebranie jej „udzielnych księstw”, jakimi były *katedry*, które zastąpiono *zakładami naukowymi*, z których składały się *instytuty* kierowane przez profesorów nominowanych przez polityczne władze uczelni, gdy *zakłady* były już częściowo kierowane przez doktorów.

Ta struktura (jak bardziej konserwatywni twierdzili *zaraza*) zaczęła się przez inne uczelnie Wrocławia, rozprzestrzeniać na kraj, ale nigdzie nie poszła tak daleko, aby cały ciężar nauki przenieść do instytutów. Racjonalne, w tej reformie, było skupienie, zawsze niewystarczających zasobów nowoczesnej aparatury i materiałów, na poziomie, większych od katedr, instytutów i przez to racjonalniejsze ich wykorzystanie. Już zupełnym nieporozumieniem było wdrażanie modelu instytutowego, na siłę, w akademiach medycznych, w których podstawową jednostką była klinika, czy tym bardziej w uniwersytetach, gdzie taką rolę pełniły katedry. W obu wypadkach racjonalny argument wspólnego zaplecza warsztatowego nie miał uzasadnienia.

Aby skończyć ten wątek, trzeba stwierdzić, spoglądając retrospektywnie, że rewolucjoniści 1968 roku – doktorzy, którzy się szybko usamodzielnili – dziś okupują własne „księstwa”, dość często w randze...katedr!

Znający nieco historię karier akademickich kojarzą rok 1968 z procesem, który przez smutną chińską analogię nazywam buntem rodzimych *hunwejbínów*, a powszechniej był nazywany *buntem adiunktów*, którzy zamieszanie tego burzliwego roku wykorzystali do „skoku” na tytuły akademickie. Z politycznego klucza przyznawano doktorom stanowiska *docentów* (zwanych uszczypliwie *marcowymi*) odbierając, wielu zdolnym i dobrze przygotowanym młodym naukowcom, motywację do kończenia habilitacji, nawet gdy mieli badania zaawansowane w tym kierunku. Skorzystanie z tego bonusu, srogo zmściło się na tych osobach po wejściu w życie ustawy akademickiej z 1990 roku – po przełomie ideologicznym, politycznym i ekonomicznym – gdyż odebrano im prawa „samodzielnych”, między innymi promowania doktorów. Później, przeważnie już nie zmobilizowali się do uzyskania drugiego stopnia naukowego i musieli przedwcześnie odejść z uczelni [1].

Powojenna Inżynieria Sanitarna - protoplasta Inżynierii Środowiska

Przechodząc na „własne podwórko” trzeba przypomnieć, że Inżynieria Sanitarna, wchodząca jeszcze do niedawna w klasyfikacjach dziedzinowych do nauk obszaru *Budownictwo*, znalazła się, po wojnie, właśnie w tych wydziałach szkół wyższych, a w niektórych nadal w nich pozostaje. Nie miała rangi oddzielnej dyscypliny, gdyż dominowały w niej, w środowisku zewnętrznym, problemy budownictwa wodnego oraz zaopatrzenia w wodę i odprowadzania ścieków – bardzo nisko, przeważnie tylko mechanicznie, oczyszczanych – natomiast w środowisku wewnętrznym zagadnienia instalacyjne.

W tym obszarze badań, a zwłaszcza w zakresie dydaktyki akademickiej, działali znakomici profesorowie, zarówno o rodowodzie uczelnianym, jak wywodzący się z praktyki. Wyliczenie, tych najważniejszych, jest zawsze ryzykowne, bo można skrzywdzić pominiętych, ale o kilku najwybitniejszych protoplastach dzisiejszych czołowych ośrodków Inżynierii Środowiska nie można nie wspomnieć, a wymieniam tylko nieżyjących.

Chyba bezsprzecznie za ojca Inżynierii Sanitarnej uważany jest Zygmunt Rudolf z Politechniki Warszawskiej. W jego „ściekowej” specjalności, nieco później pojawili się tak wybitni naukowcy, jak Marek Roman, z tego samego ośrodka oraz Adam Szpindor, Henryk Mańczak i Edward Kempa z Wrocławia. Nie zajmuję się obszarem budownictwa wodnego, który rozwinął się najwcześniej, ale nie jest zasadniczo zaliczany dziś do technologicznie rozumianej Inżynierii Środowiska, natomiast najwybitniejszym twórcą gospodarki wodnej był warszawiak Aleksander Tuszko, podobnie jak podstawy ochrony atmosfery tworzył, jego uczelnia

ny kolega, Jan Juda. Wreszcie litosferą zajmowali się wybitni profesorowie AGH w Krakowie, Walery Goetel, na odmianę uważany za ojca Inżynierii Środowiska oraz hydrogeolog Antoni Kleczkowski. Z Wrocławia do Krakowa wyemigrował Zbigniew Gabryszewski, specjalista sieci wodociągowych i kanalizacyjnych, a pozostał jeden z najwybitniejszych specjalistów ogrzewnictwa, wentylacji i klimatyzacji Jan Ferencowicz.

W miarę budzenia się świadomości ekologicznej Społeczeństwa Globalnego, na przełomie lat 60. i 70. minionego stulecia, powstała potrzeba tworzenia nowych specjalności, związanych z zachowaniem czystości wszystkich komponentów środowiska. Nowego wymiaru – przechodząc od problemów ilościowych do jakościowych – nabrało oczyszczanie ścieków czy gospodarka odpadami stałymi, a praktycznie od podstaw zaczęto budować techniki ochrony atmosfery. Do dyscypliny Inżynierii środowiska zaczęły dochodzić takie specjalności jak rekultywacja terenu czy monitoring.

Biologiczna, chemiczna i fizyczna natura zjawisk zachodzących w ekosystemie, spowodowała, że do utrzymania w nim równowagi potrzebni byli specjaliści zupełnie innych dziedzin i dyscyplin, niż oferowała Inżynieria sanitarna, aby stworzyć szeroki front walki z zanieczyszczeniami, których spektrum, jakościowe i ilościowe, znacznie się poszerzyło.

W tej sytuacji do tworzonych, na wzór jednostek czołowych uczelni zagranicznych, krajowych jednostek uczelnianych, zaczęli napływać, pędzeni pozorną koniunkturą ochrony środowiska, przede wszystkim chemicy i fizycy, ale także szerzej niż dotąd biologowie i mechanicy. Zwłaszcza ta pierwsza, najliczniejsza grupa, zaczęła przenosić do Inżynierii

Środowiska najlepsze wzory warsztatu naukowego Inżynierii Procesowej, w tym publikowania w dobrych międzynarodowych czasopismach.

Kamienie milowe zmian w systemie karier akademickich

Wracając do wątku zmian systemowych w nauce i szkolnictwie wyższym, zacznę od krótkiego autocytatu, z wcześniejszego wystąpienia: *>Polski system edukacji, na wszystkich szczeblach od podstawowego do najwyższego, był od dawna postrzegany jako „obcy” – zawierający zle rozwiązania i kojarzony z brakiem wolności. Dlatego zapewne nieprzypadkowe było to, że pierwszy nowy akt prawny dotyczący szkolnictwa wyższego powstał już w 1990 roku, krótko po przełomie ustrojowym. Niestety, zachłystując się niedawno odzyskaną wolnością wprowadził on wiele rozwiązań, które w tej „wolności” poszły za daleko – nie zapewniając odpowiednich narzędzi akredytacyjnej oceny tworzonych szkół wyższych i kontroli jakości procesu nauczania w nich prowadzonego< [2].*

Te uwagi i zastrzeżenia w mniejszym stopniu dotyczą karier naukowych. Już w „średnim” i „późnym” PRL-u działał dość sprawnie system kontroli kolejnych szczebli awansu przez Centralną Komisję Kwalifikacyjną (CKK). Pomijając, niedemokratyczny, częściowo nominacyjny, sposób powoływania tego gremium, działającego w sześciu sekcjach dziedzinowych, zapewniało ono kontrolę procesu awansowego. Pierwszą barierą było, podobnie jak obecnie, udzielanie uprawnień do doktoryzowania i habilitowania (jednoznacznie z prawem do wnioskowania o tytuły profesorskie), drugą zatwierdzenie nadanych stopni i tytułów. Częściowa demokratyczność polegała na tym, że, co prawda, rady wybierały swoich kandydatów, ale ich nominacja do CKK odbywała

się w ministerstwie, w którym działała specjalna „dworska” komisja wybierająca „z klucza”.

Systemowe zmiany poprzelomowe, to poza, mniej istotną (dwukrotną), zmianą nazwy komisji, do obecnej Centralna Komisja ds. Stopni i Tytułów (CK), kolejne podnoszenie wiarygodności decyzji rady wydziału czy instytucji naukowej, która uzyskała wymagane uprawnienia – najpierw uznanie decyzji rady o nadaniu doktoratu za ostateczną, a później zniesienie zatwierdzania w CK decyzji nadającej stopień doktora habilitowanego.

Wydaje się mniej istotne, że powstała (2003) oddzielna ustawa o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (CK w stosunku do CKK powiększyła się o siódmą sekcję Sztuk) [4], ale ważne jest wspomnienie, że szereg zmian, w systemie karier, wprowadzano kolejnymi fragmentarycznymi nowelizacjami aktów podstawowych, którymi, jak wiadomo, były ustawa Prawo o szkolnictwie wyższym z 2005 roku [5] i jej ostatnia zasadnicza nowela z roku 2011 [6].

Te wcześniejsze najważniejsze zmiany, poza już wspomnianymi, to zwiększenie liczby recenzentów w awansowych przewodach - habilitacyjnym i profesorskim, z trzech do czterech, powoływanych w połowach przez radę prowadząca przewód i właściwą sekcję CK. Ostateczną decyzję, zatwierdzającą wniosek rady, pozostawiono CK w awansach profesorskich, w których sekcja powołuje dodatkowego recenzenta (nieformalnie nazywanego superrecenzentem), a w wypadku jego negatywnej opinii lub niejednoznacznego głosowania sekcji, lub przy dalszej rozbieżności opinii – kolejnych recenzentów. Decyzje sekcji podlegają zatwierdzeniu przez Prezydium CK. Jak wiadomo, jesteśmy w dwuletnim okresie przejściowym przed wejściem w życie

zasad znowelizowanych w 2011 roku, które dość zasadniczo zmieniają dotychczasowy system.

Omawiam dalej, bardzo ogólnie, zasady wdrażanych zmian, które będą obowiązywały od września 2013 roku, odsyłając do przepisów cytowanych ustaw. Podejmę tylko próbę subiektywnej oceny skutków, jakie mogą wywołać. Może nieco wcześniej powinienem wspomnieć, co, w moim przeświadczeniu, upoważnia mnie do tego rodzaju przewidywań. Otóż ze światłości władz (słusznie minionych), a może „z klucza”, byłem nominatem do CKK od uzyskania profesury nadzwyczajnej w drugiej połowie lat 70., przerywając tę służbę na jedną kadencję pobytu zagranicznego. Już nie pamiętam, od kiedy reprezentuję w CK naszą dyscyplinę z woli eko-ludu. Od kilku kadencji moimi partnerami, w sekcji CK, byli reprezentanci kierunków instalacyjnych, więc z konieczności byłem desygnowany do szerokiego zakresu recenzji, od mikrobiologii, przez tematykę wodno-ściekową, do atmosferycznej, rekultywacyjnej, a nawet monitoringowej.

Wspominam o tym nieskromnie, aby stwierdzić, że nie pamiętam takiego natarcia habilitantów, jakie obserwuje się w okresie przejściowym, między dwoma systemami awansów. Tylko od początku roku byłem recenzentem w 13 przewodach habilitacyjnych, a jeszcze jeden kwartał przede mną – tak tylko jeden kwartał – bo ministerstwo bardzo woluntarystycznie zlekceważyło wyniki wyborów do CK z jesieni 2010 roku, na czteroletnią kadencję, zapisując skrócenie kadencji o połowę, w akcie uchwalonym rok później. Próby protestów u Rzecznika Praw Obywatelskich i parlamentarzystów, na nic się zdały.

Trudne do wytłumaczenia jest nagle przyspieszenie aplikacji o doktorat habilitowany, gdy w dotychczasowym systemie

kolokwialnym trzeba z reguły napisać monografię (ponad 90% przewodów) lub podsumować znaczący jednorodny naukowo i samodzielny dorobek, przygotować prezentację osiągnięć i trzy wersje wykładu habilitacyjnego (co nie stanowi problemu dla nauczyciela akademickiego), ale przede wszystkim poddać się „praniu mózgu” w części kolokwialnej. Prawie wszystkich tych stresujących barier nie ma w nowym systemie uzyskiwania tego stopnia, więc nasuwa mi się analogia do mojego lotu w Nigerii, kiedy po wielogodzinnym oczekiwaniu na lotnisku w Lagos, na ustanie burzy piaskowej, wreszcie wystartowaliśmy, ale po godzinie miejscowy pilot odezwał się: *>Ladies and gentleman we are returning to Lagos, because, I prefer this devil which I already know!<* W naszym casusie habilitacyjnym sytuacja jest chyba podoba – wolimy tego diabła, którego już znamy, a zwłaszcza gdy jest przy tym diabłem z rodzinnego piekielka...

Zasadnicze zmiany systemu awansów i próba przewidywania ich konsekwencji

W podsumowaniu wdrażanych zmian ustawowych posługuję się „ściąganiami”, które przygotował kolega z ławy *Sekcji Nauk Technicznych CK* [3].

W przewodach habilitacyjnych warunki ustawowe dopuszczenia do postępowania, zawarte są w art. 16 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. [4], w brzmieniu zmienionym zgodnie z art. 2 pkt 12) ustawy z dnia 18 marca 2011 r. [6] oraz uściślających je zarządzeniach ministerialnych [7,8] i mówią, że:

- ust. 1: do postępowania habilitacyjnego może zostać dopuszczona osoba, która posiada stopień doktora oraz osiągnięcia naukowe, uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiące znaczny wkład autora w rozwój

określonej dyscypliny naukowej oraz wykazuje się istotną aktywnością naukową,

- ust. 2: osiągnięcie, o którym mowa w ust. 1, może stanowić: 1) **dzieło opublikowane w całości lub w zasadniczej części albo jednotematyczny cykl publikacji**, 2) zrealizowane oryginalne osiągnięcie projektowe, konstrukcyjne, technologiczne lub artystyczne, 3) wydzielone zagadnienie pracy zbiorowej (*w skrócie*),
- ust. 4: kryteria oceny osiągnięć naukowych i aktywności naukowej – określone są w rozporządzeniu MNiSW z dnia 1 września 2011 r.

Czynności w postępowaniu habilitacyjnym, określone w art. 18a ustawy z dnia 14 marca 2003 r., dodanym zgodnie z art. 2 pkt. 15) ustawy z dnia 18 marca 2011 r. oraz w rozporządzeniu MNiSW z dnia 22 września 2011 r. [7] – w skrócie przewidują procedurę:

- habilitant składa wniosek z **autoreferatem** i załącznikami do CK, wskazując wybraną jednostkę organizacyjną; datą wszczęcia postępowania jest dzień doręczenia wniosku do CK;
- CK ma 7 dni na ocenę formalną wniosku – jeśli wniosek jest niekompletny lub nie odpowiada wymogom ustawy, CK wzywa do uzupełnienia, wskazując sposób i wyznaczając termin nadesłania wniosku spełniającego wymagania formalne;
- CK ma 6 tygodni od dnia otrzymania wniosku spełniającego wymagania formalne na powołanie komisji habilitacyjnej (dalej określana KH), w tym czasie
- CK zawiadamia wybraną jednostkę, a jeśli ona nie wyrazi zgody, CK w ciągu 14 dni wyznacza inną jednostkę;
- CK zamieszcza wniosek wraz z autoreferatem na swej stronie internetowej;
- rada jednostki organizacyjnej wyznacza trzech członków KH, o uznanej renomie naukowej, w tym międzynarodowej, w tym sekretarza i jednego recenzenta;
- CK wyznacza czterech członków KH, o uznanej renomie naukowej, w tym międzynarodowej, w tym przewodniczącego i dwóch recenzentów;
- CK powołuje KH i w tym samym dniu przekazuje jej dokumenty;
- KH w terminie 6 tygodni od jej powołania powinna uzyskać recenzje
- KH w terminie 21 dni od dnia otrzymania recenzji powinna przedłożyć radzie jednostki swoją uchwałę zawierającą opinię w sprawie nadania lub odmowy nadania stopnia dr hab. wraz z uzasadnieniem i pełną dokumentacją; KH podejmuje swoje uchwały w głosowaniu jawnym – chyba że habilitant zażąda głosowania tajnego; do podjęcia uchwał wymagana jest obecność 6 osób, w tym przewodniczącego i sekretarza
- rada jednostki ma w terminie jednego miesiąca podjąć stosowną uchwałę o nadaniu albo odmowie nadania stopnia dr hab., zamieszczając na swej stronie internetowej: wniosek z autoreferatem, skład komisji, harmonogram przebiegu postępowania oraz podjętą uchwałę;
- CK w terminie 30 dni od podjęcia uchwały ogłasza ją, wraz z informacją o składzie KH oraz z recenzjami, w BIP na stronie podmiotowej CK
- CK, w przypadku rozbieżności pomiędzy opiniami KH a uchwałami rady jednostki organizacyjnej, podejmuje postępowanie wyjaśniające oraz działania przewidziane w art. 9 ust. 1-3 ustawy z dnia 14 marca 2003,

w brzmieniu zmienionym w art. 2 pkt. 7) (ustawa [6]).

Należy jeszcze zwrócić uwagę, że w przypadku prac współautorskich musi być: *>indywidualny, precyzyjnie określony przez habilitanta, w tym także procentowo, jego wkład w autorstwo<* (§2 rozporządzenia MNiSW z dnia 1 września 2011r.) oraz że autoreferat wraz z wnioskiem, po wszczęciu postępowania, zamieszczany jest na stronie internetowej CK, *>powinien więc zawierać tytuł (nazwę) oraz szczegółowe omówienie osiągnięcia naukowego, na przykład dzieła albo jednotematycznego cyklu publikacji<*.

Podstawy prawne przewodów profesorskich zawarte są w tych samych aktach [4,6,7,8] co regulacje dotyczące przewodów habilitacyjnych, natomiast warunki ustawowe dopuszczenia do postępowania, określono w art. 26 ustawy z dnia 14 marca 2003 r., w brzmieniu zmienionym zgodnie z art. 2 pkt 19) ustawy z dnia 18 marca 2011 r. i stanowią, że:

- ust. 1: tytuł profesora może być nadany osobie, która uzyskała stopień dr hab. lub osobie, która nabyła uprawnienia równoważne ..., na podstawie art. 21a, oraz:
 - 1) ma osiągnięcia naukowe znacznie przekraczające wymagania stawiane w postępowaniu habilitacyjnym (vide rozporządzenie MNiSW z dnia 1 września 2011 r.)
 - 2) posiada doświadczenie w kierowaniu zespołami badawczymi, realizującymi projekty finansowane, w drodze konkursów krajowych i zagranicznych,
 - 3) posiada osiągnięcia w opiece naukowej (minimum 3 promotorstwa lub promotorstwa pomocnicze, w tym minimum jednokrotne promotorstwo, oraz minimum dwukrotne recenzowanie w przewodzie doktorskim lub w postępowaniu habilitacyjnym),

4) odbyła staże naukowe i prowadziła prace naukowe w instytucjach naukowych, w tym zagranicznych

- ust. 2 dotyczy sztuki (więc jest poza naszym zainteresowaniem);
- ust. 3: CK może na wniosek rady jednostki organizacyjnej (dalej określana JO), uprawnionej do nadawania stopnia dr hab. dopuścić osobę, która uzyskała stopień dr i posiada wybitne osiągnięcia naukowe,
- ust. 4: za dorobek naukowy uważa się wybitne, zrealizowane osiągnięcia projektowe, konstrukcyjne lub technologiczne.

Czynności w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, określone zostały w art. 27 (w brzmieniu zmienionym zgodnie z art. 2 pkt. 19) ustawy z dnia 18 marca 2011 r.) i art. 28 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. oraz w rozporządzeniu MNiSW z dnia 22 września 2011 r. i znów prezentuję je w skrócie:

- kandydat przedstawia kierownikowi JO wniosek z wymaganymi załącznikami (dokumenty, autoreferat, ankieta oceny osiągnięć), w formie elektronicznej i papierowej,
- rada JO przekazuje do CK uchwały (w formie elektronicznej) o wszczęciu postępowania i wyznaczeniu minimum 10 kandydatów na recenzentów (niezatrudnionych w JO i nie członków rady JO),
- CK powołuje 5 recenzentów o renomie międzynarodowej spośród kandydatów rady JO lub spośród innych osób,
- kierownik JO niezwłocznie zleca recenzje (z terminem wykonania 2 miesiące),
- CK niezwłocznie zamieszcza w BIP na stronie internetowej CK: 1) uchwałę o wszczęciu postępowania, 2) listę recenzentów, 3) recenzje,

- rada JO po podjęciu uchwały popierającej wniosek, przesyła go do CK, wraz z aktami postępowania, w terminie 1 miesiąca od podjęcia uchwały; uchwała ogłaszana jest na stronie internetowej JO oraz CK,
- CK przeprowadza postępowanie, zgodnie z art. 28 ust. 2-4, przy czym zgodnie z art. 19 – w terminie sześciu miesięcy od otrzymania uchwały JO,
- CK w terminie 1 miesiąca od podjęcia uchwały składa wniosek do Prezydenta RP.

Jak więc widać, mamy do czynienia z zasadniczą zmianą systemu awansów. Z jednej strony jest szansa na znaczące zdyscyplinowanie recenzentów i przyspieszenie procedury, z drugiej wydaje się ona jeszcze bardziej „odczłowieczona” i sformalizowana. Komisja, jeżeli sobie tego nie zażyczy, może w ogóle nie mieć, w „realu”, kontaktu z kandydatem. Procedura przewodów wirtualnych jest jednak korzystnie **jawna**, w przeciwieństwie do ocenianych jako „sądy kapturowe” wcześniejszych werdyktów CKK i CK, co jeszcze zechcę skomentować.

Zatem, czy wprowadzane zmiany ułatwią czy utrudnią awanse naukowe, a zwłaszcza czy przyczynią się do podniesienia poziomu „samodzielnej kadry akademickiej”, która jest oskarżana o niski poziom naukowy, będący jakoby powodem niskiej pozycji polskich uczelni w światowych rankingach szkół wyższych oraz niskiej kreatywności kadry, mierzonej liczbą patentów i ich rynkową wartością?

Tu znowu muszę wprowadzić osobistą dygresję, wynikającą z roli obserwatora (jako przewodniczący Konferencji Rektorów PWSZ) prac sejmowej komisji nad ustawą z 2005. Już wtedy występował olbrzymi nacisk środowiska doktorów na daleko idące zmiany legislacyjne, przy-

śpieszające awanse tej grupy, wówczas (pod rządami SLD) silnie popierane przez PiS, który jednak nie podjął zapowiadanych nowelizacji po dojściu do władzy. Należy mieć obawy, czy nie mamy do czynienia z kolejnym atakiem *neohunwejbiniów* na ułatwione kariery, pod obecnymi rządami.

Podstawowym argumentem *atakujących*, uzasadniającym zmiany, zarówno w roku 1968 jak współcześnie, jest przykład systemów w krajach wysoko rozwiniętych, gdzie jest jednostopniowa – wymagany doktorat – droga do profesury zapewniającej stanowisko kontraktowe. Ten argument pojawiał się już za PRLu ale wtedy powoływanie się na USA było trudne do wyartykułowania. Prawda jest jednak taka, że kto zetknął się z amerykańskimi czy zachodnio-europejskimi systemami naukowych ocen personalnych, czy projektów badawczych, wie, jak dalece odbiegają od rodzimych. Miejmy zatem nadzieję, że wprowadzane zasady utrudnią opinie wykonywane z motywacji niemerytorycznych, choć pozytywnie wcześniej oceniona jawność przewodu, a zwłaszcza jego personalnej obsady, może nie być sprzymierzeńcem „zagęszczenia” sita kwalifikacyjnego.

W moim osobistym odczuciu największym mankamentem nowego systemu jest jego nadmierne sformalizowanie, wręcz zbiurokratyzowanie. Nie ma jeszcze prawie żadnego „materiału dowodowego”, ale wydaje się, że przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, powinno być mniejszą barierą awansu, o czym już wcześniej wspominałem, niż przewodu profesorskiego.

Ocena działalności CKK i CK

Pracując tyle lat w obu gremiach miałem możliwość dokonania licznych obserwacji dotyczących psychologii oraz socjotechniki grupowej. Na dorocznych spo-

tkaniach dziekanów wydziałów inżynierii środowiska, a także w warunkach konferencyjnych [8], miałem możliwość mówienia więcej o sprawach systemowych niż o tych spostrzeżeniach.

Nie udało mi się pozyskać szerszego zbioru danych, z nie istniejących archiwów CK, a zwłaszcza CKK, ale z danych sprawozdań rocznych, które przedstawiałem dziekanom a czasem sprawozdań kadencyjnych, zupełnie jednoznacznie wynikało, że odsetek spraw załatwianych negatywnie, przez Sekcję NT w naszej dyscyplinie, w wypadku przewodów habi-

litacyjnych nie przekraczał liczby palców jednej ręki, a przy wnioskach profesorskich był też jednocyfrowy. W ramach tej publikacji mogę przytoczyć jedną tabelę, ilustrującą sprawy prowadzone przez CK w minionym roku natomiast pełniejsze dane są do przesłania na stronie domowej CK [9].

Dane tego roku nie pokazują wszystkich istotnych zmian. Przede wszystkim ustawa z 2003 zmieniła tryb prowadzenia przewodu habilitacyjnego i do CK docierają tylko sprawy odwoławcze.

Tabela 1. Liczba spraw rozpatrzonych przez Centralną Komisję w 2011 roku.

Rodzaj sprawy	Liczba spraw rozpatrzonych		
	ogółem	pozytywnie	negatywnie
Tytuł profesora	604	580	24
Habilitacja*	1	0	1
Zatwierdzenie stopnia doktora	15	15	0
Uprawnienia do nadawania stopni	98	64	34
Odwołanie do neg. dec. dot. uprawnień	8	0	8
Odwołanie od uchwał RW/RN	64	34	30
Odwołanie od decyzji CK	12	1	11
Recenz. w post. o nad. tytułu	837	837	0
Recenz. w przew. habilit.	1558	1558	0
Opinie w spr. zatr. na stan. prof. ndzw.	15	13	2
Postępowanie habilitacyjne***	24	24	0
Inne**	16	14	2
Liczba spraw ogółem	3252	3140	112
*wniosek wynikający ze wznowienia przew. hab.			
** zgoda na wszczęcie postępowania o nadanie tytułu profesora osobie bez habilitacji			
*** zgłoszonych wniosków ok. 120(w nowym trybie), zgłoszonych wniosków prof. -1 (w nowym trybie)			

Dlatego dotarłem do danych o kadencji 2000-2002 (prezentowanych dziekanom), z których wynika, że rozpatrzono 1820 wniosków profesorskich z tego ze szkół wyższych – 1606 (83 negatywnie), jednostek PAN – 122 (4) i innych rad naukowych – 92 (6). Gdy chodzi o habilitacje to te odpowiednie liczby to: 2185(120), 223 (9) i 152 (5). W naukach

technicznych w tamtej kadencji wypromowano 294 profesorów 12 wniosków opiniując negatywnie i zatwierdzono 433 habilitacje przy 18 wnioskach odrzuconych. W dyscyplinie *Inżynieria Środowiska* rozpatrzono 26 spraw, w tym chyba 10 profesorskich, z tych ostatnich 2 negatywnie. Jeżeli 16 spraw habilitacyjnych, tamtego trzylecia, zestawicie tylko z 13

przewodami, w których sam uczestniczyłem jako recenzent, w niepełnym jeszcze roku, to mamy skalę rozwoju kadry naszej dyscypliny. Nie mam przekonania, że filozofia stosowana przeze mnie przy ferowaniu „wyroków” była powszechna, ale wspomniana statystyka wydaje się to potwierdzać. Oceniając habilitację, na podstawie dorobku i monografii, co przez długi czas było jedyną drogą awansu, miałem na względzie, że negatywna recenzja pociągała często życiowe konsekwencje dla habilitanta, gdyż wykluczała drugie podejście do awansu, z tą samą monografią. Ten nacisk na recenzenta zmalał, gdy monografię zaczęły zastępować monotematyczne zbiory publikacji, a te były albo mało samodzielne, albo mało monotematyczne. Tu możliwe było drugie podejście do kolokwium po uzupełnieniu niedoborów.

Podobna sytuacja występuje przy awansach profesorskich, gdzie zawsze możliwa była formuła „wniosek przedwczesny”, chyba, że dotyczył kandydata bliskiego emerytury lub w wieku już emerytalnym. Tu przeważnie przeważał element ludzki, jeżeli tylko dorobek stwarzał minimum szans jego uznania za wystarczający do nadania tytułu.

Przedstawioną wyżej wycinkową statystyką chcę podważyć opinię o CK jako bezdusznym „sądzie kapturowym”. Poza nielicznymi wypadkami, na przestrzeni tylu lat, w których dało się zauważyć jakąś tendencyjność opinii, były one z reguły sporządzane w dobrej wierze, choć oczywiście inne są indywidualne oceny tego, co jest już dorobkiem wystarczającym lub dość oryginalnym, do nadania stopnia, a zwłaszcza tytułu.

Mogłem też odnotować pewne mikro-patologie, wynikające najczęściej z odmiennych ocen podobnego dorobku przez różne sekcje dziedzinowe oraz trudności w przeprowadzeniu przewodu o tematyce

na styku dziedzin, a rzadziej dyscyplin w ramach tej samej dziedziny. Zilustruję takie sytuacje znane z własnej praktyki recenzenckiej.

Recenzowałem, przed wielu laty, habilitację na macierzystym wydziale, pozytywnie, podobnie jak recenzenci zewnętrzni. Dotyczyła tematyki inżynierii środowiska, ale w tytule było sporo „chemii” i gdy trafiła do sekretarza CK, skierował przewód do sekcji Mat-Fiz-Chem, naspikowanej „czystymi chemikami”, która nie odesłała sprawy do Sekcji NT, lecz sama się nią zajęła i przekazała własnym recenzentom, którzy ocenili ją negatywnie i żadne późniejsze interwencje, wskazujące, że to tematyka techniczna, nie miały już szans, mimo że kilka podobnych dysertacji z zespołu tego samego promotora, nawet niekoniecznie lepszych, zostało zatwierdzonych w sekcji nauk technicznych. Kandydat już nigdy nie napisał drugiej rozprawy!

Drugi *casus* jest zupełnie niedawny i dotyczy profesury osoby, która doktorat i habilitację przeprowadziła na wydziale inżynierii środowiska, w tematyce ściekowej, od której, w drugiej połowie dwudziestoletniego okresu po habilitacji, odeszła w kierunku zarządzania środowiskiem. Najpierw napotkała trudności w otwarciu przewodu w uczelni ekonomicznej, specjalizującej się w jej nowym obszarze, więc otworzyła przewód na wydziale, w którym przeprowadziła doktorat i habilitację. Przejorna rada wydziału wybrała na swoich recenzentów profesora ekonomii i mnie, a sekcja CK dołożyła do nas również najwybitniejszego polskiego ekonomistę zarządzania środowiskiem i inżyniera środowiska. Wszystkie recenzje były wysoce pozytywne, by nie rzec entuzjastyczne. Sekcja NT powołała pierwszego superrecenzenta – najwyższy autorytet w naszej dyscyplinie i po jego pozytywnej recenzji głosowała...nie roz-

strzygająco – liczba głosów pozytywnych była najwyższa, ale niższa od sumy negatywnych i wstrzymujących się. Powołano więc drugiego superrecenzenta – wybitnego ekonomistę zarządzania środowiskiem, który przedstawił pozytywną recenzję, ale sytuacja w głosowaniu sekcji powtórzyła się. Po sześciu pozytywnych recenzjach Prezydium CK powołało swojego recenzenta (rodowodowo chemika, przewodniczącego Komitetu Nauk o Zarządzaniu

PAN). Po jego pozytywnej recenzji skierowało ponownie sprawę do głosowania przez sekcję i to głosowanie okazało się szczęśliwie rozstrzygające pozytywnie.

Interesujące spostrzeżenia wynikają też z danych Tabela 2 i Tabela 3., pokazujących średni wiek osiągania awansów obu szczebli. Najwyższy średni wiek profesury nauk technicznych oraz prawie najwyższy habilitowania, nie jest powodem do dumy.

Tabela 2. Wiek nominowanych profesorów w latach 2006-2011 w wybranych dziedzinach nauki i sztuki

Rok	Średnia wieku ogólnej liczby nominowanych	w tym reprezentujących nauki							
		Biologiczne	Chemiczne	Fizyczne	Matematyczne	Medyczne	Rolnicze	Techniczne	Humanistyczne
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2006	55,6	53,3	55,9	54,3	49,3	52,3	57,8	57,1	56,1
2007	56,4	55,9	60,5	56,6	50,7	53,5	55,0	59,3	56,6
2008	55,7	56,3	55,4	51,4	51,3	52,8	56,5	58,9	56,1
2009	56,3	54,2	56,0	56,4	52,8	53,7	57,8	59,5	56,7
2010	56,0	54,9	56,5	53,2	53,8	54,4	56,9	58,7	55,8
2011	56,1	56,1	58,7	53,4	51,3	54,0	56,9	60,6	55,6

Tabela 3. Przybliżony średni wiek osób uzyskujących stopień doktora habilitowanego

Dziedzina nauki sztuki	Rok	
	2003-2006	po 2006
Nauki biologiczne	48,0	45,0
Nauki chemiczne	48,0	46,0
Nauki fizyczne	47,0	45,0
Nauki matematyczne	45,0	46,0
Nauki medyczne	47,5	47,0
Nauki rolnicze	50,5	45,0
Nauki techniczne	52,0	46,0
Nauki humanistyczne	47,0	45,0

Widać też, że obniżenia wieku habilitacji po wdrożeniu ustawy z 2005 roku, przesuwałej ostateczną decyzję do rady wydziału, wyraźnie odstresowało kandydatów, wpływając na wcześniejsze decyzje wszczęcia przewodu.

CK była chyba zawsze postrzegana jako bariera na drodze karier akademickich. Była też z tych pozycji wielokrotnie atakowana, do propozycji likwidacji włączanie. Niektórzy pamiętają zasadę dialektyki, mówiącą, że *ilość przechodzi w jakość*, jednak nie zawsze jest to zmiana na lepszą jakość. Podobnie, jak słuszne upowszechnienie studiów wyższych skutkuje widocznym obniżeniem poziomu wykształcenia absolwentów, tak poszerzenie frontu nauki spowodowało zanik kategorii *naukowca* – nie mówiąc o mistrzu – zastąpionego masowo przez *pracownika nauki*. Jeżeli chce się, aby choć szczątkowo pozostała grupa naukowców, to konieczne jest utrzymanie systemu kontroli awansów w karierach naukowych.

Problem ten, nie od dziś, skupia uwagę najwyższych gremiów naukowych oraz akademickich, jak PAN czy KRASP; ta ostatnia wspólnie z Fundacją Rektorów Polskich organizowała nawet konferencję poświęconą tej tematyce [10]. Również Koledzy z *ławy pałacowej* CK mają, a nawet publikują, niezwykle interesujące spostrzeżenia z naszej pracy w tym gremium, że przywołam tylko refleksje Ryszarda Tadeusiewicza z jego chyba ostatniego artykułu na ten temat [11].

Literatura

1. USTAWA z dnia 12 września 1990 r. o *szkolnictwie wyższym*. (tekst jednolity: Dz. U. z 1990 r. Nr 65 poz. 385, z późniejszymi zmianami).
2. WINNICKI T., *Studia na kierunkach Inżynieria środowiska i Ochrona środowiska przed i po transformacji ustrojowej Polski*, Materiały IX Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej nt.: *Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska*, s. 207- 218. Koszalin-Darłówek, maj 2009.
3. BRUNARSKI L., *Dokumenty wewnętrzne Sekcji Nauk Technicznych CK*, dostępne przez autora niniejszej publikacji pod: winnicki@kpswjg.pl
4. USTAWA z dnia 14 marca 2003 r. o *stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. z 2003 Nr 65, poz. 595, z 2005 r. Nr 164, poz. 1365 oraz z 2010 r. Nr 96, poz. 620 i Nr 182, poz. 1228)
5. USTAWA z dnia 27 lipca 2005 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym* (Dz.U. z 2005 Nr 164 poz. 1365).
6. USTAWA z dnia 18 marca 2011 r. o *zmianie ustawy-Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw* (Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455)
7. ROZPORZĄDZENIE MNiSW z dnia 22 września 2011 r. w *sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora* (Dz. U. Nr 204, poz. 1200)
8. ROZPORZĄDZENIE MNiSW z dnia 1 września 2011 r. w *sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego* (Dz. U. Nr 196, poz. 1165)
9. WINNICKI T., *Problemy kształcenia kadry naukowej kierunku Inżynieria Środowiska w świetle nowych zasad działania Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii*

- Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Seria Inżynieria Środowiska. Nr 23 s.29-38
10. KACZOREK. T., *Sprawozdanie z działalności Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów w 2011 roku*, www.ck.gov.pl
11. ZIEJKA F.[red.], *Model awansu naukowego w Polsce*, KRASP/FRP, Warszawa 2006
12. TADEUSIEWICZ R.: *Polski model kariery naukowej*. Polska Gazeta Krakowska, 09.02.2011, s. 16.

GAZ ZIEMNY Z ŁUPKÓW – SZANSE I ZAGROŻENIA

Jakub Siemek, Stanisław Nagy

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków (email: stanislaw.nagy@agh.edu.pl)

ABSTRACT

Artykuł opisuje wyzwania technologiczne, organizacyjne i ekonomiczne związane z poszukiwaniami, dokumentowaniem zasobów, eksploatacją i rozwojem technologii wydobywania gazu ziemnego z łupków. Przedstawiono konieczne działania związane z przyspieszaniem działań poszukiwawczych i inwestycyjnych, a także z trudnościami związanymi z wdrażaniem proekologicznych procedur i modyfikacji technologicznych wynikających z minimalizacji wpływu procesu wiercenia i stymulacji otworów wydobywczych na środowisko naturalne. Tempo rozwoju technologii w Polsce może zostać znacznie opóźnione w związku z nowymi wymogami prawa geologicznego i górniczego, spowolnieniem prac poszukiwawczych i powolnym rozpoznaniem najważniejszych pokładów gazonośnych. Zakres prac inwestycyjnych związany z budową infrastruktury do uzdatniania, transportu i dystrybucji – o którym się powszechnie zapomina też może wplynąć na tempo realizacji inwestycji energetycznych. O szybkości rozwoju przemysłu decydować będzie też właściwe zdefiniowanie celów ekonomicznych oraz związanych z tym możliwości rozwoju energetyki gazowej, jako elementu wspierającego klasyczną energetykę węglową, obecnie głównie w zakresie regulacji podaży energii w okresach szczytowych.

Pokazano możliwe scenariusze, które w obecnej niepewnej sytuacji biznesowej, prawnej i geologicznej mogą wpływać istotnie na ryzyko opóźnienia lub częściowego zaniechania prac związanych z wydobywaniem gazu ziemnego ze złóż łupkowych.

1. Wprowadzenie

Gaz ziemny staje się, w biegnącym stuleciu, najważniejszym energetycznym surowcem kopalnym i również najważniejszym paliwem energetycznym w ogóle, zarówno ze względu na znaczne zasoby, zwłaszcza gazu ziemnego niekonwencjonalnego, jak i łatwość przesyłu bądź transportu, użytkowania, ale i również poziomu emisji dwutlenku węgla powstałego przy spalaniu gazu.

Gaz ziemny już obecnie stał się najbardziej pożądanym nośnikiem energii na świecie, o znacznie wyższym stopniu akceptacji społecznej niż inne rodzaje nośników energii, zwłaszcza energia jądrowa.

Znaczący wzrost zużycia gazu, i to we wszystkich regionach, zaznaczy się w sektorze energetycznym. Północna Amery-

ka oraz Zachodnia i Środkowa Europa zużywają najczęściej gazu na wytworzenie energii elektrycznej oraz ciepła. Rozwój przemysłu gazowo-energetycznego w ostatnim dziesięcioleciu spowodowany jest (Siemek & Nagy 2012):

- wprowadzeniem, na dużą skalę, wygodnych technologii kombinowanych cykli (CCGT, CHP – skojarzenie turbin gazowych i parowych lub stosowanie silników gazowych o mocy od kilku kW do 300 MW w przypadku turbin);
- osiągnięciem wysokich sprawności cykli – powyżej 50% (pełny cykl „energia elektryczna – ciepło” – około 90%);
- niższymi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi, krótszym czasem

budowy i uruchamiania, mniej złożonym projektowaniem, prostszymi konstrukcjami i instalacjami - w porównaniu z technologiami nuklearnymi oraz hydroelektrowniami: (Natomiast koszt jednostkowy węglowodorów (gaz ziemny, ropa naftowa) jest wyższy niż węgla i paliwa jądrowego – przynajmniej w Europie).

- wysokim stopniem akceptacji społecznej.

Inne czynniki w sposób dodatkowy przyspieszyły rozwój przemysłu gazowniczego w świecie:

- rozwój technologii skroplonego gazu ziemnego (LNG) oraz rynków LNG;
- pojawienie się na znaczącą skalę gazu z niekonwencjonalnych złóż (głównie w USA);
- bezprecedensowa w skali czasowej dążność do zapewnienia długoterminowego wydobycia gazu, jego przesyłu i dystrybucji (bezpieczeństwo energetyczne poszczególnych krajów);
- nowe zasady regulacji funkcjonowania przemysłu gazowniczego, rynków gazu ziemnego;
- z uwagi na możliwości transportowe - gaz ziemny pozostaje pod silnymi politycznymi wpływami - jedyny pierwotny nośnik energii kontrolowany prawie w każdym ogniwie łańcucha gazowego.

Ludność świata w 2030 r. ma osiągnąć liczbę ponad 8,2 mld ludzi, by w 2050 r. dojść do ok. 9 mld. Dostawa energii, w tych okresach dla tej liczby ludności, może być zapewniona jedynie przy dużym udziale kopalnych nośników energii (gaz ziemny, ropa naftowa, węgiel). Udział tych surowców w profilu energii pierwotnej w 2030 r. będzie wynosił ok. 80%. Znaczący udział gazu ziemnego utrzyma się a nawet wrośnie powyżej 23-24% (jak pokazują prognozy EIA, IGU – Siemek &

Nagy (2012).

2. Zasoby gazu ziemnego w świecie

Zasoby gazu ziemnego do końca lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku odnoszone były wyłącznie do tzw. zasobów konwencjonalnych. Złoża konwencjonalne to gaz znajdujący się w skałach piaskowcowych lub wapiennych o rozwiniętej porowatości i przepuszczalności. Złoża te mogą się znajdować na głębokości od kilkuset do kilku tysięcy metrów (6000-8000), są zwykle ograniczone warstwami nieprzepuszczalnymi, również warstwami podścielającymi i otaczającymi nasyconymi wodą. Te naturalne zamknięcia o różnej formie geometrycznej stanowiły pułapki dla migrującego gazu, generowanego w skałach macierzystych. Wielkość zasobów konwencjonalnych określała jest przez Międzynarodową Agencję Energetyczną (IEA) w dwóch kategoriach: jako zasoby udokumentowane i jako zasoby perspektywiczne (wydobywalne). O ich wielkości orientują liczby przytoczone w tabeli 1.

Zasoby perspektywiczne są ponad 2 razy większe od zasobów w dobrze rozpoznanych i udokumentowanych złożach gazu ziemnego. Przy zużyciu gazu w świecie, wynoszącym w 2008 r. ok. 3 018 mld m³, ilość gazu w złożach udokumentowanych wystarczyłaby na nieco ponad 60 lat, natomiast zasoby perspektywiczne przedłużają ten okres znacznie powyżej 120 lat. Dlatego można twierdzić, że ten nośnik energii pierwotnej będzie dominował w XXI wieku. Nie bez znaczenia jest także fakt dokumentowania w ostatnich latach zasobów gazu w złożach niekonwencjonalnych.

Zasoby te w obecnej chwili nie są dobrze rozpoznane w świecie (za wyjątkiem USA), ale oszacowany w ostatnich latach szacunkowy potencjał zasobowy wskazuje na ich znaczenie głównie z uwagi na

Tabela 1. Rozmieszczenie konwencjonalnych zasobów gazu ziemnego w regionach świata, 2008 r. (IEA 2009).

	Zasoby Udokumentowane (tcm)	Udział w zasobach światowych (%)	Zasoby wydobywalne (tcm)	Dotychczas wydobyte (tcm)	Zasoby pozostałe w złożu (tcm)	Udział w światowych zasobach %
Bliski Wschód	75,2	41,2	134,8	2,3	132,5	32,8
Eurazja	54,9	30,1	151,8	15,2	136,5	33,8
Azja Pacyficzna	15,2	8,3	33,9	3,1	30,8	7,6
Afryka	14,7	8,1	29,9	1,2	28,7	7,1
Ameryka Płn.	9,5	5,2	68,8	36,6	32,2	8,0
Ameryka Łac.	7,5	4,1	24,5	2,1	22,4	5,5
Europa	5,4	3,0	27	5,7	21,3	5,3
Świat	182,4	100	470,7	66,1	404,5	100

Tabela 2. Niekonwencjonalne zasoby gazu (IEA 2009)

Region	Złoża o niskiej przepuszczalności (tight gas)	Metan w pokładach węgla (CBM)	Gaz ziemny w łupkach (shale gas)	Razem
Bliski Wschód i Płn. Afryka	23	0	72	95
Kraje afrykańskie na pd. od Sahary	22	1	8	31
Kraje dawnego ZSRR	25	112	18	155
Azja – Pacyfik	51	49	174	274
Środkowa Azja i Chiny	10	34	100	144
OECD Pacyfik	20	13	65	99
Południowa Azja	6	1	0	7
Daleka Azja-Pacyfik	16	0	9	24
Ameryka Północna	39	85	109	233
Ameryka Łacińska	37	1	60	98
Europa	12	8	16	35
Europa Środkowa i Wschodnia	2	3	1 (zanizone)	7
Europa Zachodnia	10	4	14	29
Świat	210	256	456	921

1tcm=1012m³

możliwość lokalnego poszukiwania i dokumentowania takich zasobów.

Całkowite niekonwencjonalne zasoby gazu znacznie przewyższają konwencjonalne (prawie 7-krotnie), a wśród nich dominującą rolę odgrywa gaz zawarty w macierzystych skałach łupkowych (tabela 2).

Jeszcze inne oszacowania związane z prognozowaniem zasobów gazu ziemnego w złożach niekonwencjonalnych podaje Dong, Holditch et al. (2011) i powtarza Wilson (2012). Warto zauważyć tę najnowszą (pod względem metodycznym) korelację między zasobami gazu ze złożów konwencjonalnych i złożów węglowodorowych niekonwencjonalnych również z zasobami węgla. W uproszczeniu pokazuje ona relacje pomiędzy zasobami geologicznymi (ang. OIGIP – Original Gas Initial in Place) złożów konwencjonalnych i złożów niekonwencjonalnych w tym złożów gazu z łupków:

$$G_{\text{CBM}} = A \cdot G_c \quad (1)$$

gdzie

G_{CBM} – zasoby geologiczne metanu z pokładów węgla,

G_c – zasoby geologiczne złożów węgla.

$$G_{\text{TG}} = B \cdot G_g \quad (2)$$

gdzie

G_{TG} – zasoby geologiczne gazu ze złożów słabo przepuszczalnych (tight gas),
 G_g – zasoby geologiczne konwencjonalnych złożów gazu ziemnego.

$$G_{\text{CBM}} + G_{\text{NGS}} = C \cdot (G_{\text{TG}} + G_o + G_g)$$

gdzie

G_{NGS} – zasoby geologiczne gazu ziemnego z łupków (shale gas lub NGS (Natural Gas from Shales))

G_o – zasoby geologiczne ropy naftowej w złożach konwencjonalnych

Zasoby geologiczne -liczone metodami probabilistycznymi -(P50) gazu ziem-

nego we złożach niekonwencjonalnych w świecie szacowane tą metodyką wynoszą 3590 tcm wobec 1300 tcm (Roger 1997) – prawie cztery razy więcej. Zasoby gazu niekonwencjonalnego w klasyfikacji P90 (wydobywalne) wynoszą 2380 tcm.

Sumaryczne zasoby geologiczne metanu z pokładów węgla (CBM) wynoszą P50 (geologiczne) 231 tcm a zasoby P10 (wydobywalne) 37 tcm.

Zasoby gazu ze złożów niskoprzepuszczalnych (tight gas) wynoszą odpowiednio – P50 – 2500 tcm, P10- 1400 tcm.

Zasoby geologiczne gazu ziemnego w łupkach (NGS) wynoszą wg tej korelacji odpowiednio: P50 1420tcm i P90-943tcm. Dla Europy te ostatnie zasoby wynoszą odpowiednio 63 tcm (P50) i 43 tcm (P90).

3. Inne stymulatory rozwoju przemysłu gazowniczego

Dodatkowo - najbardziej istotnym stymulatorem wzrostu wydobycia gazu ziemnego – jest nowa przełomowa technologia – wydobycia gazu niekonwencjonalnego z sukcesem wdrożona w USA.

Technologia wydobycia gazu udoskonalona w ciągu ostatniej dekady jest centralnym punktem odniesienia gospodarki amerykańskiej – wystarczy przytoczyć słowa Dra Guy'a Lewisa - byłego dyrektora Gas Technology Institute w Wall Street Journal (2009): „*Technologia wydobycia gazu ziemnego z łupków to największa innowacja w przemyśle energetycznym dekady*” inni nazywają to „*rewolucją*”. *Obojętnie jak to nazwiemy, nie są to jednak nowe zasoby energii.*

To co jest nowością technologiczną, to sposób w jaki gaz „niekonwencjonalny” staje się lokalnie i globalnie możliwy do wydobycia na skutek zastosowania zaawansowanej technologii, która może te obfite źródła energii „otworzyć”.

Cytat ten pokazuje, w jaki sposób osiągnięcia technologiczne mogą być

postrzegane z punktu widzenia zmian cywilizacyjnych (dostęp lokalny do zasobów gazu, ograniczenie emisji CO₂) ale też w kontekście częściowego odejścia w świecie (lub obniżenia tempa inwestycji) od planowania inwestycji energetyki atomowej czy klasycznej energetyki węglowej daje wskazówkę w jakim kierunku powinniśmy zmierzać – jak powinna zmieniać się polityka energetyczna państwa – w przypadku potwierdzenia zarówno zasobów jak i też technicznych i ekonomicznych możliwości wydobywania.

Właśnie – połączenie czynników geologicznych i ekonomicznych (jako adaptacji istniejących technologii) będzie decydować o rozwoju tego sektora w Polsce. Nie jest możliwy rozwój tego sektora w przypadku utrzymania wysokich kosztów wydobywania tego gazu. W takim przypadku nie należy oczekiwać przełomu energetycznego zarówno w Polsce jak i w Europie, tym bardziej, że jak dotąd Europa nie jest zainteresowana rozwojem technologii – jest gotowa płacić wysokie ceny za dostęp do zasobów gazu ziemnego.

Inaczej w USA, gdzie rozwój technologii wydobywania odwrócił całkowicie tendencje z inwestycjami energetycznymi – głównie w związku z czterokrotnie niższymi cenami gazu w porównaniu z cenami europejskimi. Te tendencje związane z niskimi kosztami energii będą stymulować rozwój gospodarki amerykańskiej w najbliższych latach, w szczególności należy spodziewać się (oprócz tradycyjnie rozwijanych nowych technologii informacyjnych) gwałtownej ekspansji tzw. energochłonnych gałęzi gospodarki.

W kontekście rozbudzonych nadziei na pełną niezależność energetyczną od swoich sąsiadów zadajemy sobie pytania: czy gazowe szaleństwo, które ogarnęło USA w ostatnich latach da się przenieść na warunki europejskie, najlepiej polskie? Czy już raz nie przeżywalismy podobnej

gorączki w latach 90-tych na Śląsku, kiedy mówiło się o produkcji gazu w ilości dwóch miliardów normalnych metrów sześciennych rocznie metanu z pokładów węgla? Tym razem nadzieje są na wyższym poziomie – eksploatacji nawet kilkudziesięciu miliardów metrów sześciennych gazu rocznie.

Te rozbudzone nadzieje ostudzone zostały gwałtownie przez publikacje raportu IIG (2012) oraz raportu USGS (2012) w ostatnim okresie. Raporty te są w całkowitej sprzeczności z wcześniejszymi raportami wykonanymi w poprzednich latach – EIA (2010), ARI (2009), Wood Mackenzie (2009).

Wydaje się jednak, że szacunkowe dane przedstawione w tych raportach będą jeszcze wielokrotnie weryfikowane, niezależnie od faktu, że każdy z tych raportów wykonany został na podstawie innych założeń oraz innych danych. Brak rzeczywistych danych wydobywczych nie ułatwia porównania tych raportów a jedynie pokazuje na ogromną niepewność tych danych.

Pomimo że teoretycznie każdy dorosły w Polsce zna się na technologii wydobywania gazu z łupków, każdy ma też wyrobiony pogląd w tej sprawie poprzez media czy np. przez film „Gasland” warto jednak przedstawić zasadnicze charakterystyczne elementy związane z technologią:

1. Charakterystykę geologiczną złóż niekonwencjonalnych;
2. Technologię wiercenia i szczelinowania
3. Wywoływanie produkcji, oczyszczenie, przetwarzanie gazu i jego transport
4. Zagadnienia związane z minimalizacją wpływu technologii na środowisko
5. Ekonomikę procesu i możliwy wpływ technologii na rozwój gospodarki kraju

4. Charakterystyka złóż niekonwencjonalnych gazów ziemnego

Zwykle pochodzenie złóż węglowodorowych związane jest z transformacją materii organicznej w określonych warunkach termodynamicznych. Podgląd ten stał się obowiązujący we współczesnej nauce, aczkolwiek należy pamiętać, że złoża gazu ziemnego płytko leżące mogą mieć pochodzenie biogeniczne (bakteryjne). Z uwagi na występowanie metanu w meteorytach nie wyklucza się też tzw. nieorganicznej teorii pochodzenia gazu ziemnego. W dalszej części artykułu odnosimy się jednakże do gazu wytworzonego w procesach termogenicznych. W procesach tych wyróżnić można tzw. okna gazowe, gazowo-kondensatowe i ropne, związane z temperaturą procesu (i pośrednio z głębokością).

Klasyczne złoża gazu i ropy wiążą się głównie z procesami migracji węglowodorów ze skał macierzystych (w których następowała generacja węglowodorów) do skał zbiornikowych – posiadających doskonałe lub dobre własności hydromechaniczne (odpowiednia przepuszczalność i znaczna porowatość). Te klasyczne złoża umiejscowione w tzw. pułapkach strukturalnych, litofacjalnych czy tektonicznych różnią zdecydowanie od złóż niekonwencjonalnych. Te ostatnie posiadają zwykle niską lub ultra niską przepuszczalność (zwykle poniżej 0.1 md (10-16 m²)).

Zwykle wyróżnia się cztery główne rodzaje złóż gazu niekonwencjonalnego (schemat tworzenia złóż gazu – rys. 1, klasyfikacja złóż wg firmy Halliburton - rys.2, piramida zasobów - rys. 3):

1. Gaz w złożach o niskiej przepuszczalności (od < 0,1 do < 0,001 md), znajdujący się w porach o ograniczonych połączeniach między sobą (tzw. tight gas) – nazywany ostatnio w Polsce

dość nieszczęśliwie jako gaz „zamknięty”¹.

2. Gaz (metan) w pokładach węgla, zarówno w stanie wolnym w szczelinach jak i w postaci zaadsorbowanej (tzw. Coal Bed Methane – CBM).
3. Gaz w skałach ilasto–mułowcowych (tzw. shale gas; natural gas from shales (NGS); gaz w łupkach ilastych). Podstawową substancją organiczną stanowiącą warstwę macierzystą generującą gaz, także ropę naftową, jest kerogen.
4. Gaz związany w postaci hydratów – obecnie brak efektywnej technologii pozyskania)

Zgodnie z innymi klasyfikacjami - wyróżnić można szereg innych niekonwencjonalnych złóż gazu i ropy naftowej, a to: złoża lekkiej ropy w łupkach (shale oil) i złoża ropy ciężkiej (oil shale), złoża gazu wytworzone z powodu zgaszenia podziemnego pokładów węglowych (underground gasification), złoża sztuczne związane z generacją biogazu (landfill gas, biogas), złoża gazu ziemnego w strukturach porowatych (permafrost), złoża w bardzo głębokich strukturach, złoża gazu rozpuszczone w wysokociśnieniowych warstwach zawodnionych.

Coś wyróżnia te złoża od innych – klasycznych złóż gazu i ropy to fakt, że nie jest możliwe wydobycie gazu z tych złóż bez dodatkowych operacji zmieniających strukturę skały w sposób sztuczny. Te niekonwencjonalne złoża gazu różnią się także znacznie od konwencjonalnych akumulacji ponieważ są rozproszone na dużej powierzchni - obejmując bardzo duże obszary geograficzne.

¹ Definicja „gaz zamknięty” sugeruje, że istnieje „gas otwarty”. Lepiej: „gaz zamknięty w porach”, „gaz w złożach o niskiej przepuszczalności” lub z j. ang.: „tight gas”

Inną dodatkową cechą wyróżniających je od klasycznych złóż jest konieczność wiercenia otworów poziomych i wielostopniowego szczelinowania tych otworów w celu uzyskania komercyjnego wydobycia gazu.

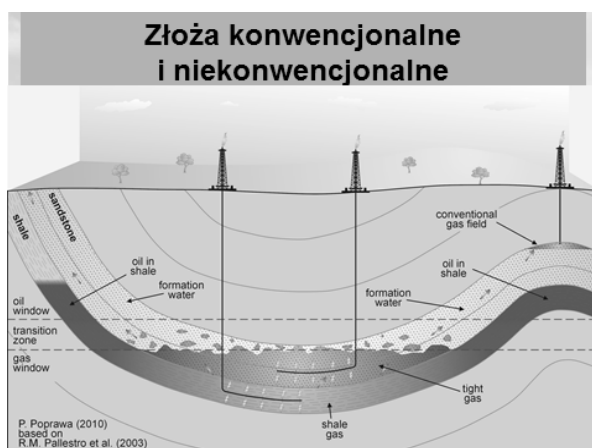
Z pośród tych przykładów najbardziej znane złoża niekonwencjonalne w Polsce to złoża gazu w łupkach i złoża metanu w pokładach węgla, w dalszej kolejności nieokryte złoża „tight” w pokładach czerwonego spągowca w centralnej Polsce (Siemek & Nagy, 2012, Nagy & Siemek, 2011).

Materią organiczną generującą węglowodory (ropa naftowa, gaz ziemny jest kerogen (nierozpuszczalny). Zdolność do generowania węglowodorów zależy od stosunku ilości tlenu do węgla w kerogenu oraz stosunku ilości wodoru do węgla. Najlepsze własności odnoszą się do tzw. kerogenu III, częściowo kerogenu II w zakresie (tzw. oknie gazowym/gazowo-kondensatowym), w którym wytwarza się gaz ziemny. W ocenie potencjalnych zasobów ocenia się też całkowitą zawartość substancji organicznej (TOC) oraz współczynniki refleksyjności wityrnytu (głównego składnika kerogenu) R_o .

Przyjmuje się, że łupki zawierające powyżej 1-2% TOC mają już dostateczną ilość gazu, złoża takie można już eksploatować. Najlepsze łupki osiągają nawet 12% TOC. Oprócz wspomnianych wyżej własności przyjmuje się, jako wskazane inne parametry złożowe: współczynnik porowatości $>4\%$, współczynnik przepuszczalności >100 nanodarcy ($>10^{-19} \text{ m}^2$), refleksyjność wityrnytu $R_o >1,3-1,5\%$.

Skały łupkowe zawierające gaz ziemny cechuje duża miąższość i regionalna rozciągłość, brak wyraźnej rozwiniętych warstw izolujących i pułapek strukturalnych, brak wyraźnego konturu gaz-woda, chociaż woda może być obecna nawet do 75-80% nasycenia, w złożu występuje naturalny system szczelin, ale w matryca skalna posiada bardzo niską przepuszczalność.

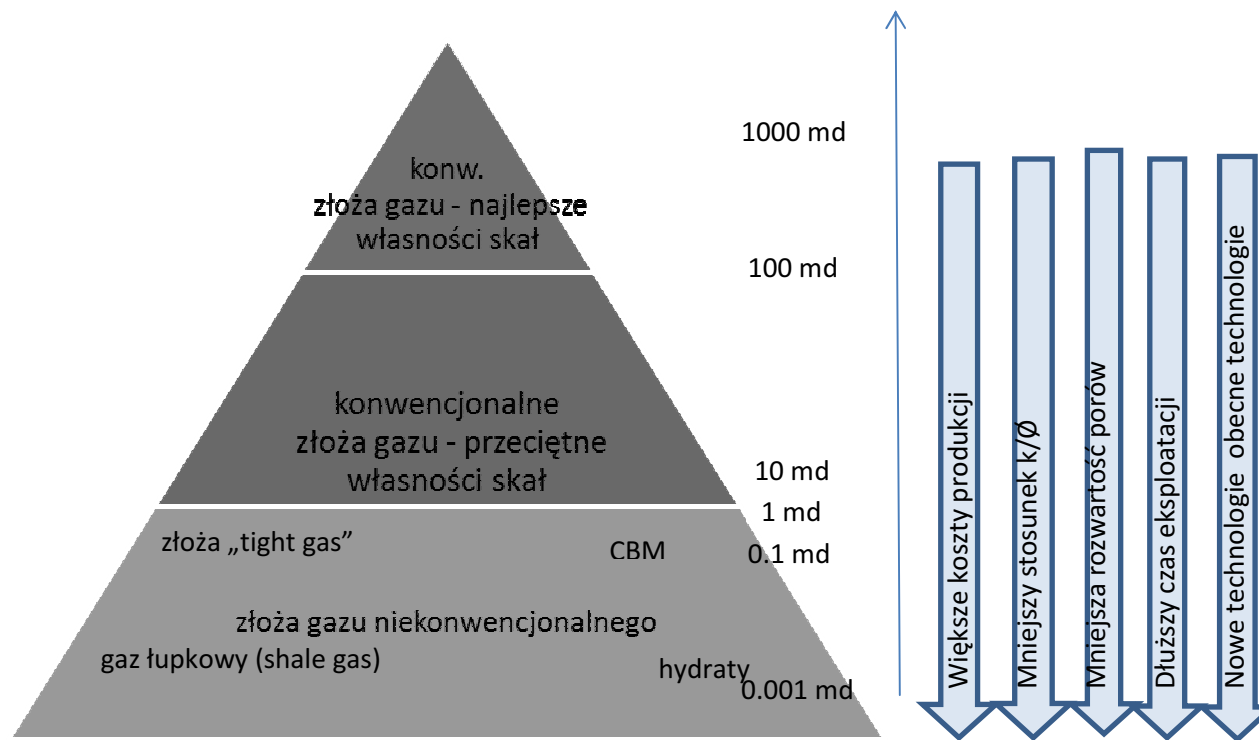
W Polsce wyróżnia się trzy główne baseny – pomorski (bałtycki), podlaski, lubelski. W tab. 3 pokazano niektóre parametry wybranych basenów złóż łupkowych w Polsce i Am. Płn. Charakterystyczne obszary występowania złóż łupkowych w Europie i Polsce pokazano na rys. 4 i rys. 5.



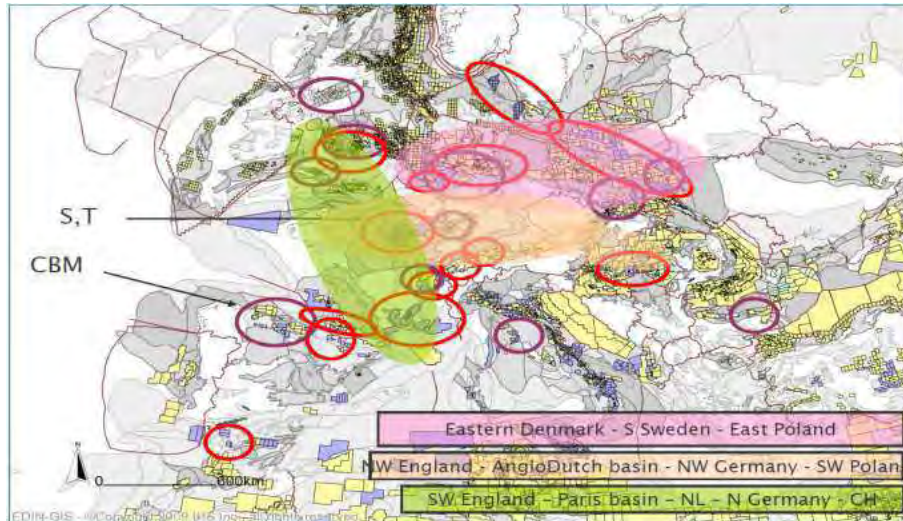
Rys. 1 Schemat tworzenia złóż niekonwencjonalnych gazu ziemnego (Poprawa, 2010)

wzrost przepuszczalności matrycy skalnej ↑	konwencjonalny gaz	Gaz konwencjonalny (conventional gas)
		skała miliardarcy (>1 md) gaz bezgazolinowy, gazolinowy, kondensatowy skały węglanowe, piaskowcowe,
		Gaz „złożony” (complex gas)
		Skała miliardarcy (~1 md lub poniżej) Gaz kondensatowy z dużą ilością kondensatu Skały piaskowcowe
		Gaz ze złóż niskoprzepuszczalnych (tight gas & ultra-tight gas)
		Skała miliardarcy Gaz bezgazolinowy i gaz gazolinowy Skały piaskowcowe
	↑ niekonwencjonalny gaz	Gaz „łupkowy” (Shale gas)
		Skała nano-darcy Gaz bezgazolinowy i gaz gazolinowy Łupki (klasa I-IV)
		Metan z pokładów węgla („coal bed methane” CBM)
		Przepływ głonie szczelinami Gaz bezgazolinowy Węgiel

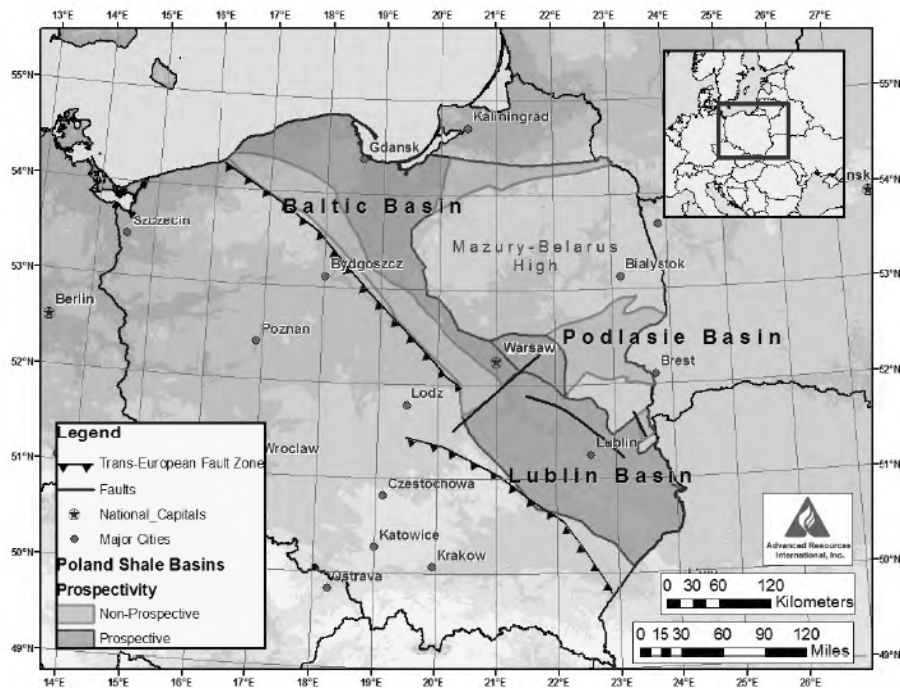
Rys. 2 Złóża konwencjonalne i niekonwencjonalne (klasyfikacja wg firmy Halliburton).



Rys. 3 Klasyczna piramida zasobów gazu ze złóż niekonwencjonalnych i konwencjonalnych (mod. EIA SP 2011)



Rys. 4 Główne baseny występowania gazu łupkowego w Europie (EDIN-GIS HIS CERA, 2010 za Kuhn & Umbach, 2011).



Rys. 5 Główne obszary wydobywania gazu ze źródeł niekonwencjonalnych (EIA, 2011).

Tabela 1. Zestawienie podstawowych paramentów charakterystycznych dla wybranych basenów sedymentacyjnych (różne źródła)

	Polska			USA		Kanada
	Basen Bałtycki	Obniżenie Podlaskie	Region Lubelski	Barnett	Marcellus	Horn River
Wiek [mln lat]	420–445	420–445	420–445	340	385	370
Strop [m]	2500–4500	2000–3500	2000–5000	2300	2150	2700
Mięszość całkowita [m]	<600	< 120	< 120	90	105	140
TOC [%]	1–4	1.5–6 (<20)	1–3	4.5	3.3	3.0
Ro [%]	1.3 – 2.5	0.8 – 3	0.8 – 5	2	1.3	2.5
Kerogen (typ)	II	II	II	II	II i III	II

5. Zaawansowane technologicznie wiercenia poziomych odwiertów

Do wydobycia gazu konieczne są wiercenia. Do połowy ostatniej dekady przeważały otwory pionowe, jednak od pięciu lat stosowane są głównie odwierty poziome. Wiercenie otworów poziomych ukierunkowane jest prostopadle do istniejącej siatki szczelin z pokładach łupkowych. Po zakończeniu wiercenia realizowany jest zabieg wielostopniowego szczelinowania. Szczelinowanie generuje szczeliny wzdłuż odwiertu (prostopadle do osi otworu poziomego). Zwiększają one powierzchnie kontaktu otworu z łupkami i w ten sposób stymulują dopływ gazu. Wytworzone szczeliny penetrują na odległość kilkuset metrów (ponad 300m) od odwiertu (Davies 2012). Zasięg pionowy penetracji szczelin nie przekracza

zwykle 200 m (w górę i w dół od warstwy szczelinowanej) (Shale Gas Primer, 2009, Davies 2012).

Problem związany z ochroną środowiska dotyczy ograniczenia przestrzeni zajętej pod wiercenia jest rozwiązany (od 2007 roku). Jest to jeden z wielu tematów poruszanych w prasie w związku z wcześniejszymi (przed 2007) technologiami stosowanymi w wydobyciu gazu z „płytkich” złóż łupkowych – głównie w Teksasie i na złożu Marcellus (Shale Gas Primer, 2009).

Obecne technologie pozwalają na wiercenie aż do 32 otworów z jednego placu. To pozwala na znaczne oszczędności związane zarówno z dzierżawą obszaru na wiercenie, dojazdu do placu wiertniczego, wykorzystania urządzenia wiertniczego, systemu krążenia płuczki wiertniczej, instalacji do szczelinowania

i oczyszczania płynów po szczelinowaniu etc. Wreszcie umożliwiają szybsze i tańsze połączenie otworów z rurociągami zbiorczymi i przesyłowymi.

6. Efektywność szczelinowania hydraulicznego

Stymulacja otworu powodująca zwiększenie bardzo małej przepuszczalności złoża, polega na szczelinowaniu hydraulicznym i utworzeniu siatki szczelin. Proces szczelinowania jest zabiegiem pompowania cieczy o niskiej lepkości do otworu pod wysokim ciśnieniem z wydajnością większą niż wynika to z możliwości przepływu (radialnego – w przypadku otworu poziomego, sferycznego w przypadku otworu poziomego) wokół otworu (prawo Darcy). Opór związany z przepływem w formacji skalnej wzrasta. Ciśnienie w otworze wzrasta do powyżej ciśnienia szczelinowania powodując pęknięcia matrycy skalnej i wytworzenie jednej szczeliny (lub sieci szczelin). Najczęściej wytwarzana jest pionowa szczelna w dwóch przeciwległych kierunkach – prostopadle do osi otworu poziomego (Valko, 2009).

„Skrzydła” szczelin są zazwyczaj symetryczne w przypadku szczelinowania skał piaskowcowych. W złożach typu „shale gas”/CBM możliwe jest tworzenie sieci szczelin powstałych w istniejących drobnych naturalnych szczelinach.

Czynnikiem stymulującym powstawanie szczelin jest obecność w skałach ilastych krzemionki, ewentualnie węglanów. Samo podniesienie chwilowe ciśnienia powyżej ciśnienia szczelinowania nie jest wystarczające, ponieważ zaraz po obniżeniu się ciśnienia do pierwotnego ciśnienia złożowego a później na skutek obniżania ciśnienia w trakcie eksploatacji złoża szczeliny się zamykają.

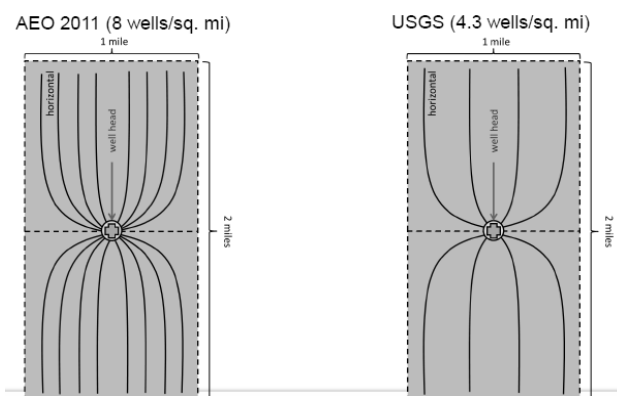
Zabezpieczeniem szczeliny przed jej zamknięciem jest jej podparcie przez

wprowadzenie podsadzki (ang. „proppant”). Niektóre prace wskazują na możliwość zwiększenia efektywności stymulacji poprzez inny rozkład szczelin utworzony poprzez nałożenie ortogonalne siatki naturalnych i sztucznie wytworzonych.

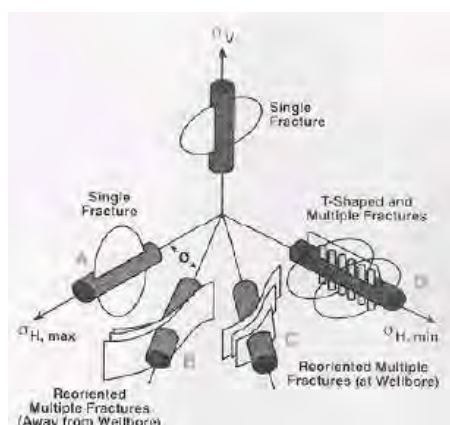
Szczelinowanie zwykle prowadzi się cieczą szczelinującą typu „slickwater” (klasyczne ciecze szczelinujące zbudowane są jednym z czterech rodzajów płynu (na podstawie wody, piany, węglowodorów, czy ostatnio także propanu (LPG)) (Shale Gas Primer, 2009, WEO SP, 2012). Woda do szczelinowania „slickwater” obejmuje w składzie substancje wzbogacenia prędkość pompowania wynosi mniej niż 9 m³/min. Szybkość tłoczenia takiego roztworu może osiągać nawet 15 m³/min. Proces zakłada maksymalne zmniejszenie tarcia, zwykle z wykorzystaniem żeli (poliakrylowych). Produkty bakteriobójcze (biocydy), środki powierzchniowo czynne oraz inhibitory wytrącania się minerałów także są elementami cieczy szczelinującej. Produkty bakteriobójcze zapobiegają tworzeniu się w szczelinach organizmów żywych ograniczających przepływ. Metanol i naftalen mogą być używane w odniesieniu do biocydów. Kwas solny i glikol etylenowy można wykorzystywać jako inhibitory skali. Butanol i glikol etylenowy, eteru monobutyłowy są używane jako środki powierzchniowo czynne. Stosowane są również zamienniki tych środków chemicznych.

Wszystkie te dodatki stanowią razem ok. 1 % w płynie szczelinującym. Stosowane obecnie środki są powszechnie wykorzystywane w chemii kuchennej i domowej (tzw. „green additives”).

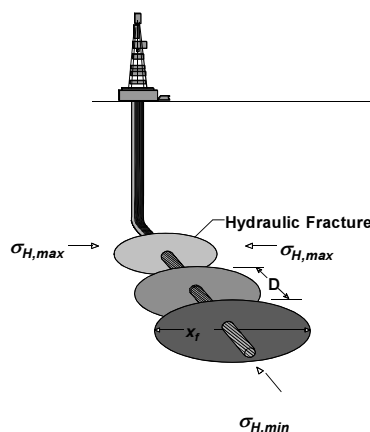
Technologia „Slickwater” zwykle korzysta z większej ilości wody niż mieszanki - od 4 tys m³ do 20 tys m³ na zabiegi szczelinowania w jednym otworze.



Rys. 6. Przykład różnych systemów klasyfikacyjnych dla ustalenia zasobów wydobywalnych EIA i USGS: gęstość wykonania otworów wiertniczych (Krupnick, 2012).



Rys. 7a Ilustracja tworzenia się szczelin w otworze pionowym i poziomym w zależności od rozkładu naprężeń i położenia otworu wiertniczego (Valkó, 2009)



Rys. 7b Przykład tworzenia szczelin prostopadle od otworu poziomego (Valkó, 2009)

Ilość ta będzie się zmniejszała wskutek wprowadzenia nowych technologii (King, 2012). Inne związki chemiczne czasami używane w przeszłości to: m.in. benzen, chrom. Związki te są toksyczne i wniosły obawy dotyczące potencjalnego skażenia wody. Obecnie te związki nie są raczej wykorzystywane w procesie szczelinowania. Obecnie preferuje się tzw. przyjazną chemię („green additives”), znaną z che-

mii stosowanej w przemyśle spożywczym (King, 2012, Shale Gas Primer, 2009).

Wraz z cieczą szczelinującą włączany jest tzw. „proppant” — podsadzka granulowany piasek lub granulki tworzyw ceramicznych mające za zadanie nie dopuścić do zamknięcia się skrzydeł szczelin. Głównym problemem technologicznym jest transport i utrzymywanie „proppantu” w głębi utworzonych szczelin, także

w części powyżej obszaru o maksymalnej rozwarości.

7. Przepływ gazu w skałach łupkowych i w szczelinach

Przepływ gazu w skałach łupkowych odbywa się siecią nanopor połączonych z mikrosporami. Występują zjawiska desorpcji gazu i dyfuzji w kerogenie do powierzchni kontaktu z nanoporami. Powierzchnia desorpcji z nanopor jest odwrotnie proporcjonalna do średnicy nanopor d :

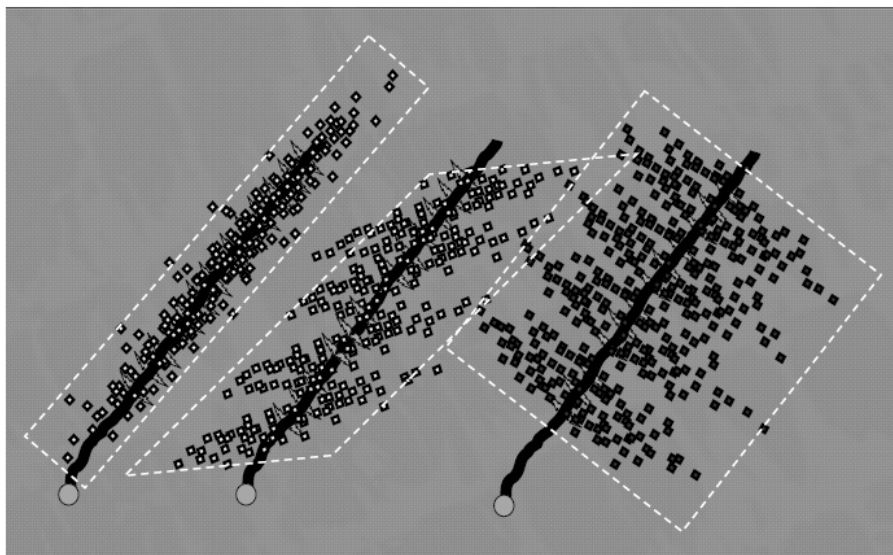
$$\left(S \sim \frac{4}{d} \right)$$

Skale zjawisk towarzyszących procesom eksploatacji złóż gazu ze skał ilastych można sklasyfikować następująco:

- skala makro → przepływ gazy do odwiertu;

- skala mezo → przepływ w mikrosporach, większych porach i mikroszczelinach;
- skala mikro → przepływ w nanoporach ze stałym współczynnikiem dyfuzji;
- skala nano → desorpcja gazu ze ścianek nanopor;
- skala molekularna → dyfuzja gazu w macierzystej materii organicznej (kerogen).

Każdy poprzedzający rodzaj przepływu (lub transportu gazu) zaburza równowagę termodynamiczną i wywołuje kolejny przepływ. Przepływ w mikrosporach i porach opisywany jest przez równanie Navier'a-Stokesa, a dokładniej przez prawo Darcy'ego będące również odmianą równania ruchu. Natomiast w nanoporach występuje przepływ gazu „z poślizgiem” na ściankach nanopor oraz przepływ molekularny.



Rys. 8 Siatka szczelin wokół otworów wiertniczych poziomych (Mayerhofer et al., 2008)

Jest to zupełnie inny warunek brzegowy niż ten pojawiający się w problemach Navier'a-Stokesa, tzn. prędkość cząstek płynu na ściankach nie jest równa zeru. O rodzaju przepływu decyduje liczba Knudsen:

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \quad (1)$$

przy czym:

λ – jest definiowana jako średnia droga swobodna molekuł gazu (określana ze statystyki Boltzmana) – odwrotnie proporcjonalny do ciśnienia gazu;
 d – średnica nanopor

Przy $K_n < 0,001$ występuje przepływ płynu „continuum” stosujący się do prawa Darcy'ego, d od 1 do 50 μm . Przy $K_n: 0,001 < K_n < 1$ przepływ z „poślizgiem”, d od 10 do 300 nm. ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Można jeszcze zauważyć, że w pewnej tylko mierze, przepływ metanu w pokładach węgla jest podobny do przepływu gazu w złożach łupkowych, które też częściowo zawierają gaz zaabsorbowany.

8. Szkodliwość szczelinowania i inne potencjalne zagrożenia dla środowiska towarzyszące technologii wydobycia gazu ziemnego ze złóż łupkowych

Większość informacji medialnych opisujących wykorzystanie chemikaliów opiera się na danych z pierwszych zabiegów z lat 2002-2007 (Shale Gas Primer, 2009). Tymczasem świat się zmienia, również dzięki aktywistom ekologicznym – zarówno protestującym przeciwko energii nuklearnej (po awarii w Czarnobylu, Fukushima), energii z węgla (duża emisja CO₂), energii ze zgazowania węgla etc. Obecne zagrożenia związane z ochroną środowiska są znacznie mniejsze niż 5-10 lat (King, 2012).

Podstawowe udokumentowane przypadki podczas wiercenia i wydobycia gazu

z niekonwencjonalnych złóż gazu w USA podane są w tabeli poniżej (MIT, 2011). Z pośród 43 przypadków ujętych w statystykach USA z lat 2006-2010 około 50% dotyczyło skażenia wód gruntowych gazem ziemnym (migracji gazu do wód) w wyniku operacji wiertniczych. Tego typu zdarzenia mogą pojawić się na skutek niewystarczającego zabezpieczenia kolumn otworów wiertniczych odcinających wody podziemne od otworu i uniemożliwiających migrację gazu ziemnego. Większość odnotowanych przypadków z tego raportu dotyczyło metanu ze pokładów węgla. Drugim zagrożeniem związanym z ochroną środowiska są wycieki i skażenia cieczy ropopochodnych na powierzchni w miejscu wiercenia. Nie odnotowano żadnego przypadku zanieczyszczenia bezpośredniego stref wód gruntowych przez proces szczelinowania (przypadek „Pavillon” w stanie Wyoming – jest jeszcze cały czas w trakcie badań przez EPA (EPA, 2011)). Incydenty te wykazują, iż w trakcie wiercenia i wydobycia gazu mogą rzeczywiście wystąpić problemy z integralnością systemu zabezpieczeń operacji wiertniczych, szczególnie w warunkach bardzo płytkiego zalegania gazu – tj. poniżej 500 m ppt.

Inne warunki geologiczne w Polsce i występowanie gazowych złóż łupkowych na głębszych poziomach w Polsce pozwala mieć nadzieje, że takie problemy mogą mieć znaczenie bardziej ostrzegawcze i teoretyczne niż rzeczywiste. W tym zakresie nadzór nad operacjami wiertniczymi prowadzony przez Urząd Górniczy oraz przez GDOŚ jest wystarczający.

Omawiane przypadki należy zestawić z ogromną liczbą wykonywanych odwiertów gazowych w USA – kilkadziesiąt tysięcy rocznie, co pokazuje na małe (generalnie) oddziaływanie tego typu incydentów na środowisko. Nie należy jednak lekceważyć tych zjawisk, które teoretycz-

nie mogą oddziaływać na środowisko naturalne i pośrednio w jakimś minimalnym dla zdrowia ludzi.

Tab. 2. Zestawienie wypadków związanych z wydobywaniem gazu niekonwencjonalnego i gazu ze złóż klasycznych wg MIT (2011) za lata 2006-2010 w USA.

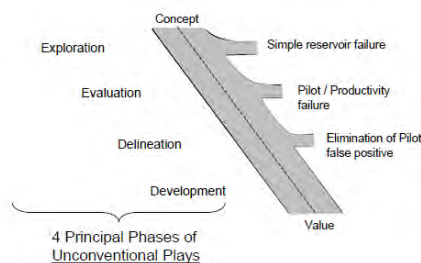
Typ zdarzenia	Liczba	Udział %
Dopływ gazu do wód podziemnych	20	47%
Zanieczyszczenie placu wiertniczego	14	33%
Problem ze zrzutem wód po szczelinowaniu	4	9%
Problemy związane z poborem wody do szczelinowania	2	4%
Zanieczyszczenie powietrza	1	2%
Erupcje gazu z otworze	2	4%

9. Hipotetyczne i rzeczywiste zagrożenia związane z rozwojem sektora wydobywczego

Czy eksploatacja gazu z tych złóż nie stanowi równocześnie zagrożenia dla środowiska? Czy warunki ekonomiczne wydobywania, transportu i sprzedaży gazu będą atrakcyjne dla inwestorów? Czy otoczenie ekonomiczne, społeczne i polityczne będzie sprzyjać rozwojowi tego sektora? W jakich możliwych kierunkach możemy oczekiwać rozwoju tego sektora i z jakim tempem? Te pytania zadają inwestorzy, te pytania zadają potencjalni użytkownicy gazu w energetyce.

Zasadniczo można wyróżnić pięć podstawowych etapów budowy sektora gazowego związanego z wydobywaniem gazu niekonwencjonalnego (rys.9):

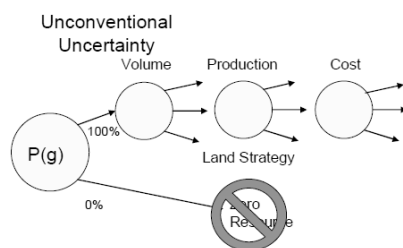
1. Rozpoznanie geologiczne, geofizyczne i wiercenia próbné. Ryzyko geologiczne. Zasoby
2. Wiercenia pilotażowe, analiza opłacalności wydobywania, budowa scenariuszy ekonomicznych,
3. Budowa infrastruktury, analizy marketingowe, budowa długofalowej strategii transportu, dystrybucji gazu
4. Wiercenia komercyjne, rozpoczęcie eksploatacji komercyjnej, tworzenie nowego rynku gazu



Rys. 9 Główne fazy rozwoju sektora gazowniczego związanego z wydobywaniem gazu ze złóż niekonwencjonalnych (Haskett, 2005)

10. Rozpoznanie geologiczne

Rozpoznanie geologiczne jest złożonym i długotrwałym procesem badawczym. Najbardziej ważnym elementem tego procesu jest zwykle fakt o tzw. zerowym ryzyku geologicznym (zob. rys.10). Ponieważ ryzyko geologiczne określa się w poszukiwaniach gazu jako pewność/niepewność wystąpienia gazu/węglowodorów – zwykle dla analizowanych basenów sedymentacyjnych taka pewność występuje w przypadku łupków. Pewność taka nie stosowana jest do złóż typu „tight gas”, które również stanowią ogromny potencjał zasobowy, ale trudniejszy do lokalizacji, rozpoznania i zagospodarowania. Wiele artykułów zostało przedstawionych w zakresie podstawowego rozpoznania złóż łupkowych w Polsce opisano w raportach PIG (2012) i EIA (2011).



Rys. 10 Ryzyko i niepewność związana z procesem wydobycia i budowy rynku gazowego opartego na złożach niekonwencjonalnych (zerowe ryzyko geologiczne)

Zasoby gazu łupkowego nie są wyznaczone jednoznacznie. Ich wielkość różni się znacznie z uwagi na dostępne dane, przyjętą metodykę i uproszczenia. W marcu bieżącego roku Państwowy Instytut Geologiczny ogłosił swoje wyniki badań (PIG, 2012). Wyniki te są znacznie niższe od podawanych w ostatnich latach. Jeszcze bardziej niskie są szacunki USGS (2012). W 2009 roku firma Wood Mackenzie (Wood Mackenzie, 2009) oszacowała zasoby wydobywalne (pozabilansowe) na 1400 mld m³, a Advanced Research Institute na 3000 mld m³. Raport dla U.S. Energy Information Agency (EIA, 2011) wykonany przez Advanced Research Institute wskazuje na zasoby wynoszące 5300 mld m³. Stosując klasyczną metodę szacowania zasobów firma NSAI z siedzibą w Houston (główny audytor: C.H.(Scott) Rees III), prognozuje zasoby geologiczne gazu (ang. GIIP) w sześciu koncesjach firmy 3Legs Resources plc (dla Lane Energy Poland) na 5,1-5,5 bln m sześć. NSAI przyjęła inne - niższe zawartości materii organicznej (ang. TOC) w swoich raportach (akceptowane przez firmy wydobywcze). Przy założeniu stopienia szczytowania złoża (ang. recovery factor) na poziomie 15-20 proc., możliwe jest wydobycie ok. 760-860 mld m³ z obszaru objętego tymi koncesjami, pod

warunkiem rentowności projektu (3 Legs, 2011). Lane Energy nie podała swoich zasobów wydobywalnych ponieważ nie rozpoczęła jeszcze wydobycia.

11. Potencjał wydobycia gazu ziemnego z łupków i rozpoznanie pilotażowe złóż niekonwencjonalnych

Nie ma w Polsce jeszcze rozpoczętego etapu wydobycia pilotażowego. Wprawdzie niektóre firmy zapowiedziały już za dwa lata produkcję przemysłową, to należy do takich informacji podejść z dużą ostrożnością. Dlaczego? Poważne firmy nie rozpoczynają swojej działalności bez odpowiedniej kalkulacji ekonomicznej. W obecnej chwili nie jest możliwe – z uwagi na stan wiedzy- wykonanie takich rzetelnych analiz. O sukcesie wydobycia gazu łupkowego w 65 procentach decydują techniczne możliwości wydobycia związane z zastosowaną technologią wiercenia i szczelinowania oraz charakterystyki petrofizycznej skały złożowej, w 15 proc. koszty operacyjne wydobycia gazu i w 20 proc. samo wykonanie odwiertu.

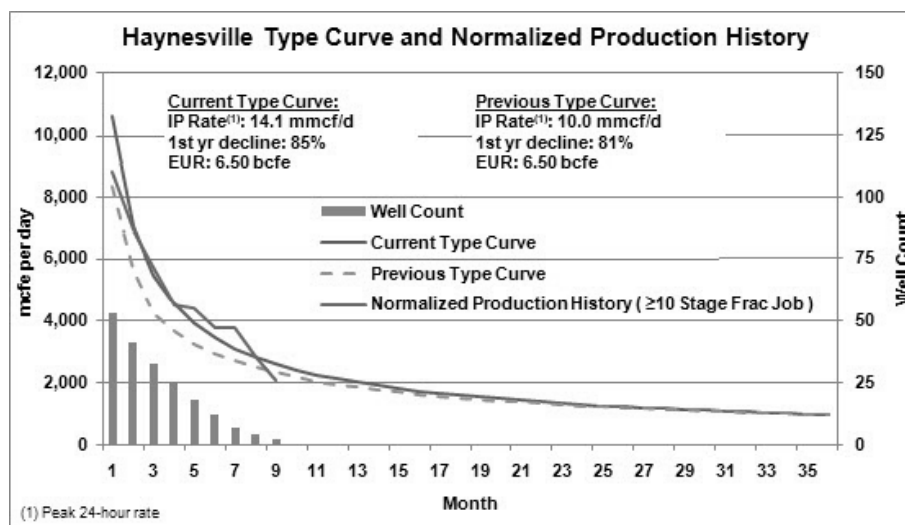
Czy w Polsce można pominąć okres pilotażowego wydobycia gazu? Z pewnością można. Będzie to jednak działanie o dużym ryzyku ekonomicznym, z pewnością na takie ryzyko mogą sobie pozwolić firmy, które mają do wykonania swoją „misję” związana z bezpieczeństwem energetycznym. Ryzyko związane z takimi działaniami powinno być zaakceptowane przez głównych akcjonariuszy firm.

W Polsce nie uruchomiono jeszcze projektu pilotażowego wydobycia gazu, być może polskie profile wydobycia gazu z otworu z pewnością będą różnić od amerykańskich. Dopiero po wykonaniu wystarczającej liczby odwiertów pilotażowych (eksploatacyjnych) – np. 20-25 - można będzie określić warunki ekonomicznej opłacalności wydobycia dla całego basenu.

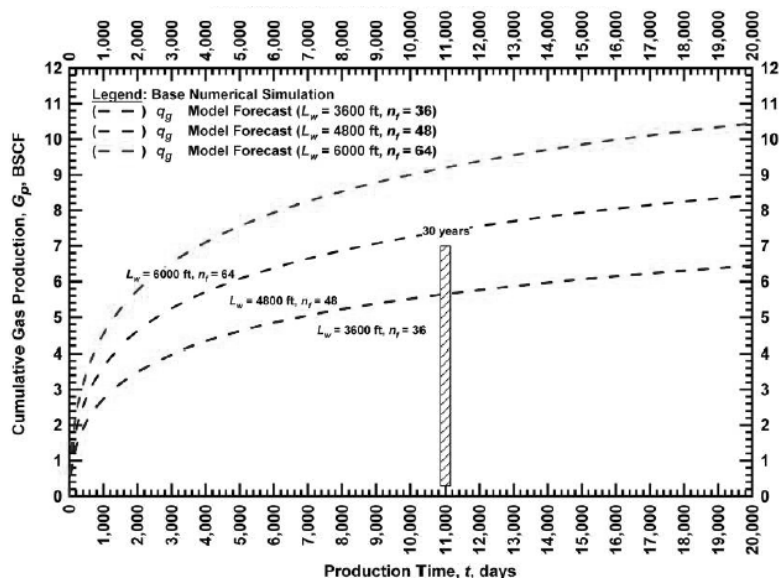
Najbardziej istotne jest oszacowanie średnich zasobów wydobywalnych przypadających na jeden otwór poziomy (ang. EUR), - w USA wynoszą one od 30 do 140 mln m sześciennych w zależności od geologii i technologii zastosowanej w tych odwiertach. Ocena możliwości wydobywania gazu z jednego odwiertu (EUR) jest bardzo istotna. Z doświadczeń USA wynika, że obecnie odwiert pionowy może dostarczyć maksymalnie 60-70 mln m³ surowca w czasie całego okresu eksploatacji (King 2012), a z poziomego otworu – nawet 140 mln m³.

Nie znamy również możliwości założenia odnośnie długości horyzontalnej sekcji otworu, zabiegów szczelinowania w nowym poziomym otworze czy odległości między tymi odwiertami, a to znaczy, że nie można określić tzw. „stymulowanej” strefy oddziaływania odwiertu,

czyli objętości złoża o zwiększonej sztucznie przepuszczalności wokół niego. Obecnie ta objętość strefy stymulowanej zwiększa się w miarę stosowania nowych technologii, z uzyskanych danych amerykańskich wyprowadzić można wniosek o możliwym wydobywaniu 35-45 proc. zasobów geologicznych, a nawet o możliwości zwiększenia szczytowej wydobywalności do 55 proc w niedalekiej przyszłości – przy równoczesnym znacznym ograniczeniu wpływu procesu wydobywania gazu na środowisko (G. King, 2012). Nie jest niestety jasne - jak te nowe technologie będą przekładać się na koszty wydobywania. Charakterystyczne krzywe spadku wydobywania (decline curves) dla jednego z otworów w złożu gazu Haynessville pokazano na rys. 11, na rys. 12 pokazano wpływ technologii szczelinowania na sumaryczne wydobywanie gazu z odwiertu (Ilk et. al., 2011).



Rys. 11 Wpływ technologii szczelinowania oraz przykładowa krzywa spadku wydobywania ze złoża Haynesville (Chesapeake, 2009).



Rys. 12 Wpływ technologii na wydobyte całkowite gazu z pojedynczego otworu poziomego (Ilk et al., 2011).

O sukcesie ekonomicznym decydować będzie optymalizacja kosztów wiercenia i zwiększenie efektywności zabiegów szczelinowania. Te dwa punkty stanowią w ocenie autora najbardziej istotne zagadnienia do rozwiązania. Należy przygotować się na niepowodzenia w trakcie procesu rozwiercania złoża – niekorzystne szczelinowania, awarie wiertnicze, niekorzystne warunki geologiczne, etc. W zależności od okoliczności związanych z otoczeniem biznesowym, politycznych, społecznych oraz warunków geologicznych można się spodziewać realizacji kilku scenariuszy rozwoju rynku w najbliższym okresie do roku 2025. Wyróżnić należy cztery podstawowe scenariusze: optymistyczny, zrównoważony (klasyczny), zrównoważony (pesymistyczny) oraz scenariusz całkowicie pesymistyczny. Założenia do tych scenariuszy przedstawione są poniżej:

1. Scenariusz optymistyczny (mało reali-

styczny) – uproszczenie procedur, napływ kapitału, przyspieszone inwestycje infrastrukturalne, brak protestów, dobre wyniki stymulacji i dobre parametry wydobywania, niskie koszty wiercenia, pełny dostęp do technologii, wsparcie własnych badań naukowych, ograniczony podatek (niska opłata eksploatacyjna), duża opłacalność inwestycji

2. Scenariusz zrównoważony – klasyczny. Zakłada opóźnienia związane z przeciąganiem procedur środowiskowych, umiarkowane sukcesy w stymulacji otworów, brak wsparcia dla badań krajowych, umiarkowana opłacalność (średnia wydajność początkowa) wydobywania, obniżenie cen gazu rosyjskiego

3. Scenariusz zrównoważony (pesymistyczny) – zakłada przeciąganie procedur środowiskowych oraz opóźnienia związane z budową infrastruktury;

- konkurencyjne dla wydobycia ceny gazu rosyjskiego
4. Scenariusz pesymistyczny – wycofanie się najważniejszych inwestorów z terenu Polski i równocześnie pozosta-

wienie polskich firm bez wsparcia kapitałowego; blokada ekologiczna wydobycia w Europie; zaporowe obniżenie cen gazu rosyjskiego.

Tabela 3. Przykładowy rozwój wydobycia gazu z łupków dla założonej liczby wierceń (od 150 do 290 otworów rocznie) (w mln m³). Ostatnia rubryka pokazuje sumaryczne wydobycie gazu w roku (w mln m³). Analiza na podstawie wybranego profilu produkcji ze złoża Marcellus (Chesapeake, 2009) (scenariusz nr 3a: zrównoważony (pesymistyczny)).

liczba otw. wierceń w roku	Szacowane (przykładowe) wydobycie gazu w poszczególnych latach (mln m ³)									
	Rok 1	Rok 2	Rok 3	Rok 4	Rok 5	Rok 6	Rok 7	Rok 8	Rok 9	Rok 10
150	2114	1010	800	678	619	582	570	542	514	489
200	0	2818	1347	1067	904	825	775	760	722	686
250	0	0	3523	1684	1333	1129	1031	969	950	903
260	0	0	0	3664	1751	1387	1175	1072	1008	988
270	0	0	0	0	3805	1819	1440	1220	1113	1047
270	0	0	0	0	0	3805	1819	1440	1220	1113
290	0	0	0	0	0	0	4087	1953	1547	1310
200	0	0	0	0	0	0	0	2818	1347	1067
200	0	0	0	0	0	0	0	0	2818	1347
200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2818
Sumaryczne wydobycie (mln m ³)	2114	3829	5670	7092	8411	9546	10896	10774	11240	11767

Tabela 4. Prawdopodobne/szacunkowe okresy konieczne dla właściwej eksploatacji gazu.

	Rozpoznanie basenów	Budowa pilotowego wydobycia	Decyzja o rozpoczęciu wydobycia	Osiągnięcie wydobycia gazu na poziomie 10 mld Nm ³ rocznie	Możliwy koszt wydobycia gazu (USD/tys m ³)
Scenariusz Optymistyczny	2012-2015	2013-2016?	2015/16?	2021/2023?	<210?
Scenariusz Zrównoważony 1	2012-2016	2014-2018?	2018?	2023/2026?	<260?
Scenariusz Zrównoważony 2 (pesymistyczny)	2012-2017	2014-2019?	2019?	2026/2032?	<300?
Scenariusz pesymistyczny	2012-2017	2015?	?	?	?

Tabela 5. Przykładowy rozwój wydobycia gazu z łupków dla założonej liczby wierceń (od 60 do 240 otworów rocznie) (w mln m³). Ostatnia rubryka pokazuje sumaryczne wydobycie gazu w roku (w mln m³). Analiza na podstawie wybranego profilu produkcji ze złoża Marcellus (Chesapeake, 2009) (scenariusz nr 3b: zrównoważony – pesymistyczny – bardzo wolne tempo wierceń)

liczba otw. wierco- nych w roku	Wydobycie gazu (w mln m ³) -kolejne lata od rozpoczęcia fazy komercyjnej									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
60	84 5	404	320	271	247	233	228	217	206	195
80	0	112 7	539	427	361	330	310	304	289	274
100	0	0	1409	674	533	452	412	388	380	361
120	0	0	0	1691	808	640	542	495	465	456
140	0	0	0	0	1973	943	747	632	577	543
160	0	0	0	0	0	2255	1078	853	723	660
180	0	0	0	0	0	0	2536	1213	960	813
200	0	0	0	0	0	0	0	2818	1347	1067
220	0	0	0	0	0	0	0	0	3100	1482
240	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3382
Wydoby- cie w roku (mln m ³)	845	1531	2268	3062	3923	4852	5854	6920	8047	9233
Wydoby- cie suma- ryczne (mln m ³)	845	2377	4645	7707	11631	16483	22336	29256	37303	46536

W zależności od warunków rozwój poszczególnych scenariuszy wpływać będzie na rozpoczęcie komercyjnej eksploatacji złóż łupkowych w obecnej lub następnej dekadzie (tabela 7).

12. Podsumowanie -ryzyka i zagrożenia związane z rozwojem technologii

1) Nierozpoznane do końca warunki geologiczne powodują, że prawdopodobnie nie jest możliwe przejście do fazy komercyjnej projektów wydoby-

cia bez fazy pośredniej związanej z budową centrów pilotażowych do oceny efektywności stymulacji i bez optymalizacji kosztów wiercenia i wydobycia gazu

2) Restrykcyjne przepisy z zakresu ochrony środowiska, duża ilość obszarów i obiektów objętych ochroną, negatywne opinie samorządu terytorialnego, źle rozwiązana logistyka dostaw materiałów, utrudniony dostęp do zasobów wody mogą powodować znacz-

- ne osłabienia tempa rozwoju przemysłu;
- 3) Nowe ekologiczne rozwiązania technologiczne stosowane głównie w USA wskazują, że technologie można dostosować do lokalnych warunków geologicznych w Europie i Azji.
 - 4) Wyzwaniem dla rozwoju technologii są: wysokie nakłady (koszt i ilość otworów, wielkość kopalni); konieczna infrastruktura związana z możliwością transportu i dystrybucji gazu, która musi być budowana z wyprzedzeniem w warunkach niepewności komercyjnego wydobycia gazu; koszt pozyskania odpowiednich technologii,
 - 5) O tempie rozwoju przemysłu decydować też będzie niepewność poziom cen gazu ziemnego oraz możliwe niestabilności rynku (typ kontraktów) - rozwój przemysłu gazowego związanego ze złożami niekonwencjonalnymi czeka na silne wsparcie polityczne biznesowe, a także lokalnych społeczności;
 - 6) Nie jest możliwe narzucanie w tej chwili dodatkowych obciążeń podatkowych dla przemysłu z uwagi na dużą niepewność w zakresie warunków prowadzenia eksploatacji. W początkowym okresie nawet należałoby wprowadzić preferencje podatkowe dla firm prowadzących działalność w tym sektorze, podobnie jak USA w latach dziewięćdziesiątych.

Podziękowania

Niniejszą pracę wykonano w ramach prowadzonych badań statutowych realizowanych w Akademii Górniczo-Hutniczej na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu (11.11.190.01/2012)

Literatura

LEGS, 2011: *Gas Resource Report*, published at : <http://www.3legsresources.com/>

- <http://www.3legsresources.com/media/final%20admission%20document.pdf>)
- ARI, 2009: Vello A. Kuuskraa, Scott H. Stevens „Worldwide Gas Shales and Unconventional Gas: A Status Report, 2009
- Chesapeake, 2009, *Haynesville shale production history*, <http://shale.typepad.com/haynesvilleshale> (accessed Nov. 7, 2011)
- DAVIES, R.J. and MATHIAS, S.A. and MOSS, J. and HUSTOFT, S. and NEWPORT, L. (2012) 'Hydraulic fractures : how far can they go ?', *Marine and petroleum geology*. .
- DONG Z., HOLDITCH S.A., MACVAY D.A., AYERS W.B, 2011: Global Unconventional gas Resource Assessment, paper CSUG/SPE 148365
- WILSON A., 2012 – New Estimation techniques Shifts Assessment of Global Unconventional Gas Resources, JPT July 2012: - extract from: Dong Z., Holditch S.A., Macvay D.A., Ayers W.B, 2011: Global Unconventional gas Resource Assessment, paper CSUG/SPE 148365
- EIA, 2011: *World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions Outside the United States*, April 2011
- EPA, 2011: EPA Report On Pavillion, Groundwater Investigation Report, (accessed Dec 16, 2011, http://www.epa.gov/region8/superfund/wy/pavillion/EPA_ReportOnPavillion_Dec-8-2011.pdf)
- HASKETT, W.J., P.J. BROWN, 2005: *Evaluation of Unconventional Resource Plays*, SPE 96879
- ILLK K, et al., 2011: *Production Analysis in Unconventional Reservoirs — Diagnostics, Challenges, and Methodologies*, presented at SPE North American Unconventional Gas Conference and Exhibition held in The Wood-

- lands, Texas, USA, 14–16 June 2011. (SPE 144376)
- KING G., 2012: *Hydraulic Fracturing 101: What Every Representative, Environmentalist, Regulator, Reporter, Investor, University Researcher, Neighbor and Engineer Should Know About Estimating Frac Risk and Improving Fracturing Performance in Unconventional Oas & Oilwells*, SPE 152596, presented at SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference held in The Woodlands, Texas, USA, 6–8 February 2012.
- KRUPNICK A., 2012, *Resources for the Future's*, Conf. Feb, 2, 2012
- KUHN M., F. UMBACH, 2011: EUCERS Strategic Perspectives of Unconventional Gas. *A Game Changer with Implication for the EU's Energy Security*, May 2011
- MAYERHOFER M. J. et al., 2008: What is Stimulated Reservoir Volume (SRV)? presentation at the 2008 SPE Shale Gas Production Conference held in Fort Worth, Texas, U.S.A., 16–18 November 2008, SPE paper 119890
- MIT, 2011: *Future of Natural Gas, An Interdisciplinary MIT Study*, Massachusetts Institute of Technology, Boston
- NAGY S., J. SIEMEK, 2011, *Shale Gas in Europe: the state of the technology - challenges & opportunities*, Arch. Min. Sci, Vol. 56, No. 4
- PIG, 2012: Państwowy Instytut Geologiczny: *Ocena zasobów wydobywalnych gazu ziemnego i ropy naftowej w formacjach łupkowych Dolnego Paleozoiku w Polsce*, (http://www.pgi.gov.pl/pl/component/docman/doc_download/771-raport-pl.html)
- POPRAWA P., 2010: *Poszukiwanie złóż gazu ziemnego w łupkach (shale gas) w Polsce* Wiadomości Naftowe i Gazownicze 2/2010
- ROGNER, H.H.: An Assessment of World Hydrocarbon Resources, IIASA, WP-96-56, May 1996
- SHALE GAS PRIMER, 2009: Modern Shale Gas -Development in the United States: A Primer, Ground Water Protection Council, Oklahoma City, ALL Consulting, April 2009
- SIEMEK J., et al. 2011: *Wpływ gazu łupkowego na rynek gazu ziemnego w Polsce*, Rynek Energii, październik 2011
- SIEMEK S., S. NAGY, 2012: *Energy Carriers Use in the World: Natural Gas – Conventional and Unconventional Gas Resources*, Arch. Min. Sci, Vol. 57, No.2
- USGS, 2012: D. L. GAUTIER, J. K. PITMAN, R. R. CHARPENTIER, T. COOK, T. R. KLETT, AND CH. J. SCHENK: Potential for Technically Recoverable Unconventional Gas and Oil Resources in the Polish-Ukrainian Foredeep, Poland, 2012
- VALKO P., 2009: *Hydraulic Fracturing*, Short Course, Texas A&M University, College Station
- WEO SP, 2012: *Golden Rules in the Golden Age of Natural Gas*, Report of IEA.
- WOOD MACKENZIE 2009: Wood MacKenzie Unconventional Gas Service Analysis „Poland/Silurian Shales”, sierpień 2009
- WOOD MACKENZIE, 2009: *Unconventional Gas Service Analysis „Poland/Silurian Shales”*, August 2009.

STRATEGIA ZABEZPIECZENIA POTRZEB SUROWCOWYCH POLSKI – ODNAWIALNE ŹRÓDŁA ENERGII

THE STRATEGY FOR THE SECURITY OF ENERGY RESOURCES IN POLAND – RENEWABLE ENERGY SOURCES

Dr hab. inż. Lidia Gawlik¹, Prof. dr hab. inż. Eugeniusz Mokrzycki²
Prof. dr hab. Lucjan Pawłowski²

¹ Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN

² Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska

ABSTRACTS

The concept of sustainable development assumes the harmonious, multidimensional development of human civilization providing equitable access to basic goods and a clean environment for present and future generations. Among the biggest threats to realizing such progress are the rapid depletion of available fossil fuels on the one hand, and increasing emissions of CO₂ on the other.

Given these factors, the development of renewable energy sources becomes a necessary condition for achieving a sustainable development strategy. This paper characterizes the prospects of obtaining energy from biomass, wind, solar, hydro, and geothermal sources, highlighting the need to carry out necessary research in order to make better use of these energy sources. The analysis also reveals that the use of biomass as an energy source does not always lead to a reduction in CO₂ emissions. Additionally, the paper draws attention to the fact that the development of the renewable energy sector creates a large number of workplaces, which is, from social point of view, a favorable effect.

Keywords: : renewable energy, sustainable development

1. Wstęp

Cele definiowane w ochronie środowiska coraz częściej wywodzone są z paradygmatów zrównoważonego rozwoju. Dlatego też celowym wydaje się scharakteryzowanie koncepcji zrównoważonego rozwoju ze szczególnym uwzględnieniem problematyki ochrony środowiska oraz powiązania celów i zadań ze zjawiskami globalnymi zachodzącymi w świecie. Należy jednak pamiętać, że zrównoważony rozwój ma charakter wielowymiarowy, zatem wyznaczając cele do osiągnięcia w wymiarze globalnym, tj. ograniczenie efektu cieplarnianego i spowolnienie wyczerpywania się zasobów naturalnych dla zapewnienia równego dostępu do zasobów

istnieje potrzeba zdefiniowania powinności odpowiednich zachowań, co ma wymiar przede wszystkim etyczny.

Ogólna kontestacja zachodzących zjawisk w skali świata nie jest optymistyczna. Duże zużycie paliw kopalnianych prowadzi bowiem do zmian klimatu, choć pojawiają się poważne głosy kwestionujące skalę tego zjawiska (Lindzen 2010). Równocześnie ciągle rosnące zużycie paliw kopalnianych stwarza zagrożenie ich wyczerpania. Według Subramaniana (2010) ludzkość dysponuje zasobami: węgla, którego powinno wystarczyć na 122 lata, ropy na 42 lata, a gazu ziemnego na 60 lat. Uranu, przy dzisiaj stosowanych

technologiach, starczy na około 150 lat, natomiast gdyby zdecydowano się na wprowadzenie reaktorów powielających – ten czas rozszerza się na setki lat. Powodem, dla którego reaktory powielające nie są wprowadzane do produkcji energii, jest obawa przed wzrostem możliwości niekontrolowanego dostępu do broni jądrowej.

Podstawowym problemem warunkującym trwanie naszej cywilizacji w przyszłości jest zapewnienie podaży energii. Wobec realnie zarysowującej się groźby wyczerpania kopalnianych nośników energii oraz rosnącej degradacji środowiska, związanej z ich przetwarzaniem na użyteczne formy energii, niezbędnym jest szersze uwzględnienie zasad zrównowa-

żonego rozwoju w polityce energetycznej. Oznacza to zwrócenie uwagi na szersze stosowanie odnawialnych źródeł energii połączone z minimalizacją ich negatywnego oddziaływania na środowisko. Nie bez znaczenia jest również to, że technologie związane z wprowadzeniem i stosowaniem odnawialnych źródeł energii przyczyniają się do wzrostu liczby miejsc pracy. W sektorze energii odnawialnej w 27 krajach Unii Europejskiej pracowało w 2010 roku 1,114 mln ludzi tj. o 25% więcej niż w roku 2009 (0,912 mln ludzi). W tabeli 1 przedstawiono zatrudnianie w poszczególnych sektorach energii odnawialnej w 2010 r. (Euroobserver, 2010).

Tabela 1. Charakterystyka liczby miejsc pracy wygenerowanych w poszczególnych sektorach energii odnawialnej.

Przemysł	Całkowita liczba wygenerowanych miejsc pracy	w tym w wybranych krajach
Biopaliwa	~1 500 000	Brazylia 730 000 przy produkcji etanolu z trzciny cukrowej; Chiny 150 000; Niemcy 100 000; Stany Zjednoczone 85 000;
Energetyka wiatrowa	~ 630 000	Hiszpania 40 000; Włochy 28 000; Dania 24 000; Brazylia 14 000; Indie 10 000;
Kolektory słoneczne do wytwarzania gorącej wody	~ 300 000	Chiny 250 000 ; Hiszpania 7000;
Ogniwa fotowoltaiczne	~ 350 000 *	Chiny 1200 00; Niemcy 120 000; Japonia 26 000; Stany Zjednoczone 17 000; Hiszpania 14 000;
Energia z pozostałej biomasy	~55 0000 *	Niemcy 120 000; Stany Zjednoczone 66 000; Hiszpania 5000;
Energetyka wodna	~150 000 *	Europa 20 000 – w tym: Hiszpania 7000; Stany Zjednoczone 8000;
Geotermia	~20 000 *	Niemcy 13 000; Stany Zjednoczone 9000;
Całkowita liczba	~3 500 000	

* wielkości przyjęte szacunkowo

Źródło: Euroobserver (2010)

Biorąc pod uwagę, że bezrobocie oddziałuje negatywnie na ludzi w równym stopniu jak życie w zdegradowanym środowisku, przeciwdziałanie bezrobociu poprzez kreowanie nowych miejsc pracy w sektorze energetyki odnawialnej jest bardzo ważnym, pozytywnym czynnikiem, przede wszystkim ze społecznego punktu widzenia.

W 2010 roku 16,7% zużytej energii w świecie pochodziło z odnawialnych źródeł, podczas gdy w 27 krajach Unii Europejskiej udział ten był niższy i wynosił 12,4% (patrz tabela 2), przy czym struktura wytwarzania tej energii według była następująca: biomasa – 68,2%, hydroenergia – 18%, energia wiatru – 7,4%, energia geotermalna 4,4%, energia promieniowania słonecznego 2% i energia z pływów oceanów 0,03%.

Tabela 2. Udział energii ze źródeł odnawialnych w zużyciu energii krajach Unii Europejskiej (udział %)

	2006	2007	2008	2009	2010	Cel do osiągnięcia
Unia Europejska (27)	9	9.9	10.5	11.7	12.5	20
Belgia	2.6	2.9	3.3	4.5	5.1	13
Bułgaria	9.6	9.3	9.8	11.9	13.8	16
Czechy	6.5	7.4	7.6	8.5	9.2	13
Dania	16.5	18	18.8	20.2	22.2	30
Niemcy	6.9	9	9.1	9.5	11	18
Estonia	16.1	17.1	18.9	23	24.3	25
Irlandia	2.9	3.3	3.9	5.1	5.5	16
Grecja	7	8.1	8	8.1	9.2	18
Hiszpania	9	9.5	10.6	12.8	13.8	20
Francja	9.6	10.2	11.3	12.3	12.9	23
Włochy	5.8	5.7	7.1	8.9	10.1	17
Cypr	2.5	3.1	4.1	4.6	4.8	13
Łotwa	31.1	29.6	29.8	34.3	32.6	40
Litwa	16.9	16.6	17.9	20	19.7	23
Luksemburg	1.4	2.7	2.8	2.8	2.8	11
Węgry	5.1	5.9	6.6	8.1	8.7	13
Malta	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	10
Holandia	2.7	3.1	3.4	4.1	3.8	14
Austria	26.6	28.9	29.2	31	30.1	34
Polska	7	7	7.9	8.9	9.4	15
Portugalia	20.8	22	23	24.6	24.6	31
Rumunia	17.1	18.3	20.3	22.4	23.4	24
Słowenia	15.5	15.6	15.1	18.9	19.8	25
Słowacja	6.6	8.2	8.4	10.4	9.8	14
Finlandia	29.9	29.5	31.1	31.1	32.2	38
Szwecja	42.7	44.2	45.2	48.1	47.9	49
Wlk. Brytania	1.5	1.8	2.3	2.9	3.2	15

Źródło: Euroobserver (2010)

Biomasa

Trzeba podkreślić, że pozyskiwanie energii z odnawialnych źródeł energii nie wyeliminuje energetyki konwencjonalnej, może natomiast być istotnym elementem wspierającym produkcję energii. Pozyskiwanie energii ze źródeł odnawialnych, całkowicie nie wyeliminuje negatywnego oddziaływania na środowisko sektora energetycznego, jednakże zwiększenie udziału OZE w bilansie energetycznym jest niezbędne z uwagi na szybko wyczerpujące się zasoby paliw kopalnianych.

W przeciwieństwie do paliw kopalnych, gdzie dużą rolę odgrywa wymiana międzynarodowa (import – eksport), odnawialne źródła energii charakteryzują się lokalnym pozyskaniem i wykorzystaniem. Każdy kraj realizuje swą politykę dywersyfikacji źródeł energii w oparciu o zasoby lokalne.

Biomasa to najstarsze i współcześnie najszerzej wykorzystywane źródło energii. Występuje w stanie stałym, ciekłym i gazowym. Stanowi obecnie trzecie co do wielkości naturalne źródło energii na świecie. Występuje w formie drewna, słomy, ale też osadów ściekowych czy też odpadów komunalnych zawierających makulaturę. Głównymi źródłami biomasy są rolnictwo (słoma, biogaz z gnojowicy),

leśnictwo (drewno opałowe), gospodarka komunalna (makulatura, biogaz z wysypisk lub oczyszczalni ścieków), przemysł (odpady przemysłu celulozowo-papierniczego, przemysłu spożywczego).

Biomasa może być wykorzystywana do wytwarzania ciepła w procesie jej spalania. Spalać można biomasę wstępnie przetworzoną bądź wysoko przetworzoną – brykiety drzewne lub palety.

Możliwości pokrycia potrzeb

Istnieje wiele oszacowań potencjału biomasy, znacznie różniących się od siebie. W tabeli 3, zamieszczono oszacowanie potencjału biomasy według Instytutu Energii Odnawialnej (Wiśniewski G. red. 2007).

Z tabeli 3 widać, że potencjał techniczny, a więc taka ilość energii jaką można pozyskać z krajowych zasobów za pomocą najlepszych technologii przetwarzania energii ze źródeł odnawialnych w jej końcówce nośniki z uwzględnieniem ograniczeń przestrzennych i środowiskowych wynosi prawie 927 PJ. Natomiast potencjał ekonomiczny (część potencjału technicznego, jaka może być wykorzystana z uwzględnieniem uwarunkowań gospodarczych) kształtuje się na poziomie 600 PJ.

Tabela 3. Potencjał biomasy w Polsce, TJ

Rodzaj masy	Potencjał techniczny	Potencjał ekonomiczny	Wykorzystanie w 2006 r.	Potencjał rynkowy do 2020 r.
Razem	926 950	600 168	192 097	533 118
Plantacje energetyczne	479 166	286 719	4 056	286 718
Odpady stałe suche	327 044	165 931	160 976	149 338
Odpady mokre (biogaz)	175 809	123 066	2 613	72 609
Drewno opałowe z lasu	34 931	24 452	24 452	24 452

Źródło: Wiśniewski G. (red.) 2007

Potencjał rynkowy (część potencjału ekonomicznego, która może być wykorzystana w ustalonej perspektywie czasowej, przy optymalnym wykorzystaniu wszystkich mechanizmów wspierających i dostępnych funduszy), kształtuje się do roku 2020 na poziomie 500 PJ. Wykorzystanie potencjału biomasy w 2006 r. wyniosło ponad 190 PJ

Energia odnawialna w światowym bilansie energii pierwotnej stanowi 13,8%, a udział energii pozyskanej z biomasy wynosi około 11% w skali globalnej, a więc udział biomasy w odnawialnych źródłach energii stanowi 80%.

Drewno

Źródłem drewna są przede wszystkim lasy, a także parki, sady i ogrody. Potencjał produkcyjny lasów jest uzależniony od struktury własnościowej i powierzchniowej gruntów leśnych, lesistości, składu gatunkowego i przeciętnego wieku drzewostanu. Stan zalesienia jest charakteryzowany poprzez wskaźnik lesistości, który jest różny dla poszczególnych regionów kraju, największy – region lubuski 48,9% (2009 r.), a najmniejszy – region łódzki 21%.

Rynek drewna wykorzystywanego na cele energetyczne jest trudny do oszacowania ze względu na wysoki popyt innych gałęzi przemysłu.

W 2009 r. w wyniku spalania biomasy w przystosowanych do tego celu kotłach wyprodukowano 500 GW·h energii elektrycznej z 15 jednostek o łącznej mocy 252 MW (Kamiński J., Mirowski T., 2010).

Do celów energetycznych wykorzystuje się odpady przemysłowe powstające w toku wytwarzania produktów finalnych, a także odpady użytkowe powstające w toku użytkowania gotowego wyrobu lub jego części. Ważnym źródłem drewna jest przemysł drzewny: odpady w kawałkach

(iglaste, liściaste) trociny, kora. Źródłem drewna są również sady, z których co roku dostarcza się około 1000 dam³ (1 dam³=1000 m³), w tym około 750 dam³ pochodzi z prześwietleń drzew.

Słoma

Ilość wytworzonej słomy uzależniona jest od szeregu czynników: powierzchni uprawy, wysokości plonów, gatunków roślin, nawożenia, warunków pogodowych itd. Potencjał słomy możliwy do uzyskania w rolnictwie jest zmienny i uzależniony od wahań zbiorów. W Polsce udział zasiewów zbóż stanowi około 60% całkowitej powierzchni użytków rolnych podlegających zasiewom. Uzysk słomy z 1 ha powierzchni wynosi około 2,5 Mg. Wartość opałowa słomy zależy od jej rodzaju, wilgotności oraz od warunków przechowywania, w przypadku słomy szarej jest to 16–18 MJ/kg.

Szacuje się, że obecnie produkcja słomy wynosi 25–28 mln ton (Kamiński J., Mirowski T. 2010). Wahania ilości produkowanej słomy stanowią jedną z barier wykorzystania jej poza rolnictwem.

Energetyczne wykorzystanie biopaliw ciekłych

Substancje ciekłe, które są uznawane za biomasę to: czyste oleje roślinne (surowe lub rafinowane), bioetanol, ester (metylowy albo etylowy), biometyloeter, gliceryna.

Obecnie na rynku krajowym i UE dostępne są oleje roślinne, estry olejów roślinnych i gliceryna (Zuwała J., Rejdak M., 2010).

W Polsce powszechnie uprawianą rośliną oleistą jest rzepak. Przewiduje się, że uprawa na cele spożywcze wzośnie z jednego miliona ton (lata 2007–2008) do 1,2 mln ton w 2013 r. Z tej ilości rzepaku produkcja oleju rzepakowego na cele spożywcze wzośnie z 400 tys. ton (lata

2007–2008) do 480 tys. ton (2013 r.).

Niskie ceny ropy naftowej i silna konkurencja producentów (eksporterów) zagranicznych z Brazylii, Niemiec, Szwajcarii, Czech i Francji nie sprzyjają opłacalności produkcji estrów metylowych i etylowych oraz kwasów tłuszczowych.

Od 1990 r. produkowany w kraju biometanol stosowany jest jako dodatek do benzyn. Dyrektywa 2009/28/EC z 23 kwietnia 2009 r. (obowiązuje od 1 stycznia 2011 r.) przewiduje dla biopaliw minimalną redukcję emisji CO₂ o 35%, od roku 2017 – 50%, a od 2018 r. – 60%.

W 2010 r. udział biopaliw miał wynieść 5,3%, w kolejnych latach będzie systematycznie rósł, aż do 10% w 2020 r. Te wymogi dotyczą udziału biopaliw w oleju napędowym, którego w kraju zużywany blisko czterokrotnie więcej niż benzyn.

Energetyczne wykorzystanie biopaliw gazowych

Biogaz stanowi mieszaninę gazów, która powstaje w procesie beztlenowej fermentacji różnego rodzaju materii organicznej. Ze względu na sposób pozyskiwania biogazu wyróżnia się: gaz wysypiskowy, gaz z osadów ściekowych i pozostałe biogazy, które otrzymywane są w wyniku beztlenowej fermentacji odchodów zwierzęcych, odpadów w rzeźniach, browarach i z innej działalności w przetwórstwie rolno-spożywczym.

Z 1 tony odpadów komunalnych w okresie 20 lat składowania powstaje od 100 do 400 m³ biogazu o zawartości około 50% CH₄ i wartości opalowej 17–10 MJ/m³.

Ocena potencjału energetycznego rolnictwa powinna być oparta na uwarunkowaniach agroklimatycznych, dostępnym potencjale produkcyjnym rolnictwa, strukturze zasiewów i potencjale plonotwórczym roślin, wielkości pogłowia zwierząt.

Potencjał energetyczny rolnictwa umożliwia pozyskanie surowców (substratów) niezbędnych do wytwarzania 5–6 mld m³ biogazu rocznie.

Rośliny energetyczne

Rośliny energetyczne charakteryzują się wysoką wartością opałową, dużym przyrostem, dużą zawartością skrobi i olejów. Dobór gatunku roślin powinien być dostosowany do istniejących warunków klimatyczno-glebowych kraju. Do roślin energetycznych zalicza się między innymi: wierzbę energetyczną, ślazier pensylwański, topinambur, gatunki traw z rodzaju *Miscanthus* i szereg innych roślin (*spartina preriowa*, rdest ostrokończysty) charakteryzujących się szybkim tempem wzrostu i łatwością przyswajania składników pokarmowych.

Bariery dla pokrycia potrzeb

Biomasa należy do najbardziej uniwersalnych nośników energii spośród odnawialnych źródeł energii. Konwersja biomasy na nośniki energii może być przeprowadzona metodami fizycznymi, chemicznymi i biochemicznymi.

Uzyskiwanie energii z biomasy może być realizowane poprzez: spalanie bezpośrednie, spalanie pośrednie, pozyskiwanie biogazu. Dużym zainteresowaniem elektrycy i elektrociepłowni cieszy się technologia współspalania węgla z biomasą (współspalanie bezpośrednie, współspalanie pośrednie, współspalanie w układzie równoległym).

Badania współspalania biomasy wykazały, że dodanie biomasy w ilości przekraczającej 5% energii paliwa podstawowego, powoduje szereg problemów eksploatacyjnych związanych z przygotowaniem paliwa, jak również wpływa niekorzystnie na stabilność pracy kotłów (Golec T. 2004; Gaj H. 2008).

Metale alkaliczne zawarte w biomacie

działają jako topniki obniżając temperaturę topnienia żużlu, co stwarza poważne problemy dla stabilnej pracy kotłów. Ponadto, w wyniku odgazowywania powstają lekkie drobiny węgla, które unoszone ze spalinami – reagując z parą wodną wydzieloną z biomasy – tworzą mieszaninę CO i H₂. Dlatego przy współpalaniu biomasy łatwo dochodzi do przekroczenia dopuszczalnej emisji CO.

Główne wskazane kierunki działań

W obecnie przygotowywanym projekcie nowego rozporządzenia (Projekt, 2011) zmieniono wymagane udziały biomasy dla uznania produkcji energii elektrycznej za energię odnawialną.

Problemy do wyjaśnienia

Drewno jest substancją o charakterze zbliżonym do węgla, różni się od niego składem chemicznym substancji organicznej. Około 20% masy drewna stanowią nielotne związki węgla, pozostałe 80% to lotne związki. Efektywne spalanie tego typu paliw wymaga specjalnych technik i kotłów, które zapewniają niezbędne warunki do zupełnego spalania lotnych produktów termolizy biomasy.

Należy dokonać oceny zgazowywania biomasy. Metoda ta pozwoliłaby na uniknięcia problemów wynikających z topienia się żużli. Ponadto pozostałość popyrolytyczna nadaje się do użyźniania gleby. Wytworzony w ten sposób biowęgiel (biochar) stosowany może być jako nawóz i do pewnego stopnia także do sekwestracji węgla powstającego przy zgazowaniu biomasy.

Wahania ilości produkowanej słomy stanowią jedną z barier wykorzystywania słomy poza rolnictwem, gdyż związane to jest z koniecznością gromadzenia słomy na okres o niższych urodzajach, co ma wpływ na wysokość kosztów produkcji energii elektrycznej – kW·h, bądź jednostki energii cieplnej – GJ. Paliwa ciekłe

(bioetanol, biometanol, olej roślinny, biodiesel bioolej) są obecnie stosowane w kraju i w UE. Rodzi się konflikt pomiędzy przemysłem spożywczym a energetyką czy transportem jeśli chodzi o uprawę rzepaku, czy słonecznika (otrzymywanie oleju napędowego biodiesla).

Pojawiają się głosy, że wobec niedożywienia milionów ludzi ten rodzaj produkcji jest niemoralny. Ponadto uprawa roślin do wytwarzania biopaliw ciekłych stanowi poważne zagrożenie dla środowiska m.in. prowadząc do monokultury, wycinania lasów i nadmiernego zużycia wody, a co najważniejsze, niekoniecznie prowadzi do zmniejszenia emisji CO₂ w stosunku do paliw kopalnianych. Stosując analizę LCA Pimentel D. i Patzek TW (2005) wykazali, że biorąc pod uwagę cały cykl produkcyjny i zużycia bioetanolu produkowanego z kukurydzy w USA, skumulowana emisja CO₂ z etanolu jest większa o około 50% od emisji ze spalania benzyny.

Biogaz (gaz wysypiskowy, gaz z osadów ściekowych i pozostałe biogazy otrzymane w wyniku beztlenowej fermentacji odchodów zwierzęcych, odpadów z przemysłu spożywczego itp.) otrzymywany jest w różnych typach urządzeń, jak również w różnych procesach technologicznych.

Dobór gatunku roślin energetycznych powinien być dostosowany do istniejących warunków klimatyczno-glebowych kraju. Zróżnicowanie warunków środowiska glebowego dla uprawy roślin w poszczególnych rejonach jest duże.

Powszechnie uważa się, że wszystkie biopaliwa należą do paliw niskowęglowych. Tymczasem jak to wykazał Pimentel (2008) emisja CO₂ z niektórych biopaliw może być wyższa od tej z paliw kopalnianych. Dlatego przed podjęciem ostatecznej decyzji niezbędna jest analiza LCA.

ENERGETYKA WODNA

Sytuacja światowa i Europy

Energetyka wodna jest technologią dojrzałą, relatywnie prostą i o wysokim stopniu niezawodności eksploatacyjnej.

Teoretyczne zasoby energii wodnej na świecie ocenia się na około 40 700 TW·h/rok, zaś zasoby możliwe do eksploatacji szacowane są na około 14 400 TW·h/rok. Największe zasoby energii wodnej występują w Chinach, Rosji, Kanadzie, Kongu, Indiach i USA (Biedrzycka A. 2004).

Przy ocenie zasobów hydroenergetycznych używa się pojęcia potencjału. Wyróżnia się potencjał teoretyczny, techniczny i ekonomiczny. Potencjał teoretyczny dotyczy ustalenia maksymalnych zasobów fizycznie dostępnych źródeł energii wodnej (cieków). Potencjał techniczny uwzględnia osiągnięty lub możliwy do osiągnięcia stan techniki i ograniczenia strukturalne i ekologiczne. Potencjał ekonomiczny obejmuje tę część potencjału technicznego, która spełnia wymogi wykorzystania dla celów gospodarczych i wyklucza tę część, która jest wykorzystywana w inny sposób (Wiśniewski G. (red.) 2007).

Potrzeby krajowe i możliwości ich pokrycia

Polska posiada niewielkie zasoby energii wodnej. Wynika to z niskiego poziomu opadów, wynoszącego średnio 600 mm rocznie, nizinnego ukształtowania terenu i występowania gruntów o dużej przepuszczalności.

Zasoby potencjału energetycznego polskich rzek skoncentrowane są głównie w dorzeczu Wisły – ponad 73%, w tym 25% (5,9 TW·h/rok) należy do odcinka dolnej Wisły. Reszta potencjału przypada na Odrę z jej dorzeczem oraz rzeki Przymorza. Teoretyczny potencjał energetyczny Polski szacuje się na 23–25 TW·h/rok.

Natomiast możliwości technicznego wykorzystania określone są na 12–17 TW·h/rok, z czego wykorzystuje się obecnie nieco ponad 16%. Potencjał ekonomiczny, po wykluczeniu realizacji Kaskady Dolnej Wisły, szacowany jest na około 5 TW·h/rok. Potencjał ten jest obecnie wykorzystywany w około 41% (Wiśniewski G. (red.) 2007; Steller J. 2002).

Eksperti oceniają, że do potencjału technicznego 12 TW·h/rok należy dodać potencjał 1,7–2,0 TW·h/rok związany z małymi rzekami i innymi ciekami, na których można budować tylko małe elektrownie wodne (MEW).

W tabeli 5 przedstawiono potencjał energetyczny polskich rzek.

Bariery dla pokrycia potrzeb

Wykorzystanie potencjału przez małe elektrownie wodne związane jest z indywidualnymi decyzjami niewielkich inwestorów, co wobec trudności proceduralnych i wysokich nakładów inwestycyjnych spowalnia proces wykorzystania potencjału hydroenergetycznego w Polsce. Szacuje się, że w 2020 r. potencjał ekonomiczny będzie wykorzystany w około 65% (Wiśniewski G. (red.) 2007).

Główne wskazane kierunki działań

Dane dotyczące potencjału teoretycznego i technicznego pochodzą z opracowanego w latach 1953–1961 przez zespół pod kierunkiem prof. A. Hoffmanna „Katastru sił wodnych Polski”, w którym uwzględniono wszystkie rzeki lub ich odcinki o potencjale jednostkowym przekraczającym 100 kW/km. Z uwagi na postęp techniki, konieczna jest aktualizacja tych danych.

Rozwój małej energetyki wodnej podyktowany jest również względami ekologicznymi. Duże elektrownie wodne wywierają znaczny wpływ na ekosystem, natomiast w przypadku MEW, tego problemu praktycznie nie ma.

Tabela 5. Potencjał energetyczny krajowych rzek

Obszar lub rzeka	Potencjał	
	teoretyczny [GW·h/rok]	techniczny [GW·h/rok]
Dorzecze Wisły	16 457	9 270
W tym: Wisła	9 305	6 177
Dopływy lewobrzeżne	892	513
Dopływy prawobrzeżne	4 914	2 580
Inne małe rzeki	1 346	-
Dorzecze Odry	5 966	2 400
W tym: Odra	2 802	1 273
Dopływy lewobrzeżne	1 615	619
Dopływy prawobrzeżne	1 540	507
Inne rzeki	338	70
Rzeki Przymorza	582	280
Kraj	23 005	11 950

Źródło: Gołębiowski S., Krzemień Z. 1998.

Zdecydowana większość małych elektrowni wodnych stanowią elektrownie przepływowe, w których wykorzystuje się naturalny dopływ wody i stosowane są do wytwarzania energii elektrycznej na potrzeby lokalnych odbiorców.

W Polsce wyznaczono około 2000 lokalizacji, gdzie możliwa jest budowa nowych małych siłowni wodnych. Są one dobrym rozwiązaniem dla miejsc, gdzie zainstalowanie elektrowni zasilających grupę gospodarstw domowych lub małych wsi jest tańsze niż doprowadzenie linii energetycznej.

Problemy do wyjaśnienia

Prowadzone prace nad doskonaleniem technologii zagospodarowania cieków powinny bardziej koncentrować się na podwyższeniu sprawności zamiany energii strumienia wody na energię użyteczną

oraz na obniżenie kosztów infrastruktury zagospodarowania energetycznego, a także na obniżeniu kosztów technologii i wytwarzaniu urządzeń technicznych do odbioru energii wody.

Główne zagrożenia wywołane przez budowę zapory i jej eksploatację to (Wawręty R., Żelaziński J. 2007):

- zmniejszenie amplitudy wahań przepływów i poziomów wody poniżej zbiornika, co prowadzi do degradacji lasów łęgowych,
- zamulanie zbiorników cząstkami rumoszu niesionymi przez wodę korytem rzeki powyżej zbiornika,
- erozja dna koryta rzeki poniżej zapory,
- ograniczenie migracji organizmów wodnych,
- zahamowanie w stojącej, głębokiej wodzie zbiornika procesu samooczyszczania związanego z turbulent-

- nym przepływem wody zwiększającym zawartość tlenu w wodzie,
- gromadzenie się w zbiorniku zanieczyszczeń prowadzonych przez rzekę,
 - eutrofizacja zbiornika spowodowana stałym dopływem i gromadzeniem się związków azotu i fosforu,
 - masowe śnięcia ryb w wyniku ekspansywnego rozwoju glonów pobierających tlen z wody,
 - powstanie cofki, tym większej, im wyższe jest piętrzenie i mniejszy spadek rzeki,
 - spowolnienie przepływu rzeki,
 - zmiana wilgotności powietrza na stonkowo dużym obszarze.

ENERGETYKA WIATROWA

Sytuacja światowa i Europy

Świadomość wzrastającego popytu na energię elektryczną oraz zagrożenia płynące z dewastacji środowiska przyrodniczego prowadzą do stopniowego przestawienia się na nowe technologie pozyskiwania energii. Liderem tych technologii jest energetyka wiatrowa. Ze względu na najwyższy potencjał rozwojowy, stała się ona podstawowym kierunkiem inwestycyjnym w energetyce bazującej na odnawialnych źródłach energii. Inwestowanie w energię wiatrową stało się trendem światowym. Technologia ta należy do sprawdzonych, na co wskazują wieloletnie doświadczenia Niemiec, Hiszpanii i Danii.

Wiatr to ruch powietrza wywołany nierównomiernym ogrzewaniem powierzchni Ziemi przez promieniowanie słoneczne i ruchem obrotowym. Powoduje to globalne i lokalne różnice temperatury, gęstości i ciśnienia powietrza. Szacuje się, że około 1–2% energii promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi ulega konwersji na energię wiatru. Potencjał wiatru jest więc ogromny. Światowe zasoby energii wiatru szacowa-

ne są na około 53 000 TW·h/rok, a więc wielokrotnie przewyższają potrzeby całej ludzkości. Natomiast potencjał energii wiatrowej możliwy do wykorzystania w sposób opłacalny oceniany jest na około 5 000 TW·h/rok.

Zasoby energii wiatrowej nie wszędzie występują w odpowiedniej ilości. Około 90% tych zasobów znajduje się na obszarze Europy i USA. W Europie największe zasoby energii wiatru posiadają Wielka Brytania i Irlandia oraz północne rejony Holandii i Niemiec. Natomiast dobre warunki wiatrowe występują również lokalnie we wszystkich krajach europejskich (Soliński I. i in. 2008).

Moc zainstalowana w światowej energetyce wiatrowej wynosiła w 2009 r. – 157 932 MW, z tego 48,24% dysponowała Europa (w tym UE 98,18%), następnie Ameryka Północna – 24,36%, Azja – 24,64%, reszta świata – 2,76%.

Możliwości pokrycia potrzeb

Inwestycje w energetykę wiatrową w Polsce mają w ciągu najbliższych 10 lat dobre perspektywy. Polski ustawodawca poczynił ważne kroki w celu zwiększenia atrakcyjności tej technologii. Powoli poprawiają się również warunki ekonomiczne, dając solidną podstawę do eksploatacji zasobów energetycznych wiatru.

Szacuje się, że w Polsce potencjał teoretyczny energii wiatru wynosi około 2049 TW·h/rok na lądzie i około 374 TW·h/rok na morzu przy założeniu wykorzystania na cele energetyki wiatrowej całej powierzchni kraju, morskich wód wewnętrznych i morza terytorialnego. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej podaje, że dobre warunki wiatrowe występują na 30% powierzchni kraju, a 5% dotyczą warunki wybitnie korzystne (Skulimowska M. 2009).

W Polsce do obszarów najbardziej atrakcyjnych pod względem panujących

warunków wiatrowych, zalicza się (Boczkar T. 2010): Wybrzeże Morza Bałtyckiego, Pobrzeże Słowińskie i Kaszubskie, Rejon Wyspy Wolin i Uznam, Suwalszczyznę, większą część nizinną Polski z Mazowszem i środkową część Pojezierza Wielkopolskiego, Beskid Śląski, Beskid Żywiecki, Bieszczady, Pogórze Dynowskie, Dolinę Sanu od granic państwa po Sandomierz.

Według Urzędu Regulacji Energetyki moc zainstalowana w energetyce wiatrowej w Polsce w styczniu 2011 r. wynosiła 1180 MW a do marca 2012 roku wzrosła do 1968 MW. W 2010 r. w siłowniach wiatrowych w Polsce wyprodukowano 1845 GW·h energii elektrycznej.

Szacuje się, że w 2020 r. w Polsce moc zainstalowanych siłowni wiatrowych będzie wynosiła od 11 do 14 GW, a w roku 2030 wielkość ta będzie wynosiła 16 GW, co pozwoli na osiągnięcie produkcji energii elektrycznej na poziomie 24 TW·h w roku 2020 do ponad 35 TW·h w roku 2030 (Sztuba W., Marcinkowski B. 2009).

Turbiny wiatrowe osiągają swoją moc znamionową przy prędkości wiatru wynoszącej zwykle od 11 do 16 m/s.

Bariery dla pokrycia potrzeb

System elektroenergetyczny, w którym pracują siłownie wiatrowe zaspokajające 10% rocznego zużycia energii elektrycznej, wymaga zainstalowania i utrzymania (Paska J., Kłós M. 2010): sekundowej rezerwy mocy odpowiadającej około 1% sumarycznej mocy zainstalowanej w elektrowniach wiatrowych, minutowej rezerwy mocy o wartości równej od kilku do kilkunastu procent sumarycznej mocy zainstalowanej w elektrowniach wiatrowych i godzinowej rezerwy mocy o wartości wynoszącej kilka procent sumarycznej mocy zainstalowanej w elektrowniach wiatrowych.

Główne wskazane kierunki działań

Energetyka wiatrowa zajmuje obecnie istotne miejsce w wielu programach badawczych Unii Europejskiej. Badania te dotyczą między innymi prognozowania produkcji energii elektrycznej w siłowniach wiatrowych oraz zwiększenia zdolności przesyłowych systemów energetycznych (Barzyk G. 2004).

Prowadzone są również obecnie prace nad prototypowymi konstrukcjami siłowni wiatrowych typu offshore unoszącymi się na powierzchni wody, nie wymagających fundamentów.

Innym rozwiązaniem są turbiny wielowirnikowe umieszczone na jednej wspólnej pływającej konstrukcji nośnej.

Przeciętna moc zainstalowana turbiny wiatrowej na morzu niebawem przekroczy 5 MW. Technologie tej skali są już obecnie dostępne, trwają tylko prace nad turbinami o większej mocy (Wiśniewski G. inni 2010).

Problemy do wyjaśnienia

Polska nie posiada dobrze udokumentowanych zasobów energetycznych wiatru, zasoby te zostały udokumentowane tylko dla wybranych rejonów.

Wady energetyki wiatrowej to:

- niski współczynnik wykorzystania mocy wynoszący 20 do 40%,
- emisja hałasu w czasie pracy,
- występowanie tzw. efektu stroboskopowego, gdy obracające się łopaty wirnika odbijają promieniowanie słoneczne,
- możliwość pogorszenia walorów widokowych krajobrazu i wpływu na populację awifauny,
- możliwość wpływu na zmiany mikroklimatu (w przypadku dużych farm wiatrowych),
- zakłócenia fal radiowych i telewizyjnych,

- występowanie zjawiska „tętnienia mocy”, spowodowanego przejściem łopaty wirnika przez cień wieży oraz zmian napięcia w sieci rozdzielczej spowodowanego dużą zmiennością wytwarzanej mocy,
- duża zależność od klimatu,
- zbyt wysokie nakłady inwestycyjne,
- wysokie koszty utrzymania.

ENERGETYKA GEOTERMALNA

Sytuacja światowa i Europy

Energia geotermalna należy do energii odnawialnych o ogromnym potencjale, mogącym w przyszłości zaspokoić zapotrzebowanie energetyczne świata.

Energia cieplna zawarta we wnętrzu Ziemi składa się z pierwotnego ciepła pochodzącego z okresu formowania się planety (akreacja planetarna), ciepła generowanego obecnie w trakcie procesów rozpadu pierwiastków promieniotwórczych, a także ciepła pochodzącego z promieniowania słonecznego.

Energia geotermiczna jest nadwyżką energii cieplnej w stosunku do energii odpowiadającej średniej temperaturze powierzchni Ziemi, (licząc dla średniej temperatury powierzchni równej 15°C), wynosi około $12,6 \cdot 10^{24}$ MJ.

Energia zakumulowana w skorupie ziemskiej może występować w następujących formach (Górecki W. 2006; Węgrzyk J. 2010): hydrogeotermalnej – nośnikiem energii jest ciepła woda podziemna, petrogeotermalnej – nośnikiem energii są media (zwykle woda) wprowadzane otworami wiertniczymi do nagranych formacji skalnych, energia geociśnień – energia hydrauliczna zakumulowana w skorupie ziemskiej, energia magmy – źródłem anomalii cieplnych są ciała magmowe oraz intruzje gorącej magmy penetrujące uskoki tektoniczne. Energia geotermalna odgrywa istotną rolę w bilansie

energetycznym niektórych państw; w 2001 r. na Filipinach udział energii elektrycznej wytwarzanej z energii geotermalnej wyniósł 27% całkowitej energii, Kenii – 12,4%, Kostaryce – 11,4%, Islandii – 16%, Salwadorze – 4,3% (Dickson M. H., Fanelli M. 2004).

Światowy potencjał zasobów geotermalnych możliwych do wykorzystania, z ekonomicznego punktu widzenia, w procesie produkcji energii elektrycznej w 2050 r. szacowany jest na 140 GWe (Lako P. 2010).

Największa część zasobów energii geotermicznej jest zlokalizowana w suchych gorących skałach (HDR – Hot Dry Rocks), które występują niemal we wszystkich regionach świata na znacznej głębokości (od 4000 do 5000 m). Najbardziej zaawansowane badania w zakresie HDR prowadzone są w Japonii oraz w Europie Zachodniej.

Możliwości pokrycia potrzeb

Polska posiada znaczący potencjał i zasoby energii geotermalnej wielokrotnie przewyższający potrzeby energetyczne Polski, jednak przeważająca ilość wód geotermalnych charakteryzuje się niską entalpią i wysoką mineralizacją.

Duży potencjał energii geotermalnej w kraju wynika z obecności ogromnych i łatwo dostępnych zasobów ciepła, związanych z występowaniem trzech rozległych geotermalnych niecek osadowych na około 80% powierzchni kraju.

Bariery dla pokrycia potrzeb

Przyszłość energetyki geotermalnej zdeterminowana jest ekonomiką wytwarzania energii w warunkach lokalnych z uwzględnieniem warunków makroekonomicznych.

Wysokie koszty i duża niepewność związana z identyfikacją nowych złóż geotermalnych i oceny ich potencjału

sprawiają, że ryzyko realizacji projektu geotermalnego jest wysokie w porównaniu do innych źródeł energii.

Główne wskazane kierunki działań

Koszty wytwarzania energii elektrycznej w elektrowni geotermalnej są znacznie wyższe w porównaniu z kosztami energii elektrycznej otrzymanej w elektrowniach konwencjonalnych.

Problemy do wyjaśnienia

Technologia wykorzystania ciepła suchych gorących skał HDR należy do rodziny eksperymentalnych technologii, których wyniki nie są jeszcze zweryfikowane. W praktyce stwarza ona wiele problemów i jest bardzo kosztowna.

Wady energetyki geotermalnej to:

- możliwość wystąpienia ujemnego wpływu na środowisko; w przypadku eksploatacji otwartej uwalnia się radon i siarkowodór,
- możliwość wywołania lub zwiększenia częstotliwości zjawisk sejsmicznych w przypadku eksploatacji płynów geotermalnych lub zatłaczania wody do złoża,
- możliwość powodowania stopniowego osiadania gruntu (opadanie powierzchni ziemi) w trakcie wydobywania dużej ilości płynów geotermalnych.

ENERGETYKA SŁONECZNA

Sytuacja światowa i Europy

We wnętrzu Słońca w wyniku reakcji syntezy termojądrowej, polegającej na łączeniu lekkich jąder wodoru i przekształceniu w cięższe jądra helu wyzwala się ogromna ilość energii. Do Ziemi co roku dociera $5,6 \cdot 10^6$ EJ/rok energii w postaci promieniowania słonecznego. Natężenie promieniowania słonecznego docierającego do zewnętrznej warstwy atmosfery wynosi 1367 W/m^2 , jest to tzw stała słoneczna. Energia słoneczna charaktery-

zuje się największymi zasobami spośród odnawialnych źródeł energii szacowanymi na 788 000 EJ/a. Energia ta ma także najwyższy potencjał technicznie możliwy do wykorzystania, oceniany według różnych źródeł na 600 EJ/a (Malej J. 2009), a nawet od 1580 do 49 840 EJ/a (Michalski M. Ł. 2006).

Energia promieniowania słonecznego może być poddana trzem podstawowym rodzajom konwersji: fototermicznej, fotowoltaicznej, fotobiochemicznej.

Systemy fototermiczne wykorzystują tylko promieniowanie bezpośrednie do produkcji ciepła, natomiast fotowoltaiczne – również rozproszone promieniowanie do wytwarzania energii elektrycznej.

Możliwość pokrycia potrzeb

Natężenie promieniowania słonecznego w Polsce (średnie) wynosi $960\text{--}1163 \text{ W/m}^2$, a średnioroczna liczba godzin nasłonecznionych w roku wynosi 1390 do 1900. Największe nasłonecznienie na terenie naszego kraju występuje nad morzem pomiędzy kwietniem a wrześniem oraz w górach pomiędzy październikiem i marcem. Ze względu na stosunkowo długi okres jesienno-zimowy i częste zachmurzenia, roczne zasoby energii słonecznej w Polsce na jednostkę powierzchni są o około 50% mniejsze niż w takich krajach europejskich jak: Włochy, Grecja, Turcja, Francja, Hiszpania czy Portugalia i dwukrotnie mniejsze niż w krajach afrykańskich (Skoczek A. 2003).

Bariery dla pokrycia potrzeb

Energia słoneczna postrzegana jest jako jedno z najbardziej perspektywicznych spośród wszystkich odnawialnych źródeł energii. Wynika to z powszechnej dostępności tej formy energii, a także z olbrzymich jej zasobów. Postępujący wzrost jednostkowej ceny energii pozyskiwanej z konwencjonalnych źródeł i ciągle spa-

dek jednostkowej ceny energii słonecznej sprawia, że zainteresowanie nią systematycznie rośnie (Malej J. 2009, Mokrzycki E. (red.) 2011).

Główne wskazane kierunki badań

Główne kierunki badań i rozwoju technologii ogniw fotowoltaicznych obejmują (Malej J. 2009): ogniwa silikonowe i bezpostaciowe, ogniwa cienkowarstwowe, ogniwa modułowe, systemy membran fotowoltaicznych, generatory fotowoltaiczne indywidualne i współpracujące z systemem energetycznym, systemy hybrydowe.

Rozważane są koncepcje umieszczenia panelu fotowoltaicznego ponad warstwą chmur, gdzie zapewniony jest stały strumień energii świetlnej w ciągu całego dnia.

Opracowano także inną koncepcję wykorzystania sterowców do generacji ener-

gii elektrycznej w termalnej instalacji solarnej z naziemną turbiną parową.

Rozważana jest również koncepcja kosmicznej (satelitarnej) elektrowni słonecznej (Space Solar Power) umieszczonej na orbicie geostacjonarnej (35 tys. km) wytwarzającej energię elektryczną, która będzie przesyłana na powierzchnię Ziemi za pomocą lasera lub mikrofal

Problemy do wyjaśnienia

Kosmiczna elektrownia słoneczna (SSP) będzie bezpieczniejsza, bardziej ekologiczna i niezawodna od innych alternatywnych źródeł energii. Badania udowodniły, że możliwa jest transmisja energii przy gęstości wiązki mikrofal bezpiecznej dla wszystkich form życia, ale istnieją znaczne obawy co do skutków zdrowotnych jakie może wywołać taka wiązka. Ponadto prawdopodobne jest wystąpienie zakłóceń w komunikacji radiowej (Boyle G. 2004).

Tabela 6. Pozyskanie energii odnawialnej według rodzaju w latach 2001 – 2010

	2001	2006	2010	Struktura pozyskania [%]		
				2001	2006	2010
	TJ					
Biomasa	160	181	245			
	406	108	543	94,1	90,8	85,4
Paliwa ciekłe z biomasy	9	6 965	19 123	0,0	3,5	6,6
bioetanol	bd	3 542	4 538		1,8	1,6
biodiesel	bd	3 423	14 584		1,7	5,1
Biogaz	1 477	2 613	4 797	0,9	1,3	1,7
z odpadów	544	791	1 811	0,3	0,4	0,6
z oczyszczalni ścieków	933	1 803	2 652	0,5	0,9	0,9
Pozostały	0	19	334	0,0	0,0	0,1
Odpady komunalne	22	27	123	0,0	0,0	0,0
Energia geotermalna	120	535	563	0,1	0,3	0,2
Pompy ciepła	bd	33	888		0,0	0,3
Woda	8 369	7 352	10 512	4,9	3,7	3,7
Wiatr	49	922	5 992	0,0	0,5	2,1
Promieniowanie słoneczne	0	11	100	0,0	0,0	0,0
Razem	170	199	287			
	452	566	640	100,0	100,0	100,0

Źródło: GUS..., 2007, GUS ..., 2011

Tabela 7. Końcowe zużycie energii brutto ze źródeł odnawialnych w 2010 roku

Sektor	Końcowe zużycie energii brutto ze źródeł odnawialnych		Udział energii z OZE w końcowym zużyciu energii brutto
	TJ	ktoe	%
Ciepłownictwo i chłodnictwo	194 123	4 636	12,0
Energia elektryczna	31 475	894	6,7
Transport	27 732	887	5,9
Razem	235 004	6 417	9,5

Źródło: GUS..., 2011

Wady energetyki słonecznej to:

- budowa ogniw fotowoltaicznych wymaga wykorzystania pierwiastków toksycznych, takich jak: kadm, arsen, selen, tellur,
- instalacja ogniw słonecznych wymaga dużego terenu,
- natężenie nasłonecznienia na danym terenie zależy od klimatu.

Podsumowanie

W ostatnim dziesięcioleciu nastąpił w Polsce znaczący wzrost pozyskania energii ze źródeł odnawialnych, tym samym wzrósł udział energii ze źródeł odnawialnych w energii pierwotnej ogółem z poziomu 5,1% w roku 2001 do 9,0% w 2009 roku (GUS, 2011).

Rozwój pozyskania poszczególnych źródeł energii odnawialnej jest nierównomierny. Na przestrzeni ostatnich lat obserwuje się rozwój pozyskiwania wszystkich rodzajów energii odnawialnej. Szczególnie dynamiczny rozwój pozyskiwania paliw ciekłych (zwłaszcza biodiesla), energetyki wiatrowej oraz pomp ciepła zmienił w sposób zasadniczy strukturę pozyskiwania energii odnawialnej: w 2001 roku biomasa stała miała ponad 94% udział, a uzupełniana była w zasadzie tylko przez pozyskiwanie energii z wody (4,9% udział). W 2010 roku udział biomasy obniżył się do 85,4% a wody do 3,7%. Rośnie udział paliw ciekłych (do 6,6%

w 2010 roku) oraz energii wiatru (do 2,1%).

Dla osiągnięcia unijnych celów niezbędny będzie dalszy dynamiczny wzrost pozyskania i wykorzystania energii ze źródeł odnawialnych. Jest to wynikiem realizacji celów unijnych zapisanych w pakiecie klimatycznym, a w ostatnich latach również realizacji dyrektywy 2009/28/WE, która ustanawia obowiązkowe cele ogólne dla wszystkich krajów członkowskich w odniesieniu do całkowitego udziału energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto i w odniesieniu do udziału energii odnawialnej w transporcie. Ustanowione dla Polski cele na 2020 rok to 15% udział zużycia energii brutto ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto, a w tym 10% udział energii OZE w transporcie.

W tabeli 7 przedstawiono końcowe zużycie energii brutto ze źródeł odnawialnych ogółem i w ujęciu sektorowym oraz uzyskane udziały w ujęciu sektorowym w 2010 roku.

W kolejnych latach potrzebny będzie dalszy rozwój użytkowania energii odnawialnej. W warunkach Polski można spodziewać się dalszego rozwoju technologii współspalania biomasy, rozwoju wykorzystania promieniowania słonecznego i pomp ciepła do celów grzewczych, rozwoju energetyki wiatrowej i małych elek-

trowni wodnych oraz wzrostu wykorzystania biopaliw w transporcie.

Literatura

- BARZYK G., 2004 – Zastosowanie technologii czasu rzeczywistego w energetyce wiatrowej. *Energetyka* nr 12, s. 815–817.
- BOCZAR T., 2010 – *Wykorzystanie energii wiatru*. Wydanie PAK, Warszawa.
- BOYLE G., 2004 – Solar Photovoltaics. [W]: Boyle G., *Renewable Energy* (2nd Edition). Oxford University Press, Oxford, s. 66-104.
- BIEDRZYCKA A., 2004 – Energetyka wodna: nie jesteśmy potęgą. Małe hydroelektrownie dużymi producentami. *Gigawat Energia* 11.
- DICKSON M.H., FANELLI M., 2004 – What is geothermal energy? *International Geothermal Association*, www.geothermal-energy.org
- EUROOBSERVER, (2010) – *The State of Renewable Energies in Europe*.
- GAJ H., 2008 – Wybrane aspekty systemowej efektywności wykorzystania biomasy – współspalanie. *Czysta Energia* nr 12, s. 26–27.
- GOLEC T., 2004 – Współspalanie biomasy w kotłach energetycznych. *Energetyka* nr 7/8, s. 437–445.
- GOŁĘBIEWSKI S., KRZEMIENIŃ Z., 1998 – *Przewodnik inwestora małej elektrowni wodnej*. Fundacja Poszanowania Energii, Warszawa.
- GÓRECKI W. i in., 2006 – *Atlas zasobów geotermalnych formacji paleozoicznej na Niżu Polskim*. Ministerstwo Środowiska, Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Państwowy Instytut Geologiczny, Kraków.
- GUS..., 2007 – Energia ze źródeł odnawialnych w 2006 r. Główny Urząd Statystyczny. Informacje i opracowania statystyczne, Warszawa.
- GUS..., 2011 – Energia ze źródeł odnawialnych w 2010 r. Główny Urząd Statystyczny. Informacje i opracowania statystyczne, Warszawa.
- IEA..., 2002 – International Energy Agency. *Renewables in Global Energy Supply*. Paris.
- KAMIŃSKI J, MIROWSKI T., 2010 – Rozwój energetyki odnawialnej w Polsce. *Elektrownie* s. 48–52.
- KRUCZEK S. i in., 2008 – Kruczek S., Skrzypczak G., Muraszkowski R., 2008 – Spalanie i współspalanie biomasy z paliwami kopalnymi. *Czysta Energia* nr 6, s. 32–35.
- LAKO P., 2010 – *Geothermal heat and power. Energy Technology System Analysis Programme*. IEA ETSAP, Technology Brief E07, www.etsap.org.
- LINDZEN R.S.: *Global Warming: the Origin and Nature of the Alleged Scientific Consensus*, *Problemy Ekorozwoju*, vol. 5 no 2, 13-28, 2010.
- MALEJ J., 2009 – *Bezpieczeństwo energetyczne świata a ochrona ekosfery. Technologie odnawialnych źródeł energii, technologie jądrowe, termojądrowe i wodorowe*. Wyd. Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin.
- MICHALSKI M.Ł., 2006 – Światowe zasoby energii słonecznej i kierunki ich wykorzystania. *Czysta Energia*, nr 12, s. 16–18.
- MOKRZYCKI E. (red), 2011 – Gawlik L., Kryzia D., Mokrzycki E. (red), Uliasz-Bocheńczyk A., 2011 – *Rozproszone zasoby energii w systemie elektroenergetycznym*, IGSMiE PAN. Kraków, 257 s.
- PASKA J., KŁOS M., 2010 – Elektrownie wiatrowe w systemie elektroenergetycznym – przyłączenie, wpływ na

- system i ekonomika. *Rynek Energii* nr 1, s. 3–10.
- PIMENTEL D. (ed.) 2008 – *Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems. Benefits and Risks*. Springer, 504 p.
- PIMENTEL D., PATZEK T.W. (2005) – Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower. *Nat Resour Res*, v. 14, p.65–76.
- PROJEKT..., 2011 – Projekt rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 17 lutego 2011 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawięcia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii (wersja 2.6). Ministerstwo Gospodarki, Warszawa.
- SKOCZEK A., 2003 – Możliwości rozwoju fotowoltaiki w Polsce na tle programów rozwoju odnawialnych źródeł energii w Niemczech. *Czasopismo Techniczne* nr 94–97, s. 28–35.
- SKULIMOWSKA M., 2009 – Energetyka wiatrowa – szanse i zagrożenia. Notatka nr 32, Bruksela.
- SUBRAMANIAN M., 2010 – Global Energy Reserves, CH 12002 Energy Management in Chemical Industries.
- SOLIŃSKI I. i in., 2008 – Soliński I., Soliński B., Solińska M., 2008 – *Rola i znaczenie energetyki wiatrowej w sektorze energetyki odnawialnej*. *Polityka Energetyczna* t. 11, z. 1, s. 451–464.
- STELLER J., 2002 – Wybrane problemy rozwoju energetyki wodnej w Polsce i na świecie. Materiały VIII Konferencji Naukowo-Technicznej „Ogólnopolskie Forum Odnawialnych Źródeł Energii”, Warszawa, 28–30 października, Wyd. URM, s.3–31.
- SZTUBA W., MARCINKOWSKI B., 2009 – *Energetyka wiatrowa w Polsce*. Raport TPA Horwath i Domański, Zakrzewski Palinka, Warszawa.
- WĘGRZYK J., 2010 – *Elektrownie geotermalne – alternatywa w produkcji energii elektrycznej. Debata o Przyszłości Energetyki*, 4–7 maja, Wysowa-Zdrój.
- WIŚNIEWSKI G. i in., 2010 – Wiśniewski G., Michałowska-Knap P., Dziamski P., Regulski P., 2010 – *Gospodarcze i społeczne aspekty rozwoju morskiej energetyki wiatrowej w Polsce*. Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa.
- WAWRĘTY R., ŻELAZIŃSKI J., 2007 – *Środowiskowe skutki przedsięwzięć hydrotechnicznych współfinansowanych ze środków Unii Europejskiej*. Raport Towarzystwa na rzecz Ziemi i Polskiej Zielonej Sieci. Oświęcim – Kraków.
- ZUWAŁA J., REJDAK M., 2010 – Biomasa ciekła jako substytut ciężkiego oleju opałowego. *Karbo* nr 1, s. 88–94.
- WIŚNIEWSKI G. (red.), 2007 – *Możliwości wykorzystania odnawialnych źródeł energii w Polsce do roku 2020*. Praca wykonana na zamówienie Ministerstwa Gospodarki w Instytucie Energetyki Odnawialnej EC BREC, Warszawa

PARAMETRY POWIETRZA WEWNĘTRZNEGO A STĘŻENIE RADONU W KLIMATYZOWANYM POMIESZCZENIU DYDAKTYCZNYM

INDOOR AIR PARAMETERS AND RADON CONCENTRATION IN AIR-CONDITIONED AUDITORIUM

Izabela Bilka, Bernard Południk, Marzenna R. Dudzińska

Zakład Inżynierii Środowiska Wewnętrznego, Wydział Inżynierii Środowiska,
Politechnika Lubelska, email: izabela.bilka@pollub.edu.pl

ABSTRACT

Indoor air quality, an important factor influencing human health and well being, is mainly assessed on the basis of thermal and chemical parameters as well as aerosol concentration. Another important factor occurs to be radon ^{222}Rn . Concentration of this invisible, odorless radioactive gas and its radioactive solid decay products can have a significant impact on premises users' health. There is a lot of information about radon levels in different premises worldwide. In this study, the analysis of indoor air parameters and aerosol concentration impact on radon and its decay product concentrations were performed. Measurements were undertaken in air-conditioned auditorium of Environmental Engineering Department, Lublin University of Technology, Lublin, Poland. Indoor air temperature, its humidity and aerosols concentration were monitored for four weeks. It was found that radon gas concentration and its decay products are dependent on thermal parameters, aerosol concentration, students attendance and air exchange rate.

Keywords: radon, indoor air quality.

1. Wprowadzenie

Według Światowej Organizacji Zdrowia jakość powietrza wewnętrznego ma większy wpływ na nasze zdrowie i samopoczucie niż powietrze zewnętrzne. Dzieje się tak nie tylko dlatego, że w pomieszczeniach spędzamy ponad 80% czasu, ale także dlatego, że stężenia wielu substancji mogą występować w pomieszczeniach w wyższych stężeniach niż w powietrzu atmosferycznym.

Ocenę jakości środowiska wewnętrznego przeprowadza się najczęściej na podstawie parametrów termicznych, chemicznych (VOC) i zawartości aerozoli w powietrzu wewnętrznym (ASHRAE Standard 62 2007). Czynniki te w decydujący sposób wpływają na subiektywne odczucie komfortu. Bardzo ważna jest ta-

kże obecność w powietrzu wewnętrznym radonu ^{222}Rn . Poziom stężenia tego niewyczuwalnego zmysłami radioaktywnego gazu, a także radioaktywnych stałych produktów jego rozpadu może mieć istotny wpływ na zdrowie użytkowników pomieszczeń.

Radon w pomieszczeniach pochodzi głównie z dostarczanego do wewnątrz powietrza, uwalniany z gleby i podłoża skalnego. Radon obecny w powietrzu glebowym może przedostawać się poprzez szczelności konstrukcji, otwory instalacyjne itp., i przemieszcza się do pomieszczeń mieszkalnych za sprawą efektu kominowego. Poziom radonu w glebie zależy od jej właściwości fizykochemicznych oraz budowy geologicznej

obszaru, na którym budynek jest posadowiony.

Ilość wnikającego do pomieszczeń mieszkalnych radonu zależy również od zmian ciśnienia atmosferycznego (Marley 1999) oraz różnicy temperatur powietrza wewnątrz budynku oraz na zewnątrz (Karpińska 2004).

Istnieją doniesienia literaturowe, że wpływ na poziom radonu może mieć również stężenie aerozoli. Stwierdzono, że koncentracja aerozoli poniżej 8000 n/cm^3 , powinna być brana pod uwagę, jako czynnik istotnie wpływający na stężenie radonu i produktów jego rozpadu (Machaj 2004). Wpływ na poziom radonu w pomieszczeniu ma także rozkład wielkości cząstek aerozolowych, ponieważ wpływa on na prędkość osadzania się tych cząstek na powierzchniach (Morawska 1996).

Inne czynniki mające wpływ na stężenie radonu w powietrzu wewnętrznym to między innymi: rozmieszczenie pomieszczeń, wpływ wiatru, rodzaj użytych materiałów budowlanych i wykończeniowych oraz występowanie pokrywy śnieżnej i ilość opadów.

Najczęściej badane parametry, w kontekście zmian stężenia radonu w środowisku wewnętrznym, to temperatura wewnętrzna, ciśnienie atmosferyczne, różnica temperatur powietrza wewnętrznego i zewnętrznego oraz zawartość wilgoci w powietrzu.

Najbardziej znaczącym czynnikiem zdaje się być rodzaj wentylacji i krotność wymian powietrza w pomieszczeniu, co było przedmiotem badań (Cavallo 1996, Karpińska 2004, Lee 2000).

Badania stężenia radonu prowadzono w wielu krajach – zwykle na terenach, gdzie, ze względu na budowę geologiczną, spodziewano się jego podwyższonych poziomów. Badania zależności stężenia od parametrów powietrza wewnętrznego są niepełne i prowadzone zwykle w warun-

kach modelowych - w komorach klimatycznych (Stawarz 2006). Jak wykazano, podwyższone stężenia radonu mogą występować lokalnie, na różnych terenach, w tym w Polsce, nie tylko w Sudetach, ale także na Lubelszczyźnie (Kozak 2012).

2. Metoda badawcza

Badania stężenia radonu ^{222}Rn i jego pochodnych w zależności od parametrów termicznych panujących w pomieszczeniu, przeprowadzono w klimatyzowanej auli Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej. Może ona pomieścić 200 studentów. System sterowania, w który wyposażona jest aula, pozwala na kontrolowane zmiany wilgotności i temperatury oraz ilości doprowadzanego powietrza wentylacyjnego.

Pomieszczenie auli znajduje się w części budynku Wydziału Inżynierii Środowiska oddanej do użytku w 2007 r. Całość wykończona jest nowoczesnymi materiałami – ściany zostały pomalowane farbą akrylową, a podłoga pokryta wykładziną dywanową oraz gresem. W wewnętrznych ścianach, zorientowanych na południowy zachód i północny wschód, znajdują się okna przysłonięte żaluzjami. Nawiewniki świeżego powietrza umieszczone są w suficie, a kratki wywiewne w dolnej części sali, pod podwyższeniem sceny.

Budowa geologiczna terenu, na którym wzniesiony został Wydział Inżynierii Środowiska wskazuje, że pod warstwą niekontrolowanych nasypów występują głównie lessy, wykształcone jako pyły piaszczyste i pyły warstwowane piaskiem drobnoziarnistym.

Do ciągłego pomiaru stężenia radonu w auli, przy obecności, jak i nieobecności studentów, wykorzystana została komora jonizacyjna AlphaGUARD PQ2000. Stężenie produktów rozpadu radonu mierzone było za pomocą miernika SARAD EQF

3220. Do pomiaru masowych koncentracji aerozoli zastosowano TSI 8533 DU-STRAK DRX oraz OPS 3330. Ilościowe koncentracje aerozoli mierzone były za pomocą miernika TSI P-Trak 8525.

Zastosowana aktywna metoda pomiaru stężenia radonu i produktów jego rozpadu umożliwiła ciągłą analizę tych stężeń w trakcie zmian pozostałych mierzonych wielkości.

Pomiary stężenia radonu ^{222}Rn oraz jego pochodnych w pomieszczeniu auli WIŚ prowadzono przez okres czterech tygodni. Badania prowadzono nieprzerwanie w okresie przejściowym sezonu grzewczego, od 5 do 26 kwietnia. Cykle pomiarowe wszystkich urządzeń wynosiły 30 min, co daje ok. 500 punktów pomiarowych. Oprócz stężenia radonu ^{222}Rn i jego pochodnych, wyrażonego jako stężenie równoważne EEC (Equilibrium Equivalent Concentration), przeprowadzono ciągłe pomiary ciśnienia atmosferycznego, temperatury, wilgotności względnej oraz stężenia ilościowego i masowego aerozoli w badanym pomieszczeniu.

Aparatura pomiarowa została ustawiona na wysokości blatu roboczego (ok. 80 cm), w strefie przebywania słuchaczy. Pomiary prowadzone były zarówno pod nieobecność, jak i przy obecności studentów. Na skutek włączania i wyłączenia systemu klimatyzacyjnego, zmianom ule-

gała również krotność wymian powietrza w pomieszczeniu.

W trakcie pomiarów nie generowano warunków wyłącznie na potrzeby prowadzonych badań. Przez cały okres pomiarowy, aula była użytkowana zgodnie ze swoim przeznaczeniem, przy zachowaniu warunków komfortu dla przebywających w pomieszczeniu osób.

Dokładność pomiarów stężenia radonu wraz z jego pochodnymi wynosi 3cpm/(kBq/m³), co oznacza błąd $\pm 0,05 \text{ Bq/m}^3$ na każde zmierzone 1000 Bq/m³.

Analizę statystyczną wyników wykonano w programie Statistica 10.

3. Dyskusja wyników

W badanym okresie zmierzone stężenia radonu wahały się w zakresie od 6,58 Bq/m³ do 85,57 Bq/m³. Temperatura powietrza wewnętrznego przyjmowała wartości od 20,85 °C do 37,81 °C, a wilgotność względna od 13,86 % do 35,56 %.

Wartości te, w większości, wykraczają poza obszar komfortu cieplnego. W Tabeli 1 zestawiono wartości średniej arytmetycznej \bar{X} , mediany Me , odchylenia standardowego SD oraz pierwszego Q_1 i trzeciego kwartyła Q_3 z próby dla poszczególnych mierzonych wielkości.

Wyraźne różnice pomiędzy wartościami zmierzonych wielkości zaobserwowano dla okresów od 5. do 11. kwietnia oraz od 11. do 26. kwietnia.

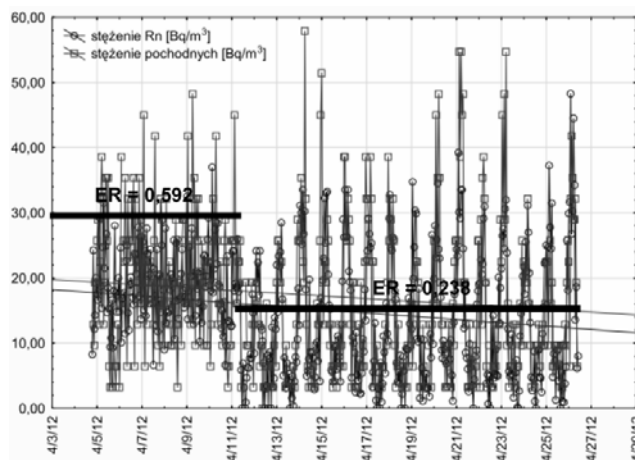
Tabela 1. Zakres zmian i wartości średnie mierzonych parametrów w pomieszczeniu auli WIŚ.

Wielkość	j.m.	Min	Max	Q_1	Q_3	\bar{X}	Me	SD
C_{Rn}	Bq/m ³	6,58	85,57	13,16	26,33	21,30	19,75	13,24
EEC_{Rn}	Bq/m ³	0,02	18,49	1,56	9,64	6,45	6,93	4,37
t	°C	20,85	37,81	24,19	28,24	26,51	24,20	3,23
p_b	mbar	974	995	979	987	983	983	4,87
RH	%	13,86	35,56	22,18	25,16	23,49	24,20	3,23
c_n	n/cm ³	1133	13935	2391	5112	4115	3449	2398
c_m	µg/cm ³	0	249	10	31	26	20	26,84

Tabela 2. Zmiany mierzonych parametrów w pomieszczeniu auli WIŚ dla pomiarów bez studentów (SN) oraz przy obecności studentów (SO).

Wielkość	j.m	Min	Max	Q ₁	Q ₃	X	Me	SD
		SN/ SO	SN/ SO	SN/ SO	SN/ SO	SN/ SO	SN/ SO	SN/ SO
C _{Rn}	Bq/m ³	6,6/ 6,6	65,8/ 85,6	13,2/ 6,6	33,0/ 26,3	23,3/ 20,4	19,8/ 19,8	12,3/ 13,6
EEC _{Rn}	Bq/m ³	5,0/ 0,0	18,5/ 9,7	7,5/ 0,6	11,3/ 5,8	9,6/ 3,2	9,5/ 1,6	2,8/ 3,1
t	°C	20,9/ 22,6	25,6/ 37,8	22,1/ 27,5	23,5/ 28,3	22,8/ 27,9	22,9/ 28,1	1,06/ 1,07
p _b	mbar	976/ 974	995/ 995	981/ 979	989/ 985	985/ 982	986/ 982	5,39/ 4,38
RH	%	13,9/ 17,7	25,2/ 35,6	17,0/ 23,6	24,2/ 25,7	20,7/ 24,6	22,1/ 24,5	3,59/ 2,34
c _n	n/cm ³	1193/ 1133	11008/ 13935	2136/ 2507	5975/ 4989	4261/ 4064	3544/ 3411	2497/ 2362
c _m	µg/cm ³	15/ 0	63/ 249	20/ 9	31/ 31	27/ 25	23/ 18	10,4/ 29,0

SN – studenci nieobecni,
SO – studenci obecni.

Rys. 1. Stężenie radonu ²²²Rn i jego pochodnych w auli WIŚ.

Były one spowodowane przerwą od zajęć dydaktycznych, podczas której aula nie była użytkowana, w związku z czym nie był uruchamiany system klimatyzacji. Rozkład poszczególnych wielkości z uwzględnieniem obecności lub nieobecności studentów w badanym pomieszcze-

niu zaprezentowano w Tabeli 2. Podczas nieobecności studentów zanotowano wyższe średnie stężenie radonu ²²²Rn oraz jego pochodnych. Niższa była natomiast średnia temperatura w pomieszczeniu i wilgotność względna. Koncentracja ilościowa i masowa aerozoli oraz ciśnienie

atmosferyczne były niższe w okresie prowadzenia zajęć dydaktycznych w badanym pomieszczeniu. Stężenie radonu ^{222}Rn i jego pochodnych EEC charakteryzuje mniejsze odchylenie standardowe w okresie nieobecności studentów.

Do określenia zależności pomiędzy stężeniem radonu ^{222}Rn obecnego w powietrzu wewnętrznym a stężeniem jego pochodnych, posłużył wskaźnik równowagi ER (*Equilibrium Ratio*). Obliczono go jako stosunek koncentracji wszystkich krótkożyciowych pochodnych radonu ^{222}Rn do stężenia tego pierwiastka w danym momencie, co można zapisać za pomocą równania:

$$ER = \frac{EEC_{Rn}}{C_{Rn}} \quad (3.1)$$

gdzie:

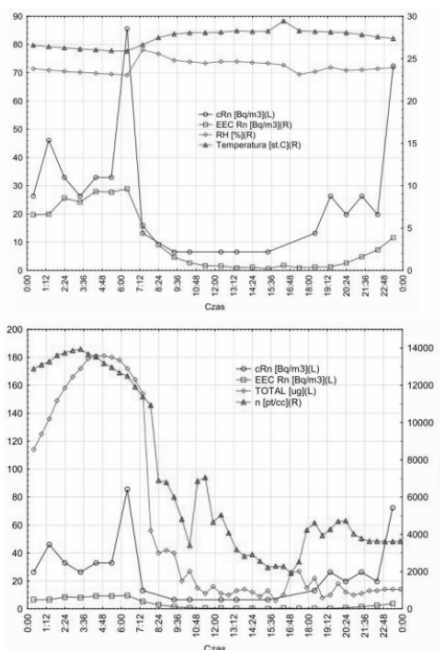
EEC_{Rn} – stężenie równoważne krótkożyciowych produktów rozpadu, [Bq/m^3],
 C_{Rn} – stężenie radonu ^{222}Rn , [Bq/m^3].

Na podstawie danych otrzymanych z pomiarów określono rzeczywistą wartość współczynnika równowagi ER, którą przedstawiono na Rysunku 1. Wartość średnia tego parametru różni się o 248% dla okresu podczas obecności studentów w porównaniu z okresem nieobecności studentów.

Zmiany mierzonych wielkości w cyklu dobowym przedstawiono na Rysunku 2. Jako okres referencyjny posłużyła doba, w której zanotowano największe chwilowe stężenie radonu – 14 kwietnia 2012 r. Najwyższe stężenie radonu ^{222}Rn w badanym pomieszczeniu, występowało nad ranem, tuż po wschodzie słońca. W tym czasie zanotowano najwyższe chwilowe stężenie rozpatrywanego pierwiastka w całym okresie pomiarowym.

Wraz z pojawieniem się użytkowników pomieszczenia (i uruchomieniem systemu klimatyzacyjnego), stężenie radonu

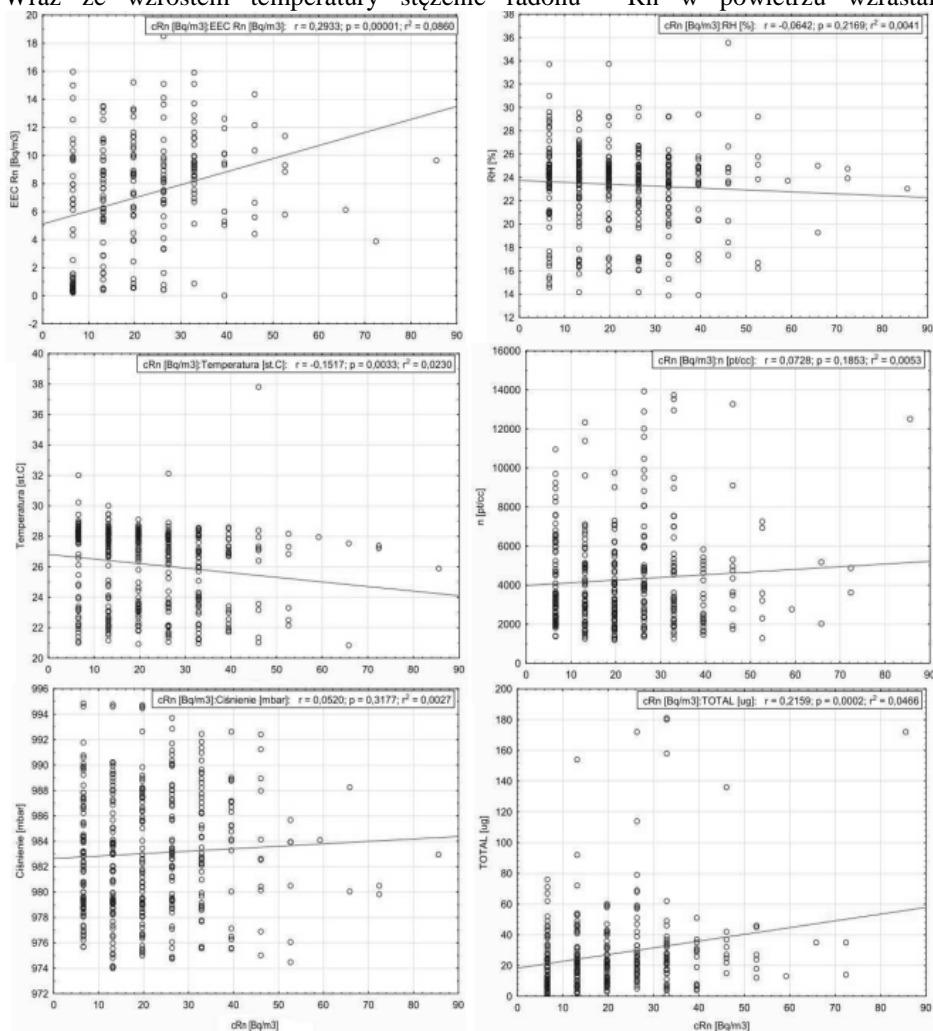
i jego pochodnych spadało. W porównaniu z okresem nocnym wzrastały wartości temperatury i wilgotności względnej. Praca wentylacji mechanicznej zapewniała również obniżenie poziomów koncentracji ilościowej i masowej aerozoli. Zwiększenie ilości wymian powietrza w pomieszczeniu wpływało więc pozytywnie na warunki higieniczne powietrza wewnętrznego. W godzinach od 8.00 do 18.00 warunki w pomieszczeniu utrzymywały się na względnie stałym poziomie. Po zakończeniu pracy układu klimatyzacyjnego, stężenie radonu ^{222}Rn i jego pochodnych oraz koncentracja aerozoli wzrastały.



Rys. 2. Dobowa zmienność mierzonych parametrów na przykładzie doby o największym chwilowym stężeniu radonu ^{222}Rn .

Rozkład dobowy parametrów termicznych powietrza oraz stężenia radonu i jego pochodnych, potwierdza istotny wpływ obecności użytkowników na wielkość badanych parametrów.

Wraz ze wzrostem temperatury stężenie radonu ^{222}Rn w powietrzu wzrastało.



Rys. 4. Zależność parametrów termicznych powietrza wewnętrznego od stężenia radonu ^{222}Rn w auli WIS

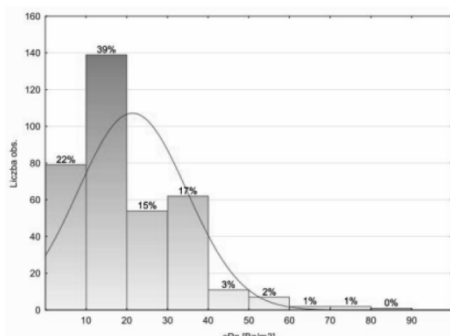
Uzasadnione jest więc prowadzenie badań w warunkach rzeczywistych - badania modelowe przeprowadzane w warunkach laboratoryjnych mogą dawać mniej wiarygodne wyniki.

Tendencje pojawiające się w cyklu dobowym były zgodne z tendencjami tych samych wielkości rozłożonych na dłuższe

okresy pomiarowe o takich samych właściwościach (system klimatyzacji włączony lub wyłączony).

Na podstawie otrzymanych danych opracowano histogram rozkładu stężenia radonu ^{222}Rn w badanym pomieszczeniu, co przedstawiono na Rysunku 3. Największy udział wśród otrzymanych wyników

miały wartości z przedziału $10\text{--}20\text{ Bq/m}^3$. 93% wyników to stężenia poniżej 40 Bq/m^3 . Żaden z zanotowanych wyników nie przekraczał 200 Bq/m^3 , określonych przez Zarządzenie Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki jako dopuszczalne stężenie radonu w budynkach oddanych do użytku po 1 stycznia 1998 r.



Rys.3. Histogram rozkładu stężenia radonu ^{222}Rn w auli WIŚ.

Zbiorcze wykresy rozrzutu stężenia pochodnych, temperatury, ciśnienia atmosferycznego, wilgotności względnej oraz koncentracji ilościowej i masowej aerozoli, w zależności od stężenia radonu ^{222}Rn przedstawiono na Rysunku 4. Linia ciągła oznacza dopasowanie liniowe. Wartość współczynnika korelacji R dla poszczególnych wielkości waha się od $-0,1517$ do $0,2933$. Oznacza to, że wyniki stężenia radonu ^{222}Rn i parametrów termicznych nie wykazują statystycznie istotnego związku liniowego.

Zależności pomiędzy stężeniem radonu ^{222}Rn a temperaturą, ciśnieniem atmosferycznym i wilgotnością względną przedstawiono za pomocą trójwymiarowych wykresów płaszczyznowych (Rys. 5).

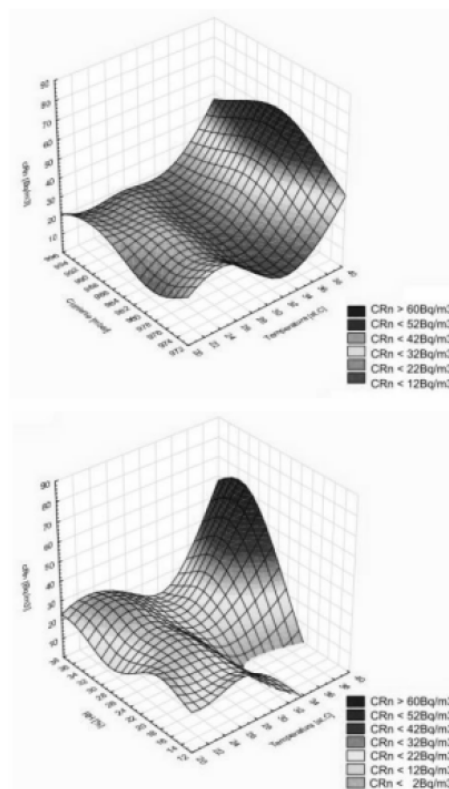
Minimum lokalne stężenia radonu względem temperatury, wystąpiło przy $t = 34^\circ\text{C}$, co mogło być związane z działaniem systemu klimatyzacji, który utrzymując temperaturę na maksymalnym

zadany poziomie, zwiększa krotność wymian powietrza i nie pozwala radonowi gromadzić się w pomieszczeniu.

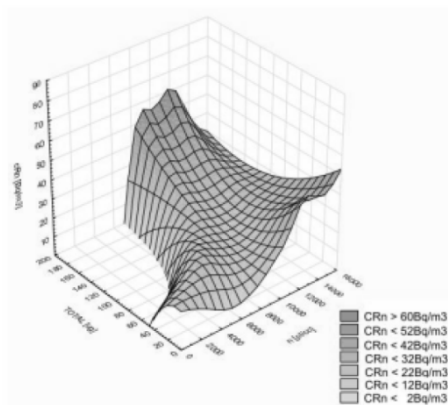
Nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu wilgotności względnej i ciśnienia atmosferycznego na stężenie radonu w środowisku wewnętrznym.

W analogiczny sposób przedstawiono zależność pomiędzy koncentracjami ilościową oraz masową cząstek aerozolowych (Rys. 6.).

Stężenie radonu ^{222}Rn nie wykazuje jednoznacznego powiązania z koncentracją ilościową lub masową aerozoli.



Rys. 5. Stężenie radonu ^{222}Rn w zależności od temperatury, ciśnienia atmosferycznego i wilgotności względnej.



Rys. 6. Stężenie radonu ^{222}Rn w zależności od koncentracji ilościowej i masowej cząstek aerozolowych.

4. Wnioski

Średnie stężenie radonu w całym okresie pomiarowym wyniosło $21,3 \text{ Bq/m}^3$.

W pomieszczeniu zanotowano wyższe stężenie radonu przy nieobecności studentów.

Średnia wartość współczynnika równowagi ER dla całego okresu pomiarowego wyniosła 0,433, co jest zgodne z ustaleniami komisji ONZ UNSCEAR.

Wraz ze wzrostem temperatury, podnosi się stężenie radonu ^{222}Rn w powietrzu. Minimum lokalne stężenia rozpatrywanego pierwiastka względem temperatury, występuje dla $t = 34^\circ\text{C}$.

Wilgotność względna i ciśnienie atmosferyczne nie wykazują silnego wpływu na stężenie radonu w środowisku wewnętrznym.

Stężenie radonu ^{222}Rn nie wykazuje silnego, jednoznacznego powiązania z koncentracją ilościową lub masową aerozoli.

Czynnikiem najsilniej wpływającym na stężenie radonu w powietrzu wewnętrznym jest obecność studentów w pomieszczeniu, a co za tym idzie krotkość wymian powietrza.

Badania sfinansowano z projektu badawczego PB 7454/B/T02/2011/40.

Literatura

- ASHRAE Standard 62. 2007. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers.
- CAVALLO A., GADSBY K., REDDY T. A. 1996. Comparison of natural and forced ventilation for radon mitigation in houses. *Environment International*. Vol.22 Suppl.1: 1073-1078.
- FUCIC A., FUCIC L., KATIC J., STOJKOVIC R., GAMULIN M., SEFEROVIC E. 2011. Radiochemical indoor environment and possible health risks in current building technology. *Building and Environment*. Vol.46: 2609-2614.
- KARPIŃSKA M., MNICH Z., KAPAŁA J., ANTONOWICZ K. 2004. Seasonal changeability of indoor radon concentration in one-family house. *Nukleonika*. Vol.49 No.1: 33-36.
- KOZAK K., DUDZIŃSKA M. R., MAZUR J., POŁEDNIK B., GRZADZIEL D. 2012. Radon exposures in premises in the Lublin region, eastern Poland. *Healthy Buildings 2012*. Paper ID: 2B.11.
- LEE T. K. C., YU K. N. 2000. Effects of air conditioning, dehumidification and natural ventilation on indoor concentrations of ^{222}Rn and ^{220}Rn . *Journal of environmental radioactivity*. Vol.47: 189-199.
- MACHAJ B., URBAŃSKI P. 2004. Influence of aerosol concentration and multivariate processing on the indication of radon progeny concentration in air. *Nukleonika*. Vol.49 No.3: 123-129.
- MARLEY A., DENMAN A.R., PHILLIPS P.S. 2000. Examination of the influence of water-heated central heating systems on the levels of radon

- and radon progeny in the workplace. *Radiation Measurements* 32: 15–25.
- MARLEY F. 1999. Investigation of atmospheric, mechanical and other pressure effects influencing on the levels of radon and radon progeny in buildings. *Health Phys.* 77:556-570.
- MORAWSKA L., JAMRISKA M. 1996. Deposition of radon progeny on indoor surfaces. *J. Arrnsol Sci.* Vol.27 No.2: 305-312.
- RAPORT KOMITETU NAUKOWEGO ONZ-UNSCEAR (The United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation). 1993.
- SINGH M., SINGH K., SINGH S., PAPP Z. 2008. Variation of indoor radon progeny concentration and its role in dose assessment. *Journal of Environmental Radioactivity.* 99: 539-545.
- STAWARZ O., KARPIŃSKA M., MAMONT-CIEŚLA K. 2006. Investigation of the influence of high humidity and exposure duration on the measurement results of radon concentration by means of PicoRad system In the CLOR calibration chamber. *Nukleonika.* Vol.51 Suppl.2: 53-57.
- STEVANOVIC N., MARKOVIC V. M., NIKEZIC D. 2009. Deposition rates of unattached and attached radon progeny in room with turbulent airflow and ventilation. *Journal of Environmental Radioactivity.* Vol.100: 585-589.

WYDZIELANIA ERYTRYTOLU ZA POMOCĄ PROCESÓW ADSORPCJI PO BIOKONWERSJI GLICEROLU PRZEZ DROŹDŹE *YARROWIA LIPOLITYCA*

THE EXCRETION OF ERYTHRITOL BY ADSORPTION PROCESSES AFTER THE GLYCEROL BIOCONVERSION BY *YARROWIA LIPOLITICA*

Karolina Cieślak, Ewa Kaczorek, Justyna Werner, Andrzej Olszanowski

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, karolina.cieslak@put.poznan.pl

ABSTRACTS

Are under investigation in the search for substances of natural origin which have salubrious benefits and for using for that aim of waste materials from the industry. It is intended primarily for product development which are dietary supplements. These functional food ingredients include also erythritol. This compound is a compound of the group of 4-carbon polyols containing four hydroxyl groups. It is characterized by a number of valuable properties. The most important include sweetness comparable to sucrose, low calorie and no effect on insulin levels in the blood after eating, as well as not to cause tooth decay and it is characterized by a cooling taste. The most popular of the microorganisms capable of production of erythritol and characterized by considerable productivity of this compound are: *Aureobasium*, *Moniliella*, *Pseudozyma tsukabeansis* and *Yarrowia lipolytica*. On the other hand, along to the growing importance of biodiesel, grows the problem of the exploitation of glycerin, which is a waste material, in the process of obtaining of bio-fuel. Recently it was found that glycerol can be successfully used as a feedstock for the production of erythritol.

Keywords: erythritol, glycerol waste, bioconversion, adsorption

1. Wprowadzenie

Erytrytol jest cukrem nowej generacji, jest on niemal w 80% absorbowany w jelicie cienkim człowieka i od razu wydalany w niemetabolizowanej postaci wraz z moczem. Ponadto jest dobrze tolerowany przez organizm ludzki, nie powoduje dyskomfortu trawiennego, wzdęć oraz działania przeczyszczającego. W odróżnieniu od tradycyjnie stosowanych cukrów, nie powoduje także podniesienia poziomu insuliny i glukozy we krwi (Heikkilä 2001), dlatego jest bezpieczny dla diabetyków. Związek ten jest dobrym akceptorem wolnych rodników, stąd wy-

nika jego zastosowanie jako antyoksydantu, np. w zapobieganiu hiperглиkemii czy stresu oksydacyjnego (Den Hartog 2006). Nawet przekroczenie zalecanej dziennej dawki nie powoduje efektów zagrażających zdrowiu i życiu zwierząt i ludzi (Moon 2010). Erytrytol może być produkowany metodami chemicznymi i mikrobiologicznymi. Metody chemiczne, z powodu niskiej wydajności stosunkowo dawno zostały wyparte, przez znacznie bardziej efektywne i przyjazne dla środowiska, metody biotechnologiczne produkcji erytrytolu. Na chwilę obecną do-

wiedziono, że erytrytol może być produkowany przy udziale następujących osmotofilnych drożdży: *Pseudozyma tsukubaensis* (Moon 2010), *Pichia*, *Candida*, *Torulopsis*, *Moniliella*, *Aureobasidium sp.*, *Trichosporon* (Lin 2005) oraz *Yarrowia lipolytica* (Rymowicz 2008). Procesy te zachodzą w warunkach aerobowych (beztlenowych). Większość z wyżej wymienionych mikroorganizmów, w warunkach anaerobowych (tlenowych), przy pozostawieniu pozostałych czynników procesu niezmiennych, w porównaniu z procesami aerobowymi, jest zdolna do produkcji również etanolu. Niewiele jest szczepów produkujących erytrytol w warunkach tlenowych. Jednakże do takich mikroorganizmów można zaliczyć szczepy *Leuconostoc menos* (Park 1998). Surowcami w procesach otrzymywania erytrytolu przy udziale mikroorganizmów mogą być glukoza, sacharoza, glicerol. W doświadczeniach opisywanych w literaturze (Rymowicz 2009) przedstawione są przypadki wykorzystania glicerolu powstałego jako produkt uboczny reakcji transestryfikacji I do chwili obecnej stanowiącego niezagospodarowany produkt klasyfikowany jako odpad. Glicerol ten zawiera do 860 g/L czystej gliceryny oraz 65 g/L NaCl. Proces ten prowadzony przy użyciu drożdży *Yarrowia lipolytica* *Wratislawia* K1, przy początkowym stężeniu glicerolu wynoszącym 300 g/L, w porównaniu z innymi biologicznymi metodami produkcji tego samego produktu, charakteryzuje się dużą wydajnością (nawet do 170 g/L otrzymanego erytrytolu). Biosynteza może być prowadzona w zakresie pH 2,5-6,5. Jednocześnie powstaje kwas cytrynowy, zaliczany w tej metodzie jako produkt uboczny. Najkorzystniejszy efekt końcowy obserwuje się przy pH wynoszącym 3,0, w którym to zawartość erytrytolu w brzezce pofermentacyjnej wynosi

170 g/L, a zawartość kwasu cytrynowego jest na poziomie zerowym. Zwiększenie pH medium do wartości 5,5 powoduje znaczny wzrost ilości produkowanego kwasu cytrynowego nawet do 106 – 108 g/L. Można zatem wnioskować, że zmiana kwasowości środowiska może warunkować ilość produktu końcowego (Lipińska 2010). Jednak obecnie ten produkt, pochodzenia naturalnego, wykazujący właściwości prozdrowotne nie znajduje szerokiego zastosowania w przemyśle ze względu na swoją wysoką cenę. Biorąc jednak pod uwagę, że coraz większym uznaniem konsumentów, z uwagi na rosnące zainteresowanie społeczeństwa zdrowym stylem życia, cieszą się produkty prozdrowotne podziwane jest, że oczekiwania konsumentów wobec jakości produktów żywnościowych będą nadal wzrastać, co może przełożyć się bezpośrednio na wzrost zapotrzebowania żywności funkcjonalnej, taka z pewnością będzie ta z dodatkiem erytrytolu.

Glicerol pochodzenia odpadowego posiada stosunkowo niską cenę jako surowiec, co pozwoli znacznie obniżyć cenę końcowego produktu - erytrytolu. Pozostaje kwestia opłacalności rachunku ekonomicznego procesu samego oczyszczenia i wydzielenia erytrytolu z roztworu brzezki pofermentacyjnej. Dlatego też celem prowadzonych badań jest zastosowanie adsorpcji podczas prowadzenia konwersji odpadowego glicerolu do erytrytolu oraz dobór odpowiedniego adsorbentu służącego wydzieleniu produktów biokonwersji glicerolu z mieszanin pofermentacyjnych. Roztwory pofermentacyjne są mieszaninami wieloskładnikowymi, zawierającymi, oprócz głównego produktu - erytrytolu, szereg produktów ubocznych oraz zanieczyszczeń tj. arabitol, mannitol, kwasy cytrynowy czy α -ketoglutarynowy, stąd też narasta konieczność doboru odpowiednio selektywnego

sorbentu. W tym celu przebadano szereg adsorbentów zarówno z grupy węgla aktywnych jak i powszechnie dostępnych adsorbentów handlowych. Badania stopnia zatrzymania poszczególnych składników brzezki na w/w adsorbentach prowadzone były na brzezkach pofermentacyjnych pochodzących z biokonwersji odpadowego glicerolu w kierunku erytrytolu przeprowadzonej przez drożdże *Yarrowia lipolytica*. Analizy ilościowe oraz jakościowe składu brzezki pofermentacyjnych wykonane zostały za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC z tandemowym detektorem MS/MS.

2. Materiały i metody

Badania mające na celu dobór odpowiedniego, adsorbentu służącego do wydzielenia erytrytolu z brzezki pofermentacyjnych po biokonwersji odpadowego glicerolu, przeprowadzono na wybranych adsorbentach. Jedną grupą stosowanych adsorbentów były węgle aktywne o zróżnicowanym uziarnieniu: 4-8 mesh, 8-20 mesh, 20-60 mesh oraz 100-400mesh. Drugą grupę stanowiły sorbenty dostępne handlowo tj.: Diaion SK 116, Amberlite XAD 4, Poropac typu Q oraz sita molekularne - molecular sieve 5A.

Przedmiotem badań było 5 roztworów pofermentacyjnych otrzymanych z hodowli *Yarrowia lipolytica* na glicerolu po-

chodzenia odpadowego z produkcji biodiesla, w kierunku otrzymania erytrytolu.

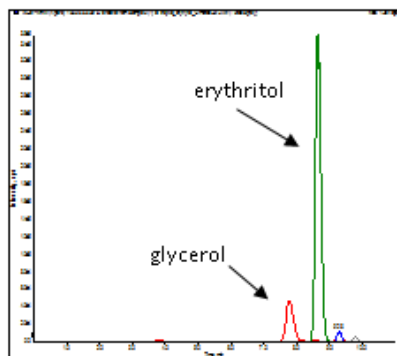
Adsorpcje prowadzono metodą statyczną w kolbach stożkowych do których zadozowano po 5 ml brzezki pofermentacyjnej do wcześniej nasypanego adsorbentu (0,3 g). Po 60 min wytrząsania roztwory zostały przesączone i zanalizowane pod względem ilościowym i jakościowym za pomocą chromatografu cieczowego Ultimate 3000 RSLC, Dionex z tandemowym detektorem MS/MS. Do analizy cukrów: erytrytolu, mannitolu, arabitolu oraz glicerolu użyto kolumny firmy TSK gel Amide 80 firmy Tosoh Bioscience, natomiast zawartość kwasów karboksylowych tj.: kwasu cytrynowego oraz kwasu α -ketoglutarynowego, zanalizowano przy użyciu kolumny TSK gel ODS – 100V, również firmy Tosoh Bioscience z obojętną powierzchnią krzemionki na tym samym chromatografie.

3. Rezultaty

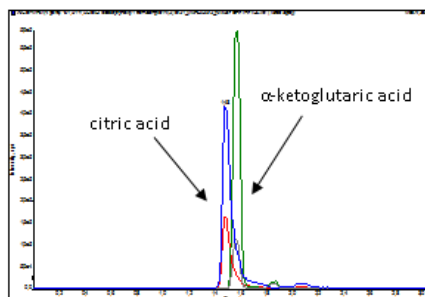
W wyniku przeprowadzonych analiz chromatograficznych otrzymanych pięciu roztworów pofermentacyjnych, po biokonwersji odpadowego glicerolu w kierunku erytrytolu oznaczono ich skład ilościowy i jakościowy. Zawartość poszczególnych składników została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1. The composition of post-fermentation worts.

	composition of worts [g/l]					
	Erythritol [g/l]	Arabitol [g/l]	Mannitol [g/l]	Glycerol [g/l]	Citric acid [g/l]	α -ketoglutamic acid [g/l]
Wort A	254,2	0,0	3,7	0,0	5,3	3,7
Wort B	130,7	0,0	2,2	2,0	0,0	0,0
Wort C	52,9	0,7	10,2	2,8	4,7	4,0
Wort D	143,5	2,5	5,2	0,0	16,4	0,8
Wort E	49,6	1,1	11,8	23,6	5,8	5,0



Rys. 1. Chromatogram of wort of polyols



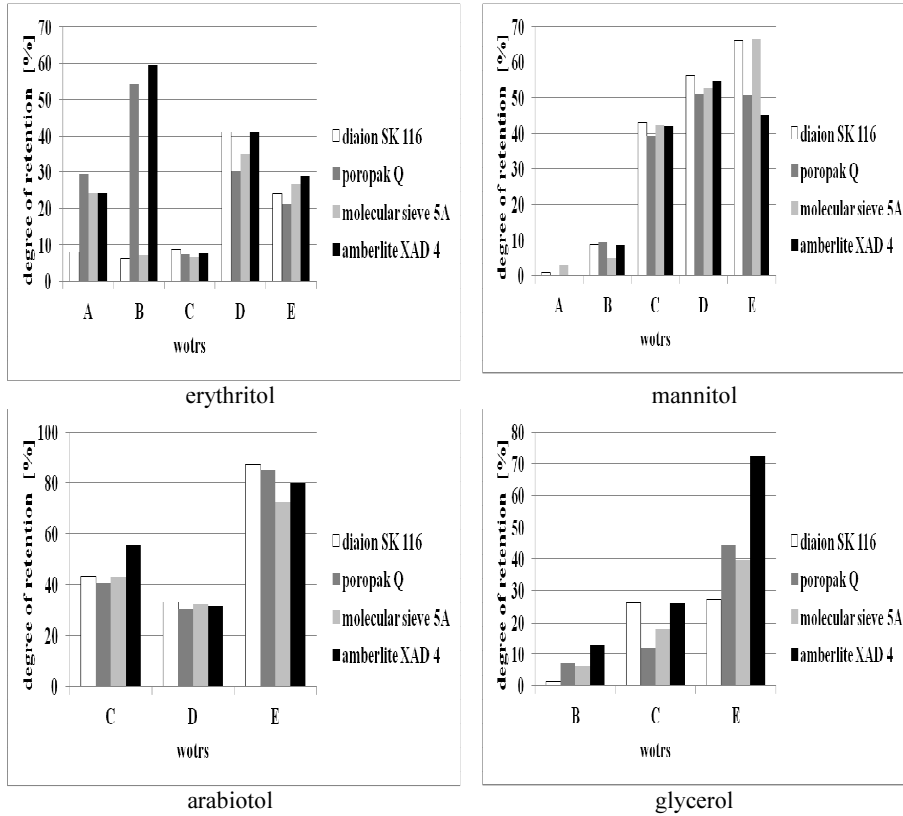
Rys. 2. Chromatogram of wort of acids.

Na rysunku 1 i 2 zaprezentowane zostały chromatogramy poszczególnych składników brzezki otrzymane w wyniku analizy HPLC MS/MS.

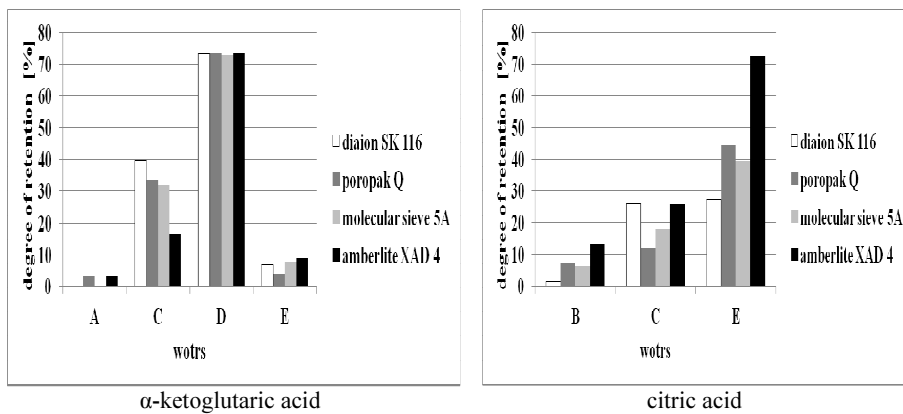
Z powyższych wykresów zauważyć można, że roztwory pofermentacyjne są złożone z szeregu substancji: z zarówno produktu końcowego, nieprzereagowanego glicerolu jak i produktów ubocznych biokonwersji. Zawartość erytrytoli w brzezce wahała się w granicach od ponad 254 g/l, aż do około 50 g/l. Natomiast zawartość glicerolu mieściła się w granicach od 23,6 g/l do braku obecności tego związku w roztworze pofermentacyjnym. Rozpiętość zawartości pozostałych składników nie była aż tak duża odpowiednio mieściła się w granicach: arabitol od 0,0 g/l do 2,5 g/l; mannitol od 3,7 g/l do 11,8 g/l; kwas cytrynowy od 0,0 g/l do ponad 16 g/l a kwas α -ketoglutarynowy od 0,0 do 5 g/l.

Tak różnorodny i zmienny skład materiału badawczego stwarza dodatkowe problemy przy doborze odpowiedniego adsorbentu w celu zarówno usunięcia produktów ubocznych, jak i wydzielenia czystego produktu końcowego jakim jest erytrytol. Przeprowadzane badania nad

oceną przydatności użycia adsorpcji do wydzielenie i oczyszczenia erytrytoli z roztworów brzezki pofermentacyjnych, pokazały, że stopień zatrzymania erytrytoli znacznie różnił się w zależności od użytego sorbentu i składu brzezki (Rys. 3). Ponadto sorbenty wykazywały różną selektywność wobec erytrytoli i pozostałych dioli (Rys. 3) a także wobec kwasów obecnych w roztworach pofermentacyjnych (Rys. 4). Jednocześnie trzeba zwrócić uwagę na fakt, że w obrębie jednego roztworu pofermentacyjnego stopień zatrzymania danego składnika jest praktycznie porównywalny dla wszystkich użytych sorbentów. Jedynie dla erytrytoli sorbenty wykazywały znaczne zróżnicowanie stopnia adsorpcji w obrębie jednej brzezki pofermentacyjnej. W brzezce oznaczonej literą B zauważyć można, że Poropak Q wykazywał się adsorpcją na poziomie 54,3%, a Amberlit XAD 4 na poziomie 59,6%, jednak dla pozostałych sorbentów stopień zatrzymania był stosunkowo niski i wynosił odpowiednio: dla sit molekularnych 7,2%, a dla sorbentu Diaion SK116 6,3 %.



Rys. 3. The degree of adsorption of polyols on selected adsorbents in the studied post-fermentation worts.

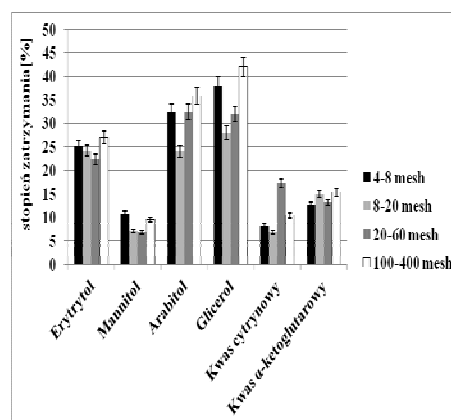


Rys. 4. The degree of adsorption of acids on selected adsorbents in the studied post-fermentation worts.

Należy jednocześnie wyniki te odnieść do składu brzeczki B, która jest specyficzna ze względu na brak obecności arabitolu oraz kwasów karboksylowych. W tych warunkach sorbenty Poropak Q oraz Amberlit XAD 4 są wysoce selektywne dla erytrytolu należy zwrócić uwagę na niski stopień adsorpcji glicerolu i mannitolu tych sorbentów. Amberlit XAD zaadsorbował mannitol na poziomie 8,7 % a glicerol na poziomie 13,0%. Natomiast Poropak Q zaadsorbował mannitol na poziomie 9,3% a glicerol na poziomie 7,2%.

Badania związane z adsorpcją zostały także przeprowadzone na najbardziej popularnych adsorbentach jakimi są węgle aktywne. W doświadczeniach użyto węgli aktywnych o czterech różnych rozdrobieniach: 4-8mesh, 8-20mesh, 20-60 mesh oraz 100-400 mesh. Na rysunku 5 przedstawiono stopnie zatrzymania dla poszczególnych składników roztworu pofermentacyjnego na przykładzie brzeczki E, jako najbardziej zróżnicowanej pod względem składu. Zarówno węgiel aktywny o najniższym, jak i najwyższym stopniu uziarnienia zatrzymywały każdy składnik brzeczki na podobnym poziomie stopnia zatrzymania. Wszystkie użyte w badaniach węgle aktywne zatrzymywały erytrytol na poziomie adsorpcji od 22,4% (20-60 mesh) do 27% (100-400 mesh), mannitol został zatrzymany średnio na poziomie 8,5% (od 6,8% do 10,8%). Węgla aktywne wykazywały najwyższy stopień adsorpcji dla arabitolu, średnio 31,2% oraz dla glicerolu średnio wynosił on 35%. Natomiast kwas cytrynowy został zatrzymany w największym stopniu na węglu aktywnym 20-60 mesh – 17,3%, a w najmniejszym stopniu na węglu aktywnym 8-20 mesh – 6,8%. W przypadku kwasu α -ketoglutarynowego średni stopień zatrzymania wynosił 14% i wahał się dla poszczególnych adsorbentów od 12,6 % dla węgla aktywnego o 4-8 mesh

do 15,3% dla węgla aktywnego 100-400 mesh. Zarówno w przykładowej brzeczce pofermentacyjnej E, jak i w pozostałych nie udało się wyznaczyć zależności liniowej pomiędzy stopniem zatrzymania a granulacją węgla aktywnego.



Rys. 5. The degree of adsorption of the components of the wort, on selected active carbons, with varying degrees of granularity, on the wort E as an example.

4. Dyskusja

Rywińska (2008) pokazała, że możliwa jest rewaloryzacja odpadowego glicerolu (Kośmider 2009) poprzez użycie go jako składnika podłoży hodowlanych dla drobnoustrojów, których metabolity są użyteczne przemysłowo. Taką substancją użyteczną przemysłowo jest erytrytol, który charakteryzuje się wieloma pożądanymi cechami tj. niska kaloryczność, nietoksyczność, czy fakt, że jest on „słodkim antyoksydantem” (Den Hartog 2006). Biotechnologiczną produkcję erytrytolu można przeprowadzić z dużą wydajnością przy pomocy szczepu gatunku *Yarrowia lipolytica* (Rymowicz 2009). Co pokazały wyniki analiz chromatograficznych otrzymanych brzeczki, a w szczególności w brzeczce A zawartość erytrytolu wynosiła bowiem ponad 250 g/l oraz w brzecz-

ce D – ponad 140 g/l. Zgodnie z badaniami Rymowicza (2009) w brzeczka-
 ch pofermentacyjnych obecne były również
 kwasy karboksylowe tj.: kwas cytrynowy
 oraz α -ketoglutarynowy. Wamelinik (2005)
 wykorzystał technikę chromatografii cie-
 czowej do separacji laboratoryjnej erytry-
 tolu z mieszaniny polioli zawartych
 w moczu. Właściwa separacja została
 przeprowadzona za pomocą dwóch ko-
 lumn o różnym wypełnieniu - Carbohy-
 drate ES 54 oraz Aminex HPX 87C.
 Natomiast Ghislain de Troostembergh
 (2002) wykorzystał technikę HPLC do
 określenia czystości kryształów. W tym
 celu użyto kolumny wypełnionej żywicą
 kationowymienną o nazwie przemysłowej
 Shodex KC- 811 znajdującej się w formie
 wodorowej. W przedstawionych bada-
 niach w celu analizy erytrytolu i innych
 polioli, za pomocą techniki HPLC z tan-
 demowym detektorem MS/MS, użyto
 kolumny TSK gel Amide 80 firmy Tosoh
 Bioscience, natomiast zawartość kwasów
 karboksylowych tj.: kwasu cytrynowego
 oraz kwasu α -ketoglutarynowego, zana-
 lizowano przy użyciu kolumny TSK gel ODS
 – 100V tej samej firmy.

W celu oczyszczenia i wydobycia pro-
 duktu głównego jakim jest erytrytol sto-
 sowano wiele technik m.in.: do separacji
 mieszaniny polioli, w której skład wcho-
 dziły glikol etylenu, glikol propylenu,
 gliceryna oraz erytrytol (Borisovich 1970)
 używana była technika TLC, używano
 również szeregu adsorbentów tj. żywicy
 Dowex (Dabagov 1966), żywicy Diaion
 (Maeda 1990) czy Amberlite IR120 (Ma-
 sayoshi 2010). Nasze badania potwierdzi-
 ły możliwość wykorzystania żywicy
 Diaion oraz Amberlite jako sorbentów
 możliwych do zastosowania w procesie
 adsorpcji, jako jednego z etapów oczysz-
 czania i wydzielania erytrytolu z roztwo-
 rów pofermentacyjnych po biokonwersji
 glicerolu.

5. Wnioski

Biokonwersja odpadowego glicerolu
 do polioli i kwasów dikarboksylowych za
 pomocą szczepu *Yarrowia lipolytica Wra-
 tislawia K1* jest korzystnym sposobem
 zagospodarowania tego surowca. Roz-
 wiązuje bowiem problem rosnącej ilości
 glicerolu w obiegu, a ponadto jest konku-
 rencyjna ze względu na dużą produktyw-
 ność szczepu oraz na wysoką wydajność
 procesu. W wyniku przeprowadzonych
 badań adsorpcji wiele z zastosowanych
 adsorbentów wykazało selektywność
 wobec erytrytolu. Najlepszymi zdolności-
 ami adsorpcyjnymi wobec tego składnika
 cechowała się żywica jonowymienna
 Amberlite. Najwyższy zanotowany pro-
 cent zatrzymania wynosił 56,9 %, co sta-
 nowiło 78 g erytrytolu zaadsorbowanego
 z 1 litra analizowanego roztworu pofer-
 mentacyjnego (brzeczka B). Dużymi
 zdolnościami adsorpcyjnymi wobec
 erytrytolu wykazały się żywice jonowy-
 mienne Diaion SK 116, Porapac Type Q
 oraz sita molekularne Molecular Sieve
 5A. Najwyższe zanotowane stopnie za-
 trzymania wynosiły odpowiednio 41,1%
 (brzeczka D), 54,3% (brzeczka B) oraz
 35,2 % (brzeczka D) całkowitej zawarto-
 ści erytrytolu w analizowanym roztworze
 pofermentacyjnym. W adsorbentach z gru-
 py żywic jonowymiennych i sit molekula-
 rnych zaobserwowano selektywność
 wobec kwasu cytrynowego. Składnik ten
 był adsorbowany w pierwszej kolejności
 w stosunku do kwasu α -ketoglutarynowego.
 Węgłe aktywne nie charakteryzują się
 selektywnością w stosunku do żadnego
 składnika mieszaniny pofermentacyjnej.
 Nie mogą być zatem używane w przemy-
 śle jako selektywne sorbenty wykorzy-
 stywane na skalę wielko tonażową.

Ze względu na dużą różnorodność
 składu mieszanin pofermentacyjnych, jako
 materiału pochodzenia biologicznego,

w celu otrzymania pełniejszej charakterystyki możliwości jakie dają dane sorbenty w ujęciu przemysłowym, należy zwiększyć skalę adsorpcji. Natomiast w skali laboratoryjnej należy poddać analizie większą liczbę brzeczek o różnym profilu chemicznym.

Podziękowania

Podziękowania dla zespołu prof. W. Rymowicza za udostępnienie materiału do badań w postaci brzeczek pofermentacyjnych.

Podziękowania dla dr inż. Joanny Zembrzuskiej za opracowanie i przeprowadzenie analiz HPLC MS/MS.

Badania współfinansowane przez UE z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, Projekt POIG.01.01.02-00-074/09.

Badania współfinansowana ze środków UE w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Poddziałanie 8.2.2 PO KL.

Literatura

- BORISOVICH I. G., OROBINSKAYA L. N., VASYUNINA N. A., 1970. Separation of a mixture of polyols by the method of thin layer chromatography. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* 19:2215-2216
- DABAGOV N. S., 1966. Chromatographic separation of polyhydric alcohols on resins of the KU-2 type. Communication 1. Development of a quantitative method of analysis. *Bulletin of the Academy of Sciences, USSR Division of Chemical Science* 15:1259-1265.
- DEN HARTOG G. J.M., BOOTS A.W., ADAM-PERROT A., BROUNS F., VERKOOIJEN I.W.C. M., WESELER A. R., HAENEN G.R.M.M., BAST A., 2006. Erythritol is a sweet antioxidant. *Nutrition* 26: 449-458
- GHISLAIN DE TROOSTEMBERGH J. C. M., DEBONNE I. A., OBYN W. R., 2002. Process for producing and recovering erythritol from culture containing the same. *United States Patent* nr 6 440 712
- HEIKKILA H., ALEN R., KAUKO S., LINDROOS M., NURMI J., SARMALA P., TYLLI M., 2001. Method of producing polyols from arabinoxylan – containing material. *United States Patent* nr 6 262 318
- KOŚMIDER A., CZACZYK K., 2009. Perspektywy wykorzystania glicerolu w procesach biotechnologicznych. *Post. Mikrobiol.* 48: 277-287
- LIN S.J., WEN CH.Y., HUANG CH.CH., CHU W.S., 2005. Erythritol - producing *Moniliella* strain. *United States Patent* nr 6 916 639
- LIPIŃSKA E., BŁAŻEJAK S., MARKOWSKI K., 2010. Koncepcja wykorzystania gliceryny odpadowej z produkcji biodiesla jako źródła węgla dla drożdży *Candida utilis* w kulturze mieszanej z bakteriami octanowymi. *Acta Scientiarum Polonorum* 9(3): 3-14
- MAEDA T., NAKAZAWA I., KOMBU T., 1990. Process for isolating and recovering erythritol from culture medium containing the same. *United States Patent* 4 906 569
- MASAYOSHI Y., TOSHIMI K., CHIKAKO M., FUMITO Y., YOSHIAKI T., NAOKI O., 1998. Purification of erythritol. *Patent Abstracts of Japan* nr 10-287603
- MOON H. J., JEYA M., KIM I. W., LEE J.K., 2010. Biotechnological production of erythritol and its application. *Applied Microbiology and Biotechnology* 86: 1017-1025
- PARK J., SEO B, KIM J., PARK Y., 1998. Production of Erythritol in Fed-Batch Cultures of *Trichosporon sp.*

- Journal of Fermentation and Bioengineering* 86:577-580
- RYMOWICZ W., RYWIŃSKA A., GLADKOWSKI W., 2008. Simultaneous production of citric acid and erythritol from crude glycerol by *Yarrowia lipolytica* Wratislavia K1. *Chemical Papers* 62: 239-246
- RYMOWICZ W., RYWIŃSKA A., MARCINKIEWICZ M., 2009. High-yield production of erythritol from raw glycerol in fed-batch cultures of *Yarrowia lipolytica*. *Biotechnology Letters* 31: 377-380
- RYWIŃSKA A., SKRZYPÍŃSKI A., JUSZCZYK P., BORUCZKOWSKI T., RYMOWICZ W., 2008. Charakterystyka procesu biosyntezy kwasu cytrynowego i polioli z glicerolu i glukozy przez drożdże *Yarrowia Lipolytica*. *Acta Scientiarum Polonorum* 7(1): 27-38
- WAMELINK M. M. C., SMITH D. E. C., JAKOBS C., VERHOEVEN N. M., 2005. Analysis of polyols in urine by liquid chromatography – tandem mass spectrometry: A useful tool for recognition of inborn errors affecting polyol metabolism. *Journal of Inherited Metabolic Disease* 28: 951-963.

ZASTOSOWANIE WYBRANYCH ADSORBENTÓW DO WYDZIELANIA 1,3-PROPANODIOLU Z ROZTWORÓW FERMENTACYJNYCH PO BIOKONWERSJI GLICEROLU

APPLICATION OF SELECTED ADSORBENTS FOR SEPARATING 1,3-PROPANEDIOL FROM FERMENTATION SOLUTIONS AFTER GLYCEROL BIOCONVERSION

Karolina Cieślak, Ewa Kaczorek, Wirginia Błaszkiwicz, Andrzej Olszanowski

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej,
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, email: karolina.cieslak@put.poznan.pl

ABSTRACTS

A by-product during the preparation of biodiesel is glycerol. Its use or disposal at the moment is complicated and expensive. Glycerol is a material which perfectly suited to biotechnological processes, due to the high solubility in water, non-toxic, and also can be metabolized by microorganisms. It can be used as a feedstock for the production of polyols such as 1,3-propanediol (1,3-PD), which can be used as a monomer in the chemical industry. The diol is particularly important as an semi-product for the production of modern plastics such as polyesters, polyurethanes, and various resins.

The biotechnological method of the production, not only solves the problem of application of increasing amounts of glycerol waste, but also is able to replace the chemical methods of the synthesis of 1,3-propanediol. The use of biotechnological methods in the production of polyols will cause significantly increasing of using this product as a raw material for chemical, cosmetic, food and pharmacy. Therefore the glycerol can be commercially useful by using it as a substrate for microbiological production of polyols such as 1,3-propanediol.

Keywords: 1,3-propanediol, glycerol waste, bioconversion, adsorption

1. Wprowadzenie

W dobie rozwijającego się przemysłu chemicznego, coraz większego znaczenia nabierają biotechnologiczne metody otrzymywania surowców chemicznych. Ze względu na zmniejszone koszty wytwarzania, mniejsze zużycie energii i surowców, niejednokrotnie zastępują i wypierają one metody chemiczne. Korzyści płynące ze stosowania „zielonej chemii” to zrównoważone i ekonomicznie uzasadnione procesy przemysłowe, zmniejszające obciążenie środowiska naturalnego.

W ostatnich latach obserwujemy znaczący wzrost przemysłu biodiesla, jednak

pomimo rosnącego znaczenia tego paliwa, współczesny przemysł produkcji tego związku wytwarza ogromne ilości (do 10%) odpadowego, niewykorzystanego, produktu ubocznego, jakim jest glicerol.

Glicerol zaś jest naturalnym substratem w mikrobiologicznej produkcji 1,3 PD. A w przypadku syntezy propano-1,3-diolu (1,3-PD) metodami biotechnologicznymi ograniczamy emisję gazów cieplarnianych o 40% oraz ograniczamy produkcję toksycznych produktów ubocznych. Początkowo rynek 1,3-PD był niewielki. Sytuacja ta jednak bardzo się

zmieniła w ostatnich latach. 1,3-PD jest obecnie bardzo wartościowym substratem w produkcji leków, kosmetyków, środków spożywczych, a przede wszystkim stosowany jest w produkcji polimerów. Interesujące jest zastosowanie 1,3-propanodiolu w reakcji polikondensacji, której produktami głównymi są poliestry, poliuretany i polietera. Do niedawna szerokie zastosowanie 1,3-PD ograniczała jego wysoka cena, dlatego nie mógł konkurować z tańszymi diolami: 1,2-etanediol, propano-1,2-diol (1,2-PD) i 1,4-butanodiol, pomimo tego, że polimery wytwarzane z 1,3-PD charakteryzują się lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi i większą stabilnością termiczną.

Jednakże, obecnie, ze względu na wysoką cenę tego produktu, otrzymywanego wskutek chemicznej syntezy, jest on mało opłacalny i rzadko stosowany w przemyśle.

W przypadku zastosowania metod biotechnologicznych do produkcji 1,3-propanodiolu z odpadowego glicerolu, największym problemem jest niska wydajność procesu, szczególnie gdy prowadzony jest on pod ciśnieniem atmosferycznym i w większości w sposób okresowy.

Znamy wiele mikroorganizmów zdolnych do konwersji glicerolu w kierunku 1,3-propanodiolu (1,3-PD). Zaliczamy tu kilka gatunków *Clostridial*: niechorobotwórcze *Clostridium butyricum*, *Clostridium pasterianum*, fakultatywne beztlenowce jak *Klebsiella pneumoniae* i *Citrocacter freundii*, *Klebsiella oxycota*, *Klebsiella planticola*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus buchneri* czy *Lactobacillus reuteri* (Kośmider 2009). Z pośród tych organizmów *Clostridium butyricum* i *Klebsiella pneumoniae* uznaje się za najlepszych naturalnych producentów 1,3-propanodiolu (Gonzalez-Pajuelo 2006).

Problemy jakie pojawiają się podczas opracowania biotechnologicznych metod otrzymywania 1,3-PD to m.in.:

- wybór szczepu mikroorganizmów lub jego odpowiednich mutacji, tak aby proces był opłacalny, a stężenie polioliu w brzeczce pofermentacyjnej najwyższe;
- optymalizacja warunków procesu ciągłego lub okresowego;
- dobór odpowiedniego układu reakcyjnego;
- kontrola procesów enzymatycznych;
- najważniejszym jednak problemem jest wyselekcjonowanie produktu końcowego jakim jest 1,3-propanodiol (np. za pomocą zastosowania odpowiednich adsorbentów) i opracowanie opłacalnej ekonomicznie metody wydzielania 1,3-PD z dużą wydajnością o dużej czystości związku.

Liczne doniesienia literaturowe (Saxena 2009) mówią o różnych sposobach rozdziału w/w polioliu, jednak do tej pory nie rozwiązano tego problemu z uwagi na znaczne koszty produkcji w stosunku do tradycyjnej chemicznej metody otrzymywania. Techniczną barierą utrudniającą przemysłowe wykorzystanie 1,3-PD pochodzącego ze źródeł biologicznych, jest efektywność metod jego oczyszczania. Pożywka fermentacyjna zawiera mieszankę wielu substancji takich jak woda, pozostałości glicerolu, glukoza, produkty uboczne (kwas octowy, mlekowy, bursztynowy, etanol, 2,3-butanodiol), makrocząsteczki (proteiny, polisacharydy, kwasy nukleinowe), sole i pozostałości medium, co czyni proces oczyszczania 1,3-PD sporym wyzwaniem. W dodatku 1,3-PD jest bardzo hydrofilowy i ma wysoką temperaturę wrzenia. Temperatura wrzenia 1,3-PD i glicerolu wynosi odpowiednio 214 i 290°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Te właściwości czynią

oczyszczanie 1,3-PD z brzezki pofermentacyjnej „wąskim gardłem” całego procesu.

Główne metody odzyskiwania 1,3-PD to: ekstrakcja z reakcją chemiczną (Malinowski 2000) ekstrakcja w układzie ciecz/ciecz, ewaporacja, destylacja, filtracja membranowa, perwaporacja i chromatografia jonowymienna (Hilaly 2002). Jednak każda z tych metod ma wady i ograniczenia.

Jedną z możliwości jest wykorzystanie adsorpcji w procesie wytwarzania polioli zarówno do usunięcia produktów ubocznych, jak i do wydzielenia czystego 1,3-propanodiolu.

Dlatego też celem podjętych badań była ocena wykorzystania technik adsorpcyjnych do separacji 1,3-propanodiolu z brzezek pofermentacyjnych po biokonwersji glicerolu było wykorzystanie adsorpcji w procesie wydzielenia 1,3-PD po fermentacji glicerolu przez *Citroacter freundii*. W tym celu przeprowadzono analizę dla adsorbentów dostępnych handlowo, jak i dla krzemionek modyfikowanych laboratoryjnie. Określono stopień zatrzymania 1,3-propanodiolu i innych substancji chemicznych znajdujących się w brzezce pofermentacyjnych na wybranych adsorbentach.

2. Materiały i metody

Badania mające na celu określenie stopnia zatrzymania 1,3-propanodiolu oraz innych składników brzezki pofermentacyjnej przeprowadzono na wybranych adsorbentach dostępnych drogą handlową oraz modyfikowanych grupami silanowymi w laboratorium. Jako adsorbentów handlowych użyto następujących preparatów: Porapak Q (50/80 mesh), Molecular Sieve 5A (45/60 mesh), Diaion SK116, Amberlite XAD-4. Krzemionkę zmodyfikowano w następujących układach:

- SiO₂+10 cz.wag. U-15D (krzemionka 1),
- SiO₂+20 cz.wag. U-15D (krzemionka 2),
- SiO₂+30 cz.wag. U-15D (krzemionka 3) oraz
- SiO₂+10 cz.wag. N-[3-(trimetoksylopropylo)aniliny]+10 cz. wag. oktadecylosilanu (krzemionka 4),
- SiO₂+20 cz.wag. N-[3-(trimetoksylopropylo)aniliny]+20 cz. wag. oktadecylosilanu (krzemionka 5),
- SiO₂+30 cz.wag. N-[3-(trimetoksylopropylo)aniliny]+30 cz. wag. oktadecylosilanu (krzemionka 6).

Przedmiotem badań był roztwór pofermentacyjny otrzymany w wyniku przeprowadzonej biokonwersji glicerolu przez szczep *Citroacter freundii*. Biokonwersje prowadzono w temperaturze 30°C, przy pH =7, i liczbie obrotów mieszadła 200 rpm. Czas hodowli wyniósł ponad 24 godziny w bioreaktorze Biostat B plus. Hodowla prowadzona była do momentu ustabilizowania się wartości gęstości optycznej. W celu całkowitej terminacji procesu, po ustabilizowaniu się wcześniej wspomnianej wartości gęstości optycznej, bioreaktor został uruchomiony na 60 minut, a nastawiona temperatura wynosiła 60°C. Do utrzymania nadanego pH zastosowano 20% roztwory HCl oraz 20% KOH. Brzezka po biokonwersji została zlaną do czterech butelek, które umieszczono w wirówce na 20 minut (4 500obr/min), w celu osadzenia się biomasy i odseparowania brzezki po biokonwersji od mikroorganizmów.

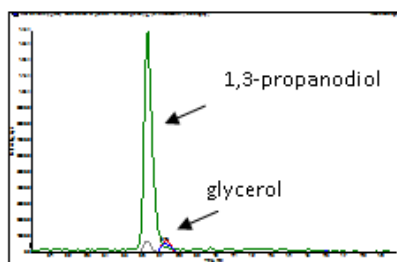
Adsorpcje prowadzono metodą statyczną w kolbach stożkowych do których zadozowano po 5 ml brzezki pofermentacyjnej do wcześniej nasypanego adsorbentu (0,3 g). Po 60 min wytrząsania roztwory zostały przesączone i zanalizowane pod względem ilościowym i jakościowym za pomocą chromatografu cieczowego Ultimate 3000 RSLC, Dionex z tandemowym detektorem MS/MS. Do analizy

polioli użyto kolumny firmy HILIC, wypełnionej fazą krzemionkową, natomiast zawartość kwasów karboksylowych zanalizowano przy użyciu kolumny TSKgel ODS-100V z obojętną powierzchnią krzemionki na tym samym chromatografie.

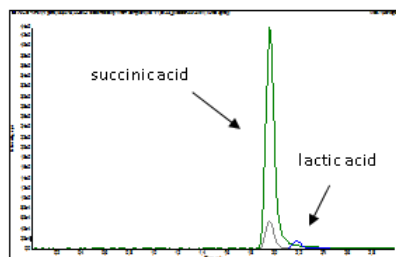
3. Rezultaty

W wyniku przeprowadzonej biokonwersji glicerolu w kierunku 1,3-propanodiolu przez *Citrocacter freundii* wykazano, że szczep ten może być używany do biotechnologicznej metody otrzymywania w/w diolu. Stężenie 1,3-PD w otrzymanej brzezce pofermentacyjnej wynosiło 10,4 g/l przy jednoczesnym braku obecności glicerolu w brzezce (Rys. 1).

W roztworze pofermentacyjnym obecne były także takie kwasy jak: bursztynowy (1,9 g/l) oraz mlekowy (5,1 g/l), co wskazuje chromatogram przedstawiony na rysunku 2.

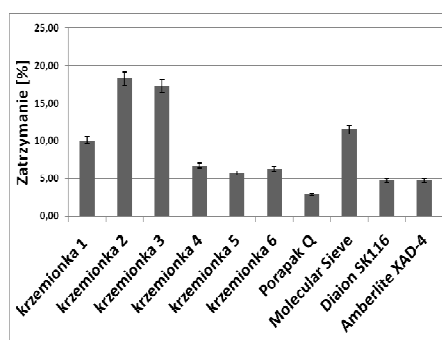


Rys. 1. Chromatogram of wort of 1,3-propanediol and glycerol.

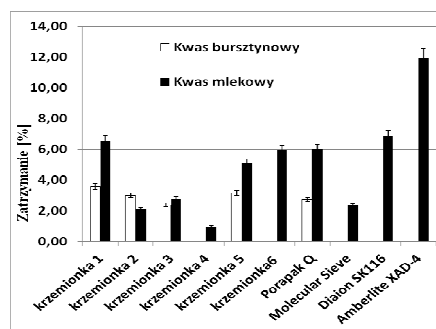


Rys. 2. Chromatogram of wort of succinic acid and lactic acid.

Przeprowadzane badania nad oceną przydatności użycia adsorpcji do wydzielenie i oczyszczenia 1,3-propanodiolu z roztworów brzeczek pofermentacyjnych, pokazały, że stopień zatrzymania 1,3-propanodiolu znacznie różnił się w zależności od użytego sorbentu (Rys. 3). Ponadto sorbenty wykazywały różną selektywność wobec 1,3-propanodiolu.



Rys. 3. Comparison of the degree of retention [%] 1,3-propanediol by selected adsorbents.



Rys. 4. Comparison of retention [%] of succinic acid and lactic acid by selected adsorbents.

Jednocześnie sorbenty, które zatrzymywały 1,3-propanodiol na poziomie 17% - krzemionka 3 i na poziomie 18,3% - krzemionka 2, zatrzymywały również, w niewielkim stopniu, obecne w brzezce pofermentacyjnej kwas mlekowy (krzemionka 2 na poziomie 2%) i kwas bursztynowy (krzemionka 2 na poziomie 2,5% krzemionka 3 na poziomie 2,2%) (Rys. 4).

W tabeli 1 zestawiono składy brzeczek pofermentacyjnych zanalizowanych za pomocą chromatografii cieczowej po adsorpcji na poszczególnych adsorbentach.

Sorbent	composition of wort [g/l]			
	1,3-propanediol 10,4 [g/l]	succinic acid 1,9 [g/l]	lactic acid 5,1 [g/l]	glycerol 0,0 [g/l]
Silica 1	9,35 [g/l]	1,85 [g/l]	4,77 [g/l]	
Silica 2	8,50 [g/l]	1,86 [g/l]	5,00 [g/l]	
Silica 3	8,60 [g/l]	1,87 [g/l]	4,96 [g/l]	
Silica 4	9,70 [g/l]	2,00 [g/l]	5,05 [g/l]	
Silica 5	9,80 [g/l]	1,86 [g/l]	4,84 [g/l]	
Silica 6	9,75 [g/l]	1,80 [g/l]	4,80 [g/l]	
Poropak Q	10,10 [g/l]	1,87 [g/l]	4,80 [g/l]	
Molecular Sieve 5A	9,20 [g/l]	2,01 [g/l]	4,98 [g/l]	
Diaion SK116	9,90 [g/l]	1,87 [g/l]	4,75 [g/l]	
Amberlite XAD-4	9,35 [g/l]	1,90 [g/l]	4,49 [g/l]	

4. Dyskusja

Zarówno Zhang (2007), jak i Kośmider (2009) w swych badaniach udowodnili, że biokonwersja glicerolu do 1,3-propanodiolu niesie za sobą duże możliwości wykorzystania w przemyśle. Ponadto wskazali oni, że jest wiele mikroorganizmów zdolnych do wytworzenia tego polioliu również z odpadowego glicerolu. W badaniach wykorzystano szczep *Citrobacter freundii* (względny anaerob) zdolny do biokonwersji glicerolu do 1,3-propanodiolu, po biokonwersji uzyskano stężenie produktu końcowego 1,3-propanodiolu na poziomie 10,4 g/l (z 50 g/l wyjściowego glicerolu). W brzecze pofermentacyjnej, zgodnie z Pflugmacher (1994), obecne były również inne substancje chemiczne takie jak kwasy karboksylowe: mlekowy i bursztynowy.

Jednak analizy za pomocą HPLC MS/MS jakie wykonano zarówno na roztworach brzeczek pofermentacyjnych przed adsorpcją, jak i po niej, nie wykazały obecności glicerolu w roztworze pofermentacyjnym. Analiza doniesień literaturowych pokazała szereg możliwości jeśli chodzi o dobór odpowiedniej kolumny chromatograficznej i parametrów pro-

wadzenia analizy jakościowo – ilościowej. Chou wraz ze współpracownikami (2006) użyli do analiz metody HPLC z detektorem UV, stosując kolumnę chromatograficzną Shodex SH-1011, natomiast wysokosprawną chromatografię cieczową z detektorem refraktometrycznym (RI) została opisana m. in. do analizy glicerolu i 1,3-propanodiolu już w 2007 roku przez Chen. W opisanych badaniach w celu analiz jakościowych i ilościowych zastosowano metodę HPLC z tandemowym detektorem MS/MS, diole: 1,3-propanodiol i glicerol analizowano na kolumnie chromatograficznej TSK gel ODS 100V firmy Tosoh, zaś kwasy karboksylowe zostały zanalizowane przy użyciu kolumny Kinetex firmy HILIC.

W doświadczeniach przebadano szereg adsorbentów handlowych, jak i modyfikowanych laboratoryjnie krzemionek. Z grupy sorbentów handlowych przebadano Poropak Q, Diaion SK, Amberlite XAD 4, Molecular Sieve 5A. Żywicami stosowanymi dotąd w badaniach i opisanymi w literaturze były Amberlite XAD-7 oraz Amberlite XAD-16 (Luerruk 2009). Drugą grupą sorbentów szeroko przeba-

daną i prezentowaną w pracach naukowych są zeolity hydrofobowe o strukturze MFI oraz z wysokim stosunkiem pierwiastków krzemu do glinu takie jak np. Silicate-1 – czysta krzemionka (Vane 2008). Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość zastosowania adsorpcji, zarówno na krzemionkach modyfikowanych, jak i sorbentach przemysłowych, jako jednego z etapów oczyszczania i wydzielania 1,3-propanodiolu z roztworów pofermentacyjnych po biokonwersji glicerolu przeprowadzonego przez *Citrobacter freundii*.

5. Wnioski

Szczep *Citrobacter freundii* nadaje się do biokonwersji glicerolu do 1,3-propanodiolu. Szczep ten użyty do badań pozwolił na otrzymanie stężenia 1,3-propanodiolu w zadowalającym stopniu. Wydajność procesu prowadzonego w czasie 24h wynosiła ok. 10 g/l. Proces prowadzony był, aż do uzyskania stacjonarnej fazy wzrostu przez bakterie *Citrobacter freundii*, co pozwoliło na pełne wykorzystanie glicerolu w procesie biokonwersji. Proces został zatem zatrzymany w optymalnym momencie. Brak glicerolu w brzeczce pofermentacyjnej znacznie ułatwił dalszą adsorpcję 1,3-propanodiolu w celu jego wyizolowania z roztworu po biokonwersji.

Wybrane sorbenty selektywnie zatrzymują duże ilości 1,3-propanodiolu. Zaadsorbowanie jednak 1,3-propanodiolu na złożach będzie wiązało się z koniecznością przeprowadzenia kolejnego procesu jakim jest desorpcja 1,3-propanodiolu ze złoża oraz usunięcie rozpuszczalnika. Czynności te znacznie wydłużą cały proces pozyskania 1,3-propanodiolu z brzeczki pofermentacyjnej, a jednocześnie podniosą koszty prowadzenia procesu.

Wśród grupy przebadanych sorbentów nie znaleziono takiego, który by zatrzymywał pozostałe składniki brzeczki fermentacyjnych, a nie zatrzymywał 1,3-propanodiolu, co ze względów zarówno ekonomicznych, jak i ekologicznych oraz czasowych byłoby najbardziej pożądane. Najlepszym rozwiązaniem byłoby użycie takich sorbentów, które posiadają bardzo niski stopień zatrzymania dioli, a w tym badanego 1,3-propanodiolu. Oczyszczenie 1,3-propanodiolu z resztek kwasów byłoby znacznie łatwiejsze oraz tańsze, a niekiedy zbędne.

Dalsze badania mogą wykazać, że obecność pewnych ilości zanieczyszczeń nie będzie wpływała negatywnie na proces produkcji tworzyw sztucznych. Jednakże może się również okazać, że zanieczyszczenia jakie będą pozostawały w roztworze po adsorpcji będą uniemożliwiały otrzymanie poliuretanu o pożądanych właściwościach. Dlatego też konieczne jest pozyskanie nowych adsorbentów, jeszcze bardziej selektywnych i wydajnych pod względem zatrzymania 1,3-propanodiolu i wydzielania tego polioliu z brzeczki po biokonwersji glicerolu.

6. Podziękowania

Podziękowania dla zespołu prof. Teofila Jesionowskiego za przygotowanie krzemionek modyfikowanych.

Podziękowania dla dr inż. Joanny Zembrzuskiej za opracowanie i przeprowadzenie analiz HPLC MS/MS.

Badania współfinansowane przez UE z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, Projekt POIG.01.01.02-00-074/09.

Badania współfinansowana ze środków UE w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Poddziałanie 8.2.2 PO KL.

Literatura

- ANAND P., KUMAR S., & MARWAH R. G. 2011 A novel downstream process for 1,3-propanediol from glycerol-based fermentation *Appl Microbiol Biotechnol* 90: 1267–1276
- CHEN H., FANG B., HU Z., 2007. Simultaneous HPLC Determination of Four Key Metabolites in the Metabolic Pathway for Production of 1,3-Propanediol from Glycerol. *Chromatographia* 65: 629 - 632;
- CHOU V., MAYS C., WONG R., JONES C., 2006. HPLC separation of fermentation products glycerol and 1-3 propanediol. *Transport Laberge*
- DROŹDŹYŃSKA A., LEJA K. CZACZYK K.. 2011 Biotechnological production of 1,3-propanediol from crude glycerol *Journal of Biotechnology, Computational Biology and Bionanotechnology* 92(1): 92-100
- GONZALEZ-PAJUELO M., MEYNIAL-SALLES I., MENDES F., SOUCAILLE P., VASCONCELOS I., 2006. Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol: physiological comparison of a natural producer, *Clostridium butyricum* VPI 3266 *Clostridium acetobutylicum* DGI(pSPD5). *Appl Environ Microbiol* 72 (1):96-101
- HILALY A.K., BINDER T.P., 2002. Method of recovering 1,3-propanediol from fermentation broth. *US Patent* 6: 479-716
- KOŚMIDER A., CZACZYK K., 2009. Perspektywy wykorzystania glicerolu w procesach biotechnologicznych. *Postępy Mikrobiologii* 48 (4): 277-287
- LUERRUK W., SHOTIPRUK A., TANTAYAKOM V., PRASITCHOKE P., MUANGNAPOH C., 2009. Adsorption of 1,3-propanediol from synthetic mixture using polymeric resin as adsorbents. *Frontiers of Chemical Engineering in China* 3 (1): 52–57
- MALINOWSKI J., 2000. Reactive extraction for downstream separation of 1,3-propanediol. *Biotechnology Programme* 16:76–9.
- PFLUGMACHER U., GOTTSCHALK G., 1994. Development of an immobilized reactor for the production of 1,3-propanediol by *Citrobacter freundii*. *Applied Microbiology Biotechnology* 41: 313-316
- SAXENA R.K., ANAND P., SARAN S., ISAR J., 2009. Microbial production of 1,3-propanediol: Recent developments and emerging opportunities. *Biotechnology Advances* 27: 895–913
- VANE L. M., 2008. Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* 2: 553–588;
- WILLKE T. & VORLOP K. 2008 Bio-transformation of glycerol into 1,3-propanediol *European Journal of Lipid Science and Technology* 110: 831–840;
- XIU Z. L., ZENG A. P., 2008. Present state and perspective of downstream processing of biologically produced 1,3-propanediol and 2,3-butanediol. Springer-Verlag
- ZHANG G. L., MA B. B., XU X. L., LI C., WANG L., 2007. Fast conversion of glycerol to 1,3-propanediol by new strain of *Klebsiella pneumoniae*. *Biochemical Engineering Journal* 37: 256–260.

INNOWACYJNE ZWIĘKSZENIE EFEKTYWNOŚCI ENERGETYCZNEJ DLA BUDYNKU WYDZIAŁU INŻYNIERII ŚRODOWISKA POLITECHNIKI LUBELSKIEJ

INNOVATIVE ENERGY EFFICIENCY FOR THE FACULTY OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING BUILDING AT LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Janusz Iberszer, Alicja Siuta-Olcha, Artur Pawłowski

Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40b,
20-618 Lublin

ABSTRACTS

This paper presents the comparison of operating costs connected with heating and ventilation, and hot water preparation in the added part of the Faculty of Environmental Engineering building at Lublin University of Technology, for the proposed modernization of the existing power system. Currently, the sources of heat for entire building are two gas-fired boilers with total power of 372 kW. Application of the alternative heat sources, such as compressor heat pump and solar collectors will allow for financial savings of around 11869 PLN/a. Further modernization, involving the introduction of cogeneration module to gas system, will result in lower exploitation costs of 24780 PLN/a.

Keywords: heat pump; solar energy collector; cogenerator

1. Wprowadzenie

Racjonalne wykorzystanie istniejących zasobów energetycznych obecnie związane jest przede wszystkim z koniecznością poprawy efektywności energetycznej systemów energetycznych oraz z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii, co jest istotnym elementem zrównoważonego rozwoju. Podstawowym celem zrównoważonej polityki energetycznej jest ograniczenie skutków negatywnego oddziaływania energetyki na atmosferę (Lorek, 2007, Szczechowiak, 2008, Pultowicz, 2009).

Obniżenie zużycia energii w sektorze budownictwa może nastąpić między innymi poprzez: zmniejszenie strat ciepła na przesył, właściwą dystrybucję ciepła oraz

zachowania energooszczędne samych użytkowników. Do podjęcia działań na rzecz podniesienia efektywności wykorzystania i ograniczenia zużycia energii w poszczególnych sektorach gospodarki obliguje Dyrektywa dotycząca jakości energetycznej budynków (Dyrektywa 2002/91/WE), która 19 maja 2010 roku została przekształcona w Dyrektywę 2010/31/UE. W myśl tej Dyrektywy dla wszystkich budynków nowo projektowanych należy przed zaprojektowaniem systemu ogrzewania czy chłodzenia rozważyć sensowność i opłacalność układu zdecentralizowanego, opartego na odnawialnych źródłach energii, układu kogeneracyjnego lub systemu z pompą ciepła.

Cele oraz kierunki działań w zakresie oszczędnego gospodarowania energią zostały określone w dokumencie Ministerstwa Gospodarki (Polityka energetyczna Polski do 2030 roku, 2009). W ustawie o efektywności energetycznej (Dz.U. Nr 94, poz. 551) zapisano, że do 2016 roku należy spodziewać się oszczędności energii końcowej w ilości nie mniejszej niż 9% średniego krajowego zużycia tej energii w ciągu roku (uśrednienie dotyczy lat 2001-2005).

Główne cele polityki energetycznej Unii Europejskiej na najbliższe lata to: ograniczenie zapotrzebowania na energię pierwotną oraz zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych. Obniżenie zużycia energii pierwotnej o około 50%, w porównaniu do innych systemów grzewczych, możliwe jest dzięki zastosowaniu pompy ciepła. Połączenie technologii gruntowych pomp ciepła (typu solanka/woda) z kolektorami słonecznymi prowadzi do zwiększenia efektywności źródła ciepła. Uwzględnienie w jednym systemie energetycznym budynku układu kogeneracyjnego i pompy ciepła jest rozwiązaniem szczególnie efektywnym, zarówno pod względem ekologicznym, jak i ekonomicznym (Rubik, 2010, Lachman, 2011).

Zainteresowanie gazowymi układami kogeneracyjnymi w Polsce pojawiło się w połowie lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia. Do 2003 roku działało 8 układów skojarzonych małej mocy w pojedynczych budynkach (Kalina i in., 2004). Skojarzone wytwarzanie energii elektrycznej i ciepła w układach CHP (ang. Combined Heat and Power) pozwala na przetworzenie energii pierwotnej z wysoką sprawnością. W Polsce około 14% energii elektrycznej wytwarza się w skojarzeniu (Chrzczonowski i Jesionek, 2007). Technologia kogeneracyjna z wykorzystaniem gazu ziemnego pozwala na lepsze wykorzystanie energii chemicznej

zawartej w paliwie oraz na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych. Układy skojarzone stanowią interesującą alternatywę dla nisko sprawnych i wysoko-emisyjnych kotłowni węglowych (Smorczewski i Sawicki, 2006, Kamrat, 2012).

W Europie, w ostatnich latach, zaznaczył się wzrost liczby systemów słonecznych, instalowanych w budynkach mieszkalnych wielorodzinnych i użyteczności publicznej. Systemy grzewcze wykorzystujące odnawialne źródła energii wymagają efektywnego długoterminowego magazynu ciepła (Chwieduk, 2011).

Od lat prowadzone są badania efektywności energetycznej współpracy gruntowych akumulatorów z pompami ciepła. Wyniki badań eksploatacyjnych ekologicznego systemu ogrzewania budynku Stacji Badawczej Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Borowej Górze, współpracującego z akumulatorem gruntowym, kolektorami słonecznymi i pompą ciepła, zostały zamieszczone w pracy (Wita i in., 2000). W Politechnice Szczecińskiej od 1999 roku prowadzone są badania hybrydowej instalacji słonecznej, składającej się z płaskich kolektorów słonecznych o łącznej powierzchni 7,6 m² oraz sprężarkowej pompy ciepła o mocy grzewczej 11 kW. Układy instalacyjne wymienionych elementów połączone są ze sobą za pośrednictwem gruntu, który pełni funkcję magazynu energii cieplnej (Zapałowicz, 2003).

W nowo projektowanych czy modernizowanych budynkach coraz częściej pojawiają się rozwiązania nowoczesnych systemów energetycznych opartych na odnawialnych źródłach ciepła, również w połączeniu z kogeneracją rozproszoną. Przykładem może być hybrydowy skojarzony układ grzewczo-wentylacyjny w budynku Świątyni Opatrzności Bożej oraz w Domu Parafialnym w Warszawie (Baj-

szczak, 2007). Innym przykładem jest źródło ciepła na cele ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej w budynkach Wydziału Inżynierii i Ochrony Środowiska Politechniki Częstochowskiej w postaci zintegrowanego systemu grzewczego, składającego się z próżniowych kolektorów słonecznych ze zwierciadłem parabolicznym oraz z kotłów na biomasę (Rudniak i in., 2011).

Niekonwencjonalne systemy grzewcze są inwestycjami opłacalnymi ekonomicznie. Szczegółową analizę kosztów eksploatacji systemu grzewczego, wyposażonego w sprężarkową pompę ciepła typu woda/woda, instalację kolektorów słonecznych oraz kocioł gazowy szczytowy, zaprezentowano w (*Zimny i Michalak, 2006, Zimny i Michalak, 2008*). Układ ten został zaprojektowany i wykonany dla budynku Zespołu Szkół w Gródku nad Dunajcem, w związku z prowadzonymi pracami termomodernizacyjnymi.

Tabela 1. Bilans cieplny budynku Wydziału Inżynierii Środowiska

Rodzaj zapotrzebowania:	Wielkość
Na cele centralnego ogrzewania w budynku „starym”	198 kW
Na potrzeby technologiczne w budynku „starym”	68 kW
Na cele centralnego ogrzewania w części dobudowanej	40 kW
Na potrzeby technologiczne w części dobudowanej	45 kW
Na cele przygotowania ciepłej wody użytkowej	około 20,4 kW·h/d

Opis budynku

Budynek Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej w Lublinie położony jest w III strefie klimatycznej, dla której projektowa temperatura powietrza zewnętrznego wynosi -20°C . Aktualnie źródłem ciepła w budynku Wydziału Inżynierii Środowiska jest kotłownia gazo-

wa o mocy 372 kW (dwa kotły gazowe o mocy 186 kW każdy). Zapotrzebowanie ciepła na cele ogrzewania budynku, wentylacji oraz przygotowania ciepłej wody użytkowej zostało określone na podstawie istniejącej dokumentacji projektowej (zestawienie w tabeli 1).

Opis proponowanych rozwiązań

Biorąc pod uwagę względy zarówno ekonomiczne, ekologiczne, jak i edukacyjne, zaproponowano optymalizację istniejącego systemu grzewczego, polegającą na wprowadzeniu technologii efektywnych energetycznie, opartych na odnawialnych źródłach energii.

Wariant 1

Dla pokrycia potrzeb cieplnych na cele ogrzewania dobudowanej części budynku oraz podgrzewu ciepłej wody użytkowej przyjęto sprężarkową pompę ciepła typu glikol-woda, o znamionowej mocy grzewczej około 45 kW. Po przeanalizowaniu warunków lokalizacyjnych budynku Wydziału, zaproponowano jako dolne źródło pompy ciepła 9 sond gruntowych w postaci podwójnej U-rury, o głębokości 100 m każda. Lokalizacja wymienników gruntowych została przewidziana w pasie zieleni między ulicą Wapienną a drogą pożarową. Kolektor gruntowy poziomy wymagałby powierzchni minimum 3700 m^2 , a taką powierzchnią Politechnika nie dysponuje. Pompa ciepła powinna zapewnić w wydzielonym obiegu grzewczym wodę instalacyjną o temperaturze 65°C .

Do wspomaganie podgrzewu ciepłej wody użytkowej uwzględniono instalację kolektorów słonecznych o powierzchni całkowitej 10 m^2 (5 sztuk kolektorów słonecznych o powierzchni 2 m^2 każdy). Lokalizację kolektorów przewidziano na dachu auli, znajdującej się w „nowej” części budynku. Kolektory powinny być zorientowane na południe, a kąt nachyle-

nia płaszczyzny kolektorów względem poziomu z zakresu $30\div 40^\circ$. Wymaganą powierzchnię kolektorów określono na podstawie wzoru:

$$F = \frac{S \cdot Q_r}{\eta \cdot q}, \text{ m}^2 \quad (1)$$

gdzie:

S – stopień rocznego wykorzystania kolektorów słonecznych; przyjęto $S=0,6$,

Q_r – roczne zapotrzebowanie ciepła do podgrzewu ciepłej wody;

ustalono $Q_r = 7434 \text{ kW}\cdot\text{h/a}$ dla średniego dobowego zużycia ciepłej wody w ilości $500 \text{ dm}^3/\text{d}$,

K – współczynnik uwzględniający usytuowanie kolektorów; przyjęto $K=1$,

η – średnioroczna sprawność cieplna kolektorów; przyjęto $\eta = 0,48$,

q – nasłonecznienie dla Lublina; przyjęto $q = 1000 \text{ kW}\cdot\text{h}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$.

W okresie lata spodziewane są nadwyżki pozyskanego ciepła w instalacji słonecznej. Ciepło to może być praktycznie wykorzystane do ładowania akumulatora gruntowego za pośrednictwem sond. Przyczyni się to do podwyższenia efektywności energetycznej pompy ciepła, eksploatowanej w sezonie grzewczym.

Wariant 2

Drugim proponowanym rozwiązaniem optymalizacyjnym jest system składający się z gazowego modułu kogeneracyjnego, sprężarkowej pompy ciepła oraz kolektorów słonecznych. Kogenerator powinien pokryć zapotrzebowanie na moc elektryczną do napędu sprężarki pompy ciepła oraz pomp obiegowych w systemie grzewczym. Wytworzone w kogeneratorze ciepło będzie kierowane do obiegu technologicznego, to jest do zasilania nagrzewnic wodnych w instalacji klimatyzacyjnej auli Wydziału. Wstępnie przyjęto kogenerator o mocy elektrycznej 20 kW oraz mocy cieplnej 39 kW .

Niezbędnym elementem w systemie, dla obydwu wariantów, jest zbiornik bufo-

rowy, który pozwoli na współpracę kilku źródeł ciepła. Proponowana pojemność to 800 dm^3 .

Porównanie kosztów eksploatacyjnych

Wariant 1

Roczne zapotrzebowanie energii cieplnej pokrywane przez pompę ciepła wyznaczono ze wzoru:

$$Q_{h+w,nd} = \frac{Q_{PC} \cdot \tau \cdot (\theta_i - \theta_e^{SG})}{\theta_i - \theta_e}, \text{ MW}\cdot\text{h} \quad (2)$$

gdzie:

Q_{PC} – moc grzewcza sprężarkowej pompy ciepła; przyjęto $Q_{PC} = 45 \text{ kW}$,

τ – liczba godzin sezonu grzewczego; przyjęto dla Lublina $\tau = 4368 \text{ h/a}$,

θ_i – projektowa temperatura wewnętrzna; przyjęto $\theta_i = 20^\circ\text{C}$,

θ_e – projektowa temperatura zewnętrzna; przyjęto $\theta_e = -20^\circ\text{C}$,

θ_e^{SG} – średnia temperatura zewnętrzna w sezonie grzewczym; przyjęto dla Lublina

$\theta_e^{SG} = 4,7^\circ\text{C}$.

Koszt eksploatacyjny związany jest z kosztem energii elektrycznej do napędu sprężarki pompy ciepła i został określony na podstawie równania:

$$K_{el} = K_{el}^j \frac{Q_{h+w,nd}}{COP}, \text{ zł} \quad (3)$$

gdzie:

K_{el}^j – koszt jednostkowy energii elektrycznej; przyjęto wartość uśrednioną $K_{el}^j = 0,48 \text{ zł}/(\text{kW}\cdot\text{h})$,

COP – efektywność energetyczna pompy ciepła; przyjęto $COP = 4$.

Roczny koszt gazu ziemnego spalane- go w kotle gazowym wyznaczono ze wzoru:

$$K_{gz} = K_{gz}^j \frac{Q_{h+w,nd}}{\eta_k \cdot Q_r}, \text{ zł} \quad (4)$$

gdzie:

K_{gz}^j – koszt jednostkowy gazu ziemnego; przyjęto $K_{gz}^j = 2,5 \text{ zł}/\text{m}^3$,

η_k – sprawność cieplna kotła gazowego; przyjęto $\eta_k = 0,90$,

Q_i^r – wartość opałowa gazu ziemnego; przyjęto $Q_i^r = 10 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$.

Koszt związany z wprowadzeniem CO_2 do atmosfery został określony na podstawie wzoru:

$$K_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2}^j \cdot u_j^{\text{CO}_2} \cdot B_{\text{gz}}^a \cdot 10^{-3} \frac{\text{zł}}{\text{a}} \quad (5)$$

gdzie:

$K_{\text{CO}_2}^j$ – koszt jednostkowy emisji dwutlenku węgla; przyjęto $K_{\text{CO}_2}^j = 0,27 \text{ zł}/\text{Mg}$,

$u_j^{\text{CO}_2}$ – wskaźnik unosu dwutlenku węgla powstającego przy energetycznym spalaniu gazu ziemnego wysoko metanowego; przyjęto $u_j^{\text{CO}_2} = 1,964 \text{ kg}/\text{m}^3$ (*Materiały informacyjno-instruktażowe, 1996*),

B_{gz}^a – roczne zużycie gazu ziemnego spalane w kotle gazowym, m^3/a .

Wariant 2

Roczny koszt gazu ziemnego spalane go w agregacie kogeneracyjnym określono na podstawie wzoru:

$$K_{\text{gz}}^{\text{CHP}} = K_{\text{gz}}^j \cdot \frac{Q_{\text{CHP}} \cdot \tau \cdot (Q_i - Q_e^{\text{CF}})}{\eta_{\text{CHP}} \cdot Q_i^r \cdot (Q_i - Q_e)} \frac{\text{zł}}{\text{a}} \quad (6)$$

gdzie:

Q_{CHP} – moc całkowita modułu kogeneracyjnego; przyjęto $Q_{\text{CHP}} = 59 \text{ kW}$ (20 kW_e , 39 kW_t),

η_{CHP} – sprawność ogólna modułu kogeneracyjnego; przyjęto $\eta_{\text{CHP}} = 0,949$.

Roczny koszt energii elektrycznej do napędu pomp obiegowych instalacji ustalono na podstawie wzoru:

$$K_{\text{el}}^{\text{PO}} = K_{\text{el}}^j \cdot N^{\text{PO}} \cdot \tau^{\text{PO}} \frac{\text{zł}}{\text{a}} \quad (7)$$

gdzie:

N^{PO} – zapotrzebowanie mocy elektrycznej do napędu pomp obiegowych; przyjęto $N^{\text{PO}} = 7 \text{ kW}$,

τ^{PO} – czas działania pomp obiegowych w ciągu roku; przyjęto $\tau^{\text{PO}} = 3500 \text{ h}/\text{a}$

Wyniki i dyskusja

Zastosowanie pompy ciepła zamiast kotła gazowego (wariant 1) pozwoli na zmniejszenie zużycia gazu ziemnego wysoko metanowego o 8354 m^3 w ciągu roku oraz na zmniejszenie emisji ditlenku węgla o $16,41 \text{ Mg}_{\text{CO}_2}/\text{a}$. Koszt związany ze zużyciem energii elektrycznej do napędu sprężarki pompy ciepła został określony na poziomie $9022 \text{ zł}/\text{a}$. Koszt eksploatacyjny związany ze zużyciem gazu ziemnego spalane go w kotle gazowym wyniósłby $20\,885 \text{ zł}/\text{a}$. Oszczędność, z tytułu wprowadzenia do systemu energetycznego pompy ciepła o mocy 45 kW na cele ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej w dobudowanej części budynku, z uwzględnieniem efektu ekologicznego, została ustalona w wysokości $11869 \text{ zł}/\text{a}$.

Dzięki dalszej rozbudowie systemu energetycznego budynku Wydziału o agregat kogeneracyjny (wariant 2), możliwe jest zmniejszenie zużycia gazu ziemnego o około $5207 \text{ m}^3/\text{a}$ w porównaniu do chwili obecnej, czyli gdy źródłem ciepła jest tylko kocioł gazowy, pokrywający potrzeby cieplne na cele ogrzewania, przygotowania ciepłej wody użytkowej w „nowej” części budynku oraz na cele wentylacji auli. Ograniczona zostanie również emisja CO_2 o $10,2 \text{ Mg}_{\text{CO}_2}/\text{a}$. Porównanie kosztów eksploatacyjnych dla stanu obecnego oraz dla wariantu 2 przedstawiono w tabeli 2. W tym przypadku należy spodziewać się jeszcze większego zmniejszenia opłat eksploatacyjnych, to jest o $24780 \text{ zł}/\text{a}$.

Podsumowanie

Z uwagi na systematyczny wzrost kosztów wytwarzania energii metodami tradycyjnymi oraz z reguły na niekorzystny wpływ konwencjonalnych źródeł ciepła na środowisko, koniecznością staje się stopniowe wprowadzanie niekonwencjo-

nalnych układów pozyskiwania energii, które byłyby jednocześnie ekologiczne i efektywne ekonomicznie. Wykorzystanie energii ze źródeł odnawialnych pozwala na ograniczenie zużycia paliw kopalnych oraz na zmniejszenie emisji zanieczysz-

czeń gazowych i pyłowych do atmosfery, powstałych w wyniku energetycznego spalania paliwa. Tym samym możliwe jest obniżenie kosztów eksploatacyjnych systemów grzewczych.

Tabela 2. Zestawienie wyników obliczeń kosztów eksploatacyjnych: stan obecny i wariant 2.

Stan obecny		Wariant 2	
Koszt gazu spalanego w kotle gazowym	38985 zł/a	Koszt gazu spalanego w agregacie kogeneracyjnym	25968 zł/a
Koszt energii elektrycznej do zasilania pomp obiegowych	11760 zł/a	Koszt energii elektrycznej do zasilania pompy ciepła i pomp obiegowych	0 zł/a
Razem:	50745 zł/a		25968 zł/a

Literatura

- BAJSZCZAK M.: Odnawialne źródła energii w hybrydowych systemach grzewczych obiektów sakralnych. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, nr 10, 2007, 44-49.
- CHOLEWA T., GUZ Ł., SIUTA-OLCHA A.: Application of the alternative energy sources in heating and air-conditioning installations. *Ecological Chemistry and Engineering A*, vol. 17, No.11, 2010, p. 1473-1481
- CHRZCZONOWSKI A, JESIONEK K.J.: Małe układy CHP na potrzeby osiedli mieszkaniowych. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, nr 11, 2007, 9-12.
- CHWIEDUK D.: Energetyka słoneczna ciepła. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, nr 10, 2011, 401-405.
- DYREKTYWA 2002/91/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 grudnia 2002 roku w sprawie charakterystyki energetycznej budynków.
- DYREKTYWA 2009/28/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 kwietnia 2009 roku w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
- DYREKTYWA 2010/31/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 19 maja 2010 roku w sprawie charakterystyki energetycznej budynków.
- KALINA J., SKOREK J., RODACKI T., LATKO A.: Projekt demonstracyjny małego, gazowego źródła kogeneracyjnego. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, nr 5, 2004, 21-24.
- KAMRAT W.: Perspektywy rozwoju ciepłownictwa w Polsce z wykorzystaniem technologii kogeneracyjnych. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, nr 2, 2012, 47-52.
- LACHMAN P.: Potencjał zastosowania pomp ciepła w kontekście rozwoju technologii OZE i celów pakietu energetyczno klimatycznego. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, 42, 2011, 443-450.
- LOREK E.: Rozwój zrównoważony energetyki w wymiarze międzynarodowym, europejskim i krajowym, w: red. A. Graczyk, *Teoria i praktyka zrów-*

- noważyonego rozwoju*, Akademia Ekonomiczna we Wrocławiu, Katedra Ekonomii Ekologicznej, Wyd. Eko-Press, Białystok-Wrocław 2007, s. 163-176.
- MATERIAŁY INFORMACYJNO-INSTRUKTAŻOWE, seria 1/96. Wskaźniki emisji substancji zanieczyszczających wprowadzanych do powietrza z procesów energetycznego spalania paliw. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Warszawa 1996.
- POLITYKA ENERGETYCZNA POLSKI do 2030 roku, Ministerstwo Gospodarki. Warszawa 2009.
- PULTOWICZ A.: Przesłanki rozwoju rynku odnawialnych źródeł energii w Polsce w świetle idei zrównoważonego rozwoju. *Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development*, 2009, Vol. 4, No 1, 109-115.
- RUBIK M.: Wpływ nowych uregulowań prawnych na rynek pomp ciepła w Polsce i Unii Europejskiej. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, nr 3, 2010, 98-106.
- RUDNIAK J., KOBYŁECKI R., BIS Z.: Konwersja energii słonecznej i biomasy w ciepło – analiza pracy układu. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, nr 3, 2011, 102-104, 120.
- SMORCZEWSKI K., SAWICKI M.: Gaz ziemny w kogeneracji i chłodnictwie. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 4, 2006, 3-6.
- SZCZECHOWIAK E.: Certyfikacja i termomodernizacja budynków – wpływ na jakość prowadzenia działalności przedsiębiorstw ciepłowniczych. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, nr 10, 2008, 28-36.
- USTAWA z dnia 15 kwietnia o efektywności energetycznej, Dz.U. 2011 nr 94 poz. 551.
- WITA A., BALCERZAK A., MIRO-SŁAW-ŚWIĄTEK D.: Określenie efektywności ekologicznego systemu ogrzewania wykorzystującego magazynowanie energii cieplnej w gruncie. Materiały Badawcze, Seria: Inżynieria wodna – 12. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa 2000.
- ZAPAŁOWICZ Z.: Instalacje słoneczne w Katedrze Techniki Ciepłej Politechniki Szczecińskiej. *Polska Energetyka Słoneczna*, nr 3, 2003, 12-16.
- ZIMNY J., MICHALAK P.: Analiza zużycia energii przez budynek szkolny po termomodernizacji z zastosowaniem odnawialnych źródeł energii – pierwsze doświadczenia eksploatacyjne. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, nr 6, 2006, 17-19.
- ZIMNY J., MICHALAK P.: The work of a heating system with renewable energy sources (RES) in school building. *Environment Protection Engineering* No. 1, 2008, pp. 81-88.

CHARAKTERYSTYKA ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH OKREŚLANA NA PODSTAWIE UDZIAŁU FRAKCJI CHZT

THE CHARACTERISTIC OF MUNICIPAL WASTEWATER BASED ON COD FRACTIONS

Katarzyna M. Jaromin, Aleksandra Szaja, Grzegorz Łagód

Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska, Lublin, k.m.jaromin@gmail.com

ABSTRACTS

The increasing importance of the mathematical modelling of wastewater treatment processes demands the precise characterization of wastewater. Traditionally, the organic matter was characterized by COD, BOD₅ and TOC parameters. But, neither of these parameters give detailed information on the composition of the carbonaceous substrate. In the literature, COD fractions were indicated as a source of information about the type of the organic matter in wastewater.

In this paper, was presented division of total chemical oxygen demand into fractions with a detailed description. Also was described the role of the COD fractions in control and modeling of WWTP, especially in Activated Sludge Models (ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3). In this study, also was presented physico-chemical and respirometric methods of wastewater COD fraction analysis.

Keywords: COD fractions, ASM models, wastewater

1. Wprowadzenie

Wymagania stawiane oczyszczalniom dotyczącej jakości ścieków oczyszczonych odprowadzanych do odbiornika zmuszają eksploatatorów do stosowania zaawansowanych metod fizyko-chemicznych, w celu kontroli procesów realizowanych w poszczególnych urządzeniach. Badania takie umożliwiają prowadzenie oceny jakości ścieków oraz monitorowania ich parametrów na każdym etapie oczyszczania. Systematyczna kontrola stężeń oraz właściwości zanieczyszczeń występujących w ściekach napływających do oczyszczalni oraz na kolejnych stopniach oczyszczania ścieków pozwala na uzyskanie informacji o nieprawidłowościach w pracy oczyszczalni i podjęcia kroków zaradczych. Działaniami tego typu mogą być zmiany w parametrach technologicznych, podejmowane na bieżąco i w sposób

doraźny minimalizujące efekty pojawiających się zaburzeń, mogą nimi być również zmiany technologii, bądź w ostateczności przebudowa całego systemu oczyszczania. Bardzo pomocne przy podejmowaniu ważnych i zwykle kosztownych decyzji dotyczących wspomnianych zmian, są wyniki symulacji komputerowych prowadzonych za pomocą odpowiednich modeli numerycznych. Jednakże, aby model mógł dostarczyć miarodajnych wyników symulacji powinien być zaopatrzone w odpowiednie dane wejściowe oraz skalibrowany we właściwy sposób. Dla znacznej liczby modeli parametrem wykorzystywanym do tego celu jest udział frakcyjny chemicznego zapotrzebowania na tlen.

2. Zmiany we właściwościach ścieków napływających do oczyszczalni

Wiedza na temat udziału frakcyjnego zanieczyszczeń ważna jest chociażby ze względu na fakt, iż w Polsce i na świecie często stosowane są dwustopniowe oczyszczalnie mechaniczno-biologiczne, w których istotne jest, aby mikroorganizmy wykorzystywane w części biologicznej miały zapewnione odpowiednie warunki do rozwoju i prowadzenia właściwych procesów metabolicznych. W takim wypadku ważne jest, aby w ściekach poddawanych procesom oczyszczania znajdowała się odpowiednia ilość substancji organicznej w formie przyswajalnej dla biologicznego czynnika procesowego (osadu czynnego lub błony biologicznej). Jednakże do oczyszczalni dopływają ścieki surowe, na których skład eksploatatorzy w większości sytuacji nie mają wpływu. Ponadto skład oraz ilość ścieków ulega zamianom w rytmie dobowym, tygodniowym oraz sezonowym, zaś przemiany społeczne oraz gospodarcze na stałe mogą modyfikować skład ścieków miejskich. Dobrym tego przykładem może być miasto Lublin, w którym jeszcze pod koniec ubiegłego wieku prężnie działały zakłady przemysłu spożywczego (cukrownia, zakład produkujący drożdże paszowe, gorzelnia, browar), które funkcjonując w rytmie kampanijnym odprowadzały do oczyszczalni ścieków ładunki zanieczyszczeń przekraczające wielkości ładunków odprowadzanych przez pozostałą część miasta – ścieki bytowe oraz ścieki z pozostałych zakładów przemysłowych oraz usługowych. Tego typu ścieki cechujące się często wysoką zawartością tylko określonych zanieczyszczeń (np. organicznych związków węgla) oraz brakiem przyswajalnych biogenów powodowały zachwianie równowagi substratowej w komorach osadu czynnego (zachwianie

odpowiednich proporcji C:N:P).

Likwidacja cukrowni oraz drożdżowni, a także podczyszczanie ścieków z przemysłu spożywczego na terenie zakładów spowodowało znaczne zmniejszenie nierównomierności sezonowych w ładunkach zanieczyszczeń opływających do oczyszczalni. Równocześnie na skutek przemian gospodarczych, zmian w dostępności oraz rodzaju środków czystości, a także w efekcie zmian nawyków żywieniowych mieszkańców wzrósł ładunek zanieczyszczeń dopływających do oczyszczalni ścieków. W tym samym czasie, między innymi na skutek wprowadzania opłat licznikowych dla odbiorców, w miejsce rozliczeń ryczałtowych zmalał niemal o 50% strumień ścieków. Wszystkie opisane powyżej zmiany spowodowały znaczną i trwałą zmianę charakterystyki ścieków miejskich, w efekcie czego modernizacja musiała zostać poddana technologia ich oczyszczania.

Kolejną grupą procesów wpływającą na parametry jakimi cechują się ścieki na wlocie do oczyszczalni są procesy transformacji i biodegradacji zanieczyszczeń następujące w systemach kanalizacyjnych. Procesy te w prawidłowo eksploatowanych systemach kanalizacyjnych – odpowiednio przewietrzonych i przy braku zsedymenowanych złogów osadowych, powodują głównie usunięcie części łatwo biodegradowalnych związków węgla w formie rozpuszczonej oraz hydrolizę części zawartych w ściekach związków biodegradowalnych, występujących w formie zawiesiny. Intensywność wspomnianych procesów oraz ich przebieg (czy będą to głównie procesy tlenowe czy też dominować będą procesy beztlenowe) zależy od bardzo wielu czynników. Najważniejszymi z nich są: wysokość napętnienia przewodów kanalizacyjnych, spa-

dek i szorstkość kanałów warunkujące prędkość przepływu, która z kolei zapewnia – lub nie – hydrauliczne samooczyszczanie z osadów, a także warunkuje czas przetrzymania ścieków w systemie kanalizacyjnym (Łagód i in., 2010).

Na podstawie przytoczonych przykładów widać, iż wiele parametrów warunkuje skład ścieków dopływających do oczyszczalni. Dlatego też informacje na temat rodzaju zanieczyszczeń zawartych w ściekach oraz ich podziału na odpowiednie frakcje, wskazujące na stopień podatności na biodegradację daje możliwość sterowania parametrami technologicznymi (stężenie tlenu w komorach napowietrzania, wielkość strumienia recyrkulacji zewnętrznej i wewnętrznej) lub zmian w konfiguracji bioreaktorów (np. proporcji pomiędzy strefami beztlenową, niedotlenioną i tlenową), w sposób korzystny wpływając na warunki realizacji procesów jednostkowych w ciągu biologicznego oczyszczania ścieków. Przy tego typu zagadnieniach przydatne okazuje się modelowanie komputerowe, które może być pomocne przy typowaniu właściwych rozwiązań oraz sprawdzaniu oczekiwanych efektów, jeszcze przed ich wdrożeniem, bądź przed próbami w skali półtechnicznej.

3. Podatność zanieczyszczeń na biodegradację

Dla prawidłowej eksploatacji systemów oczyszczania ścieków, przy wykorzystaniu biologicznego czynnika procesowego (osadu czynnego lub błony biologicznej) przydatne jest jak najdokładniejsze określenie udziałów substancji organicznej zawartej w ściekach. Informacje takie niezbędne są również podczas projektowania oraz symulacji pracy tego typu układów oczyszczania. Klasyczne metody wymiarowania oczyszczalni oraz pierwotnie stosowane mode-

le do symulacji komór osadu czynnego bazowały najczęściej na informacjach na temat ilości substancji podatnej na rozkład biologiczny wyrażonej jako biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT₅) (James, 1986). Obecnie coraz częściej informacje takie dostarczane są za pomocą wskaźnika ChZT, przy uwzględnieniu jego podziału na odpowiednie frakcje. Jest to spowodowane faktem, że chociaż na podstawie wskaźnika BZT₅ można określić podatność badanej próby na biologiczny rozkład – jednocześnie określając występowanie, lub brak czynników toksycznych bądź inhibujących, to nie można uzyskać informacji o ilości substancji niewpływających na przemiany biologiczne zachodzące podczas oczyszczania ścieków. Chodzi tutaj głównie o obecność w ściekach substancji inertnych – niepodlegających przemianom biochemicznym w komorach osadu czynnego, czyli takich, które wykazują zapotrzebowanie na tlen, a są niebiodegradowalne.

Poziom zanieczyszczenia wody i ścieków wyrażony za pomocą wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) czy ogólnego węgla organicznego (OWO) daje informacje o zawartości wszystkich związków organicznych w danych próbach. W poniższej tabeli zamieszczone zostały zakresy najczęściej spotykanych wartości omawianych wskaźników zanieczyszczeń.

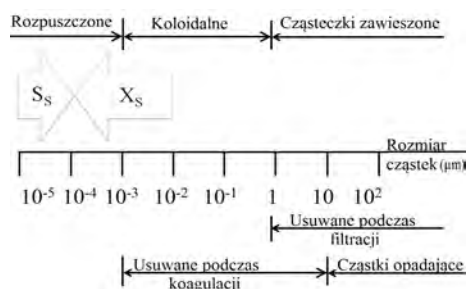
Tabela 1. Typowe zakresy wartości BZT₅, ChZT i OWO w ściekach bytowo-gospodarczych (Tchobanoglous i in., 2004)

nazwa	jednostka	zakres
BZT ₅	mg/dm ³	110 – 400
ChZT	mg/dm ³	250 – 1000
OWO	mg/dm ³	80 – 290

Obecnie wskaźnik ChZT uwzględniający udział frakcyjny zanieczyszczeń jest coraz częściej wykorzystywany do kontroli pracy oczyszczalni, zaś w porównaniu

do BZT₅, pozwala na szybsze uzyskanie wyników i co za tym idzie szybszą reakcję na zmianę właściwości ścieków oraz podjęcie ewentualnych kroków zaradczych. Podczas gdy, bazując na pomiarze BZT₅ otrzymuje się w zasadzie informacje o wartości archiwalnej, patrząc z punktu widzenia eksploatacji obiektów oczyszczalni.

Za pomocą chemicznego zapotrzebowania na tlen można odzwierciedlić rodzaj zanieczyszczeń występujących w ściekach poprzez dokonanie dosyć prostego podziału na frakcje rozróżniane na podstawie wielkości ich cząstek a także ich podatności na biodegradację. Przekłada się to na formę występowania zanieczyszczeń – w postaci zawiesiny oraz w postaci roztworu (Rys. 1) (Hvitved-Jacobsen 2002).



Rys. 1. Klasyfikacja zanieczyszczeń zawartych w ściekach ze względu na wielkość ich cząstek (Hvitved-Jacobsen 2002).

Należy jednak zwrócić uwagę, że podział na frakcje rozpuszczone i zawieszane posiada charakter umowny i jest tylko w pewnym stopniu związany z faktycznym stopniem dyspersji substancji organicznych. Podział ten jest bardziej związany z odmiennym zachowaniem się substancji organicznych w procesach oczyszczania np. szybkiego bądź wolnego rozkładu biologicznego (Baczyński, 2010).

Jednakże pomimo niewątpliwych zalet w literaturze przedmiotu spotkać można

opinie podające w wątpliwość konieczność wyznaczania udziału frakcji ChZT, w celu prawidłowej eksploatacji oczyszczalni ścieków. Argumentowane jest to skomplikowaniem i czasochłonnością pomiarów pozwalających na wyznaczenie frakcji ChZT (Henze i in., 2002).

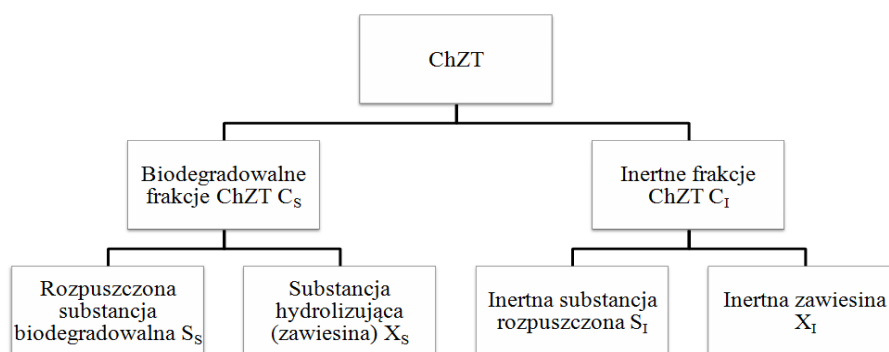
Jednak obecnie, dzięki coraz powszechniejszemu wykorzystaniu nowoczesnego sprzętu laboratoryjnego który pozwala w czasie krótszym niż 30 minut oznaczyć wartość ChZT kilkunastu próbek ścieków (Hach-Lange) oraz coraz szerszej możliwości stosowania pomiarów respirometrycznych (na przykład za pomocą czujników LDO), z łatwością można wyznaczyć nie tylko frakcje chemicznego zapotrzebowania na tlen, ale również parametry kinetyczne oraz współczynniki stechiometryczne dla procesów zachodzących przy obecności organizmów osadu czynnego (Spanjers i in., 1995).

W chwili obecnej większość szeroko stosowanych modeli matematycznych wykorzystuje frakcje ChZT do opisu substancji organicznych zawartych w ściekach.

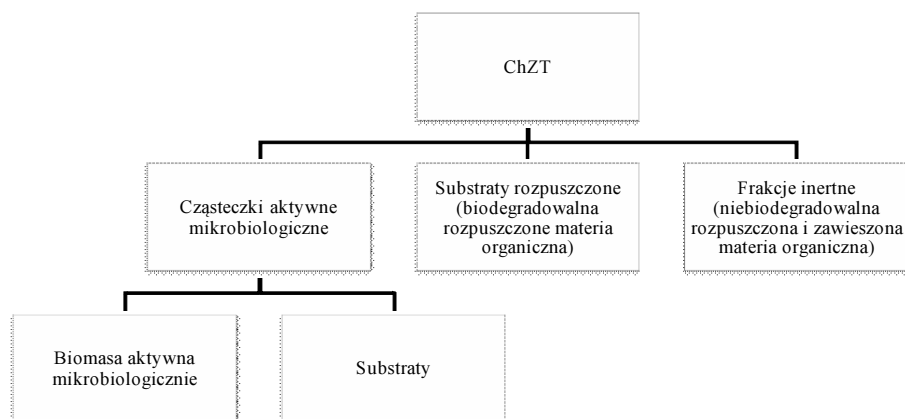
Według nomenklatury podawanej przez IWA dawniej IAWQ (ang. *International Association on Water Quality*) przyjmuje się, iż składniki traktowane jako rozpuszczone oznaczane są literą *S*, natomiast składniki w formie zawiesiny literą *X* (Ekama i in., 1986; Henze i in., 1987; Montusiewicz i in., 2010). Celem rozróżnienia frakcji podatnych lub nie na rozkład biologiczny wprowadzono dodatkowe oznaczenia w postaci indeksów dolnych, i tak kolejno, indeks wyrażony literą *S* oznacza frakcje biodegradowalne, natomiast literą *I* frakcje niepodatne na rozkład biologiczny – inertne.

Zgodnie z przedstawionym opisem w podstawowym podziale rozróżnić można następujące rodzaje frakcji zanieczyszczeń:

- frakcja S_S – substancji organicznych rozpuszczonych łatwo rozkładalnych biologicznie,
 - frakcja X_S – substancji organicznych biologicznie wolno rozkładalnych w zawieszynie,
 - frakcja S_I – rozpuszczonych substancji organicznych, biologicznie trudno rozkładalnych/inertnych,
 - frakcja X_I – substancji organicznych w zawieszynie, biologicznie trudno rozkładalnych.
- Suma wszystkich frakcji jest równa wartości całkowitego ChZT (Rys. 2 i 3) (Gujer i in., 1999; Myszkogaj i Sadecka, 2004; Henze i in., 2002; Petersen i in., 2000, Klimiuk i Łebkowska, 2005).



Rys. 2. Podział ChZT na podstawowe frakcje występujące w ściekach bytowo-gospodarczych według nomenklatury IAWQ (Klimiuk i Łebkowska, 2005).



Rys. 3. Podział ChZT na frakcje występujące w ściekach bytowo-gospodarczych, zaproponowany przez Hvitved-Jacobsena – stosowany głównie przy modelowaniu biodegradacji zanieczyszczeń w systemach kanalizacyjnych (Hvitved-Jacobsen, 2002; Montusiewicz i in., 2010).

4. Charakterystyka podstawowych frakcji ChZT

Podstawą klasyfikacji poszczególnych zanieczyszczeń i przypisania ich do odpowiedniej frakcji jest ich podatność na biodegradację oraz wielkość.

Frakcja rozpuszczalna łatwo biodegradowalna (S_s) – jest to zbiór substancji, które nie muszą ulec hydrolizie, aby w sposób bezpośredni mogły być przyswojone, a w konsekwencji tego zmineralizowane przez mikroorganizmy osadu czynnego. Do wspomnianych substancji zaliczyć można lotne kwasy tłuszczowe, a wśród nich kwas octowy, a także alkohole (np. metanol oraz etanol), węglowodany (np. glukoza) oraz peptydy i aminokwasy (Wanner, 1994, 1994a; Klimiuk Łebkowska, 2005; Montusiewicz i in., 2010). Informacje o wielkości udziału tej frakcji pozwalają określić stan ścieków pod kątem ich podatności na szybką biodegradację, a co za tym idzie sprawności przebiegu procesów denitryfikacji i defosfatacji. Frakcja ta w ściekach miejskich może pochodzić z przemysłu rolnospożywczego, głównie owocowo-warzywnego, może także pojawić się w efekcie procesów fermentacji beztlenowej w przewodach systemu kanalizacyjnego, lub jako efekt działalności mikroorganizmów fakultatywnych w komorach beztlenowych bioreaktora (Baczyński, 2010). Zwykle frakcja ta w ściekach komunalnych stanowi od około 20 do 40% całkowitego ChZT (Ekama i in., 1986; van Veldhuizen i in., 1999).

Frakcję rozpuszczalną nierozkładalną (inertną) (S_i) – charakteryzuje właściwość typu, że jej zawartość w ściekach w dopływie i odpływie z oczyszczalni z częścią biologiczną nie ulega ilościowo zmianie. Jednocześnie, jeśli frakcja ta nie występuje w zbyt dużym stężeniu nie wpływa ona znacząco na przebieg procesów zacho-

dzących podczas oczyszczania ścieków. Określana jest ona za pomocą wartości wskaźnika ChZT próbki sączonej po procesie biologicznego oczyszczania ścieków. Jeżeli frakcja ta dominuje w całkowitym ChZT, wykorzystanie metod biologicznych do oczyszczania tego typu ścieków jest bezcelowe. Jednakże sytuacja taka ma miejsce głównie przy specyficznych ściekach przemysłowych. W ściekach komunalnych dopływających do oczyszczalni frakcja ta zwykle stanowi niewielki procent i zawiera się w przedziale od około 2 do 12% ChZT całkowitego (Orhon i in., 2009; Quevauviller i in., 2006).

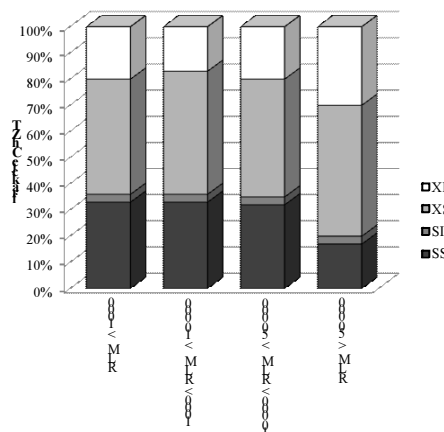
Na zawartość frakcji w formie zawiesiny wolno rozkładalnej (X_s) wpływa obecność złożonych cząstek organicznych. Cząstkami takimi są białka, polisacharydy oraz lipidy. W związku z tym, że substancje te posiadają dużą masę cząsteczkową nie mogą być bezpośrednio przyswajane przez drobnoustroje i dla włączenia w cykl procesów biodegradacji konieczne są odpowiednie enzymy zewnątrzkomórkowe. Enzymy te uczestniczą w degradacji substancji organicznej o złożonej strukturze do prostych związków organicznych które cechują się niewielką masą cząsteczkową, co z kolei warunkuje łatwość ich przenikania przez błony komórkowe. Wspomniany proces biodegradacji nazywany jest hydrolizą enzymatyczną i zachodzi w warunkach tlenowych anoksycznych oraz beztlenowych (Łomotowski i Szpindor, 1999; Huisman, 2001; Klimiuk i Łebkowska, 2005). Udział procentowy frakcji X_s w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni zależy jest w dużej mierze od rozległości sieci kanalizacyjnej i jej konfiguracji oraz temperatury ścieków, które warunkują szybkość procesów trans-

formacji i biodegradacji zanieczyszczeń – głównie procesu hydrolizy (Huisman, 2001; Quevauviller i in., 2006, Łagód i in., 2010; Hvitved-Jacobsen 2002). Frakcja zawiesiny biodegradowalnej najczęściej dominuje wielkością swojego udziału procentowego w ściekach miejskich i zwykle zawiera się w przedziale od 32 do 62% (najczęściej od 40 do 60%) (van Veldhuizen i in., 1999, Orhon i in., 2002; Montusiewicz i in., 2010). Niekiedy dodatkowo wprowadza się podział tej frakcji na dwie podgrupy – związki ulegające szybkiej hydrolizie oraz ulegające wolnej hydrolizie (zwykle utożsamiane z zawiesiną ogólną). Taki dodatkowy podział stosowany jest głównie przy modelowaniu przemian jakości ścieków zachodzących w systemach kanalizacyjnych.

Frakcja w zawieszynie nierozkładalna (inertna) (X_I) nie ulega znaczącym przemianom podczas procesów oczyszczania ścieków, jednak ma ona wpływ na sprawność procesu nityfikacji. Zbyt duże obciążenie ścieków tą frakcją doprowadzić może do destabilizacji wieku osadu czynnego oraz zakłócenia procesu nityfikacji. Stopień usunięcia tej frakcji zależy od możliwości sorpcyjnych kłaczek osadu czynnego lub złóż z błoną biologiczną, gdyż jest ona odprowadzana z układu wraz z osadem nadmiernym. W związku z tym znaczny udział frakcji inertnej w postaci zawiesiny może doprowadzić również do przeciążenia osadników wtórnych. Średni udział procentowy omawianej frakcji zawiera się zwykle w przedziale od 10 do 15% całkowitego ChZT (van Veldhuizen i in., 1999, Orhon i in., 2002).

Procentowy udział frakcji ChZT ścieków miejskich zależy bezpośrednio głównie od rodzaju ścieków oraz wielkości jednostki osadniczej, jaką obsługuje oczyszczalnia. Można to zaobserwować na kolejnym rysunku (rys. 4),

gdzie zamieszczone zostało zestawienie udziałów frakcyjnych ChZT przedstawione w procentach, zmieniające się w zależności od wielkości jednostki osadniczej, wyrażonej za pomocą równoważnej liczby mieszkańców (RLM).



Rys. 4. Zależność udziału frakcji od wielkości osadniczej (Quevauviller i in., 2006)

Jednakże udziały frakcyjne podawane w źródłach literaturowych mogą się różnić także dla podobnych rodzajów ścieków i takich samych wielkości RLM w zależności od warunków lokalnych jednostek osadniczych – chodzi tutaj głównie o warunki klimatyczne rzutujące na intensywność procesów biodegradacji zanieczyszczeń w systemach kanalizacyjnych, długość sieci kanalizacyjnych, popularność wykorzystania młynków rozdrabniających resztki żywności w zlewozmywakach, nawyki żywieniowe i stopień zaможności mieszkańców, rodzaj i ilość wykorzystywanych środków czystości oraz wiele innych czynników o mniejszym znaczeniu (Łagód i in., 2010).

Różnice w wartościach udziału przytaczane w różnych źródłach literaturowych mogą wynikać również w pewnym stopniu z używanych metod wykonywania podziału ChZT na frakcje oraz sposobu prowadzenia obliczeń.

Tabela 2. Zakresy procentowego podziału poszczególnych frakcji ChZT w ściekach miejskich na podstawie danych z piśmiennictwa (Ekama i in., 1986; Henze i in., 1987; Kalinowska i Olszewicz, 2001; Kappeler i Gujer 1992; Mąkinia, 2006; Myszograj i Sadecka, 2004; Quevauviller i in., 2006).

Frakcja %	Ekama	Henze i in.	Kalinowska i Olszewicz	Kappler i Gujer	Mąkinia	Myszograj i Sadecka	Quevauviller i in.
S _S	20 - 25	24 - 32	12 - 25	10-20	13,0 - 16,0	22,6 - 29,2	12,2 - 50,3
S _I	8 - 10	8 -11	8 - 10	7-11	5,4 - 6,8	2,4 - 2,7	1,2 - 14,0
X _S	60 - 65	43 - 49	50	53 - 60	23,1 - 27,6	51,3 - 56,0	27,6 - 66,9
X _I	5 - 7	11 - 20	15	7 - 15	11,5 - 13,1	17,1 - 18,7	8,8 - 33,1

Tabela 3. Procentowy podział frakcji ChZT zawartych w ściekach miejskich dla różnych krajów (Kalinowska i Olszewicz, 2001; Sadecka i Płuciennik-Koropczuk, 2011; Orhon i in., 1997; Ekama i in., 1986; Henze i i in., 1987, Myszograj i Sadecka 2004; Wichern i in., 2001; van Veldhuizen i in., 1999).

Frakcja %	Polska	Polska - Zielona Góra	Turcja - Istanbuł	Południowa Afryka	Szwajcaria	Węgry	Dania	Niemcy	Holandia
S _S	19	26,7	9	20	32	29	24	26	41,5
S _I	9	5,9	4	5	11	9	8	3	4,7
X _S	50	50,5	77	62	45	43	49	57	32,7
X _I	15	16,9	10	13	11	20	19	14	16,6

Należy pamiętać, iż bezpośredniego porównania można dokonywać jedynie pomiędzy wynikami uzyskanymi tą samą metodą i obliczonymi tymi samymi sposobami.

Tabela 2 przedstawia przykładowe wartości odzwierciedlające podział na frakcje ChZT w ściekach surowych pochodzących z oczyszczalni komunalnych. Wartości podawane jako zakresy procentowego składu frakcji ChZT różnią się między kolejnymi autorami, co potwierdza opinię, iż na skład frakcyjny ChZT w ściekach wpływa wiele różnorodnych czynników zewnętrznych. Tabela 3 zawiera przykładowe wartości procentowego udziału frakcji ChZT ścieków miejskich w zależności od kraju w którym prowadzone były badania i pobór próbek.

5. Frakcje ChZT wykorzystywane w modelach opisujących pracę komór osadu czynnego

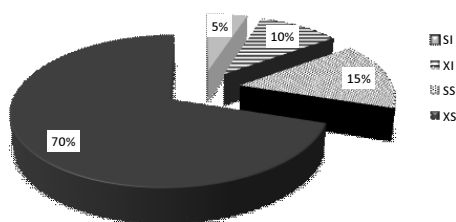
Modelowanie pracy obiektów oczyszczalni ścieków za pomocą programów komputerowych ma na celu odzwierciedlenie procesów i przemian, jakie zachodzą na kolejnych etapach oczyszczania ścieków. Wykonywanie symulacji może służyć określeniu odpowiedzi układu technologicznego na zadane parametry, czy analizie uzyskanych wyników w celu prognozowania przebiegu procesów biochemicznych. Symulacje dynamiczne zaprojektowanych urządzeń, a w szczególności komór osadu czynnego są obecnie polecane jako sposób weryfikacji przygotowanych rozwiązań projektowych.

Co prawda stosowane obecnie modele posiadają wiele ograniczeń, jednak świadomie i umiejętnie wykorzystywane są jednak bardzo przydatnym narzędziem w rękach inżynierów, projektantów i badaczy.

Pierwszym kompleksowym modelem matematycznym służącym do opisu procesów zachodzących w osadzie czynnym, był stworzony w 1987 roku model ASM1 (ang. *Activated Sludge Model No.1*). Rozwój technologii oczyszczania ścieków osadem czynnym oraz zaangażowanie naukowców w tematyce modelowania tych procesów skutkowało kolejnymi opracowaniami i wzbogaceniem grupy modeli ASM poprzez kolejne oznaczone jako ASM2, ASM2d oraz ASM3 (Henze i in., 1987; Montusiewicz i in., 2010).

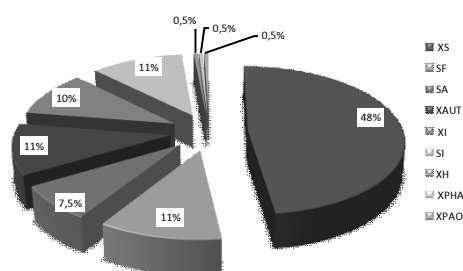
W modelu ASM1, podzielono ChZT całkowite związków organicznych na cztery podstawowe frakcje (rysunek 5):

- substancje rozpuszczone łatwo ulegające biodegradacji (S_s),
- substancje rozpuszczone nieulegające biodegradacji (S_i),
- substancje nierozpuszczalne wolno ulegające biodegradacji (X_s),
- substancje nie rozpuszczone odporne na biodegradację (X_i).



Rys. 5. Udział frakcyjny substancji organicznych w ściekach miejskich dla modelu ASM1, przy ChZT całkowitym 400 mg/dm^3 – na podstawie (Klimiuk i Lebkowska, 2005; Montusiewicz i in., 2010).

Ze względu na włączenie do modeli osadu czynnego procesów usuwania azotu oraz fosforu zaistniała konieczność wyróżnienia grupy związków łatwo ulegających fermentacji oraz produktów fermentacji, które odgrywają istotną rolę w metabolizmie organizmów kumulujących fosforany. Podobnie dla związków nierozpuszczonych wprowadzona została modyfikacja obejmująca włączenie w ich skład biomasy bakterii. Ponadto w kolejnych modelach grupy ASM przyjęte zostały określone typy metaboliczne organizmów istotne z punktu widzenia realizowanych przez nie procesów. Wyróżnione zostały organizmy heterotroficzne, nityfikacyjne oraz kumulujące polifosforany. Dodatkowo uwzględnione zostały również gromadzone przez bakterie materiały zapasowe – takie jak kwas polichydrosymasłowy oraz polifosforany.



Rys. 6. Udział frakcyjny substancji organicznych w ściekach miejskich dla modelu ASM2, przy ChZT całkowitym ok. 260 mg/dm^3 – na podstawie (Klimiuk i Lebkowska, 2005; Montusiewicz i in., 2010).

Model ASM2 zawiera szczegółowy podział na frakcje związków organicznych występujących w ściekach, który uwzględnia 9 grup – co ilustruje rysunek nr. 6 (Sadecka i Myszogaj, 2004; Klimiuk Lebkowska, 2005; Montusiewicz i in., 2010):

- substancje odporne na biodegradację w formie rozpuszczonej (S_i),

- kwasy lotne (S_A),
- substancje rozpuszczone łatwo ulegające biodegradacji (S_F),
- substancje nierozpuszczone wolno ulegające biodegradacji (X_S),
- bakterie autotroficzne (X_{AUT}),
- frakcja PHB w biomacie (X_{PHB}),
- bakterie akumulujące polifosforany (X_{PAO}),
- bakterie heterotroficzne,
- substancje nierozpuszczone odporne na biodegradację (X_I).

W modelu ASM2 do substancji rozpuszczalnych łatwo ulegających biologicznemu rozkładowi (S_F), określanych także jako szybko ulegające fermentacji (frakcja rozpuszczalnego ChZT, bezpośrednio i łatwo przyswajalna przez organizmy heterotroficzne) zakwalifikowano między innymi: kwasy tłuszczowe małowcząsteczkowe, aminokwasy, peptydy, węglowodany i alkohole. Osobną frakcję stanowią w tym modelu produkty procesu fermentacji (S_A) – są to substancje wyrażone jako kwas octowy. W rzeczywistości jest to jednak grupa różnych związków stanowiących produkty fermentacji, wśród których przeważa kwas octowy. W warunkach beztlenowych fermentacja jest ważnym źródłem substratów dla denitryfikacji, jest także istotna w procesie akumulacji polihydroksykwasów. Tak więc łatwo biodegradowalne substancje organiczne (S_S) w modelu ASM2, wyrażone są jako suma stężenia związków organicznych ulegających fermentacji oraz stężenia produktów fermentacji wyrażonych jako kwas octowy $S_F + S_A$.

W omawianym modelu wyodrębnione zostały także frakcje bakterii, które mogą znajdować się w komorach osadu czynnego, z uwzględnieniem podziału na sposób odżywiania – heterotrofy (X_H) i autotrofy (X_{AUT}). Ponadto uwzględniono odrębną

frakcję bakterii akumulujących polifosforany (PAO). Model ASM2 zawiera 19 procesów jednostkowych uwzględnionych przy modelowaniu pracy biologicznej części oczyszczalni ścieków, w tym dwa procesy opisujące chemiczne strącanie fosforu (Henze i in., 2002; Montusiewicz i in., 2010).

Kolejnym etapem w rozwoju modeli matematycznych osadu czynnego było wprowadzenie modelu ASM2d, który przygotowany był jako modyfikacja, rozwinięcie i uzupełnienie modelu ASM2, w związku z uwzględnianiem w nim procesów akumulacji polifosforanów oraz wzrostu bakterii fosforowych w warunkach anoksydacyjnych. Pozwala on również na modelowanie i symulacje chemicznego strącania fosforu w komorach osadu czynnego. Tak więc w sumie model ASM2d uwzględnia 21 procesów jednostkowych które zachodzą przy udziale różnych grupy metabolicznych organizmów osadu czynnego oraz podczas dawkowania reagentów w celu chemicznego strącania fosforu (Henze i in., 2002; Montusiewicz i in., 2010).

Jak widać na przykładzie frakcji substancji organicznych rozważanych w wypadku grupy modeli ASM1, ASM2 ASM2d, ich ilość wrasta wraz ze stopniem skomplikowania modelu. Im więcej procesów uwzględnianych jest w modelu, tym więcej również analizowanych jest komponentów tego modelu, które dla potrzeb jednolitego zapisu traktowane są jako frakcje ChZT. Przy dokładniejszej analizie frakcji rozpatruje się kilka jej elementów składowych występujących zarówno w formie rozpuszczonej jak i w zawiesinie. Ważne jest tutaj rozróżnienie występujących w osadzie czynnym zawiesin określanych jako martwa materia organiczna, która ulega hydrolizie (X_S), oraz organizmów żywych – bakterii akumulujących fosfor (X_{PAO}), bakterii hete-

rotroficznych (X_H) oraz bakterii autotroficznych (X_{AUT}). Frakcja X_S wpływa na sprawność procesów oczyszczania ścieków, gdyż jako składowa będąca substancją biodegradowalną ulega hydrolizie i następnie wbudowaniu w biomase organizmów osadu czynnego, zaś rozważna jako kolejne składowe – X_{PAO} , X_H oraz X_{AUT} jest czynnikiem procesowym zachodzących przemian biochemicznych. Zamieszczony poniżej rysunek przedstawia podział związków organicznych w ściekach komunalnych dla modelu ASM2 oraz ASM2D.

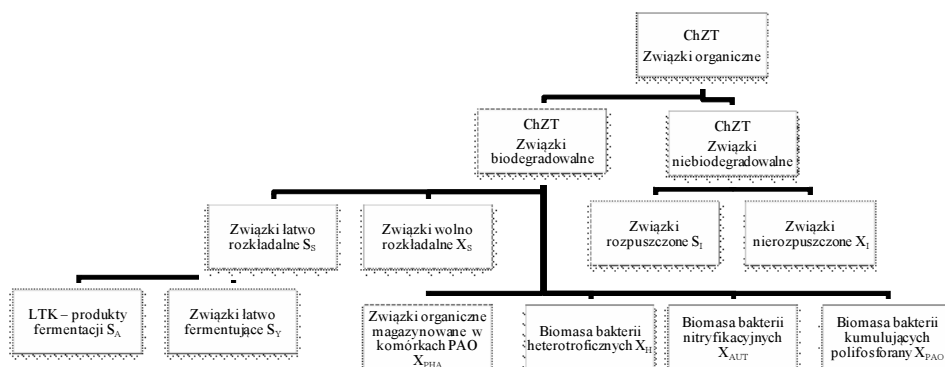
Modyfikacją modelu ASM1 jest model ASM3, opisujący procesy usuwania związków organicznych a także nityfikację i denityfikację. Model ten w porównaniu do swojego poprzednika rozbudowany został o szereg nowych procesów jednostkowych odnoszących się do akumulacji i zatrzymywania łatwo przyswajalnego substratu w postaci substancji zapasowych wewnątrz komórek mikroorganizmów, np. glikogenu zarówno w warunkach tlenowych jak i anoksydacyjnych. Zaimplementowano także endogenną respirację w warunkach tlenowych i anoksydacyjnych oraz tlenową i atoksyczną respirację prowadzoną w oparciu o pro-

dukty wewnątrzkomórkowe (Gujer i in., 1999; Montusiewicz i in., 2010).

Model ASM3 uwzględnia następujący podział na frakcje związków organicznych występujących w ściekach, (Henze i in., 2002; Klimiuk i Łebkowska, 2005; Montusiewicz i in., 2010):

- substancje rozpuszczone łatwo ulegające biodegradacji (S_S),
- substancje rozpuszczone nieulegające biodegradacji (S_I),
- substancje nierozpuszczalne wolno ulegające biodegradacji (X_S),
- substancje nierozpuszczone odporne na biodegradację (X_I),
- bakterie heterotroficzne (X_H),
- produkty zmagazynowane wewnątrzkomórkowo przez organizmy heterotroficzne (X_{STO}),
- organizmy autotroficzne (X_A),
- związki w postaci zawiesiny (X_{SS}).

Równoległe z grupą modeli ASM rozwijane były modele pozwalające symulować procesy transformacji i biodegradacji zanieczyszczeń zachodzące w systemach kanalizacyjnych.



Rys. 7. Podział związków organicznych w ściekach miejskich w modelu ASM2 oraz ASM2D (Montusiewicz i in., 2010).

Modele te bazowały na koncepcji oraz ogólnych założeniach modeli stosowanych dla osadu czynnego – założono tutaj, że skoro podobne organizmy występują w osadzie czynnym oraz systemach kanalizacyjnych, podobnie można opisywać procesy zachodzące w tych obiektach (Huisman, 2001; Hvitved-Jacobsen 2002; Łagód i in. 2010).

Najmniej skomplikowane modele opisujące procesy zachodzące w kolektorach kanalizacyjnych uwzględniały tylko biomasę występującą w ściekach w postaci zawiesiny. Zaś frakcje ChZT zanieczyszczeń rozważane były podobnie jak w najprostszych modelach opisujących przemiany w osadzie czynnym, czyli dwie frakcje w roztworze – biodegradowalna I i inertna oraz analogicznie w zawieszynie. Niekiedy w modelu uwzględniane były także dodatkowe frakcje w postaci zawiesiny ulegające hydrolizie z różnymi prędkościami (Hvitved-Jacobsen 2002). Wraz z rozbudową i wzrostem skomplikowania modelu oprócz biomasy zawieszonyj uwzględniona została biomasa porastająca ścianki i dno przewodów kanalizacyjnych w postaci błony biologicznej. Błona taka w odpowiednich warunkach może być wymywana i tworzyć biomasę zawieszoną – która przemieszczając się w ściekach może dopłynąć do oczyszczalni bądź też przy niewielkiej prędkości przepływu ponownie utwierdzić się na ściankach przewodów. Najbardziej rozbudowane modele tego typu uwzględniają również przemiany zanieczyszczeń zachodzące w warunkach niedotlenionych oraz beztlenowych, co pozwala symulować zarówno pracę sieci kanalizacji grawitacyjnej jak i ciśnieniowej (Huisman, 2001; Hvitved-Jacobsen 2002; Łagód i in. 2010).

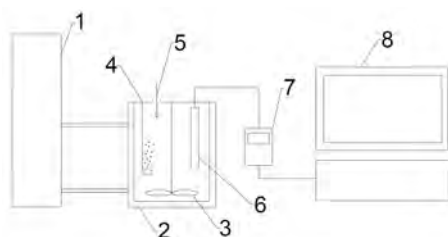
6. Wybrane metody oznaczania frakcji ChZT

Obecnie znanych jest wiele sposobów na wyznaczenie frakcji chemicznego zapotrzebowania na tlen. Jednocześnie do tej pory nie wskazano jednej standardowej metody pozwalającej na ich wyznaczenie. Ogólnie wyróżnia się dwie podstawowe metody wyznaczania frakcji ChZT: metody fizyko-chemiczne oraz metody respirometryczne.

Każda z metod posiada pewne ograniczenia, w przypadku metod respirometrycznych bezpośrednio można wyznaczyć tylko frakcje biodegradowalne (S_s oraz X_s). Pomimo to pozwala ona na dokładniejszą charakterystykę tych frakcji, ponieważ pomiar oparty jest na pomiarze szybkości zużycia akceptora elektronów, tzn. uwzględnia reakcje biologiczną. Metoda respirometryczna charakteryzuje się większymi nakładami finansowymi na zakup sprzętu, gdyż do pomiarów z jej pomocą niezbędna jest m.in. kosztowna sonda tlenowa oraz termostat. Z reguły wykonanie pomiaru trwa więcej czasu niż w przypadku oznaczeń fizyko-chemicznych. Jednakże w chwili obecnej na rynku znajduje się wiele respirometrów pozwalających na szybkie wyznaczenie biodegradowalnych frakcji ChZT – odznaczają się one jednak dość wysoką ceną.

W przypadku metod fizyko-chemicznych, podział zanieczyszczeń na substancje rozpuszczone oraz zawieszony dokonuje się przy wykorzystaniu takich procesów jak: filtracja, koagulacja oraz odwirowanie. Sprzęt niezbędny do prowadzenia badań z wykorzystaniem metod fizyko-chemicznych jest co prawda tańszy, lecz należy uwzględnić przy tym dodatkowy koszt odczynników. Jednak metoda ta nie pozwala na wyznaczenie frakcji hydrolizującej (X_s).

W literaturze przedstawiono wiele metod respirometrycznych, jednak jedną z pierwszych i najbardziej popularnych oraz wykorzystywaną do chwili obecnej jest metoda zaproponowana przez Ekama w 1986 roku. Metoda ta wykorzystuje reaktor porcjowy, wyposażony w sondę tlenową, mieszadło oraz dyfuzor, co ilustruje rysunek nr 8.



Rys. 8. Schemat respirometru.

Na powyższym rysunku numerami oznaczono następujące elementy składowe respirometru:

1 - termostat, 2 - termostatuwane naczynie respirometru, 3 - mieszadło, 4 - dyfuzor, 5 - doprowadzenie badanej próbki ścieków, 6 - sonda tlenowa, 7 - przetwornik, 8 - komputer

W celu wykonania pomiarów do naczynia reaktora, w którym znajduje się osad czynny należy dodać próbkę badanych ścieków, następnie całość jest mieszana i poddawana przemiennej napowietrzaniu. Na podstawie zgromadzonych danych można opracować krzywe przedstawione na rysunku nr 9.

W momentach wyłączania napowietrzania wykonuje się pomiar OUR (ang. *Oxygen Uptake Rate*). W tym samym czasie obserwowany jest wysoki poziom wskaźnika OUR, związany ze zużyciem substratu łatwo biodegradowalnego oraz hydrolizowanego (X_S). Po wyczerpaniu pierwszego z nich następuje

szybki spadek parametru OUR do niższego poziomu, na którym jest zużywany tylko substrat hydrolizowany (X_S) (Rys. 9) (Arslan i Ayberk, 2003; Quevauviller i in., 2006). Wartość frakcji łatwo biodegradowalnej można wyznaczyć z następującej zależności:

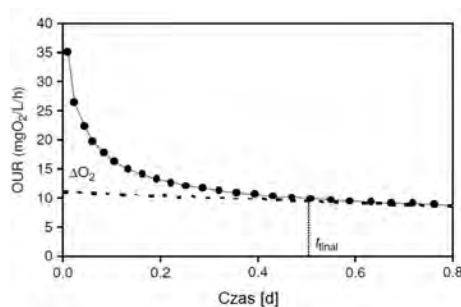
$$S_S = \Delta O_2 \cdot \frac{V_{osad} + V_{ścieki}}{V_{ścieki} \cdot (1 - Y_H)} \quad (1)$$

V_{osad} – objętość osadu w naczyniu reaktora,

$V_{ścieki}$ – objętość dodawanej próbki ścieków do naczynia reaktora,

Y_H – współczynnik przyrostu heterotrofów w warunkach tlenowych,

ΔO_2 – pole zawierające się między krzywą wykreśloną na podstawie pomiaru OUR oraz krzywą respiracji endogennej (Rys. 9).



Rys. 9 Wyznaczanie biodegradowalnej frakcji ChZT z wykorzystaniem metody porcjowej (Quevauviller i in., 2006).

W polskich opracowaniach do wyznaczania frakcji ChZT ścieków miejskich dość powszechnie wykorzystywana jest metoda przedstawiona w wytycznej ATV-131P *Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym* (Myszograj i Sadecka, 2004; Płuciennik-Koropczuk, 2009; Sadecka i Płuciennik-Koropczuk, 2011; Sadecka i in., 2011).

Opierając się o wytyczną, jako frakcję łatwo biodegradowalną (S_S) wyznacza się

różnicę pomiędzy wartością ChZT w dopływie ścieków przesączonych (S_T), a wartością zanieczyszczeń organicznych w formie rozpuszczonej niebiodegradowalnej (S_I) (2):

$$S_S = S_T - S_I \quad (2)$$

Sumę frakcję rozpuszczonej nierozkładalnej (S_I) oraz frakcji niepuszczalnej inertnej (X_I) oznacza się jako wartość całkowitego ChZT odpływającego z oczyszczalni ścieków ($ChZT_{odpływ}$). Zakłada się, że wartość frakcji S_I (biodegradowalnej w zawieszynie) nie zmienia się w ciągu technologicznym oczyszczalni (3).

$$ChZT_{odpł.} = S_I - X_I \quad (3)$$

Frakcję nierozkładalną rozpuszczoną traktuje się jako frakcję stanowiącą 5% wartości dopływającego ChZT do oczyszczalni ($ChZT_{dopływ}$) (4).

$$S_I = 0,05 - ChZT_{dopł.} \quad (4)$$

Kolejną frakcję niebiodegradowalną w formie zawiesziny (X_I) określa się jako różnicę wartości ChZT całkowitego w odpływie ($ChZT_{odpływ}$), a wartością frakcji niebiodegradowalnej rozpuszczonej w ściekach (S_I) (5).

$$X_I = ChZT_{odpł.} - S_I \quad (5)$$

Frakcję biodegradowalną w formie zawiesziny (X_S) oznacza się na podstawie zależności uwzględniającej porównanie sumy wartości frakcji łatwo biodegradowalnej (S_S) i frakcji zawiesziny biodegradowalnej (X_S) do różnicy wartości całkowitego ChZT w dopływie do oczyszczalni ($ChZT_{dopływ}$) i wartości ChZT w dopływie ścieków przesączonych (S_{ChZT}) (6).

$$S_S + X_S = ChZT_{dopł.} - S_{ChZT} \quad (6)$$

Wybór metodyki wyznaczenia frakcji ChZT zależy głównie od posiadanej aparatury, środków finansowych oraz przewidywanego wykorzystania otrzymanych wyników (Baczyński, 2010).

7. Posumowanie

Jak pokazują przywołane w niniejszym opracowaniu źródła literaturowe, określenie udziału frakcyjnego ChZT w ściekach miejskich napływających do oczyszczalni oraz poddawanych procesom oczyszczania w kolejnych urządzeniach ciągu technologicznego zyskuje coraz większą popularność. Chociaż badania tego typu są stosunkowo skomplikowane i niekiedy spotyka się opinie, iż obliczanie frakcji ChZT jest pracochłonne, gdyż wymaga wykonania analiz ścieków sączonych i niesączonych to jednak jego wykonanie zajmuje znacznie mniej czasu niż oznaczenie BZT₅. Pomimo pracochłonności frakcjonowanie ChZT pozwala dosyć szybko uzyskać użyteczne dla operatorów informacje. Ponadto informacje takie oprócz kontroli procesów realizowanych w urządzeniach oczyszczalni pozwalają na budowę i kalibrację modeli matematycznych symulujących procesy zachodzące z udziałem osadu czynnego. Wspomniane modele mogą być przydatnym narzędziem ułatwiającym podejmowanie decyzji dotyczących strategii eksploatacyjnych, bądź modernizacji technologii oczyszczania ścieków lub/ oraz obiektów oczyszczalni.

Metodykę wykonywania oznaczeń frakcji ChZT zwykle dobiera się w zależności oraz planowanego sposobu wykorzystania otrzymanych wyników oraz w zależności od wielkości dostępnych środków finansowych. Danymi przybliżonymi można się posłużyć w przypadku celów projektowych lub eksploatacji obiektów oczyszczalni ścieków. Natomiast dokładniejsze wyniki badań są niezbędne np. w modelach osadu czynnego z grupy ASM. Należy jednak pamiętać, że każda z przedstawionych w pracy metod wyznaczenia frakcji chemicznego zapotrzebowania na tlen posiada pewnie założenia początkowe

i uproszczenia, co wpływa na dokładność otrzymanych wyników.

Dokładna analiza ścieków dopływających do oczyszczalni pozwala już na etapie projektowym na dobór odpowiedniej technologii oczyszczania, zaś w wypadku wykrycia znacznych wielkości udziału frakcji inertej w postaci rozpuszczonej wskazuje na niewielką skuteczność metod biologicznego oczyszczania.

Określenie udziałów frakcyjnych a szczególności frakcji inertej w zawieszynie pozwala na odpowiedni dobór kubatury kolejnych stref komory bioreakcji oraz wielkości osadników wtórnych.

Można więc ogólnie stwierdzić, iż frakcje ChZT stanowią przydatne źródło informacji o materii organicznej zawartej w ściekach, stąd też znalazły dotychczas szerokie zastosowanie zarówno w modelach symulujących pracę oczyszczalni, jak również są wykorzystywane w projektowaniu oraz eksploatacji obiektów oczyszczalni ścieków. W związku z tym, że opracowane dotychczas metody wyznaczania frakcji ChZT posiadają pewne mankamenty można spodziewać się ciągłego ich rozwoju i udoskonalania.

Literatura

- ARSLAN A., AYBERK S., 2003, Characterisation and biological treatability of "Izmit industrial and domestic wastewater treatment plant" wastewaters, *Water SA*, 29 (4): 451-456.
- BACZYŃSKI T., 2010, Przegląd metod służących wyznaczeniu frakcji ChZT w ściekach, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, No.10/2010, 29-35
- EKAMA G.A., DOLD P.L., MARAIS G. V. R., 1986, Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Water Science and Technology*, vol. 18, No 6, 91-114.
- GUJER W., HENZE M., MINO T., VAN LOOSDRECHT M., 1999, Activated sludge model No 3, *Pergamon*, 1999.
- HACH-LANGE, *Materiały informacyjne firmy aktualne na 2012 rok*.
- HENZE M., GRADY C.P.L., GUJER W., MARAIS G.V.R., MATSUO T., 1987, Activated sludge model No. 1, *IAWPRC Scientific and Technical Report No.1 IAWQ*, London.
- HENZE M., GUJER W., MINO T., VAN LOOSDRECHT M., Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d, and ASM3, Scientific and Technical report No. 9, *IWA Publishing*, Londyn 2002.
- HUISMAN J. L., 2001, Transport and transformation process in combined sewers. *IHW Schriftenreihe*, Vol. 10, 1-180.
- HVITVED-JACOBSEN T., *Sewer Processes Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks*, CRC PRESS, Boca Raton, London, New York, Washington 2002.
- JAMES A. (red), Modelowanie matematyczne w oczyszczaniu ścieków i ochronie wód, *Arkady*, Warszawa, 1986
- KALINOWSKA E., OLESZKIEWICZ J., *Od projektowania do eksploatacji oczyszczalni ścieków. Optymalizacja poprzez symulację i modelowanie*. Międzynarodowe seminarium szkoleniowe. Charakterystyka ścieków surowych: Nie ma „typowych” ścieków. LEMtech Konsulting. Warszawa 2001.
- KAPPELER J., GUJER W., 1992, Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modeling, *Water Science and Technology*, Vol. 25 No. 6, 125-139.
- KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M.: *Biotechnologia w ochronie środowiska*,

- Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
- KLIMIUK E., KULIKOWSKA D., 2006, Organics removal from landfill leachate and activated sludge production in SBR reactors, *Waste Management*, vol. 26, 1140–1147.
- ŁOMOTOWSKI J., SZPINDOR A., *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999.
- ŁAGÓD G., WIDOMSKI M., SUCHORAB Z., WRÓBEL K., *Modelowanie transportu i biodegradacji zanieczyszczeń w systemach kanalizacyjnych*, Monografie Komitetu Polskiej Akademii Nauk vol 72, Lublin 2010.
- MONTUSIEWICZ A., ŁAGÓD G., PIOTROWICZ A., *Modelowanie systemów oczyszczania ścieków*, Monografie Komitetu Polskiej Akademii Nauk vol 74, Lublin 2010.
- MYSZOGRAJ S., SADECKA Z., 2004, Frakcje ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Sulechowie, *Rocznik Ochrona Środowiska*, Tom 6, 233-244.
- ORHON D., BABUNA F., KARAHAN O., *Industrial Wastewater Treatment by Activated Sludge*, IWA Publishing, Londyn 2009
- PETERSEN B., 2000, *Calibration, identifiability and optimal experimental design of Activated Sludge Model*.
- PŁUCIENNIK-KOROPCZUK E., 2009, Frakcje ChZT miarą skuteczności oczyszczania ścieków, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 7-8.
- QUEVAUVILLER P., THOMAS O., VAN DER BEKEN A., *Wastewater Quality Monitoring and Treatment*, John Wiley&Sons Ltd., England 2006.
- SADECKA Z., PŁUCIENNIK-KOROPCZUK E., 2011, Frakcje ChZT ścieków w mechaniczno-biologicznej oczyszczalni. *Rocznik Ochrona Środowiska*. T. 13, 1157-1172.
- SADECKA Z., PŁUCIENNIK-KOROPCZUK E., SIECIECHOWICZ A., 2011, Charakterystyka ścieków surowych na podstawie frakcji ChZT, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, t. 14, nr 2, 145-156
- SPERANDIO M., ETIENNE, P., 2000, Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various So/Xo ratios, *Water Research*, vol. 34, No 4, 1233–1246.
- TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F. L., STENSEL H. D., *Wastewater Engineering – Treatment and reuse*, Metcalf & Eddy, McGraw - Hill, New York 2004.
- VAN VELDHUIZEN H.M., VON LOOSDRECHT M., HEIJNEN J.J., 1999, Modeling biological phosphorus and nitrogen removal in a full scale activated sludge process., *Water Research*, Vol. 33, 3459–3468.
- WANNER J., *Activated sludge bulking and foaming control*. A Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania 1994.
- WANNER J., 1994a, Activated sludge population dynamics, *Water Science and Technology*, Vol. 30, No. 11, 159–170.
- WYTYCZNA ATV-DVWK - A131P – *Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki 2002.

DEZINTEGRACJA NISKOTEMPERATUROWA JAKO SKUTECZNY SPOSÓB KONDYCJONOWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

DISINTEGRATION-BOILING AS THE EFFECTIVE WAY OF SEWAGE SLUDGE CONDITIONING

Bernard Quant¹, Anna Remiszewska-Skwarek², Katarzyna Manini³

¹) Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Katedra Technologii Wody i Ścieków, e-mail: bernard.quant@wilis.pg.gda.pl;

²) Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Gdynia Sp. z o.o., Wydział Oczyszczalni Ścieków, e-mail: Anna.Remiszewska-Skwarek@pewik.gdynia.pl;

³) Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Gdynia Sp. z o.o., Laboratorium ścieków, e-mail: Katarzyna.Manini@pewik.gdynia.pl.

ABSTRACT

Development of highly efficient methods of biological and chemical treatment of wastewater in recent years have caused a significant growth of sludge products, which installation as well as treatment began to constitute a serious problem for their operators. In addition, introduced in 2010 (Act of 2010, no 137, poz. 924) stricter regulations concerning methods and ways of sewage sludge management, contribute to the search for intensified methods of their processing, aiming at minimizing the mass and volume of sludge, as well as the elimination of potentially negative and harmful impacts on the environment. The work presents the process of oxygen-temperature stabilization of biosludge in modernized Municipal Wastewater Treatment Plant "Dębogórze" as an effective way in the elimination of the above-mentioned problems. Presented results of investigation prove the favourable influence of the applied and optimized solutions for a sludge management at WWTP "Dębogórze". It has been demonstrated that the low temperature disintegration of produced sludge is an effective method of conditioning.

Keywords: an excess settlements, optimization processes for the treatment of sludge, recycling of sludge, disintegration-boiling.

1. Wprowadzenie

Zaostrzające się w ostatnich latach wymogi prawne dot. ochrony środowiska spowodowały rozwój wysokoefektywnych metod biologicznego i chemicznego oczyszczania ścieków. To niestety wpływa na wzrost ilości generowanych osadów ściekowych. W roku 2000 wytworzono w Polsce ok. 360 tys. Mg s. m. komunalnych osadów ściekowych, w 2007 już 533 tys. Mg s.m., zaś wg danych zaktualizowanego Krajowego Planu Gospoda-

rki Odpadami, w 2014 r. w Polsce wytworzy się 700 tys. Mg s.m. osadów ściekowych (KPGO 2002, 2006, 2010). Specjaliści ostrzegają, że w 2015 roku wytworzonych może zostać nawet ponad milion Mg s.m. komunalnych osadów ściekowych (Wielogosiński 2010).

Przyrost masy osadów ściekowych zauważalny jest szczególnie w przypadku osadów nadmiernych. Osady te stanowią średnio około 40÷50% wytwo-

rzonej całkowitej masy osadów w oczyszczalniach komunalnych, składają się przede wszystkim z komórek mikroorganizmów przystosowanych do życia w różnych warunkach środowiskowych panujących w reaktorach biologicznych. Mocne ściany komórkowe skutecznie hamują dostęp do ich wnętrza, uniemożliwiając rozpad i rozkład materii organicznej, co w konsekwencji utrudnia efektywne zagospodarowanie tej części osadów. Należy podkreślić, iż mimo że generowane osady są tzw. efektem ubocznym oczyszczania ścieków, to ze względu na problemy ich efektywnego zagospodarowania, pochłaniają aż 50 – 70 % kosztów funkcjonowania zakładu (Tomczak-Wandzel i in. 2009; Barański i in. 2010).

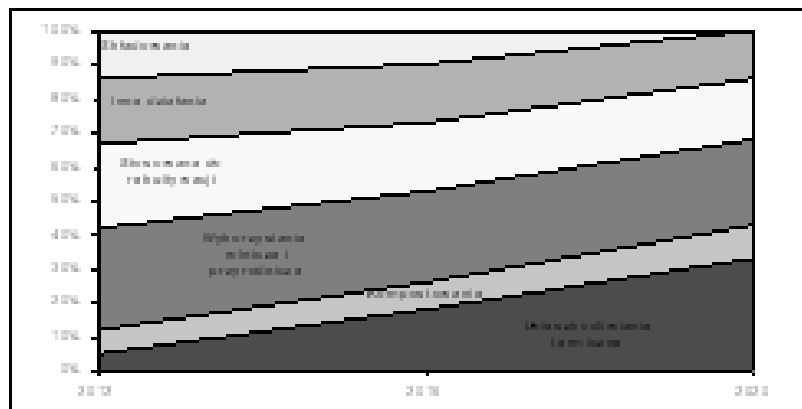
Krajowy Plan Gospodarki Odpadami (2010) przedstawia odnośnie do gospodarki osadami ściekowymi cały szereg założeń co do zalecanych sposobów ich wykorzystania i unieszkodliwiania. Zgodnie z wytycznymi, w perspektywie do 2022 r., gospodarka komunalnymi osadami ściekowymi w Polsce musi:

- ograniczyć składowanie osadów ściekowych, a od stycznia 2013 roku ca-

łkowicie wyeliminować tę formę unieszkodliwiania (Gromiec 2011);

- zwiększyć ilości komunalnych osadów ściekowych przetwarzanych przed wprowadzeniem do środowiska oraz osadów przekształcanych metodami termicznymi,
- zmaksymalizować stopień wykorzystania substancji biogennej zawartej w osadach przy jednoczesnym spełnieniu wszystkich wymogów dotyczących bezpieczeństwa sanitarnego i chemicznego,
- zwiększyć ilości komunalnych osadów ściekowych wykorzystywanych w biogazowniach w celach energetycznych,
- zwiększyć masy komunalnych osadów ściekowych przekształcanych termicznie w cementowniach, kotłach energetycznych oraz spalarniach komunalnych osadów ściekowych.

Prognozuje się, że docelowo w 2018 roku około 60% osadów będzie unieszkodliwianych termicznie, około 20% będzie kompostowane, 10 % będzie stosowane w rekultywacji, a tylko 10 % rolniczo i przyrodniczo (Tłoczek 2010, KPGO 2014).



Rys. 1. Zmiany w strukturze odzysku i unieszkodliwiania osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków w perspektywie do 2020 r.

Planowane zmiany w strukturze odzysku i unieszkodliwiania wytwarzanych osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków do 2020 roku zobrażowano graficznie na rys. 1 (KPGO 2014).

W nawiązaniu do tych planów, w czerwcu 2011 roku Rada Nadzorcza Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej zatwierdziła dodatkowy program priorytetowy „Zagospodarowanie osadów ściekowych”, którego celem jest przetwarzanie osadów ściekowych w sposób umożliwiający ich zagospodarowanie (inne niż składowanie), wykluczając metody polegające na chemicznej stabilizacji osadów (np. wapnowanie), natomiast preferując rozwiązania, dzięki którym produkt przetwarzania osadów ściekowych może zostać przekwalifikowany z odpadu na produkt handlowy. W ramach przedsięwzięć NFOŚiGW wspierane są inwestycje wysokosprawnego odwadniania osadów ściekowych (Gromiec 2011). Program, którego budżet wynosi 400 mln PLN, wdrażany jest od 2011 i potrwa do 2017 roku, z dużym prawdopodobieństwem pomagając w eliminacji składowania komunalnych osadów ściekowych jako formy gospodarki tą grupą odpadów. Tym samym pomoże to eksploatatorom oczyszczalni ścieków wywiązać się z zobowiązań określonych w rozp. Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 roku w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów (Paprocka 2011).

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, eksploatatorzy oczyszczalni ścieków szukają na swoich obiektach technologii wysokoefektywnej „przeróbki” wytwarzanych osadów. Nowoczesne i skuteczne technologie przetwarzania powstających osadów składają się z elementów uło-

żonych w następującej kolejności (Fukas-Płonka 2007):

- zagęszczanie osadów - prowadzone osobno dla osadów wstępnych i nadmiernych;
- stabilizacja biologiczna osadów zagęszczonych (nacisk na produkcję biogazu);
- zmniejszenie objętości osadów przez ich efektywne odwodnienie i suszenie;
- ostateczne unieszkodliwienie.

Nacisk położony na intensyfikację metod przeróbki osadów i minimalizowanie ilości wyprowadzanych z oczyszczalni do środowiska osadów, spowodował w ostatnich latach stosowanie rozwiązań zwiększających efektywność dotychczas znanych i stosowanych metod przetwarzania osadów.

Większość średnich i dużych oczyszczalni ścieków w Polsce w ostatnich latach przeszło gruntowne przebudowy i modernizacje, ukierunkowane przede wszystkim na intensyfikację standardowo prowadzonej stabilizacji osadów.

Do nowowprowadzanych w technologii przeróbki należy zaliczyć różnego rodzaju metody kondycjonowania, których celem nadrzędnym stosowania jest wpływ na minimalizowanie objętości wytwarzanych osadów (Fukas-Płonka 2007).

Procesy te często przyczyniają się również do poprawy bilansu energetycznego zakładu i - tym samym - do obniżenia kosztów funkcjonowania.

W pracy skupiono się na jednej z metod kondycjonowania osadów, mianowicie na ich dezintegracji. Procesy dezintegrowania, zaczerpnięte z biotechnologii, znajdują coraz szersze zastosowanie w procesach przeróbki osadów ściekowych. Dotychczas dezintegracja została wprowadzona na dużych obiektach (Kraków, Poznań, Gdańsk,

Gdynia, Rzeszów, Słupsk, Dąbrowa Górnicza), wyposażonych głównie w instalacje do beztlenowej stabilizacji osadu, w celu destabilizowania wytworzonych osadów nadmiernych. Efektywność zastosowanych w Polsce rozwiązań jest bardzo różna. w kilku przypadkach zastosowana dezintegracja nie przyniosła oczekiwanych przez eksploatatora rezultatów. w innych - efekty były bardzo wyraźne.

W niektórych oczyszczalniach, ze względu na kilka wprowadzonych jednocześnie czynników intensyfikujących proces fermentacji, nie udało się stwierdzić realnego bezpośredniego wpływu dezintegracji. (GWF 2010).

Istota tych metod polega na zniszczeniu struktury osadu i uwolnieniu do otoczenia enzymów wewnątrzkomórkowych (Grübel i in. 2011, Zielewicz i in. 2006, Zhang 2007), co w konsekwencji pozytywnie wpływa na :

- wyższy stopień mineralizacji osadu (mniejsza ilość osadu do dalszej obróbki, stąd zmniejsza koszty eksploatacyjne);
 - własności reologiczne, związane bezpośrednio z transportem hydraulicznym osadów (upłynnienie zmniejsza zużycie energii na tłoczenie w rurociągach, mieszanie w komorach fermentacyjnych);
 - lepszą i krótszą fermentację (wyższy stopień rozkładu substancji organicznych pozwala uzyskać pożądany efekt stabilizacji w krótszym czasie, co bezpośrednio przekłada się na wielkości komór fermentacyjnych, wydajności pomp itd. i wpływa na koszty inwestycyjne i eksploatacyjne);
 - wyższą produkcję biogazu, która wynika z ubytku masy organicznej zależy od uzyskiwanego stopnia dezintegracji oraz właściwości fizycznych osadów;
 - wysokoefektywne odwodnienie osadów (osad dobrze przefermentowany łatwiej odwodnić).
 - procesy dezintegracji mogą również zostać wykorzystane wspomagająco w oczyszczaniu ścieków. Uwalniane podczas procesu substraty organiczne są źródłem łatwo przyswajalnego węgla organicznego, stąd mogą wspomagać proces denitryfikacji. Dodatkowo mogą zostać wykorzystane do bardziej efektywnej likwidacji powstającej w bioreaktorach piany.
 - efekty dezintegracji osadów można uzyskać za pomocą różnych procesów poprzez użycie energii termicznej (Appels i in. 2010; Wilson i in.2009),
 - użycie enzymów (Barjenbruch i in. 2003; Roman i in. 2006),
 - ozonowanie (Campos 2009),
 - alkalizowanie (Vlyssides i in. 2004),
 - zakwaszanie (Woodard i in. 1994),
 - użycie promieniowania mikrofalowego (Radosz 2005; Kennedy 2007; Dębowski i in. 2007),
 - rozdrabianie mechaniczne (Müller 2000),
 - użycie energii ultradźwięków (Fukas-Płonka 2007; Bień i in. 2001)
 - użycie wysokiego ciśnienia (Grübel i in. 2009; Gogate i in. 2001),
- Dotychczas najbardziej rozwinięte i zastosowane w skali technicznej zostały metody dezintegracji mechanicznej ultradźwiękowej i termiczna obróbka osadów (Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 3.1.6, 2000).

2. Obiekt badań

Oczyszczalnia Ścieków „Dębogórze” eksploatowana jest przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji PEWIK Gdynia Sp. z o.o.

Zlewnię oczyszczalni stanowi miasto Gdynia wraz z sąsiadującymi gminami – Rumią, Redą, Wejherowem i Kosakowem. Wybudowana w latach 60-tych, do roku 1993 pracowała jako oczyszczalnia mechaniczna. W 1993 r. uruchomiono część biologiczną z klasyczną technologią osadu czynnego, przy czym w roku 1995 wprowadzono chemiczne symultaniczne strącanie fosforu. Ponieważ ten układ technologiczny nie zapewniał usuwania związków azotu do poziomu określonego w rozporządzeniu MSZNiL z 1991 r. ($N_{og}=30 \text{ mg/dm}^3$, $P_{og}=1,5 \text{ mg/dm}^3$) oczyszczalnia została zmodernizowana w 1997 r. uruchomiono reaktor biologiczny, dla którego założenia projektowe zgodne były z obowiązującymi wówczas standardami emisji.

Kolejna zmiana przepisów prawnych: (Rozporządzenie Ministra Środowiska z 29.11.2002 r. oraz Decyzja Wojewody Pomorskiego z dnia 30.12.2003 r. udzielająca pozwolenia wodnoprawnego na odprowadzenie ścieków do wód Zatoki Puckiej) spowodowała w latach 2006-2009 przebudowę i rozbudowę oczyszczalni ścieków, co umożliwiło osiągnięcie wymaganych efektów jakościowych i ilościowych.

Obecnie GOŚ „Dębogórze” obsługuje 420 000 RLM pracując w technologii BARDENPHO z symultaniczną denitryfikacją w systemie Carousell oraz możliwością częściowego ominięcia ściekami surowymi komory beztlenowej i doprowadzenia ich bezpośrednio do strefy denitryfikacji w reaktorach biologicznych o pojemności 104 000 m³. Przepustowość oczyszczalni wynosi ok. 58 000 m³/d.

3. Dezintegracja osadu nadmiernego realizowana w GOŚ „Dębogórze”

Dezintegracja niskotemperaturowa osadu nadmiernego prowadzona jest w komorze o pojemności 1100 m³, eksplo-

utowanej od roku 1994, która początkowo funkcjonowała jako komora stabilizacji tlenowej osadu zmieszanego (łącznie wstępnego i nadmiernego), a jej celem było skrócenie czasu fermentacji i higienizacja osadu. Skrócenie czasu fermentacji spowodowane było do ograniczenia czasu fazy kwaśnej. Po wprowadzeniu w Polsce procesów głębokiego usuwania biogenów na drodze biologicznej, zaobserwowano w większości oczyszczalni (w GOŚ „Dębogórze” również) pogorszenie procesu fermentacji, objawiające się spadkiem produkcji biogazu, zmniejszeniem redukcji części organicznych i w rezultacie spadku suchej masy odwadnianego osadu oraz wzrostu zużycia Polielektrolitów do odwadniania. Przyczyną tego stanu rzeczy należało szukać w spadku podatności mikroorganizmów osadu czynnego, przystosowanych do pracy w reaktorach wielofazowych do różnych warunków tlenowych, na rozkład w warunkach beztlenowych (Zielewicz-Madej i in. 2001; Bień i in. 2001). z uwagi na długi czas przebywania osadu w reaktorach (wiek całkowity na poziomie 20÷40 dni) stwierdzono, że konieczne jest wydłużanie czasu fermentacji lub spowodowanie rozbitcia komórek mikroorganizmów w celu uzyskania ich lizy (czyli dezintegracji komórek organizmów osadu czynnego). Biorąc pod uwagę nowe trendy, w 2001 roku w GOŚ „Dębogórze” podjęto prace mające na celu wykorzystanie istniejącej komory stabilizacji tlenowej KST do poprowadzenia procesu dezintegracji samego osadu nadmiernego (zmiany w instalacji, dodatkowy wymiennik ciepła). Przyjęto, że podstawowym wskaźnikiem określającym skuteczność rozkładu związków osadu czynnego będzie zawartość LKT w osadzie, jako wskaźnika zawartości związków łatwo rozkładalnych. W wyniku prowadzonego procesu dezintegracji termicznej uzyski-

wano wzrost zawartości LKT z około 70 mg CH₃COOH/dm³ do 2000÷-3000 mg CH₃COOH/dm³, co świadczyło o efektywnym rozpadzie komórek bakterii. Przebudowa w latach 2006-2009, zwiększająca pojemność reaktorów biologicznych, spowodowała zmiany w ilościach wytwarzanych osadów nadmiernych. W roku 2006 wytworzono ok. 3700 Mg s.m., natomiast w roku 2011 już 4222 Mg s.m. osadu. Wzrost ilości osadów biologicznych ponownie wymógł nowe modyfikacje. Wynikało to z faktu, że część główna procesu stabilizacji - fermentacja mezofilna - nie została objęta wcześniejszą modernizacją.

Celem badań była ocena skuteczności procesu, rozpoznanie rzeczywistego stopnia dezintegracji osadów nadmiernych (w nowych warunkach) oraz optymalizacja procesu poprzez dobór optymalnych warunków pracy komory, tj. temperatury, ilości podawanego osadu oraz powietrza. Założonym podstawowym celem do osiągnięcia było doprowadzenie do generacji LKT w ilościach zapewniających uzyskanie jak najwyższego stopnia dezintegracji, tak aby zminimalizować wpływ wyższej produkcji osadów nadmiernych dla gospodarki osadowej zakładu. Uzyskanie stabilności pracy układu jest w tym przypadku konieczne, gdyż całość wytworzonego osadu poddawana jest kondycjonowaniu, gdy tymczasem większość doniesień literaturowych (GFW 2010) mówi o wykorzystaniu dezintegracji w skali technicznej w odniesieniu tylko do części (20-30%) strumienia wytwarzanych osadów biologicznych.

Badania prowadzono w skali technicznej w latach 2010-2012.

4. Metodyka badań

Badania prowadzono w akredytowanym Laboratorium Ścieków należącym do PEWIK Gdynia zgodnie z obowiązuj-

ącymi Normami.

Metodę oznaczania stopnia dezintegracji osadu oparto o wytyczne ATV-DVWK, polegające na pomiarze ChZT w odniesieniu do referencyjnej próbki osadu poddanej hydrolizie alkalicznej NaOH.

Stopień dezintegracji wyznaczono wg wzoru:

$$A_{ChZT} = \left[\frac{ChZT_m - ChZT_n}{ChZT_a - ChZT_0} \right] \times 100\%$$

gdzie:

ChZT_m - chemiczne zapotrzebowanie tlenu próbki po dezintegracji,

ChZT₀ - chemiczne zapotrzebowanie tlenu próbki osadu przed dezintegracją,

ChZT_a - chemiczne zapotrzebowanie tlenu próbki poddanej hydrolizie 1-M roztworem NaOH.

A. Do dezintegracji została wykorzystana energia reakcji chemicznej, pochodząca z hydrolizy zasadowej, w powiązaniu z oddziaływaniem termicznym.

Analizie poddano następujące próbki:
Próbka nr 1 – 100 ml osadu nadmiernego
Próbka nr 2 – 100 ml osadu z komory stabilizacji tlenowej
Próbka nr 3 – 100 ml osadu nadmiernego zagęszczonego
Próbka nr 4 – próbka referencyjna czyli próbka nr 3 poddana dezintegracji jednomolowym roztworem NaOH w stosunku 1:1 i podgrzewana, na płycie grzejnej Ceran 500, w temperaturze 110° C przez 40 min. Następnie wszystkie próbki odwirowano (10 min przy 4 000 obr/min przy użyciu wirówki MPW) i przesączono przez sączek o średniej szybkości sączenia.

Oznaczono ChZT frakcji rozpuszczonej w przesączach (metodą testów kuwetowych firmy Merck zatwierdzoną przez USEPA do oznaczania ścieków). Odczyt wykonano na spektrofotometrze Aquama-

mate.

B. Ponadto w próbkach nr 2 i 3 oznaczono stężenia N-NH₄⁺ oraz P ogólnego. Azot amonowy oznaczano metodą destylacyjną z miareczkowaniem na podstawie normy PN-ISO 5664 przy użyciu jednostki destylacyjnej FOSS Tecator. Fosfor ogólny oznaczono metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem testów kuwetowych firmy Merck zatwierdzoną przez USEPA do oznaczania dla wody pitnej i ścieków. Odczyt wykonano na spektrofotometrze PHARO 100.

C. Temperatura (czujnik APTS firmy KFAP), sucha masa (czujnik Sc 100 Hach Lange).

5. Wyniki badań

ChZT osadu biologicznego

Badania wartości ChZT osadu czynnego (nadmiernego) trafiającego do stacji zagęszczania osadu wykazały jego dużą stabilność, wartość średnia wyniosła 39,8 mgO₂/dm³. Zaobserwowano jednak pewną sezonowość zmian ChZT osadu czynnego, stężenia wyższe stwierdzano w okresach zimowo – wiosennych (rys. 2).

ChZT osadu nadmiernego zagęszczonego (wirówki Flottweg)

Ze względu na tryb pracy urządzenia mechanicznego (wpływ takich czynników jak: zmienność prędkości obrotowych bębnow, różnicowanie dawek polimerów ChZT od wartości najniższej 43,1 mgO₂/dm³ w grudniu 2011 do wartości nawet 598 mgO₂/dm³ w czerwcu 2010 roku. Wartość średnią wyliczono na poziomie 188,4 mgO₂/dm³.

ChZT osadu zdeintegrowanego

Biorąc pod uwagę wpływ wielu czynników (temperatura, ilość podawanego powietrza, czas zatrzymania w komorze KSTT) oznaczane ChZT należy uznać za „średnio stabilne w czasie” (rys.3), średnią wartość określono na poziomie 11515,9 mgO₂/dm³, natomiast

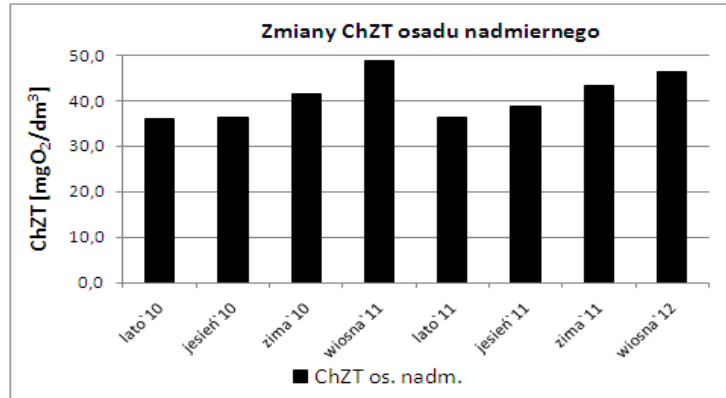
najniższą oznaczono w kwietniu 2010 roku - 7300 mgO₂/dm³ (tylko wyniki czterech analiz były niższe od 8000 mgO₂/dm³) najwyższą - 16 400 mgO₂/dm³ - stwierdzono w czerwcu 2011r. Zaobserwowano najwyższe stężenia ChZT w okresie wiosennym (średnia wartość - 13327 mgO₂/dm³) oraz letnim 2011 roku (średnie ChZT - 12256 mgO₂/dm³).

Sucha masa osadu zagęszczonego mechanicznie

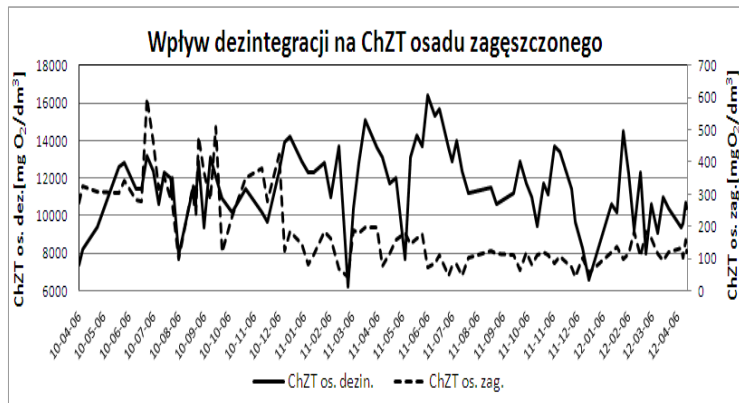
Stężenie suchej masy osadu zagęszczonego poddawanego dezintegracji odznaczało się niewielką zmiennością. Wartości te wahały się w niewielkim zakresie - stężenia średniodobowe zmieniały się od 33,3 kg/m³ (06.04.2010) do 43,6 kg/dm³ (09.05.-2011). Natomiast wartość średnia dla całego okresu, w którym prowadzono badania, wyniosła 38,5 mg/dm³, przy odchyleniu standardowym na poziomie 2,3.

Stopień dezintegracji

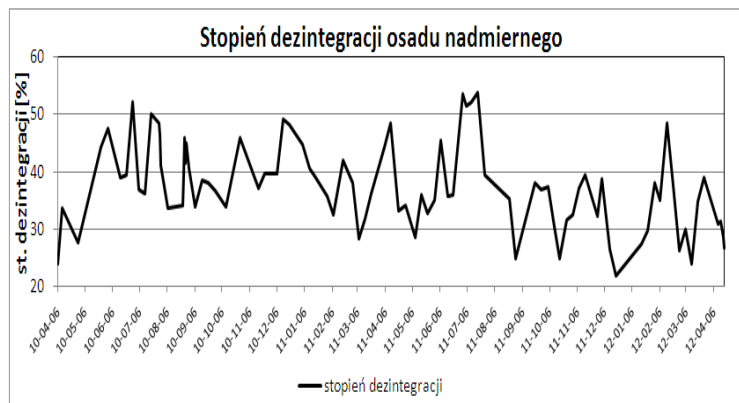
Na podstawie oznaczonych wartości ChZT osadu zagęszczonego, osadu po dezintegracji oraz wyznaczeniu dezintegracji 100% dla badanego osadu obliczono stopień dezintegracji uzyskiwany w instalacji dezintegracji niskotemperaturowej w GOŚ „Dębogórze”. Uzyskane wartości wykazały niewielką zmienność, (proces przebiegał względnie stabilnie, tylko w przypadku czterech analiz na przeprowadzonych dziewięćdziesiąt okresie badawczym stopień dezintegracji <25%). Dezintegracja osadu nadmiernego, poddawanego w/w procesowi w całości, nigdy nie osiągnęła wartości niższych niż 20%, natomiast wyliczona wartość średnia to 37,4%. Najwyższy stopień dezintegracji (53,8%) osiągnięto w lipcu 2011, najniższy – w grudniu tego samego roku - 21,9% (rys.4).



Rys. 2. Zmiany ChZT w osadzie nadmiernym pochodzącym z GOŚ „Dębogórze”.



Rys. 3. Zmiany CHZT dla osadu zagęszczonego i zdeintegrowanego.



Rys. 4. Zmiany stopnia dezintegracji osadu nadmiernego w latach 2010-2012.

Odczyn osadu po dezintegracji

Odczyn zmieniał się w niewielkich granicach; średnia wartość wyliczona na podstawie badań codziennych (2010-2011) wyniosła 6,6 przy odchyleniu standardowym 0,2.

LKT

Produkcja lotnych kwasów tłuszczowych w komorze odznaczała się znaczącą zmiennością, zaobserwowano jednak, iż przy uzyskiwanych wysokich stopniach dezintegracji (>40%), oznaczano zawsze wartości LKT na poziomie wyższym do 2000 mg/dm³. Wartość średnia stężenia LKT dla takich warunków wyniosła 2327 mg/dm³.

Napowietrzanie komory KSTT

Ilość dozowanego powietrza do komory zmieniała się od wartości minimalnej 100 m³/h do wartości maksymalnej 496 m³/h. Wartość średnia dla całego okresu badań wyniosła 205 m³/h przy odchyleniu standardowym na poziomie 66.

Temperatura osadu dezintegrowanego w komorze KSTT

Najniższa temperaturę odnotowano 06 lutego 2012 roku (44,9 °C), najwyższą zaś 18 lipca 2011 roku (62,2 °C). Średnia temperatura osadu w komorze KSTT w trakcie prowadzonych badań wyniosła 53,4 °C. Najniższe temperatury obserwowano w okresie jesienno-zimowym 2012 (średnia wyniosła 49,1 °C).

Czas przetrzymania osadu w komorze KSTT

Czas zatrzymania osadu w komorze ze względu na ograniczenie pojemnością komory oraz próby optymalizacyjne był zmienny. Czas minimalny wyniósł 30 godzin, zaś czas maksymalny dezintegracji osadu to 80,6 godzin. Średni czas przetrzymania osadu w komorze KSTT przy uzyskaniu stopnia dezintegracji >40 % wyniósł 55 godzin.

Fosfor ogólny

Analizy stężenia fosforu ogólnego w sączonej próbce osadu zdeintegrowanego prowadzono wybiórczo. Potwierdzono wpływ dezintegracji na przyrost stężenia pierwiastka. Wzrost stężenia fosforu w osadzie w rezultacie dezintegracji był ponad 20-krotny (ze średniej wartości 12 mgP_{og}/dm³ do średniej wartości 289 mgP_{og}/dm³).

Napowietrzanie komory KSTT

Ilość dozowanego powietrza do komory zmieniała się od wartości minimalnej 100 m³/h do wartości maksymalnej 496 m³/h. Wartość średnia dla całego okresu badań wyniosła 205 m³/h przy odchyleniu standardowym na poziomie 66.

Temperatura osadu dezintegrowanego w komorze KSTT

Najniższa temperaturę odnotowano 6 lutego 2012 roku (44,9 °C), najwyższą zaś 18 lipca 2011 roku (62,2 °C). Średnia temperatura osadu w komorze KSTT w trakcie prowadzonych badań wyniosła 53,4 °C. Najniższe temperatury obserwowano w okresie jesienno-zimowym 2012 (średnia wyniosła 49,1 °C).

Czas przetrzymania osadu w komorze KSTT

Czas zatrzymania osadu w komorze ze względu na ograniczenie pojemnością komory oraz próby optymalizacyjne był zmienny. Czas minimalny wyniósł 30 godzin, zaś czas maksymalny dezintegracji osadu to 80,6 godzin. Średni czas przetrzymania osadu w komorze KSTT przy uzyskaniu stopnia dezintegracji >40 % wyniósł 55 godzin.

Fosfor ogólny

Analizy stężenia fosforu ogólnego w sączonej próbce osadu zdeintegrowanego prowadzonego wybiórczo.

Tabela 1. Warunki w komorze KSTT przy uzyskaniu stopnia dezintegracji osadu > 40%.

Data [r/m/d]	Komora KSTT [średnie/db]						
	stopień dezintegracji [%]	LKT [mgCH ₃ COOH /dm ³]	s.m. osadu [kg/m ³]	ilość powietrza [m ³ /h]	temp. [°C]	ilość osadu do KST [m ³ /h]	czas zatrzymania [db]
10-05-24	44,4	2462	36,3	329,3	55,4	9,7	3,4
10-05-31	47,4	2827	35,9	257,9	56,1	10,9	3,0
10-06-28	52,1	2404	36,5	204,5	58,2	12,9	2,5
10-07-19	50,1	2037	35,2	132,1	54,7	20,7	1,6
10-07-27	48,6	2411	37,2	131,8	60,3	12,4	2,6
10-07-28	46,5	2420	38,6	207,8	59,7	11,5	2,8
10-07-29	41,1	2453	37,2	205,2	57,0	11,4	2,8
10-08-25	46,0	2431	38,2	128,5	56,3	16,7	1,9
10-08-26	41,5	2358	37,8	130,3	57,2	15,7	2,1
10-08-27	44,9	2504	37,4	136,6	57,4	15,7	2,1
10-08-30	40,7	2225	37,2	139,4	58,1	14,7	2,2
10-10-26	45,9	2080	39,4	227,9	52,6	13,6	2,4
10-12-13	49,1	2173	38,0	249,8	51,9	15,4	2,1
10-12-20	48,3	2091	42,4	257,0	50,0	17,0	1,9
11-01-03	44,8	2372	39,2	244,5	51,2	18,1	1,8
11-01-11	40,6	2380	39,2	275,9	52,5	17,7	1,8
11-02-17	41,9	2398	41,9	300,8	50,2	20,0	1,6
11-04-05	44,4	2377	42,1	240,0	53,5	18,0	1,8
11-04-11	48,4	2542	40,3	238,1	52,7	17,4	1,9
11-06-06	45,4	2494	38,6	159,6	61,0	12,4	2,6
11-07-01	53,5	2453	36,5	115,9	58,0	12,7	2,6
11-07-05	51,5	2008	31,2	99,8	59,5	13,0	2,5
11-07-11	52,1	2213	34,9	328,1	61,6	13,5	2,2
11-07-18	53,8	1732	34,2	234,7	62,2	14,7	2,2
średnie (st. dez. > 40%)	46,8	2327	37,7	207,3	56,1	14,8	2,3
średnie (st. dez. > 50%)	52,2	2141	34,8	185,8	59,0	14,6	2,3

Potwierdzono wpływ dezintegracji na przyrost stężenia pierwiastka. Wzrost stężenia fosforu w osadzie w rezultacie dezintegracji był ponad 20-krotny (ze średniej wartości 12 mgP_{og}/dm³ do średniej wartości 289 mgP_{og}/dm³).

Azot amonowy

Stężenie azotu amonowego w osadzie po dezintegracji, podobnie jak to miało

miejsce w przypadku fosforu, zmieniło się w stosunkowo niewielkim zakresie: od 694 mg/dm³ do 787 mg/dm³, niezależnie od stężeń oznaczanych w osadzie zagęszczonym, w którym stężenia azotu ogólnego wykazały się dużą zmiennością: od 3 mg/dm³ do 47,4 mg/dm³ (kwiecień 2012) co w dużej mierze mogło być następstwem stosowanej technologii i wa-

runków pogodowych.

Strata substancji organicznych

Średnia zawartość substancji organicznych w osadzie zdezintegrowanym w KSTT spadła do wartości 66% s.m. osadu, w stosunku do 73% s.m. osadu w osadzie nadmiernym.

Produkcja gazu w komorach fermentacyjnych w trakcie trwania badań.

Ze względu na zmienne warunki (w szczególności niejednostajne ilości podawanych osadów) i złożoność procesu, w komorach fermentacyjnych obserwowano różnice w produkcji biogazu (rys.5). Od wartości minimalnej (jedenorazowej) na średnim poziomie 184,6 m³/h w dniu 28.02.2011 do wartości średniodobowej 368,5 m³/h w dniu 05.04.2011. Wyliczona wartość średnia produkcji biogazu w trakcie trwania badań wyniosła 287,6 m³/h.

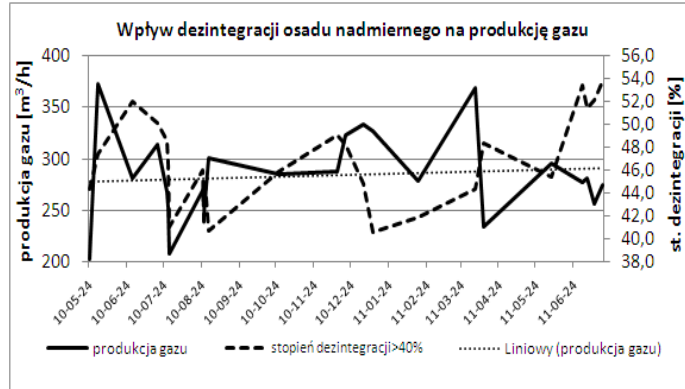
6. Dyskusja wyników:

Po przeprowadzeniu badań i przeanalizowaniu otrzymanych wyników stwierdzono, iż proces wstępnego kondycjonowania osadów nadmiernych metodą niskotemperaturową jest bardzo skuteczny. Proces wymaga jednak zapewnienia minimum stabilności warunków pracy. Zaobserwowano zależności uzyskiwanego stopnia dezintegracji osadu od warunków panujących w komorze. Głównym czynnikiem limitującym wartości stopnia dezintegracji jest temperatura, w której zachodzi proces (rys.6). Na podstawie wyników, dla stopnia dezintegracji > 40 % określono zakres temperatur, w których proces zachowuje stabilność i jest to zakres od 50 do 62°C. Wartość średnia dla 40% dezintegracji to 56,1 °C, natomiast dla uzyskania 50% dezintegracji, średnia temperatura do której osad musi być podgrzany wynosi 59 °C.

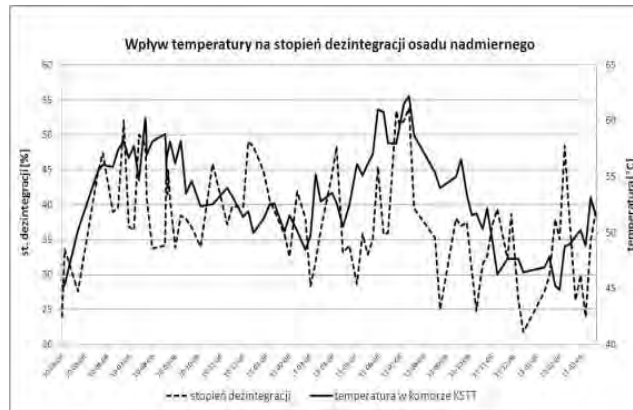
Temperatura osadu w komorze KSTT limituje również stężenie LKT w osadzie zdezintegrowanym. Od listopada 2011 r.

zaobserwowany spadek temperatury w komorze KSTT (średnia 48,5°C), w sposób znaczący wpłynął na wartości generowanych LKT w osadzie zdezintegrowanym. Wyliczona dla tego okresu wartość średnia stężenia LKT (na podstawie ponad 20 analiz) wyniosła 1612 mg/dm³. Zauważono również, iż w omawianym okresie zachowano względnie wysoki stopień dezintegracji osadu - ok. 33%. Spadek LKT koreluje również ze spadkiem napowietrzania komory. Od listopada 2011 r. średnia ilość powietrza podawanego spadła do wartości 179 m³/h (problemy z wydajnością dmuchawy), gdy przy stopniu dezintegracji > 40% i średnim stężeniu LKT na poziomie 2327 mg/dm³ komorę napowietrzano z wydajnością średnią 205 m³/h. Zaobserwowano niewielkie zależności stopnia dezintegracji od zawartości s.m. w osadzie zagęszczonym podawanym do KSTT. W przypadku uzyskania stopnia dezintegracji >50% sucha masa osadu wprowadzonego była niższa od wartości uśrednionej (38,5 kg/m³) i wyniosła 35 kg/m³. Natomiast przy dezintegrowaniu osadu <40% obserwowano uśrednioną suchą masę osadu na poziomie 38,8 kg/m³. Przeprowadzona analiza pracy komory KSTT w różnych warunkach pomogła rozpoznać oraz zoptymalizować zachodzący w niej proces po modernizacji obiektu. Aby utrzymać wysoki stopień dezintegracji (>40%) w komorze powinny zostać utrzymane następujące warunki :

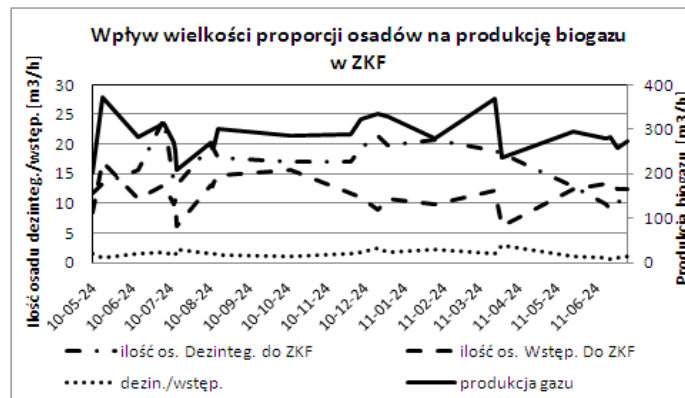
- podawanie osadu o s.m. około 38 % w ilości około 15 m³/h;
- temperatura >50°C;
- ilość podawanego powietrza do komory około 200 m³/h;
- czas zatrzymania: powyżej 2 dób (optymalnie 2,3 d).



Rys. 5. Wpływ dezintegracji osadu nadmiernego na produkcję biogazu w komorach fermentacyjnych.



Rys. 6. Wpływ zmian temperatury na wielkość stopnia dezintegracji osadu nadmiernego.



Rys.7. Wpływ wielkości proporcji w jakiej dozowane są osady: wstępny i zdeintegrowany (przy stopniu destabilizacji >40 %) do komór fermentacyjnych na produkcję gazu. Wpływ dezintegracji na dalsze etapy gospodarki osadowej.

Biorąc pod uwagę wszystkie czynniki limitujące proces dezintegracji nisko-temperaturowej osadu należy stwierdzić, iż proces ten w skali technicznej przebiega stabilnie i do-wodzi sensowności jego stosowania w celu poprawy parametrów przeróbki osadów komunalnych.

W ostatnich latach w GOŚ „Dębogórze” kilkakrotnie podejmowano próby rezygnacji z fermentacji. Sugerowano się niemal oczywistym twierdzeniem, że wzrost zawartości suchej masy organicznej osadu będzie przekładał się na wyższą wartość opałową osadu. Efekty praktyczne nie potwierdziły jednak tych założeń. Brak destabilizacji komórek bakteryjnych skutkowało znacznym pogorszeniem efektywności prowadzonej gospodarki osadowej: widoczne negatywne konsekwencje obserwowano w procesie odwadniania osadu, wyraźnie spadała sucha masa osadu (z wartości uśrednionej 28,9% do 25 %). Stąd wygenerowana dobowo ilość osadu, na skutek braku fermentacji osadu nadmiernego, również uległa zwiększeniu (z wartości średniej 53,6 Mg/d do 77,6 Mg/d). Obserwowano jednoczesny wzrost zużycia polielektrolitu (z 157 na 165 kg/d), mimo zmniejszenia zużycia jednostkowego (z 10,14 na 8,5 kg/t s.m.) (Dobiegała 2010). Dodatkowo, wzrost ilości odwadnianego osadu skutkowało zwiększeniem obciążenia urządzeń, np.: zwiększona ilość cykli odwadniania, a na skutek zmiany jakości osadu konieczność częstszego mycia pras komorowych, szybsze zużycie mat filtracyjnych itd. Konsekwencje braku fermentacji osadów występowały również na dalszych etapach przeróbki: ilość wysuszonego osadu w suszarce bębnowej wzrosła z 23,8 Mg/d do 29,3 Mg/d.

Rozpatrując wpływ dezintegracji osadów nadmiernych na proces właściwy stabilizacji, czyli fermentację mezofilną,

nie można zapomnieć o jednym z ważniejszych aspektów celowości jej stosowania. Doniesienia literaturowe wskazują, iż zastosowanie procesu pozytywnie wpływa na zwiększoną ilość produkowanego w komorach fermentacyjnych biogazu. W trakcie badań opisywanych zaobserwowano jednak, że wpływ wielkości stopnia dezintegracji osadów biologicznych na ilość generowanego biogazu jest niewielki, natomiast znacznie ważniejszym czynnikiem okazał się stosunek ilościowy osadu wstępnego do zdeintegrowanego. Najwyższe dobowe ilości biogazu (>300 m³/h) obserwowano w przypadku, gdy stosunek ilościowy osadu zdeintegrowanego do osadu wstępnego wynosił 1,6 (przy 35% stopniu dezintegracji osadu nadmiernego) (rys.7). Należy uznać pozytywny wpływ samej dezintegracji osadu biologicznego w GOŚ „Dębo-górze” na produkcję gazu. Osiągany współczynnik jednostkowy produkcji w zakładzie wynosi średnio 0,3 m³/kg s.m. osadu. Prowadzone w zakładzie próby rezygnacji z fermentacji zdeintegrowanych osadów nadmiernych, skutkowało spadkiem ilości wyprodukowanego biogazu z 8000 m³/d do 6100 m³/d (faktem jest, iż jednocześnie zaobserwowano wzrost współczynnika jednostkowego produkcji gazu do 0,4 m³/kg s.m. osadu).

Analizując pracę procesu dezintegracji osadu biologicznego, nie można pominąć negatywnych skutków stosowania w/w technologii. Dezintegracja wpływa na zwiększenie ładunku związków biogennych w odciekach z części osadowej, trafiających na początek układu oczyszczania (w przypadku omawianej instalacji problem wyższych ładunków nie stanowi problemu). W przypadku innych oczyszczalni - zalecane byłoby rozważenie zastosowania prostego systemu podczyszczania odcieków. Problemem

dezintegracji termofilnej jest możliwość wystąpienia uciążliwości zapachowej komory - wyrzutnia gazów powstających w procesie zachodzącym jest źródłem nieprzyjemnych zapachów. Z eliminacją odorów dobrze radzi sobie zastosowanie prostego systemu oczyszczania, np.: płuczka+biofiltr.

Należy również pamiętać o zapotrzebowaniu energetycznym procesu. Podgrzanie osadu do wymaganych warunków pochłania dziennie ok. 1283 m³ biogazu.

Podsumowując wszystkie zalety i wady można stwierdzić, że dezintegracja osadu w ogólnym rozrachunku pozytywnie wpływa na kolejne etapy zagospodarowania osadów. Przede wszystkim znacznie skraca czas fermentacji osadu, co bezpośrednio obniża koszty eksploatacyjne. Przyczynia się również do lepszego odwodnienia osadu (średnio 26,4% s.m.), a dodatkowo - pozwala zmniejszyć dawki polielektrolitów. Tym samym ułatwia (w dalszym etapie zagospodarowania) suszenie osadów i bardziej efektywne spalanie - na dodatek w krótszym czasie.

Wyliczony koszt dezintegracji osadu (napowietrzanie + jego podgrzanie) dla GOŚ „Dębogórze” wynosi około 1930 zł/d, jednak zyski z tego płynące podczas realizacji dalszych procesów jednostkowych niwelują poniesione koszty, dając ostatecznie nawet niewielki zysk finansowy. Ogólny koszt zagospodarowania osadów maleje z 19 500 zł/d do 17 071 zł/d (Dobiegała 2010).

7. Wnioski

Przestawiona w artykule instalacja do dezintegracji osadu nadmiernego metodą niskotemperaturową spełnia znaczącą rolę w gospodarce osadowej zakładu. Wykazano wysoką efektywność procesu, jako

metody kondycjonowania osadów biologicznych.

Proces zachowuje wysoką sprawność przy zachowaniu warunków stabilnej pracy (kluczową rolę odgrywa temperatura, do której podgrzewany jest osad).

Prawidłowo prowadzona destabilizacja osadów biologicznych ułatwia osiągnięcie przez eksploatatora zakładu lepszych parametrów osadu przetwarzanego, ponadto pozytywnie wpływa na aspekt ekonomiczny procesów związanych z ich zagospodarowaniem.

Literatura

- ANTONIADIS A., POULIOS I., NIKOLAKAKI E. MANTZA-VINOS D.: *Sonochemical disinfection of municipal wastewater*. J. Hazard. Mater., 2007, 146, 492-495.
- APPELS L., DEGRČVE J., VAN DER BRUGGEN B., VAN IMPE J. DEWIL R.: *Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion*. Bioresource Technol., 2010, 101, 5743-5748.
- ARBEITSBERICHT der ATV-Arbeitsgruppe 3.1.6, 2000.
- BARAŃSKI M., MAŁKOWSKI M., ZAWIEJA I. „Pozyskiwanie biogazu w procesie stabilizacji beztlenowej termicznie modyfikowanych osadów ściekowych” *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2010, T. 13, nr 3, 185-196.
- BARJENBRUCH M. i KOPLOW O.: *Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge*. Adv. Environ. Res., 2003, 7, 715-720.
- BIEŃ J., SZPARKOWSKA I. „Wpływ dezintegracji ultradźwiękowej osadów ściekowych na przebieg procesu stabilizacji beztlenowej” *Inżynieria i Ochrona Środowiska – T. 7 (2004) - nr 3-4*, 341-352.

- BIEŃ J.B., WOLNY L., WOLSKI P.: *Wpływ ultradźwięków na strukturę osadów ściekowych w procesie ich kondycjonowania*. XII Konferencja Naukowo-Techniczna pt. „Osady ściekowe – problem aktualny. Częstochowa – Ustronie 2001.
- BŁASZCZAK P., SZEWCZUK-KROWICKA A.: *Aktualizacja 2008 Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych*. „Instytut Ochrony Środowiska”. Warszawa, marzec 2009
- CAMPOS J.L., OTERO L., FRANCO A., MOSQUERA-CORRAL A. ROCA E.: *Ozonation strategies to reduce sludge production of a sea-food industry WWTP*. *Bioresource Technol.*, 2009, 100, 1069-1073.
- DĘBOWSKI M. i ZIELIŃSKI M.: *Możliwość zastosowania promieniowania mikrofalowego w procesach suszenia osadów powstających podczas oczyszczania ścieków*. *Woda i Ścieki* 2009, 1, 8-11.
- DOBIEGAŁA E. „GOŚ „Dębogórze” – dezintegracja termiczna osadu nadmiernego i jej wpływ na efekty techniczno – technologiczne procesów oczyszczania ścieków i przeróbki osadów”. Materiały konferencyjne Gdańskiej Fundacji Wody, Gdańsk 2010.
- FUKAS-PŁONKA Ł. „Kierunki postępowania z osadami ściekowymi” 2007 materiały konferencyjne GFW
- GOGATE P.R. i PANDIT A.B.: *Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the art review*. *Rev. Chem. Eng.*, 2001, 17, 1-85.
- GROMIEC M. „Priorytetowy program finansowania budowy instalacji do suszenia i spalania komunalnych osadów ściekowych: nowe możliwości w NFOŚiGW”. V Ogólnopolska Konferencja „Suszenie i termiczne przekształcanie osadów ściekowych” Kielce, wrzesień 2011., 21-25.
- GRÚBEL K., MACHNICKA A. SU-SCHKA J.: *Scum hydrodynamic disintegration for waste water treatment efficiency upgrading*. *Ecol. Chem. Eng. S*, 2009, 16(3), 359-367.
- KENNEDY K.J., THIBAUT G. DROSTE R.L.: *Microwave enhanced digestion of aerobic SBR sludge*. *Water SA*, 2007, 33, 261-270.
- KONFERENCJA GDAŃSKIEJ FUNDACJI Wody – „Dezintegracja osadów ściekowych jako metoda poprawy procesu biodegradacji - efekty praktyczne”; Gdańsk 2010.
- KRAJOWY PLAN GOSPODARKI ODPADAMI 2010. Załącznik do uchwały nr 233 Rady Ministrów z 29 grudnia 2006 r.
- KRAJOWY PLAN GOSPODARKI ODPADAMI. Uchwała nr 219 Rady Ministrów z 29 października 2002 .
- KRAJOWY PROGRAM OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW Komunalnych. Ministerstwo Środowiska Warszawa, grudzień 2003.
- MÜLLER J.: Disintegration as key-stop in sewage sludge treatment. *Water Sci. Technol.*, 2000, 41, 123-139.
- PAPROCKA K. *Zagospodarowanie osadów ściekowych*, Warszawa 2011 http://odpady.nfosigw.gov.pl/gfx/odpady/userfiles/files/spotkanie_06/3_paprocka.pdf
- RADOSZ M.: *Badania nad możliwością zastosowania mikrofal do higienizacji osadów ściekowych*. *Gaz, Woda i Techn. Sanit.*, 2005, 2, 24-26.
- ROCZNIK STATYSTYCZNY. Ochrona Środowiska. GUS Warszawa 2008
- ROCZNIK STATYSTYCZNY Ochrona Środowiska. GUS. Warszawa 1995-2008.
- ROMAN H.J., BURGESS J.E. i PLETSCHKE B.I.: *Enzyme treatment to*

- decrease solids and improve digestion of primary sewage sludge.* Afric. J. Biotechnol., 2006, 5, 963-967.
- TŁOCZEK M.: „Działania Izby gospodarczej „Wodociągi Polskie” w zakresie zagospodarowania osadów ściekowych”, materiały V Ogólnopolskiej Konferencji Szkoleniowej „Suszenie i termiczne przekształcanie osadów ściekowych”, Łódź 2010, 71-75.
- TOMCZAK-WANDZEL R., MĘDRZYCKA K., CIMOCHOWICZ-RYBICKA M., „Wpływ dezintegracji ultradźwiękowej na przebieg fermentacji metanowej”, Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej, t. 1 / red. J. Ozonok, M. Pawłowska. - Lublin, Monografie Polskiej Akademii Nauk Komitet Inżynierii Środowiska, 2009, T.1, nr 58, 331-337.
- UCHWAŁA nr 70/11 Rady Nadzorczej Narodowego i Funduszu Ochrony środowiska i Gospodarki Wodnej z dnia 28 czerwca 2011.
- VLYSSIDES A.G. i KARLIS P.K.: *Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion.* Bioresource Technol., 2004, 91, 201-206.
- WEEMAES M., GROOTAERD H.M, SIMOENS F. i Verstraeta W.: *Anaerobic digestion of ozonized biosolids.* Water Res., 2000, 34, 2330-2336.
- WIELOGOSIŃSKI G. :”Pułapki i zagrożenia w termicznym unieszkodliwianiu osadów ściekowych”, materiały V Ogólnopolskiej Konferencji Szkoleniowej „Suszenie i termiczne przekształcanie osadów ściekowych”, Łódź 2010, 109-118.
- WILSON CH.A. i NOVAK J.T.: *Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment.* Water Res., 2009, 43, 4489-4498.
- WOODARD S.E. i WUKASCH R.F.: *hydrolysis/thickening/filtration process for the treatment of waste activated sludge.* Water Sci. Technol., 1994, 30, 29-38.
- ZHANG G., ZHANG P., YANG J. CHENA Y.: *Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system.* J Hazard. Mater., 2007, 145, 515-519.
- ZIELEWICZ E. „Dlaczego dezintegracja w skali technicznej nie zawsze prowadzi do oczekiwanego wzrostu produkcji biogazu” Materiały konferencyjne Gdańskiej Fundacji Wody, Gdańsk 2010.
- ZIELEWICZ-MADEJ E., FUKAS-PŁONKA Ł.: *Wpływ dezintegracji osadu na efekty fermentacji metanowej.* XII Konferencja Naukowo-Techniczna pt. „Osady ściekowe problem aktualny” Częstochowa – Ustroń 2001.
- ZIELEWICZ-MADEJ E., FUKAS-PŁONKA Ł.: *Nowoczesny ciąg technologiczny przeróbki osadów ściekowych nadmiernych*”. Gospodarka odpadami komunalnymi, Tom 2, Koszalin 2006, 169-186.

CHARAKTERYSTYKA ILOŚCIOWO-JAKOŚCIOWA POPŁUCZYN I OSADÓW Z UZDATNIANIA WODY PODZIEMNEJ

QUANTITATIVE AND QUALITATIVE CHARACTERISTICS OF THE WASHES AND SLUDGES FROM GROUND WATER TREATMENT

Krzysztof Piaskowski, Aleksandra Sikora

Politechnika Koszalińska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska,
e-mail : krzysztof.piaskowski@tu.koszalin.pl

ABSTRACT

Use of various wastes containing iron in water and wastewater treatment can be considered as an alternative method to expensive and commercial reagents. These wastes can be recycled thanks to this method, which is important from an environmental point of view. Washings generated during ground water treatment are rather useless but they are one of waste iron sources. The article demonstrates a description of two ground water treatment plants supplying the city of Koszalin with drinking water. On the basis of data from the last years, a balance of the annual amount of iron sludge formed as a result of rinsing filters in both plants was performed. Basic chemical analysis of iron-sludges and physicochemical properties, like the PZC (Point Zero of Charge), the electrokinetic potential of sludge particles with the pH influence on the potential were determined.

Keywords: water treatment, sludge waters, iron-rich sludge

1. Wprowadzenie

Polskie zasoby wód na tle innych państw europejskich charakteryzują się stosunkowo niskim poziomem, wynoszącym 1500 m³/rok/mieszkańca, co stanowi jedynie 36% średniej europejskiej (Legutko-Kobus 2011). Najnowsze dane GUS wskazują, że w 2010r zasoby eksploatacyjne wód podziemnych wyniosły ogółem 1 7176,6 hm³/rok, z których większość ma źródło w utworach geologicznych czwartorzędowych. Udział wód podziemnych w poborze na potrzeby gospodarki narodowej i ludności stanowił jedynie 15%, natomiast ilość wody podziemnej przeznaczanej na cele eksploatacji sieci wodociągowej wyniósł już 69,1% (GUS 2011). Wynika to z faktu, że wody podziemne

stanowią najlepsze źródło zasobów wody pitnej, charakteryzując się stabilnym składem fizyczno-chemicznym oraz niskim poziomem zanieczyszczeń antropogenicznych, tak charakterystycznych dla wód powierzchniowych. Badania prowadzone przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska w ramach monitoringu środowiska wskazują, że wśród wód podziemnych o słabym stanie chemicznym obserwowano występowanie amoniaku oraz azotanów, których obecność w wodach gruntowych (o swobodnym zwierciadle wody) jest związana z działalnością antropogeniczną, zaś w wodach wgłębnych również w wyniku procesów geochemicznych. Jednak podstawowym problemem przy

ujęciu wód podziemnych są przekroczenia stężenia związków manganu oraz żelaza, które są związane z ich naturalnym występowaniem w licznych minerałach skał warstw wodonośnych (GIOŚ 2010).

Ze względu na skład wód podziemnych stosowane metody ich uzdatniania opierają się głównie na procesach napowietrzania oraz filtracji, w wyniku których związki żelaza oraz manganu są utleniane i wytrącane w formie wodorotlenków. Podczas płukania filtrów powstają popłuczyny w ilości 2-5% ilości wody uzdatnianej, w których zawartość tlenków żelaza może wynosić nawet do 80-90% fazy stałej. Badania przeprowadzone na 22 stacjach uzdatniania wody wykazały, że ich udział masowy wynosił 70-80%. Osady powstające podczas oczyszczania wód podziemnych uznaje się za stabilne biologicznie. Zawartość zanieczyszczeń organicznych w suchej masie osadów w zależności od ich stężenia w wodzie surowej zwykle wynosi max. 10-15% (smo), z związku z tym rzadko zagniwają (Florakiewicz 1999, Vigneswaran 1996, Vos 1997).

W wielu krajach prowadzone są badania nad wykorzystaniem osadów żelazowych. W Niemczech podczas produkcji wody do picia powstaje około 40 000 ton/rok suchej masy osadów żelazowych (Oberacker 2003), natomiast badania przeprowadzone w Holandii wykazały, że z powstających tam 12 500 ton/rok uwodnionych osadów żelazowych z procesu uzdatniania wody, można odzyskać około 5 000 ton Fe. Roczne zapotrzebowanie na żelazo do procesów oczyszczania ścieków w tym kraju wynosi 15 000 ton i w części mogłoby zostać zaspokojone przez żelazo odpadowe (Water Quality International 1997).

Recykling związków żelaza i glinu jest dość powszechnie stosowany w przypadku osadów pokoagulacyjnych z uzdatnia-

nia wody powierzchniowej, gdzie uzyskane w ten sposób koagulanty obniżają koszty eksploatacyjne stacji. Mogą być one również stosowane do usuwania fosforu ze ścieków w procesie adsorpcji lub chemicznego strącania (Agyin-Birikorang 2009, Babatunde 2009, Razali 2007, Song 2011). Badania wskazują również na możliwość wykorzystania osadów żelazowych i glinowych w oczyszczaniu wstępnym do usuwania ze ścieków substancji organicznych, zawiesin, w procesie osadu czynnego (kontrola puchnięcia osadu), podczas fermentacji osadów i do poprawy jego odwadnialności (Xiao-Hong 2005). W ostatnich latach wzrasta też ilość badań nad usuwaniem w procesie sorpcji na osadach z uzdatniania wody różnorodnych zanieczyszczeń, takich jak: ClO_4^- , Se, As (Ippolito 2011, Gibbons 2011)

Od wielu lat prowadzone są intensywne badania nad wykorzystywaniem w technologii oczyszczania wody i ścieków powstających w procesach produkcyjnych odpadów zawierających w różnej postaci pierwiastki żelaza oraz glinu, m.in: popiół lotny (Cheung 2000), żużel wielkopiecowy (Johansson 2000), czerwony szlam z rafinacji boksytu (Lopez 1998), zużyty osad alunowy (Huang 2000), odpady aluminiowe i żelazowe (Codling 2000), osady żelazowe pochodzące z procesów hydrometalurgicznych (Georgaki 2004), odpady z przemysłu przetwórstwa mineralnego (Zeng 2004), a także zeolity naturalne modyfikowane żelazem (Anielak 2004) i odpady z produkcji bieli tytanowej, z których wytwarzany jest popularny w Polsce koagulant PIX (siarczan żelaza). W tym zakresie również osady żelazowe z uzdatniania wody mogą stanowić wartościowy odpad, wykorzystywany w inżynierii środowiska. W praktyce osadów wytworzonych podczas uzdatniania wód podziemnych nie wykorzystuje się. Stanowią one odpad, którego

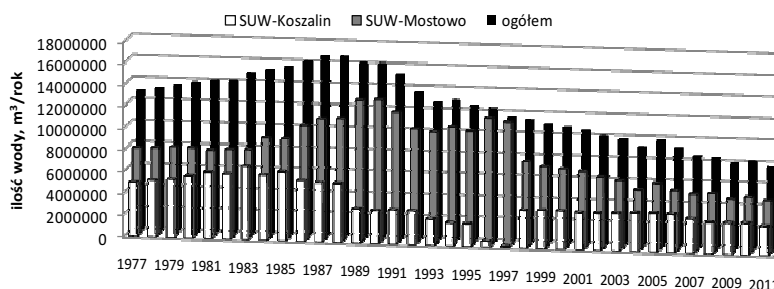
uciażliwość wynika jedynie z konieczności cyklicznego usuwania z odstojnika, będącego w warunkach polskich najczęstszym rozwiązaniem gromadzenia popłuczyn. Wysedimentowany osad jest wywożony na oczyszczalnię ścieków lub odpompowywany do kanalizacji sanitarnej. W artykule przedstawiono na przykładzie dwóch stacji uzdatniania wody podziemnej zaopatrujących miasto Koszalin charakterystykę ilościową i jakościową powstających osadów żelazowych, w tym ich właściwości fizykochemiczne.

2. Uzdatnianie wody dla m. Koszalina

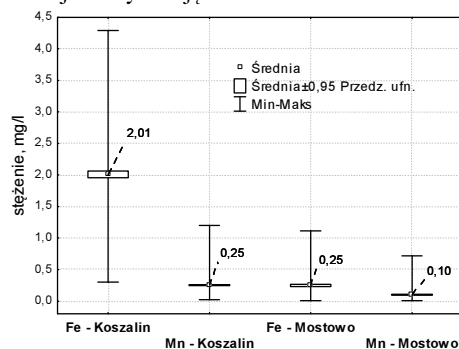
Zużycie wody w zamieszkiwanym przez blisko 110 tys. mieszkańców mieście oraz okolicznych miejscowości aktualnie kształtuje się na poziomie 7 632 210 m³ (woda wydobyta w 2011r.). Od początku lat 90-tych obserwuje się stały trend malejący, co jest związane z prze-

mianami gospodarczymi, w wyniku których wiele zakładów produkcyjnych upadło, a indywidualnych odbiorców rozpoczęto rozliczać na podstawie wodomierzy (rys.1), w szczytowym okresie ilość wyprodukowanej wody wyniosła 16 500 000 m³ (1988 r.) i była sumą wydobycia z dwóch ujęć wody podziemnej, wyposażonych w stację uzdatniania wody: SUW-Koszalin oraz SUW-Mostowo.

Aktualnie obie stacje pracują poniżej swoich możliwości. Pozwolenie wodnoprawne dla SUW-Koszalin określa maksymalny pobór wody w wysokości 19 200 m³/d, natomiast dla SUW-Mostowo na 54.000 m³/d. (blisko 27 mln m³ rocznie). SUW-Koszalin wykorzystuje okoliczne zasoby wód podziemnych (na terenie miasta) ujmowane z 16 studni głębinowych, sięgających od 30-60 m głębokości.



Rys. 1. Średnia roczna produkcja wody na ujęciu w Koszalinie i Mostowie w latach 1976-2011.



Rys. 2. Stężenie żelaza i manganu w wodzie surowej w SUW-Koszalin i SUW-Mostowo (na bazie danych eksploatatora z lat 1999-2011).

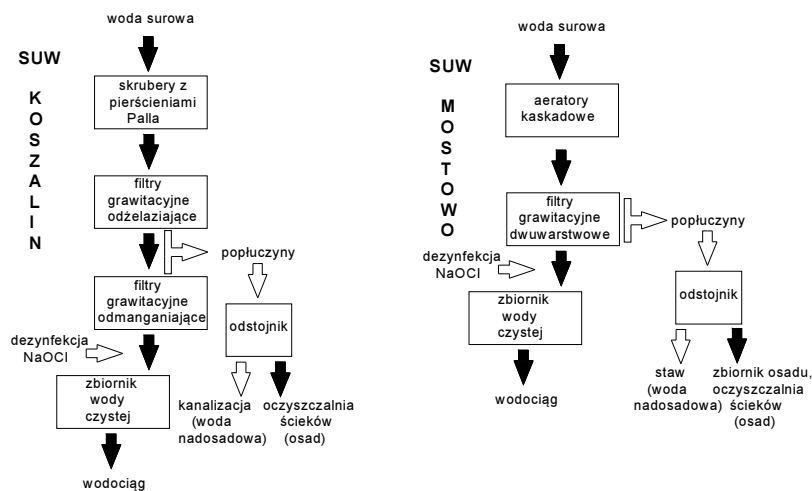
Ujęcie wody w Mostowie (20 km od Koszalina) zostało oddane do użytku w 1976r. Woda ujmowana jest z 37 studni głębinowych (wierconych), ujmującymi wodę podziemną z głębokości 30-70 m. zlokalizowanych wzdłuż jeziora Rosnowskiego, zasilanych w sposób infiltracyjny z rzeki Radwi i jeziora Rosnowskiego. Dopiero w 2005r. na terenie ujęcia oddano do eksploatacji jedną z najnowocześniejszych w Polsce stacji uzdatniania wody podziemnej SUW-Mostowo.

Położenie obu ujęć wpływa bezpośrednio na jakość ujmowanej wody surowej. Pomimo dużego zróżnicowania jej parametrów chemicznych, woda charakteryzuje się ogólnie bardzo dobrą jakością. Stężenie żelaza oraz manganu w wodzie z ujęcia koszalińskiego jest wielokrotnie wyższe (średnia wartość Fe i Mn z ostatnich 12 lat: 2,01 mgFe/l i 0,25 mgMn/l) niż na ujęciu w Mostowie (0,25 mgFe/l i 0,10 mgMn/l). Dobra jakość wody na ujęciu w Mostowie w dużej mierze jest zależna od oddalenia poszczególnych studni od rzeki Radwi i jeziora Rosnowskiego oraz głębokości i intensywności ich eksploatacji: stężenie żelaza zawierało się w zakresie od 0,01 do 1,10 mgFe/l (rys.2). w przypadku Koszalina najstarsze studnie eksploatowane są od 1921r. i stężenie żelaza kształtowało się w okresie ostatnich lat od 0,30 do 4,29 mgFe/l. Tak duży zakres stężenia żelaza w ujmowanej wodzie może wynikać z czasu eksploatacji studni, co jest często związane ze zmianą warunków tlenowych i utleniania siarczaków w warstwie wodonośnej lub mieszaniami wód z różnych stref hydrogeochemicznych. Obie stacje uzdatniania wody pracują w oparciu o układ technologiczny najczęściej stosowany w przypadku wód podziemnych, których głównymi składnikami do usunięcia są związki żelaza oraz manganu (rys.3). Ujmowana woda ze studni jest w pierwszym etapie napo-

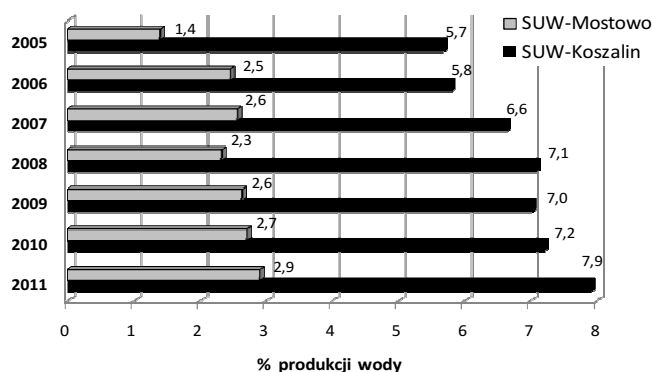
wietrzana, a następnie kierowana na filtry grawitacyjne z wypełnieniem piaskiem kwarcowym. W SUW-Koszalin jest to dwustopniowy układ 8 filtrów pospiesznych: odżelaziających i odmanganiających (prędkość filtracji 5 m³/h). W SUW-Mostowo jest układ jednostopniowej filtracji na 6 filtrach dwuwarstwowych – w górnej części zachodzi odżelazianie, w dolnej odmanganianie (prędkość filtracji 6,6 m³/h). Woda po filtracji kierowana jest do zbiornika wody czystej i następnie do sieci wodociągowej lub magistrali. Chlorowanie wody podchlorynem sodu odbywa się jedynie awaryjnie w przypadku stwierdzenia skażenia wody w studniach lub w celach dezynfekcyjnych. Aktualnie nie istnieje taka konieczność.

3. Wody popłuczne powstające podczas uzdatniania

Pomimo znaczących różnic w ilości, przede wszystkim jakości ujmowanej wody na obu ujęciach, parametry wody uzdatnionej zasadniczo nie odbiegają od siebie. Analizowane stacje uzdatniania wody wykazują dużą skutecznością w usuwaniu podstawowych domieszek znajdujących się w wodach podziemnych (żelaza i manganu). W obu stacjach uzyskano w wodzie uzdatnionej wartości żelaza <0,02 mgFe/L oraz manganu <0,02 mgMn/L. Dopuszczalne normy dla żelaza wynoszą 0,20 mg/dm³ oraz dla manganu 0,05 mg/dm³. Różnice w ilości ujmowanej wody, jakości wody surowej, parametrów technologicznych stacji uzdatniania wody (filtracykl, płukanie filtrów) zasadniczo wpływają na ilość i charakterystykę powstających popłuczyn. Każdy filtr odżelaziający w SUW-Koszalin płukany jest co 24 godziny, natomiast odmanganiający co 260 godzin. Płukanie rozpoczyna przedmuchiwanie złoża sprężonym powietrzem, a następnie płukanie wodą.



Rys. 3. Schemat technologiczny stacji uzdatniania wody w Koszalinie i Mostowie.



Rys. 5. Procentowy udział popłuczyn w ogólnej ilości uzdatnianej wody.

Popłuczyny oraz spust pierwszego filtratu są kierowane do odstoju. Po sedymentacji wody nadosadowe są kierowane do kanalizacji sanitarnej, natomiast osad jest usuwany taborem asenizacyjnym i wywożony do miejskiej oczyszczalni ścieków.

W Suw-Mostowo płukanie złoża filtracyjnych odbywa się co 72 godziny. W pierwszym etapie płukania następuje wzruszanie złoża sprężonym powietrzem podawanym przez dmuchawy, a następnie wstecznym strumieniem wody. Popłuczyny i spust pierwszego filtratu kierowane są

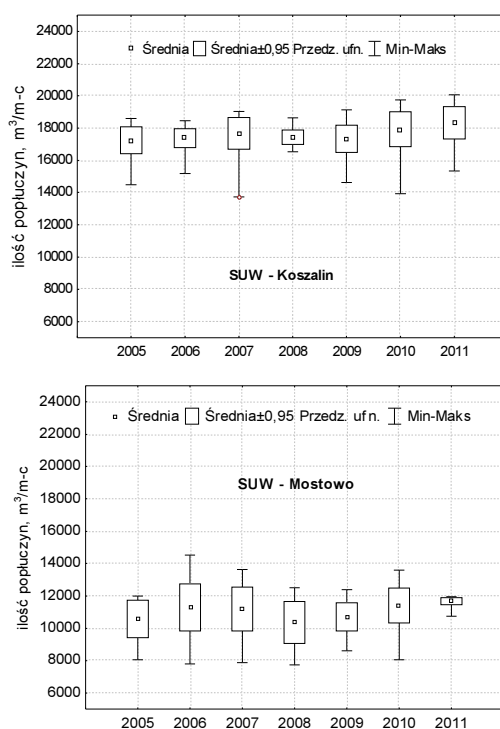
do 3-komorowego odstoju, gdzie zawiesiny poddawane są procesowi sedymentacji. Woda nadosadowa przy stałej kontroli parametrów fizyczno-chemicznych (analiza żelaza, zawiesin og. i siarczanów) odprowadzana jest do pobliskiego stawu, natomiast wytrącony osad jest magazynowany w zbiorniku czepnym osadu i co kilka tygodni wywożony do miejskiej oczyszczalni ścieków w Koszalinie. Przy zdecydowanie większej produkcji wody w Suw-Mostowo (średnia roczna 2011 wyniosła 13 433 m³/d) niż w Suw-Koszalin (7 767 m³/h), wyż-

sze stężenie jonów żelaza w ujmowanej wodzie surowej oraz trzykrotnie krótszy filtrycykl zwiększał ilość powstających w SUW-Koszalin popłuczyn. Analizując ostatnie 7 lat pracy obu obiektów, różnica ta wyniosła blisko 40% i utrzymuje się na stabilnym poziomie wartości (rys.4). Średnio-dobowe ilości powstających popłuczyn to 590 m³/d w SUW-Koszalin oraz 368 m³/d w SUW-Mostowo. W stosunku do ilości wody uzdatnianej, ilość popłuczyn w SUW-Koszalin wykazuje trend rosnący w ostatnich 7 latach w zakresie od 5,7 do 7,9%, (co może być wynikiem dużego zakresu stężenia żelaza w wodzie surowej) natomiast w SUW-Mostowo pomijając rok 2005 (rozpoczęcia pracy stacji) utrzymuje się na zbliżonym poziomie od 2,5 do 2,9% (rys.5).

4. Bilans osadów żelazowych

Na podstawie danych eksploatacyjnych wydobycia wody na obu stacjach, stężenia żelaza w wodzie surowej i uzdatnionej oraz ilości popłuczyn (wykorzystano dane z ostatnich 4 lat, ze względu na zmienność ilości wody w dłuższym zakresie czasu) określono bilans ilościowy żelaza odpadowego przyjmując założenie, że ilość żelaza w popłuczynach stanowi różnicę średniego stężenia żelaza w wodzie surowej oraz uzdatnionej (tab.1).

Roczna ilość osadów żelazowych powstająca w SUW-Koszalin określona została na poziomie średnim 5 970 kg, natomiast dla SUW-Mostowo uzyskano wartość 1 173 kgFe/rok.



Rys. 4. Miesięczne ilości wód popłuczynych powstających w SUW-Koszalin i SUW-Mostowo w latach 2005-2011 (na bazie danych eksploatatora).

Tabela 1. Bilans żelaza odpadowego pochodzącego z popłuczyn stacji uzdatniania wody podziemnej w Koszalinie i Mostowie (dla średniej ilości wody ujmowanej z 2008 -2011 i średniego stężenia żelaza w wodzie surowej).

Parametr	Jednostka	SUW-Koszalin	SUW- Mostowo
Ilość wody wydobytej	[m ³ /rok]	3 000 000	5 100 000
C _{Fe} w wodzie surowej	[gFe/m ³]	2,01	0,25
Ł _{Fe} w wodzie surowej	[kgFe/rok]	6 030	1 275
C _{Fe} w wodzie uzdatnionej	[gFe/m ³]	0,02	0,02
Ł _{Fe} w wodzie uzdatnionej	[kgFe/rok]	60	102
Ilość popłuczyn	[m ³ /rok]	216 000	132 500
Ł _{Fe} w popłuczynach	[kgFe/rok]	5 970	1 173

Sumaryczna ilość żelaza w osadach popłuczynnych pochodząca z obu stacji w ciągu roku może wynieść 7,1 t.

Przyjmując stężenie żelaza maksymalne na poziomie 4,3 g/m³ dla SUW-Koszalin oraz 1,11 g/m³ dla SUW-Mostowo, ilość osadów wzrasta do 12 840 kg (35,2 kg/d) oraz 5 559 kg (15,2 kg/d), czyli w sumie 50,4kg/d (dla wartości średnich - 19,6 kg/d).

5. Materiały i metody

Badania przeprowadzono na osadach żelazowych, uzyskanych z procesu płukania filtrów grawitacyjnych stacji uzdatniania wody w Koszalinie oraz Mostowie. Podstawową analizę chemiczną przeprowadzono dla osadu wysuszonego w temperaturze pokojowej, frakcji ziarnowej < 0,75 mm. w zmineralizowanych próbkach osadu oznaczono ilościowo wybrane metale (Fe, Mn, Ca, Mg) metodą FAAS (absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją płomieniową), z wykorzystaniem aparatu PU 9100X Philips. Właściwości fizykochemiczne osadów (potencjał dzeta, PZC) określono przy uwzględnieniu ich źródła pochodzenia oraz formy przygotowania próbek. Do badań użyto osadów w postaci:

- osadu świeżego przywiezionego w formie wodnej zawiesiny

- osadu wysuszonego w temperaturze pokojowej,
- osadu wyprażonego w temperaturze 550^oC (t = 2 godz.)

Badania potencjału elektrokinetycznego wykonano na zetametrze firmy Brookhaven, Przygotowanie próbki polegało na zalaniu 1g osadu 1 dm³ wody dejonizowanej, wymieszaniu oraz 10 min. sedymentacji. w zdekantowanej zawieszynie korygowano za pomocą roztworów HCl i NaOH wartość pH w zakresie od 2,5 do 10,5.

Wartość punktu ładunku zerowego PZC (ang. point of zero charge), tzn. wartości pH, przy której gęstość ładunku powierzchniowego jest równa zero, wykonywano poprzez zalanie 1g osadu roztworem 0,01M KNO₃ w ilości 50 cm³, a następnie ustalenia wymaganego pH za pomocą roztworów NaOH oraz HNO₃. Po 2 godz. mieszania próbek na wytrząsarce, wykonywano odczyt pH.

6. Rezultaty

W tabeli 2 zamieszczono wyniki analizy chemicznej osadów popłuczynnych z obu stacji uzdatniania wody. Głównymi składnikami obu osadów były najbardziej typowe domieszki wód podziemnych pochodzenia naturalnego, czyli żelazo, mangan oraz wapń. Ze względu na występują-

ce różnice w charakterystyce ujęć oraz jakości wody surowej, analizy osadów wykazały, że w osadach popłucznych z SUW-Koszalin ilość żelaza na gram osadu była niższa o 12,3% niż w osadzie z SUW-Mostowo, natomiast manganu blisko 3-krotnie wyższa. Wartość stosunku wagowego Fe/Mn w osadzie z SUW-Koszalin wyniosła 4,0 (przy wartości Fe/Mn w wodzie surowej = 8,04), natomiast w drugim przypadku 13,3 (Fe/Mn w wodzie surowej = 2,50). Różnice pomiędzy wartościami stosunku Fe/Mn w wodzie surowej z danego ujęcia, a uzyskanymi w analizach osadów popłucznych wynikały z jakości wody surowej oraz przyjętej technologii filtracji, rodzaju filtrów i płukania ich złoż. Duży wzrost wartości stosunku Fe/Mn dla osadu z SUW-Mostowo mogło być efektem skuteczniejszego tworzenia przez mangan trwałej powłoki katalitycznej na złożu dwuwarstwowego filtru. Tym samym wzrastała ilość żelaza w popłuczynach w stosunku do manganu. Pozostałe wyniki analizowanych metali (Ca i Mg) nie wykazywały znaczących różnic. Znajomość właściwości fizykochemicznych osadów popłucznych, jak np. potencjał elektrokinetyczny ζ oraz punkt ładunku zerowego (PZC), ma duże znaczenie przy określeniu jego przydatności w procesach fizykochemicznych (koagulacja, sorpcja, wymiana jonowa). Pozwala również na określenie przebiegu procesów wzajemności od warunków, które decydujących o wartości potencjału powierzchni ciała stałego (np. pH).

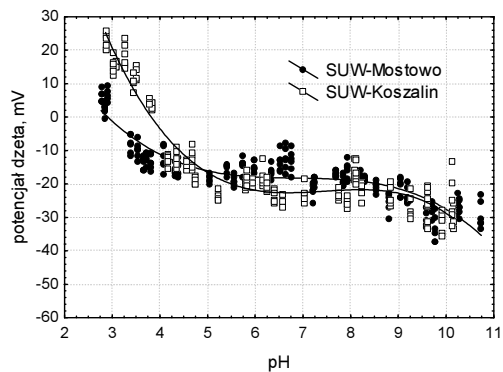
Wytrącające się podczas uzdatniania wody podziemnej uwodnione tlenki żelaza ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oraz manganu mają właściwości amfoteryczne. Jony żelaza łatwo ulegające hydrolizie połączonej z wytworzeniem hydroksokompleksów, które stanowią powierzchnię adsorpcyjną dla koloidów i innych jonów. Ich potencjał powierzchniowy zmienia się w zależności od wartości pH. Przy odczynie kwaśnym powstaje nadmiar ładunków dodatnich, natomiast ze wzrostem pH oraz stężeniem jonów OH^- pojawiają się hydroksokompleksy ujemne (Anielak 1996).

Wyznaczony ładunek powierzchniowy badanych osadów żelazowych charakteryzował się wartością ujemną w zakresie odczynu obojętnego oraz alkalicznego (rys.6). Wartość potencjału ζ osadów z SUW-Koszalin była nieznacznie niższa w zakresie pH 5-9, co mogło być wynikiem większej ilości żelaza w osadzie z SUW-Mostowo. Jednakże obniżenie wartości pH od 5 do 3 spowodowało zmianę ładunku powierzchniowego osadów na dodatni do wartości $\zeta = 15-25$ mV dla SUW-Koszalin, natomiast dla osadu z SUW-Mostowo jedynie do wartości $\zeta = 0-10$ mV.

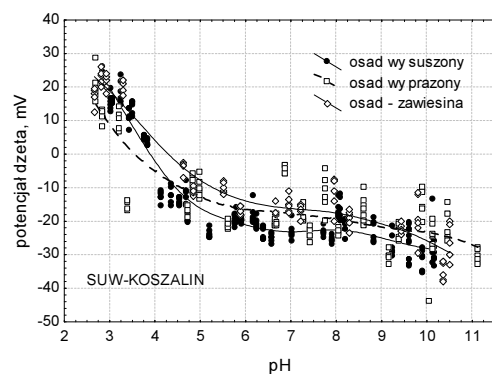
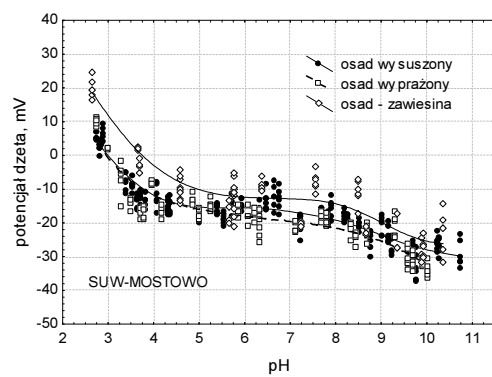
W tym zakresie pH następowało również niewielkie rozpuszczanie osadu żelazowego. Wzrost wartości pH w zakresie od 8-11 powodował obniżanie wartości potencjału do zakresu od -30 do -40 mV, bez znaczących różnic obserwowanych między badanymi osadami.

Tabela 2. Wyniki analizy chemicznej (metoda FAAS) osadów popłucznych.

Pochodzenie osadu	Metal [mg/g os.]			
	Fe	Mn	Ca	Mg
SUW-Koszalin	290,985	72,612	17,365	0,546
SUW-Mostowo	331,653	25,322	18,812	0,708



Rys. 6. Wpływ pH na wartość potencjału elektrokinetycznego ζ osadów z obu stacji uzdatniania wody (osad wysuszonych w temp. pokojowej).



Rys. 7-8. Wpływ pH na wartość potencjału elektrokinetycznego ζ osadu z obu stacji uzdatniania wody, wysuszonego w temp. pokojowej.

Na rys.7-8 przedstawiono wpływ wartości pH na zmiany potencjału elektrokinetycznego osadów w zależności od przygotowania próbki. Badania wykonano dla

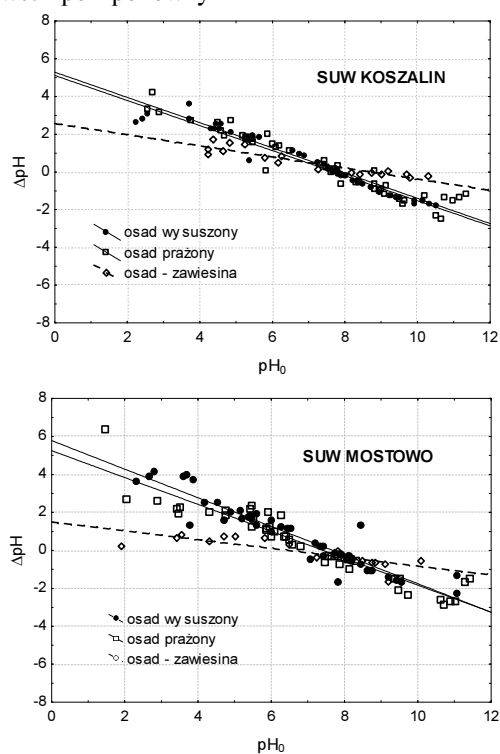
osadu uwodnionego przywiezionego bezpośrednio z odstojnika, dla osadu wysuszonego w temp. pokojowej oraz dla osadu wyprażonego. Uzyskane wyniki wska-

zują na niewielką różnicę w przebiegu krzywej dla osadów wysuszonych i wyprażonych zarówno z SUW-Koszalin jak i SUW-Mostowo.

Zauważalną różnicę obserwowano dla osadu w postaci zawiesiny wodnej, którego przebieg wartości potencjału elektrokinetycznego w analizowanym zakresie pH był przesunięty do góry, uzyskując wyższe wartości potencjału ζ niż w pozostałych próbkach.

Może to wskazywać na większą aktywność chemiczną takiej formy osadu. W wyniku suszenia i prażenia żelazo w osadzie przechodzi z formy wodorotlenków w tlenki żelaza, które są gorzej rozpuszczalne i tym samym mniej aktywne chemicznie, nawet po ponownym

uwodnieniu. W opisie podwójnej warstwy elektrycznej ciała stałego ważny jest również parametr – tzw. punkt ładunku zerowego (PZC), który określa wartość pH_{PZC} , przy której gęstość ładunku powierzchniowego jest równa zero. Potencjał powierzchni danego ciała stałego ma istotny wpływ na jej właściwości. Szczególnie dla tlenków jonami potencjałotwórczymi są jony H^+ i OH^- . Z tego wynika, że poprzez zmianę pH roztworu można wpływać na zmianę potencjału powierzchni ciała stałego. Eksperymentalne wartości pH_{PZC} wyznaczone dla Fe_2O_3 zostały określone na poziomie wartości pH 6.6, 8.2 (9.04) (Ney 1975).



Rys. 9-10. Wyznaczenie punktu ładunku zerowego PZC dla osadów z SUW-Koszalin i SUW-Mostowo.

Przeprowadzone przez autorów badania osadów z dwóch stacji uzdatniania wody dla Koszalina wykazały, że dla przebadanych różnych form osadu punkt ładunku zerowego PZC można określić w zakresie $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7,5 - 8,0$ (rys. 9 - 10). Zgodnie z uzyskanymi wynikami, powierzchniowy ładunek osadów jest ujemny przy $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ i dodatni przy $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (Dakovic 2010).

Wartości PZC osadów różnią się jednak od uzyskanego przebiegu zmian wartości potencjału elektrokinetycznego ζ . Wynika to z tego, że parametr PZC określa pH dla ładunku zerowego bezpośrednio na powierzchni ciała stałego, natomiast potencjał elektrokinetyczny charakteryzuje podwójną warstwę elektryczną ciała stałego powstającą na granicy faz.

7. Wnioski

Analizowane stacje uzdatniania wody podziemnej ze względu na różną wydajność oraz stężenie żelaza w wodzie surowej wytwarzają w stosunku do ilości uzdatnianej wody 2,5 - 2,9% (SUW-Mostowo) i 5,7 - 7,9% (SUW-Koszalin) popłuczyn.

Roczna ilość żelaza odpadowego powstającego z popłuczyn dla średniego stężenia żelaza w wodzie surowej wyniosła w SUW-Koszalin 5 970 kgFe/rok, natomiast w SUW-Mostowa 1 173 kg/rok, co w sumie pozwala rocznie uzyskać ponad 7 ton żelaza odpadowego.

Osady popłuczne z SUW-Koszalin charakteryzowało mniejsze stężenie żelaza ($291 \text{ mg/g}_{\text{os}}$) oraz wyższe stężenie manganu ($73 \text{ mg/g}_{\text{os}}$) w stosunku do osadów z SUW-Mostowo ($332 \text{ mg Fe/g}_{\text{os}}$, $25 \text{ mg Mn/g}_{\text{os}}$).

Badania właściwości fizykochemicznych osadów popłucznych wykazały ujemny ładunek powierzchniowy badanych osadów żelazowych mierzonych po-

tencjałem ζ w zakresie od -15 do -25 mV.

Obniżenie pH roztworu od 5 do 3 powodowało zmianę ładunku powierzchniowego osadów na dodatni do wartości $\zeta = 15 - 25 \text{ mV}$ dla SUW-Koszalin, oraz $\zeta = 0 - 10 \text{ mV}$ dla SUW-Mostowo.

Osady wysuszone i wyprażone wykazywały niższe wartości potencjału ζ niż osady dostarczone bezpośrednio w formie zawiesiny wodnej.

Punkt ładunku zerowego PZC dla obu osadów wyniósł $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7,5 - 8,0$.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki (projekt badawczy N N523 739240 realizacja w latach 2011-2013)

Literatura

- AGYIN-BIRIKORANG S., OLADEJI O.O., O'CONNOR G.A., OBREZA T.A., CAPECE J.C., 2009, Efficacy of drinking-water treatment residual in controlling off-site phosphorus losses: a field study in Florida, *J. Environ. Qual.* 38(3), 1076-1085.
- ANIELAK A.M., 1996, Phenomena occurring on phase boundary in a process of coagulation and co-precipitation. *Environmental Science Research* 51, 179
- ANIELAK A.M., PIASKOWSKI K., 2004, Can modified zeolites be an alternative in dephosphorization process? *Rynek Instalacyjny*, 89(5), 12-13.
- BABATUNDE A.O., ZHAO Y.Q., BURKE A.M., MORRIS M.A., HANRAHAN J.P., 2009, Characterization of aluminium-based water treatment residual for potential phosphorus removal in engineered wetlands, *Environ. Pollut.* 157(10), 2830-2836.
- CHEUNG K.C., VENKITACHALAM T.H., 2000, Improving phosphate re-

- removal of sand infiltration system using alkaline fly ash, *Chemosphere* 41(1-2), 243-249.
- CODLING E.E., CHANEY R.L., MULCHI C.L., 2000, Use of aluminum- and iron-rich residues to immobilize phosphorus in poultry litter and litter-amended soils, *J. Environ. Qual.*, 29, 1924-1931.
- DAKOVIC A., KRAGOVIC M., ROTTINGHAUS G.E., SEKULIC Z., MILICEVIC S., MILONIJC S.K., ZARIC S., 2010, Influence of natural zeolitic tuff and organozeolites surface charge on sorption of ionizable fumonisin B1, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76(1), 272-278.
- FLORKIEWICZ A., KRAJEWSKI P., LESZCZYŃSKA M., SOZAŃSKI M.M., 1999, Technologia usuwania i unieszkodliwiania osadów z uzdatniania wody, wyd. Politechniki Poznańskiej.
- GEORGAKI I., DUDENEY A.W., MONHEMIUS A.J., 2004, Characterization of iron-rich sludge: correlations between reactivity, density and structure, *Minerals Engineering*, 17(2), 305-316.
- GIBBONS M. K., GAGNON G. A., 2011, Understanding removal of phosphate or arsenate onto water treatment residual solids, *Journal of Hazardous Materials* 186(2-3), 1916-1923.
- Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2010, Raport o stanie środowiska w Polsce 2008., *Biblioteka Monitoringu Środowiska*, Warszawa.
- HUANG S-H., CHISWELL B., 2000, Phosphate removal from wastewater using spent alum sludge, *Water Science and Technology*, 42(3-4), 295-300.
- IPPOLITO J. A., BARBARICK K. A., ELLIOTT H. A., 2011, Drinking Water Treatment Residuals: a Review of Recent Uses, *Journal of Environmental Quality*, 40 (1), 1-12.
- JOHANSSON L., GUSTAFSSON J.P., 2000, Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms, *Water Research*, 34(1), 259-265.
- LOPEZ E., SOTO B., NUNEZ A., RUBINOS D., BARRAL M.T., 1998, Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment, *Water Research*, 32(4), 1314-1322.
- NEY P., 1975, Zeta Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen, *Chemie Ingenieur Technik*, 47(1), 20.
- Ochrona środowiska 2011, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2011
- OBERACKER F., MAIER D., MAIER M., 2003, Arsenic and drinking water, Part 2 - a review of the arsenic elimination processes for drinking water production and sustainable handling options for arsenic containing water works sludges, *Vom Wasser*, 100, 9-48.
- LEGUTKO-KOBUS P., 2011, Ekspertyza nt. Rozwój infrastruktury ochrony środowiska w latach 2007-2010 w kontekście dotychczasowej realizacji Strategii Rozwoju Kraju 2007-2015 oraz kluczowych strategii sektorowych, Warszawa.
- RAZALI M., ZAHO Y.Q., BRUEN M., 2007, Effectiveness of a drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 55(3), 300-306.
- SONG X., PAN Y., WU Q., CHENG Z., MA W., 2011, Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption using ferric sludge, *Desalination* 280 (1-3) 384-390.
- ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA R., SCHMIDT R., ALEKSANDRA SIKORA A., 2011, Właściwości fizykochemiczne zeolitu modyfikowanego jonami

- żelaza, *Inżynieria Ekologiczna* Nr 24, 195-204.
- VIGNESWARAN S., BOONTHANON S., PRASANTHI H., 1996, Filter backwash water recycling using cross flow microfiltration, *Desalination*, 106(1-3), 31-38.
- VOS G., BREKVOORT Y., BUYS P., 1997, Full-scale treatment of filter backwash water in one step to drinking water, *Desalination*, 113(2-3), 283-284.
- Wastewater role for drinking water sludge, 1997, *Water Quality International* 47, 9-7.
- XIAO-HONG GUAN, GUANG-HAO CHEN, CHII SHANG, 2005, Re-use of water treatment works sludge to enhance particulate pollutant removal from sewage, *Water Research*, 39(15), 3433-3440.
- YANG Y., TOMLINSONS D., KENNEDY S, ZHAO Y.Q., 2006, Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal, *Water Science and Technology*, 54(5), 207-213.
- ZENG L., LI X., LIU J., 2004, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings, *Water Research*, 38(5), 1318-1326.

OCENA AKTYWNOŚCI DENITRYFIKUJĄCYCH BAKTERII DEFOSFATACYJNYCH W WYBRANYCH UKŁADACH TECHNOLOGICZNYCH Z OSADEM CZYNNYM

Jolanta Podedworna, Monika Żubrowska-Sudoł, Katarzyna Sytek,
Joanna Gawrońska, Anna Pietkiewicz

Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska, 00-653 Warszawa,
ul. Nowowiejska 20; email: jolanta.podedworna@is.pw.edu.pl

ABSTRACT

The paper presents results of the research carried out with the use of phosphorus uptake batch test (PUBT) that showed presence of Denitrifying Phosphorus Accumulating Organisms (DPAOs) in the activated sludge systems, where efforts are not made for obtaining denitrifying phosphorus removal process, and hence, in the absence of deliberately created conditions that promote the growth of these bacteria. Their number estimated as ratio of DPAOs to PAOs present in the activated sludge (Phosphorus Accumulating Organisms) stayed at different levels ranging from 31.2% in the wastewater treatment plant operating in the Carrousel system with the anaerobic selector prior to the circular ditch to even 85.4% in the wastewater treatment plant operating in A₂O system. The study also demonstrated the presence of DPAOs in the system adapted only to the biological removal of organic carbon and nitrogen, although the lack of anaerobic zone should preclude the option of the biological removal of phosphorus.

Key words: Denitrifying Phosphorus Accumulating Organisms (DPAOs), activated sludge, phosphorus uptake batch test (PUBT)

1. Wprowadzenie

W istniejących oczyszczalniach ścieków proces defosfatacji biologicznej prowadzony jest zazwyczaj w warunkach beztlenowo-tlenowych z udziałem bakterii zdolnych do nadmiarowego wiązania fosforu (BAP- bakterie akumulujące fosfor). Wykazanie w latach 80-tych ubiegłego wieku możliwości usuwania azotu i fosforu w procesie denitryfikacji defosfatacyjnej zapoczątkowało badania nad oceną ilościową w osadzie czynnym bakterii zdolnych do akumulacji ortofosforanów w warunkach anoksycznych (BAP_{den} – denitryfikujące bakterie Defosfatacyjne). Ich obecność jest bowiem warunkiem *sine qua non*, aby pobór ortofosforanów mógł następować synergicznie z redukcją azotanów.

W praktyce usunięcie obu biogenów jedynie na drodze defosfatacji denitryfikacyjnej nie jest możliwe, stąd prowadzone w tym zakresie badania ukierunkowane są głównie na poszukiwanie warunków technologicznych sprzyjających usuwaniu azotu i fosforu z możliwie największym udziałem BAP_{den}. Literatura przedmiotu prezentuje dwa obszary poszukiwań. w pierwszym z nich zakłada się, że dla zapewnienia maksymalnej efektywności usuwania N i P na drodze denitryfikacji defosfatacyjnej układy technologiczne powinny być projektowane w taki sposób, aby bakterie BAP_{den} i bakterie nitryfikacyjne rozwijały się w oddzielnych reaktorach, pomiędzy którymi wymieniałyby jedynie supernatant (np. A₂N).

Rozwiązania tego typu można sklasyfikować jako układy z rozdzieloną biomasa do realizacji procesu denitryfikacji-defosfatacyjnej i nityfikacji (Kuba i wsp. 1996, Bortone i wsp. 1996, Sorm i wsp. 1996, Peng i wsp. 2004, Merzouki i wsp. 2005). Cechą charakterystyczną drugiego obszaru badań jest założenie, że synergiczne usuwanie azotu i fosforu można uzyskać stosując układy technologiczne, w których bakterie BAP_{den} i bakterie nityfikacyjne nie są od siebie oddzielone i koegzystują w jednym biotopie (którym może być osad czynny lub błona biologiczna)- np. A₂O, UCT, MUCT (Kuba i wsp. 1997, Peng i wsp. 2006, Østgaard i wsp. 1997, Gieseke i wsp. 2002, Pastorelli i wsp. 1999, Helness i Ødegaard 1999). W każdym z tych przypadków świadomie wprowadza się warunki sprzyjające wysoce efektywnej denitryfikacji defosfatacyjnej.

Głównym celem badań prezentowanych w referacie było sprawdzenie obecności denitryfikujących bakterii defosfatacyjnych w oczyszczalniach, w których podczas projektowania zakładano, że procesy defosfatacji biologicznej, denitryfikacji będą prowadzone niezależnie przez dwie różne grupy mikroorganizmów różnych warunkach tlenowych, pośrednio zaś – próba znalezienia odpowiedzi na pytanie o możliwość uzyskania synergicznego usuwania azotu i fosforu w tych obiektach.

2. Istota procesu denitryfikacji defosfatacyjnej

Proces określany mianem denitryfikacji defosfatacyjnej (lub wymiennie defosfatacji denitryfikacyjnej) jest w istocie połączeniem dwóch powszechnie znanych i realizowanych w istniejących oczyszczalniach ścieków procesów: heterotroficznej denitryfikacji dysymilacyjnej i defosfatacji biologicznej. Denitryfikację

defosfatacyjną prowadzą specyficzne bakterie BAP_{den}, stanowiące część wszystkich bakterii zdolnych do nadmiarowego wiązania ortofosforanów w naprzemiennych warunkach beztlenowo – tlenowych (BAP), ale dodatkowo posiadające zdolność akumulacji ortofosforanów także w warunkach anoksycznych. W warunkach beztlenowych BAP_{den}, jak wszystkie BAP, magazynują wewnątrz swoich komórek łatwo przyswajalne związki organiczne w postaci polihydroksyalkanianów (PHA). Niezbędną do przeprowadzenia tego procesu energię czerpią z hydrolizy wewnątrzkomórkowo zgromadzonych polifosforanów, co skutkuje wzrostem ortofosforanów w ściekach. w kolejnej fazie procesu przebiegającej w warunkach anoksycznych, BAP_{den} utleniają zmagazynowane w warunkach beztlenowych PHA wykorzystując w tym przypadku jako akceptory elektronów azotany, które redukują się wówczas do azotu gazowego. Generowana w procesie energia, pozostała po wykorzystaniu jej części na procesy życiowe i przyrost komórek, magazynowana jest w postaci wysokoenergetycznych wiązań w polifosforanach, czemu towarzyszy spadek ortofosforanów w ściekach, wyższy od ich wzrostu w fazie beztlenowej (Kern-Jespersen i Henze 1993, Cyganecka i wsp. 2008). Tak jak podczas defosfatacji prowadzonej w warunkach beztlenowo-tlenowych, fosfor ostatecznie jest usuwany ze ścieków razem z osadem nadmiernym. Równoczesne i wzajemnie od siebie zależne usuwanie azotu i fosforu w warunkach anoksycznych usprawiedliwia określanie tego zjawiska mianem procesu synergicznego.

3. Zalety i wady aplikacji denitryfikacji defosfatacyjnej w warunkach technicznych

Korzyści wynikające z wykorzystania do usuwania azotu i fosforu ze ścieków

procesu denitryfikacji defosfatacyjnej dokumentują zarówno dane literaturowe (Cyganecka i wsp. 2008, Kuba i wsp. 1996, Merzouki i wsp. 2001), jak i wyniki badań własnych (Projekt badawczy MNiSW 2006-2009). Podstawowa korzyść wynika z faktu, że w analizowanym procesie azot i fosfor usuwane są ze ścieków przez jedną grupę bakterii przy „jednorazowym” wykorzystaniu związków organicznych. Możliwość przebiegu procesu przy zmniejszonym tym samym zapotrzebowaniu na substancję organiczną potencjalnie ogranicza niebezpieczeństwo niskiej efektywności defosfatacji i denitryfikacji, w wyniku zbyt niskiego ładunku BZT₅ lub ChZT_w ściekach dopływających do oczyszczalni, w wielu przypadkach eliminując konieczność dawkowania zewnętrznego źródła węgla. Kolejną korzyścią jest możliwość ograniczenia energochłonnego napowietrzania (tlen wykorzystywany głównie na proces Nitryfikacji, ponieważ utlenianie związków węgla i usuwanie ortofosforanów ma miejsce w warunkach anoksycznych). Synergicznemu usuwaniu azotu i fosforu towarzyszy także mniejsza produkcja biomasy, w porównaniu do tej obserwowanej przy usuwaniu biogenów przez dwie oddzielne grupy bakterii.

Aplikacja denitryfikacji defosfatacyjnej wiąże się też jednak z pewnymi niedogodnościami technologicznymi. Są nimi niższa szybkość i wydajność procesu w porównaniu z defosfatacją realizowaną w warunkach beztlenowo-tlenowych oraz trudności z utrzymaniem warunków sprzyjających z jednej strony - rozwojowi denitryfikacyjnych bakterii akumulujących fosforany (BAP_{den}), z drugiej - akumulacji PO₄³⁻ w warunkach anoksycznych. Problemy związane z wykorzystaniem analizowanego procesu w warunkach technicznych wynikają z licznej grupy trudnych do jednoczesnego spełnie-

nia czynników, determinujących wysoką efektywność denitryfikacji defosfatacyjnej (Cyganecka i wsp. 2008):

- zabezpieczenie sekwencji warunków beztlenowo-anoksycznych (z bezpośrednim następstwem warunków anoksycznych po beztlenowych)
- dostępność w warunkach beztlenowych odpowiedniego ładunku łatwo rozkładalnego substratu organicznego (octanów),
- brak „przenoszenia” octanów do strefy anoksycznej i azotanów do strefy beztlenowej,
- dostępność ładunku azotanów w fazie anoksycznej, przewyższającego zapotrzebowanie bakterii prowadzących proces denitryfikacji dysymilacyjnej i nie mających zdolności do akumulacji ortofosforanów,
- stosunek ilościowy N:P w oczyszczanych ściekach wynoszący 7, ChZT:N odpowiednio 3,4;
- wiek osadu 14-15 dni,
- pH 7,0 – 7,5.

Jednak warunkiem koniecznym dla przebiegu tego procesu (choć nie wystarczającym) jest wytworzenie w osadzie czynnym bakterii zdolnych do nadmiarowej akumulacji ortofosforanów w środowisku anoksycznym z równoczesną redukcją azotanów do azotu gazowego (BAP_{den}). Najbardziej dotychczas powszechnym sposobem oceny obecności tych mikroorganizmów jest określanie ich względnego udziału w ogólnej liczbie wszystkich bakterii zdolnych do wiązania ortofosforanów (BAP) z wykorzystaniem tzw. testu porcjowego poboru fosforu (PUBT- ang. Phosphorus Uptake Batch Test).

4. Badania

Badania, których wyniki prezentuje referat miały pomóc w odpowiedzi na pytanie o obecność BAP_{den} w układach techno-

logicznych nieprojektowanych specjalnie do synergicznego usuwania biogenów, a zatem przy braku świadomie tworzonych warunków promujących wzrost tych mikroorganizmów. Korzystając z narzędzia, jakim jest test poboru fosforu, w kilku wybranych oczyszczalniach podjęto próbę wyznaczenia w pracujących w nich osadach czynnych procentowego udziału BAP_{den} w całej populacji bakterii zdolnych do nadmiarowej akumulacji ortofosforanów. Zadano także pytanie o zasadność wnioskowania o przewadze określonego układu technologicznego reaktora biologicznego w odniesieniu do potencjalnie przebiegającego procesu denitryfikacji defosfatacyjnej jedynie na podstawie udziału BAP_{den} w BAP. Przeprowadzone badania mają charakter wstępny i z uwagi na ich zakres nie mogą stanowić podstawy do formułowania ostatecznych wniosków. Tym niemniej stanowią interesujące źródło informacji o zagadnieniu, które dotychczas nie było jeszcze przedmiotem poważnej analizy.

4.1. Sposób realizacji badań

Do realizacji głównego celu pracy, wykorzystano osady czynne pochodzące z 5 oczyszczalni ścieków komunalnych. Przy wyborze obiektów kierowano się układem technologicznym zastosowanych reaktorów biologicznych (tj. konfiguracją stref, odpowiednio: beztlenowej, anoksydacyjnej lub tlenowej). Ostatecznie wytypowano 5 oczyszczalni, którym dla potrzeb referatu przypisano odpowiednio numery od 1 do 5. Dwie z nich pracują w układzie A_2O (oczyszczalnie nr 1 i nr 2), jedna zaprojektowana była jako układ A_2O , ale obecnie pracuje w konfiguracji komór: anoksydacyjno-tlenowa (Anox-O) z przeznaczeniem jedynie do usuwania związków węgla i azotu (oczyszczalnia nr 3) oraz dwie pracujące w technologii Carrousel (oczyszczalnie nr 4 i nr 5 -

tabela 1.

Istotna różnica pomiędzy układami technologicznymi oczyszczalni 4 i 5 polega na obecności przed rowem cyrkulacyjnym odpowiednio beztlenowego selektora z krótkim czasem przetrzymania 0,1 h (obiekt nr 4) i beztlenowej komory mieszania z czasem zatrzymania ścieków 0,6 h (obiekt nr 5).

Koncepcja części badawczej pracy polegała na przyjęciu następującej strategii postępowania:

1. W każdym z wymienionych obiektów co najmniej dwukrotny pobór w krótkim przedziale czasowym (około 1 miesiąca) 2 próbek osadu z recyrkulacji zewnętrznej i wykonanie na każdej z nich porcjowego testu poboru fosforu, pozwalającego na określenie w biomacie osadu czynnego procentowego udziału BAP_{den} w BAP;
2. Na podstawie danych udostępnionych przez oczyszczalnię analiza średniej efektywności defosfatacji w okresie 1 miesiąca przed poborem prób osadu, z oceną udziału biologicznej defosfatacji w całkowitej wydajności usuwania fosforu ;
3. Odniesienie wyników testu poboru fosforu do efektywności defosfatacji biologicznej w analizowanej oczyszczalni;

4.2 Metodyka realizacji testu poboru fosforu

Test poboru fosforu wykonywano z wykorzystaniem autorskiej modyfikacji metodyki oryginalnie opracowanej przez Wachtmeistera i wsp. (Wachtmeister wsp. 1997, Podedworna i wsp. 2008). Idea testu opiera się na specyficznych właściwościach wszystkich BAP i BAP_{den} . Test przebiega dwuetapowo- początkowo w warunkach ściśle beztlenowych, w kolejnej fazie równolegle w warunkach tlenowych i anoksydacyjnych. Ponieważ tylko

BAP_{den} potrafią pobierać ortofosforany w warunkach anoksydacyjnych, natomiast wszystkie BAP mogą kumulować ortofosforany w warunkach tlenowych, porównanie efektywności poboru ortofosforanów odpowiednio w obecności tylko azotanów i tylko tlenu pozwala wyznaczyć udział bakterii defosfatacyjnych zdolnych do denitryfikacji wśród wszystkich bakterii defosfatacyjnych.

Osad czynny z każdej analizowanej oczyszczalni ścieków pochodził zawsze ze strumienia osadu recyrkulowanego i pobierany był w dniu poprzedzającym wykonanie testu. Tak pobrany osad był następnie przez kilkanaście godzin napowie-

trzany w celu usunięcia tłuszczu i innych zanieczyszczeń flotujących, które mogłyby utrudniać przeprowadzenie PUBT. Następnie osad przepłukiwano w odtlenionej wodzie w celu usunięcia znajdujących się w cieczy osadowej związków węgla organicznego, azotu amonowego, azotynowego i azotanowego. Fazę beztlenową prowadzono w reaktorze testowym, którego zawartość mieszano na mieszadle magnetycznym z równoczesnym doprowadzaniem nad powierzchnię cieczy azotu gazowego w celu uniknięcia dyfuzji tlenu z powietrza.

Tabela 1. Charakterystyka układu technologicznego biologicznego oczyszczania ścieków w analizowanych oczyszczalniach

Charakterystyka analizowanych oczyszczalni	Analizowane obiekty				
	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5
RLM	30 300	133 400	99 000	18 020	163 500
układ technologiczny biologicznego oczyszczania	Reaktor A2O	Reaktor A2O	Reaktor* Anox-O	Reaktor Carrousel	Reaktor Carrousel
wspomaganie biologicznego usuwania fosforu	komora predenitryfikacji osadu recyrkulowanego + do komory beztlenowej doprowadzane są LKT wytwarzane w zagęszczaczach grawitacyjnych osadu wstępnego	komora predenitryfikacji osadu recyrkulowanego + do komory beztlenowej doprowadzane są LKT wytwarzane w zagęszczaczach grawitacyjnych osadu wstępnego	nie dotyczy	beztlenowy selektor**	beztlenowa komora mieszania

*¹) układ złożony z komory anoksydacyjnej i tlenowej, przeznaczony obecnie do usuwania jedynie węgla organicznego i azotu - defosfatacja ścieków na drodze chemicznej z zastosowaniem koagulantu PIX

**²) selektor o krótkim czasie zatrzymania 0,1 h zaprojektowany tylko do wspomaganie dobrych właściwości sedymentacyjnych osadu

Przyjęto, że stężenie osadu w reaktorze testowym wynosić będzie ok. 3 g s.m./l. Pożywkę dla mikroorganizmów stanowił roztwór kwasu octowego, którego pH korygowano do wartości około 7,0 stosując 5 % NaOH. Podczas trwania tego etapu z reaktora testowego pobierano co 15 minut próby ścieków, które natychmiast próżniowo filtrowano przez sączki o średnicy 0,45 μm , a w przesączu wykonywano analizę stężenia P-PO_4^{3-} . Fazę beztlenową prowadzono momentu uzyskania w ściekach ustalonej wartości stężenia ortofosforanów, uwolnionych przez BAP do roztworu (rys 1a).

Przed przystąpieniem do drugiego etapu testu osad ponownie płukano w celu usunięcia z cieczy pozostałych po fazie beztlenowej związków organicznych. Następnie biomasę (a w tym BAP, które w poprzedniej fazie zgromadziły w komórkach PHA) rozdzielano do dwóch reaktorów testowych, w których równolegle prowadzono fazę tlenową i anoksydacyjną, przy założeniu, że początkowe stężenie ortofosforanów w oczyszczanym medium będzie wynosić ok. 70-80 mg P-PO_4^{3-} /l. Warunki tlenowe w jednym z reaktorów uzyskiwano poprzez napowietrzanie za pomocą kostek akwaryjnych. Warunki anoksydacyjne w drugim reaktorze zapewniano przez dawkowanie roztworu azotanów i ciągle doprowadzanie nad powierzchnię cieczy azotu gazowego. z obu reaktorów pobierano co 15 minut próby ścieków, które natychmiast filtrowano przez sączki o średnicy 0,45 μm , a w przesączu wykonywano analizę stężenia P-PO_4^{3-} . Omawiany etap testu prowadzono do momentu ustalenia stężenia P-PO_4^{3-} w każdym z reaktorów, uznając ten czas za równoważny zakończeniu procesu akumulacji ortofosforanów przez BAP - rys 1b.

Procentowy udział bakterii BAP_{den} w całej populacji bakterii prowadzących

proces defosfatacji biologicznej szacowano biorąc pod uwagę całkowite ilości P-PO_4^{3-} zakumulowanych odpowiednio w warunkach anoksydacyjnych i tlenowych (rys 1b) w przeliczeniu na gram s.m.

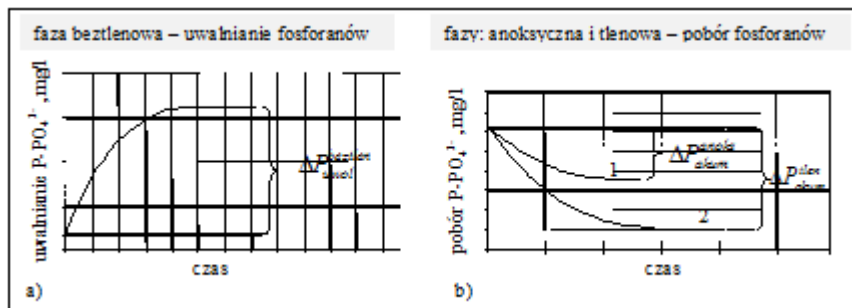
$$\% \text{BAP}_{\text{den}} = \frac{\Delta P_{\text{akum}}^{\text{anoks}} / \text{s.m.}}{\Delta P_{\text{akum}}^{\text{tlen}} / \text{s.m.}} \cdot 100\%$$

gdzie: $\Delta P_{\text{akum}}^{\text{anoks}} / \text{s.m.}$ – jednostkowa całkowita wydajność poboru fosforu w warunkach anoksydacyjnych [mg P-PO_4^{3-} /g s.m.],

$\Delta P_{\text{akum}}^{\text{tlen}} / \text{s.m.}$ – jednostkowa całkowita wydajność poboru fosforu w warunkach tlenowych [mg P-PO_4^{3-} /g s.m.].

4.3 Omówienie i dyskusja uzyskanych wyników

Zebrane w przeprowadzonych badaniach wyniki można analizować w dwóch różnych płaszczyznach. z jednej strony na podstawie danych z kontrolowanych oczyszczalni możemy dokonać tylko prostej oceny, czy w analizowanych układach technologicznych biomasa osadu czynnego miała udział w usuwaniu fosforu ze ścieków, w szczególności w tych obiektach, które z założenia nie miały prowadzić biologicznej defosfatacji. z drugiej strony - jeśli uwzględnić specyfikę danej oczyszczalni, w szczególności, poza jej układem technologicznym, stężenie fosforu w dopływających ściekach oraz dopuszczalne stężenie fosforu w odpływie, a także udział biologicznej defosfatacji w usuwanym ładunku fosforu w oczyszczanych ściekach, można podjąć próbę oceny aktywności bakterii defosfatacyjnych w osadach ściekowych pochodzących z różnych układów technologicznych w różnych obiektach.



Rys. 1. Wielkości mierzone w kolejnych etapach testu poboru fosforu: a) wielkości charakterystyczne w I etapie testu poboru fosforu (uwalnianie $P-PO_4^{3-}$), b) wielkości charakterystyczne w II etapie testu poboru fosforu (akumulacja $P-PO_4^{3-}$ w fazie anoksylicznej (1), tlenowej (2)).

Poprzez aktywność bakterii Defosfatacyjnych należy tu rozumieć zdolność osadu czynnego do prowadzenia procesu defosfatacji, na którą wpływa zarówno ilość BAP w osadzie czynnym jak i aktywność poszczególnych bakterii. Niezwykle istotne jest przy tym podkreślenie, że analizując uzyskane w omawianych badaniach wyniki nie można rozdzielić tych dwóch wielkości, bowiem żadna z nich nie była tu wyznaczana liczbowo. Wysoki udział BAP_{den} w BAP przy wykazanej wysokiej, wyżej zdefiniowanej, aktywności BAP może świadczyć o wysokim prawdopodobieństwie uzyskania w określonym obiekcie efektywnego synergicznego usuwania biogenów, jeśli zapewnione będą korzystne warunki sprzyjające anoksylicznemu poborowi ortofosforanów. Nie musi to jednak być równoznaczne z możliwością uzyskania denitryfikacji defosfatacyjnej w innym obiekcie pracującym w tym samym układzie technologicznym, ale z różną charakterystyką dopływających doń ścieków.

Z analizy tabeli 2 wynika, że do analizowanych obiektów dopływały ścieki o różnym poziomie stężenia fosforu i różnym wymaganym stopniu usuwania tego biogenu, co musi rzutować na zróżnicowanie kumulacji fosforu w komórkach

BAP obecnych w osadach czynnych tych oczyszczalni. z uwagi tylko na układ technologiczny sprzyjający defosfatacji biologicznej spodziewano się najwyższej aktywności BAP w oczyszczalniach 2 i 1 (A_2O) oraz oczyszczalni 5 (Carrousel z beztlenową komorą mieszania poprzedzającą rów cyrkulacyjny). W znacznie mniejszym stopniu oczekiwano tego w oczyszczalni 4 (Carrousel poprzedzony jedynie selektorem beztlenowym o krótkim czasie zatrzymania). Teoretycznie, mało prawdopodobna wydawała się aktywność BAP w oczyszczalni 3 (Anox-O) pracującej bez strefy beztlenowej, jedynie z usuwaniem na drodze biologicznej azotu i węgla organicznego. Tymczasem poza oczyszczalnią 3, w której mimo braku zabezpieczenia warunków beztlenowych wykazano udział biologicznego usuwania fosforu na poziomie 67%, pozostałe obiekty gwarantowały ponad 80% udział biologicznej defosfatacji w usuwaniu fosforu, w tym oczyszczalnia 2 (A_2O) i 5 (Carrousel z beztlenową komorą mieszania) nie wymagały strącania chemicznego do zabezpieczenia wymaganego stężenia P w odpływie (tabela 2). Wysoki udział biologicznej defosfatacji w usuwaniu fosforu w oczyszczalni 4 przypadkowo znalazł wytłumaczenie kilka miesięcy po

zakończeniu opisywanych badań, kiedy w obiekcie doszło do rozszczelnienia zbiornika i wystąpiła konieczność jego opróżnienia. Po wypompowaniu ścieków okazało się, że na jego dnie zalega wysoka warstwa osadu, świadczącego o niewłaściwym mieszaniu zbiornika przez aeratory. Warunki beztlenowe, które musiały panować na dnie rowu cyrkulacyjnego zapewne sprzyjały uzyskiwanej w tym czasie wysokiej efektywności biologicznej defosfatacji. Przeprowadzone testy poboru fosforu wykazały, że denitryfikujące bakterie defosfatacyjne są obecne w osadzie czynnym w układach, w których nie są czynione specjalne zabiegi w kierunku uzyskania procesu denitryfikacji defosfatacyjnej. We wszystkich badanych obiektach zaobserwowano bowiem obecność BAP_{den} (tabela 3). Ich ilość oceniona w PUBT, jako względny udział BAP_{den} w całej populacji BAP obecnej w osadzie czynnym, była na zróżnicowanym poziomie, od 31,2 % w oczyszczalni nr 4 pracującej w systemie Carrousel z beztlenowym selektorem poprzedzającym rów cyrkulacyjny (ten wynik uzyskano dla próbki osadu czynnego pobieranego podczas długotrwałej awarii aeratorów powierzchniowych stanowiących urządzenia do napowietrzania ścieków w tym obiekcie) do nawet 85,4% w oczyszczalni nr 2, pracującej w systemie A_2O , który - ze względu na obecność strefy anoksydacyjnej bezpośrednio po strefie beztlenowej - najbardziej ze wszystkich przebadanych sprzyja synergicznemu usuwaniu azotu fosforu.

Nie można jednak nie zauważyć, że zróżnicowanie względnej ilości BAP_{den} w BAP występowało nawet w przypadku tego samego układu technologicznego.

W dwóch różnych oczyszczalniach pracujących w systemie A_2O odnotowano bowiem udział BAP_{den} w BAP na poziomie 50,1% i 54,6% (oczyszczalnia nr 1), ale

także na poziomie znacząco wyższym - 81,7% i sygnalizowanym już wcześniej 85,4% (oczyszczalnia nr 2). Oba obiekty gwarantowały wymagane stężenie fosforu w odpływie z wysokim udziałem biologicznej defosfatacji, choć usuwany ładunek fosforu był wyższy w oczyszczalni 2, co wynika ze stężenia fosforu w oczyszczanych ściekach i niższego wymaganego poziomu P w ściekach oczyszczonych. Ważne jest jednak to, że w przypadku oczyszczalni 2 nie było konieczności stosowania chemicznego strącania fosforu, co biorąc pod uwagę większy ładunek fosforu usuwanego na drodze biologicznej może przemawiać za stwierdzeniem, że w obiekcie 2 istniała większa aktywność BAP (liczba mikroorganizmów defosfatacyjnych lub/i aktywność poszczególnych komórek). Wyższy udział BAP_{den} w BAP w takim przypadku może oznaczać wtedy większą potencjalną aktywność BAP_{den} . Choć test poboru fosforu nie pozwala na określenie bezwzględnej ilości BAP_{den} to obserwacja w tym samym obiekcie zmian w czasie udziału BAP_{den} w BAP może pomóc w określeniu warunków bardziej lub mniej sprzyjających przebiegowi denitryfikacji defosfatacyjnej. Dobrze to pokazuje przykład oczyszczalni 4, pracującej w systemie rowu cyrkulacyjnego z beztlenowym selektorem, który zaprojektowano w istocie jedynie w celu zabezpieczenia dobrych właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego, nie zaś dla warunków beztlenowych poprzedzających strefę tlenową (niezbędnych dla uzyskania usuwania fosforu na drodze biologicznej).

W przywołanym obiekcie wyznaczono udział BAP_{den} w BAP zarówno na bardzo niskim poziomie 31,2%- w sygnalizowanym wcześniej okresie awarii aeratorów powierzchniowych oraz 65% i 66,5% podczas właściwej pracy urządzeń napowietrzających. Znaczące zmniejszenie udziału BAP_{den} w BAP w czasie ograni-

czoney podaży tlenu w wyniku uszkodzenia urządzeń napowietrzających mogło być związane w tym przypadku z ograniczeniem wydajności nitryfikacji i brakiem obecności wystarczającego ładunku azotanów stanowiących akceptor elektronów w procesie denitryfikacji defosfatacyjnej.

Wydaje się zasadne przypuszczenie, że jeśli dwa obiekty pracujące w tej samej technologii sprzyjającej biologicznej defosfatacji charakteryzowałyby się osadami czynnymi o porównywalnej liczbie BAP to można by oczekiwać, że wyznaczony udział BAP_{den} w BAP byłby większy w tej oczyszczalni, do której dopływają ścieki o większym stężeniu azotu i większej efektywności nitryfikacji. Jest to jednak tylko hipoteza, za którą w pewnym sensie przemawia także tak wysoki udział BAP_{den} w BAP w oczyszczalni 2 (81,7% 85,4%) w stosunku do oczyszczalni 1 (50,1% i 54,6%), który może być związany z blisko dwukrotnie wyższym średnim stężeniem azotu w ściekach oczyszczanych w obiekcie 2 (102 mgN/l) w stosunku do średniego poziomu 52 mg

N/l w ściekach oczyszczanych w obiekcie 1 (tabela 4).

W przeprowadzonych badaniach uwagę zwraca również obecność BAP_{den} w układzie przystosowanym jedynie do biologicznego usuwania węgla organicznego i azotu (Anox-O), który składa się z reaktora anoksydacyjnego do prowadzenia denitryfikacji oraz tlenowego do realizacji nitryfikacji i tlenowego rozkładu substancji organicznych pozostałych po strefie anoksydacyjnej (teoretycznie brak strefy beztlenowej powinien wykluczać możliwość usuwania fosforu na drodze biologicznej – poza asymilacją na przyrost biomasy). w analizowanym obiekcie, w którym około 67% fosforu jest usuwane na drodze biologicznej, wyznaczono stosunkowo wysoki udział BAP_{den} w BAP na poziomie powyżej 50 % co świadczy o tym, że w analizowanym obiekcie muszą istnieć w reaktorze „dzikie” strefy beztlenowe, które w połączeniu z warunkami anoksydacyjnymi sprzyjają rozwojowi BAP_{den} .

Tabela 2. Charakterystyka usuwania fosforu w analizowanych obiektach

Charakterystyka usuwania fosforu		Analizowane obiekty				
		nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5
P_{og} w dopływie [mg P/l]	zakres wartości	6,3 - 9,5	24,0 - 29,4	7,0 - 13,2	10,2- 14,6	5,8-7,9
	wartość średnia	7,0	27,1	11,0	11,8	6,0
P_{og} w odpływie [mg P/l]	zakres wartości	1,5-1,9	0,9-1,5	1,6-2,1	1,5-2,2	0,7 -1,0
	wartość średnia	1,8	1,2	2,0	1,9	0,8
średnia redukcja stężenia P_{og} [%]		78,4	96,0	81,8	83,1	93,2
dopuszczalne stężenie P_{og} w odpływie [mg P/l]		2,0	1,5	2,0	2,0	1,0
średni udział fosforu usuwanego na drodze biologicznej [%]		84	100	67	96	100

Tabela 3. Wyniki testów poboru fosforu.

Wyniki testów poboru fosforu		Układ technologiczny				
		A ₂ O z predenityfikacją osadu recykulowa- nego i dawkowa- niem LKT do komory beztleno- wej		Anox-O	Carrousel	Carrousel
					z beztlenowym selektorem	z beztleno- wą komorą mieszania
analizowana oczyszczalnia		nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5
Test 1	$\Delta P_{akum}^{tlen} / s.m.$ [mg P-PO ₄ ³⁻ /g s.m.]	14,15	20,31	8,95	12,53	10,27
	$\Delta P_{akum}^{anoks} / s.m.$ [mg P-PO ₄ ³⁻ /g s.m.]	7,09	17,35	5,08	3,91	5,69
	Udział BAP _{den w} BAP [%]	50,1	85,4	56,7	31,2	55,4
Test 2	$\Delta P_{akum}^{tlen} / s.m.$ [mg P-PO ₄ ³⁻ /g s.m.]	7,43	10,43	14,19	18,62	4,51
	$\Delta P_{akum}^{anoks} / s.m.$ [mg P-PO ₄ ³⁻ /g s.m.]	4,05	8,53	8,06	12,11	3,04
	Udział BAP _{den w} BAP [%]	54,6	81,7	56,8	65,0	67,3
Test 3	$\Delta P_{akum}^{tlen} / s.m.$ [mg P-PO ₄ ³⁻ /g s.m.]			8,4	15,21	
	$\Delta P_{akum}^{anoks} / s.m.$ [mg P-PO ₄ ³⁻ /g s.m.]			4,32	10,11	
	Udział BAP _{den w} BAP [%]	–	–	51,4	66,5	–

Tabela 4. Charakterystyka usuwania azotu w analizowanych obiektach

Charakterystyka usuwania azotu		Analizowane obiekty				
		nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5
N _{og} w dopływie [mg P/l]	zakres wartości	49,5-57,0	98,4-108,1	87,9-109,1	52,1-70,3	5,8-7,9
	wartość średnia	52,0	102,3	100,0	55,5	6,0
N _{og} w odpływie [mg P/l]	zakres wartości	13,1-15,5	25,8-31,1	11,7-15,9	11,3-15,8	0,7-1,0
	wartość średnia	14,5	27,0	14,9	13,5	0,8
średnia redukcja stężenia N _{og} [%]		71,2	70,6	85,0	75,5	93,2
dop. stężenie N _{og} w odpływie [mg P/l]		15	30	15	15	1,0

5. Podsumowanie

W badaniach wykazano, że denitryfikujące bakterie defosfatacyjne są obecne w osadzie czynnym w układach technologicznych, w których nie są czynione specjalne zabiegi w kierunku uzyskania procesu denitryfikacji defosfatacyjnej. Ich względna ilość oceniona jako udział BAP_{den} w całej populacji BAP jest zróżnicowana nie tylko w zależności od zastosowanej technologii oczyszczania (A_2O , technologia Carrousel z selektorem lub beztlenową komorą mieszania lub Anox-O), ale także w istotny sposób może ulegać zmianie przy zmianie warunków oczyszczania w określonym układzie technologicznym.

Względny udział BAP_{den} w BAP nie pozwala ocenić bezwzględnej liczby bakterii zdolnych do akumulacji ortofosforanów w warunkach anoksydacyjnych z równoczesną redukcją azotanów do azotu gazowego, podobnie jak nie pozwala na określenie potencjalnej aktywności defosfatacji denitryfikacyjnej. Osad, w którym hipotetycznie 100% BAP posiada zdolność do denitryfikacji nawet w idealnych warunkach może wykazywać bardzo niską aktywność w procesie defosfatacji denitryfikacyjnej, gdy sumaryczna ilość BAP jest niska.

Niewątpliwie odpowiednio duża ilość BAP_{den} jest czynnikiem sprzyjającym przebiegowi synergicznego usuwania biogenów, ale nie jest wystarczająca do uzyskania wysoko efektywnej denitryfikacji defosfatacyjnej. Kolejnymi warunkami koniecznymi jest obecność strefy anoksydacyjnej bezpośrednio po beztlenowej i niepozostawianie łatwo przyswajalnych związków węgla w ściekach po fazie anaerobowej. o ile drugi z wymienionych warunków jest możliwy do osiągnięcia poprzez: 1) obecność wydzielonej strefy beztlenowej mieszania i 2) odpowiednio

długi czas przetrzymania w niej ścieków, o tyle zabezpieczenie strefy anoksydacyjnej bezpośrednio po beztlenowej wymaga zaprojektowania określonego układu technologicznego oczyszczania.

Wydaje się, na podstawie przeprowadzonych badań, że najbardziej przebiegowi denitryfikacji defosfatacyjnej sprzyja układ A_2O i system Carrousel z beztlenową komorą mieszania (przy założeniu, że aeratory umieszczone byłyby daleko od wlotu ścieków po komorze anaerobowej). Obiekty te wymagałyby w razie dopływu ścieków o niekorzystnym stosunku $ChZT:N$ i $ChZT:P$ zapewnienia długiego czasu zatrzymania w strefie beztlenowej (maksymalnie duży pobór związków węgla organicznego z równoczesnym uwolnieniem ortofosforanów do ustalonego poziomu) i anoksydacyjnej (czas na przebieg procesu denitryfikacji defosfatacyjnej, którego szybkość jest niższa od klasycznie prowadzonych denitryfikacji i defosfatacji).

W pracy nie analizowano układów porcjowych. Wiadomo jednak, że proces denitryfikacji defosfatacyjnej jest nieosiągalny w sekwencyjnym reaktorze porcjowym (z uwagi na brak fazy anoksydacyjnej, bezpośrednio po beztlenowej), jest natomiast możliwy do uzyskania w reaktorach hybrydowych z błoną biologiczną rozwijającą się na nośnikach, pomimo, iż nie występuje w nich wydzielona faza anoksydacyjna (Gieseke i wsp. 2002, Pastorelli i wsp. 1999) ale strefy niedotlenione mogą występować we wnętrzu błony.

Podkreślenia wymaga, że synergiczne usuwanie biogenów jest uzasadnione w obiektach, do których dopływają ścieki o niekorzystnym dla przebiegu defosfatacji biologicznej i denitryfikacji stosunku związków węgla organicznego do azotu i fosforu.

Literatura

- BORTONE G., SALTARELLI R., ALONSO V., SORM R., WANNER J., TILCHE A., 1996; Biological anoxic phosphorus removal – Dephanox process, *Wat. Sci. Tech.*, vol. 34, nr 1-2, 119-128.
- CYGANECKA A., PODEDWORNA J., ŻUBROWSKA-SUDOŁ M., 2008; Usuwanie azotu ze ścieków w procesie denitryfikacji defosfatacyjnej, *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 12, 23-27.
- GIESEKE A., ARNZ P., AMANN R., 2002; Simultaneous P and N removal in a sequencing batch biofilm reactor: insights from reactor, *Wat. Res.*, vol. 36, nr 2, 501-509.
- HELNESS H., ØDEGAARD H., 1999; Biological phosphorus removal in a sequencing batch moving bed biofilm reactor, *Wat. Sci. Tech.*, vol. 40 (4-5), 161-168
- KERRN-JESPERSEN J., HENZE M., 1993; Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions, *Wat. Res.*, vol. 27, nr 4, 617-624.
- KUBA T., LOOSDRECHT M., BRANDSE F., HEIJNEN J., 1997; Occurrence of denitrifying phosphorus removing bacteria in modified UCT-type wastewater treatment plants, *Wat. Res.*, vol. 31, nr 4, 777-786.
- KUBA T., LOOSDRECHT M., HEIJNEN J., 1996; Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation in a two-sludge system, *Wat. Res.*, vol. 30, nr 7, 1702-1710.
- MERZOUKI M., BERNET N., DELGENÈS J., BENLEMLIH M., 2005; Effect of prefermentation on denitrifying phosphorus removal in slaughterhouse wastewater, *Biore-source Technology*, vol. 96; 1317-1322
- MERZOUKI M., BERNET N., DELGENÈS J., MOLETTA R., BENLEMLIH M., 2001; Biological denitrifying phosphorus removal in SBR *Wat. Sci. Techn.*, vol. 43, nr 3, 191-194.
- ØSTGAARD K., CHRISTENSSON M., LIE E., JÖNSSON K., 1997; Anoxic biological phosphorus removal in a full-scale UCT process, *Wat. Res.*, vol. 31, nr 11, 2719-2726.
- PASTORELLI G., CANZIANI R., PEDRAZZI L., ROZZI A., 1999; Phosphorus and nitrogen removal in moving-bed sequencing, *Wat. Sci. Tech.*, vol. 40, nr 4-5, 169-176.
- PENG Y., WANG X., LI B., 2006; Anoxic biological phosphorus uptake and the effect of excessive aeration on biological phosphorus removal in the A₂O process, *Desalination*, vol. 189, 155-164.
- PENG Y., WANG Y., OZAKI M., PAN M., 2004; Denitrifying phosphorus removal in a continuously-flow A₂N two-sludge process, *Journal of Environmental Science and Health*, vol. 39, nr 3, 703-715.
- PODEDWORNA J., ŻUBROWSKA-SUDOŁ M., BANASZEWSKA M., BISAK A., CYGANECKA A., Zielona Góra 2008; Ocena wydajności akumulacji ortofosforanów w warunkach anoksydacyjnych z wykorzystaniem testu poboru fosforu, *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, tom 2, 79-91.
- Projekt badawczy finansowany przez MNiSW, nr N207 018 31/1002 na temat: *Badania nad usuwaniem biogennów ze ścieków w procesie denitryfikacji defosfatacyjnej (2006-2009)*
- SORM R., BORTONE G., SALTARELLI R., JENICEK P., WANNER J., TIL-

CHE A., 1996; Phosphate uptake under anoxic conditions and fixed-film nitrification in nutrient removal sludge system, *Wat. Res.*, vol. 30, nr 7, 1573-1584.

WACHTMEISTER A., KUBA T., LOOSDRECHT M., HEIJNEN J., 1997; a sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge, *Water Research*, vol. 31, nr 3, 471-47.

WYKRYWANIE PIERWOTNIAKÓW Z RODZAJÓW *CRYPTOSPORIDIUM*, *GIARDIA* I *TOXOPLASMA* W PRÓBKACH WODY POWIERZCHNIOWEJ I UZDATNIONEJ METODĄ MULTIPLEKS-PCR

DETECTION OF *CRYPTOSPORIDIUM*, *GIARDIA* AND *TOXOPLASMA* IN SAMPLES OF SURFACE WATER AND TREATED WATER BY MULTIPLEX-PCR

Polus Michał*, Polus Anna**, Kocwa-Haluch-Renata*

*Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Środowiska (mpolus@vistula.wis.pk.edu.pl)

**Uniwersytet Jagielloński, Wydział Lekarski

ABSTRACT

Studies on the application of PCR to detect waterborne pathogens have been ongoing for more than 15 years, but there are still many obstacles to the routine use of molecular biology methods in environmental engineering. Among the problems in the first place is the extraction of DNA from environmental materials. While the isolation of DNA from microorganisms found in clean samples is usually successful and the detection by PCR is relatively easy, the variability of the composition of raw water, surface water (variable and unpredictable mineral content, organic compounds, including inhibitors of DNA polymerases, suspensions, biotic elements, etc.) effectively inhibits PCR. The solution dramatically improving the possibility of detection is immunomagnetic separation (IMS) of cysts/oocysts of protozoa, prior to the DNA extraction phase. Unfortunately it is possible to implement IMS only against a few pathogens. In the present study we demonstrated the possibility of simultaneous detection of the presence of three protozoa in the water without the need for IMS.

Keywords: *Cryptosporidium*, *Giardia*, *Toxoplasma*, multiplex-PCR, surface water, treated water

1. Wprowadzenie

Według wytycznych Światowej Organizacji Zdrowia woda przeznaczona do spożycia przez ludzi nie powinna w ogóle zawierać organizmów patogennych dla człowieka [WHO 2004], źródła wody wymagają szczególnej ochrony a technologia uzdatniania nie powinna dopuścić do pojawienia się pasożytów w wodzie uzdatnionej [Marshal et al, 1997]. Spośród stosowanych wskaźników mikrobiologicznej jakości wody, szczególne znacze-

nie posiadają bakterie *Clostridium perfringens*, gdyż ich formy przetrwalne wykazują znaczne podobieństwa do cyst/oocyst pasożytniczych pierwotniaków jelitowych – są podobnej wielkości, charakteryzują się porównywalną odpornością na środki dezynfekcyjne i są równie trudne w eliminacji w procesie uzdatniania wody [Kocwa-Haluch i Polus 2004]. W związku z tym często wyrażany jest pogląd, że wobec wysokich kosztów

i trudności analitycznych w wykrywaniu i oznaczaniu cyst/ocyst pierwotniaków, analiza zawartości bakterii *C. perfringens* może być pośrednim wskaźnikiem obecności pierwotniaków jelitowych w wodzie – negatywny wynik dla *C. perfringens* oznaczałby brak pierwotniaków z rodzajów *Giardia*, *Cryptosporidium* czy *Toxoplasma* w danej próbce wody. Ponieważ nie ma całkowitej korelacji między występowaniem *C. perfringens* a pasożytniczymi pierwotniakami istnieje potrzeba swobodnego oznaczania ich cyst/ocyst, także w wodach, w których nie ma bakterii pochodzenia kałowego. Obecnie istnieją protokoły pozwalające na wykrycie cyst/ocyst *Giardia* i *Cryptosporidium* [EPA 2001, DiGiovani et al, 1999; Jenkins et al, 1997; Robertson et al, 1998], jednak ich wspólnymi cechami są: niewielka i zmienna w szerokich granicach czułość, duża zależność od czynnika ludzkiego, ograniczona zdolność oceny żywotności cyst/ocyst oraz bardzo wysoka cena oznaczenia, w realiach polskich trudna do zaakceptowania. PCR umożliwia detekcję DNA dowolnego z wymienionych pierwotniaków, zapewniając wysoką czułość lecz niestety, powodzenie reakcji PCR w ogromnej mierze jest zależna od czystości DNA wyizolowanego z danego materiału. O ile izolacja z materiału klinicznego jest względnie prosta, istnieje wiele skutecznych, szeroko stosowanych protokołów, o tyle izolacja z materiału środowiskowego typu wody powierzchniowej, stawia ogromne wyzwania - przede wszystkim zmusza do starannego oczyszczenia materiału z wszelkich obecnych w wodzie czynników hamujących PCR [Jiang et al. 2005, Isaac-Renton et al. 1998]. Ponieważ ilość i rodzaj wpływających na przebieg PCR zanieczyszczeń może radykalnie zmieniać się pomiędzy poszczególnymi próbkami wody, większość dotychczas publikowanych

prac wykazała dużą nieprzewidywalną zmienność w czułości detekcji [Yang et al 2008, Clancy 2001] w pewnym stopniu kompensowaną przez zastosowanie nested-PCR [Mayer i Palmer 1996].

W skrócie: upowszechnienie techniki PCR w inżynierii środowiska jest jak dotąd skutecznie blokowane trudnościami w ekstrakcji czystego DNA z badanych próbek wody [Jiang et al. 2005]. Jakkolwiek więc istnieje wiele prac pokazujących zalety PCR, to większość autorów napotyka trudności na etapie zagęszczania materiału (np. wody powierzchniowej) oraz izolacji DNA [Rochelle et al. 1997, Nichols et al. 2003, Johnson et al. 1995]. Pomimo istnienia licznych protokołów izolacji DNA, materiał jakim jest woda powierzchniowa powoduje, że większość z nich staje się nieużyteczna [Yu et al. 2009, Jiang et al. 2005]. Ponieważ rozwiązanie jak dotąd najbardziej optymalne [Hsu et al. 2001], czyli separacja immunomagnetyczna (IMS) cyst/ocyst oznaczanych pierwotniaków (czy szerzej: patogenów) jest rozwiązaniem dostępnym tylko dla nielicznych rodzajów (*Cryptosporidium*, *Giardia*, *Escherichia*), to celem niniejszej pracy było przede wszystkim przetestowanie takiego protokołu oczyszczania DNA, który pozwoli uzyskać matrycę dla multipleks-PCR, więc umożliwi detekcję wybranych patogenów z pominięciem IMS.

2. Materiały i metody

Materiał. Próbki wody o objętości 4 litrów były poddane sączeniu przez sączonek MCE (typ RAWP, Millipore) o średnicy 90mm i porowatości 3,0µm. w przypadku bardzo dużej mętności próbek, wykonywano filtrację na kilku membranach i następnie łączono zebrane peletki albo stosowano wstępną prefiltrację próbki przez włókno szklane (typ APFD, Millipore) w celu usunięcia zawiesin. Próbki

wody uzdatnionej oraz PBS przygotowywane do kontrolnych posiewów cyst/oocyst wstępnie filtrowano przez membranę o porowatości 1,2µm. Cysty i oocysty pierwotniaków użyte do kontrolnych posiewów pochodziły z Waterborne (USA).

Zagęszczanie. Membranę filtracyjną, po przesączeniu wody, przenoszono na szalkę Petriego, zalewano 5ml PBS z 0,01% Tween-20 i delikatnie zeszkrobano zawiesinę skrobakiem cytologicznym (*rubber policeman*). Zebraną zawiesinę nawarstwiano na 15ml roztworu sacharozy ($d=1,15\text{g/cm}$, ok. 40%) i wirowano (1250xg, 10min, 4°C). Całą górną frakcję wraz z interfazą zbierano do nowej probówki 50ml typu Falcon i dopełniano do 50ml PBS. Całość mieszano i wirowano (4500xg, 15min, 4°C). Nadsącz odrzucano a peletkę płukano 25ml PBS i ponownie wirowano (4500xg, 15min, 4°C). Uzyskaną peletkę zawieszano w 1ml 0,9% NaCl i przenoszono do standardowej probówki 1,5ml typu Eppendorf [Villena et al. 2004, Polus i Kocwa-Haluch 2010].

Separacja magnetyczna (IMS). Separację immunomagnetyczną cyst/oocyst wykonano przy pomocy zestawu Dynabeads GC-Combo (Life Technologies) w skali dziesięciokrotnie mniejszej niż zakłada protokół producenta, w standardowych probówkach 1,5ml przy użyciu koncentratora DynaMag-2 (Invitrogen). Po zakończeniu separacji, beadsy zebrane w koncentratorze zawieszono w 1ml 0,9% NaCl i przeniesiono do standardowej 1,5ml probówki. Nie wykonywano chemicznego oddzielenia cyst/oocyst od beadsów.

Izolacja DNA. Zagęszczony w poprzednim punkcie materiał poddano wirowaniu (14000xg, 10min, 4°C), nadsącz odrzucano. Peletkę zawieszono w 600µl buforu lizującego (10mM Tris, 0,5% SDS, pH 8,0). Zrezygnowano ze standardowo

obecnego w buforach lizujących EDTA, jako potencjalnego czynnika hamującego PCR. Lizat inkubowano w 37°C przez 30 minut po czym wykonano pięć cykli mrożenia w ciekłym azocie i rozmrażania w +60°C. Po ostatnim rozmrożeniu do lizatu dodawano Proteinazę K (Fermentas/Termo) do końcowego stężenia 200µg/ml i wykonano całonocne (~15h) trawienie w 52°C. Następnie wykonano inaktywację termiczną proteiny K (95°C, 15 min.) i jednokrotną ekstrakcję fenolową (500µl mieszaniny fenol:chloroform:alkohol izoamylowy, 25:24:1, Sigma). Lizat zwirowano (7500xg, 15min., 4°C) i zebrano 500µl górnej fazy do nowej probówki. DNA precypitowano przez dodatek 100µl 10M octanu amonu 800µl izopropanolu. DNA zwirowano (20000xg, 30min., 4°C), jednokrotnie przepłukano 1ml 70% etanolu i ponownie zwirowano (20000xg, 15min., 4°C). Probówki suszono przez godzinę po czym zawartość rozpuszczono w 40µl wody wolnej od nukleaz. DNA przechowywano zamrożony w -20°C. Oczyszczanie DNA wykonywano przy pomocy zestawu High Pure PCR Template Preparation Kit (Roche), według protokołu producenta. Jediną modyfikacją była zmniejszona do 50µl objętość buforu, którym wymywano DNA z kolumny. W niniejszej pracy porównano trzy schematy izolacji DNA: 1) bezpośrednią izolację z peletek zebranych z membran filtracyjnych; 2) izolację z peletek oraz doczyszczanie DNA na kolumnach (Roche), oraz 3) separację immunomagnetyczną cyst/oocyst na beadsach paramagnetycznych (Life Technologies) poprzedzającą izolację DNA.

PCR. Reakcje prowadzono w końcowej objętości 25µl, w termocyklerze Mastercycler Personal (Eppendorf). Do reakcji użyto 2,5µl uzyskanego w poprzednich krokach DNA. Amplifikację prowadzono

rekombinowaną polimerazą DNA (Bio-tools, Hiszpania) 0,7U/25µl przy 2mM Mg²⁺, 0,2mM dNTPs, 250nM każdego startera (Genomed). Temperatury annealingu ustalono w aparacie gradientowym DNA Engine Opticon (MJ Research, USA). Do reakcji wewnętrznej PCR pobierano 0,5µl produktów reakcji zewnętrznej na 25µl mieszaniny reakcyjnej.

Jako kontrolę pozytywną oraz standardy ilościowe DNA w reakcjach PCR wykorzystano genomowe DNA *Cryptosporidium parvum* (ATCC PRA-67D), *Giardia intestinalis* (ATCC 30888D) oraz *Toxo-*

plasma gondii (ATCC 50174D). Stężenie standardowych roztworów genomowego DNA ustalono na podstawie pomiarów na fluorymetrze Qubit (Invitrogen). Użyte w pracy zestawy starterów (Tabela 1, CP1Wf/r, CP2Wf/r, GI1Wf/r, GI2Wf/r, TGWf/r) pozwalają na bezproblemową, powtarzalną detekcję 0,1pg genomowego DNA każdego z trzech pierwotniaków w jednoetapowej, klasycznej PCR [Grigg i Boothroyd 2001, Sroka et al. 2009, Rochelle et al. 1997].

Tabela. 1. Pary starterów użytych w pracy. CP1Z, CP1W, CP2Z, CP2W - startery do oznaczania *C. parvum*, GIZ, GI1W, GI2W - startery do oznaczania *G. intestinalis*, TGZ, TGW - startery do oznaczania *T. gondii*.

para	sekwencje	uwagi
CP1Z	f: 5'- GTATCAATTGGAGGGCAAGTr: 5'- CTATGTCTGGACCTGGTGAG	r. zewnętrzna
CP1W	f: 5'- AAGCTCGTAGTTGGATTTCTG r: 5'- TAAGGTGCTGAAGGAGTAAGG	r. wewnętrzna (435bp)
CP2Z	f: 5'- AGTGCTTAAAGCAGGCAACTG r: 5'- CGTTAACGGAATTAACCAGAC	r. zewnętrzna
CP2W	f: 5'- TAGAGATTGGAGGTTGTTTCCT r: 5'- CTCCACCAACTAAGAACGGCC	r. wewnętrzna (256bp)
GIZ	f: 5'- CATAACGACGCCATCGCGGCTCTCAGGAA r: 5'- TTAGTGCTTTGTGACCATCGA	r. zewnętrzna
GI1W	f: 5'- CATAACGACGCCATCGCGGCTCTCAGGAA r: 5'- TTTGTGAGCGCTTCTGTCGTGGCAGCGCTAA	r. wewnętrzna (218bp)
GI2W	f: 5'- AAGTGCGTCAACGAGCAGCTC r: 5'- TTAGTGCTTTGTGACCATCGA	r. wewnętrzna (171bp)
TGZ	f: 5'- TGTTCCTGTCCATATCGCAACG r: 5'- ACGGATGCAGTTCCTTTCTG	r. zewnętrzna
TGW	f: 5'- TCTTCCCAGACGTGGATTTTC r: 5'- CTCGACAATACGCTGCTTGA	r. wewnętrzna (531bp)

Do każdej pary mogą zostać użyte startery flankujące nieco szerszy obszar (CP1Zf/r, CP2Zf/r, GIZf/r, TGZf/r), więc nadające się do pierwszego kroku nested-PCR. Wszystkie reakcje wykonano stosując jeden, wspólny profil termiczny:

94°C/3min., 40 cykli obejmujących fazy 94°C/45s : 55°C/60s : 72°C/60s, oraz końcowe wydłużanie 72°C/10min. Produkty PCR wizualizowano na 1,5% żelu agarozowym zawierającym SYBR (SYBR Safe, Molecular Probes). Jeśli uzyskiwano słabą

fluorescencję, żel dodatkowo wybarwiano przez 30 minutową kąpiel w 1x TAE z SYBR Gold (Molecular Probes). Jako marker użyto drabinkę 100bp (Termo/Fermentas).

3. Wyniki i dyskusja

Ponieważ wdrożenie multipleks-PCR oznacza wprowadzanie do mieszaniny reakcyjnej licznych par starterów, przez co rośnie stężenie oligonukleotydów (gdyż zwykle każdy ze starterów jest używany w stężeniu takim samym jak w trakcie klasycznej PCR z jedną parą starterów) zatem rośnie ryzyko interakcji między nimi i powstawania nieplanowanych produktów lub wykluczenie syntezy oczekiwanych, pierwszym działaniem było sprawdzenie czułości PCR gdy w mieszaninie znajduje się zestaw trzech par starterów. Okazuje się, że czułość detekcji genomowego DNA każdego z trzech pierwotniaków za pomocą multipleks-PCR jest nieco niższa niż w sytuacji gdy detekcja jest prowadzona jedną parą starterów. Możliwe jest wykrycie 1pg DNA *C. parvum*, ale już tylko 10pg DNA *T. gondii* i *G. intestinalis* (Rys.1/I).

Dla porównania multipleks-PCR *Cryptosporidium/Toxoplasma*, a więc użycie dwóch par starterów, pozwala na wykrycie 50fg DNA *T. gondii*,

I to przy obecności kilkusetkrotnie większej ilości DNA *C. parvum* (Rys. 2). Jeżeli jednak wykonać multipleks-PCR dwuetapowo, jako sekwencję reakcji zewnętrznej i wewnętrznej, to wówczas możliwe jest wykrycie nawet 0,1pg DNA każdego z trzech badanych pierwotniaków (Rys. 1/II,III). Jest to zadowalająca czułość.

Jednym z powodów krytyki multipleks-PCR jest różna długość powstających produktów konieczna dla ich odseparowania w żelu agarozowym. Różnice w długości oznaczają bowiem różnice

w tempie ich syntezy, co oznacza że w szczególnie niekorzystnych okolicznościach, gdy np. istnieje znaczna różnica w ilości matryc dla poszczególnych par starterów w amplifikowanym materiale, może powstać w ilości dającej się stwierdzić wizualnie na żelu tylko jeden produkt. Czyli wynik zostanie zafałszowany, mimo, że badany materiał zawiera matrycę. Dlatego wykonano szereg reakcji z na materiale zawierającym różne ilości DNA genomowego poszczególnych pierwotniaków. Ilości te wahały się w przedziale od 0,1pg do 100pg DNA na reakcję. Jak wykazano, w pewnych kombinacjach czułość detekcji nieco się obniża, jednak nigdy nie jest gorsza od 1pg DNA (Rys. 3). Kolejnym etapem było ustalenie czułości wyrażonej liczbą cyst/oocyst zdolnych do wykrycia w różnych rodzajach wody. Jest rzeczą dość powszechnie znaną, że rodzaj wody, jej mętność, chemizm oraz skład ewentualnie rozwijającej się w niej biocenozy posiada wpływ na szereg etapów analizy. Szczególnie znacząco wpływa na 1) łatwość filtracji, a więc objętość próbki jaką można jednorazowo przesączyć, 2) odzysk cyst/oocyst z membrany filtracyjnej oraz 3) ilość uzyskanego DNA oraz stopień jego zanieczyszczenia potencjalnymi inhibitorami PCR. Pojęcie inhibitorów PCR jest dość pojemne i obejmuje wszelkie substancje chemiczne obecne w badanym materiale, które mogą wpływać na przebieg PCR. W wodach powierzchniowych występuje wiele substancji zdolnych hamować pracę polimerazy. Przygotowano szereg posiewów cyst *G. intestinalis* oraz oocyst *C. parvum* w wodzie wodociągowej (negatywnej) oraz wodzie powierzchniowej (Wisła, Kraków na wysokości Tyńca) - od 0 do 5000 cyst/oocyst na 4 litry wody (równe ilości obu pierwotniaków). Następnie wykonano filtrację próbek, zagęszczanie i oczyszczanie przez IMS oraz izolację DNA. Na

wszystkich próbkach wykonano dwuetapową PCR - zewnętrzną/wewnętrzną. Zilustrowano wyłącznie wynik reakcji wewnętrznej. Wykonana PCR wykazała pozytywne wyniki nawet dla najmniejszych posiewów w wodzie uzdatnionej (50 cyst/oocyst na 4 litrów) (Rys. 4/IA, IB). Także multipleks-PCR pozwolił na detekcję najmniejszych ilości cyst/oocyst (Rys. 4/IC). Znacznie niższą czułość wykazano jednak w przypadku izolacji z wody powierzchniowej - szczególnie pogarsza się czułość multipleks-PCR (Rys. 4/II). Podobne wyniki multipleks-PCR uzyskano po wykonaniu posiewów cyst/oocyst o zmiennej koncentracji: 5/5000, 50/500, 500/50 i 5000/5 cyst/oocyst *G. intestinalis* i *C. parvum* (Rys. 5).

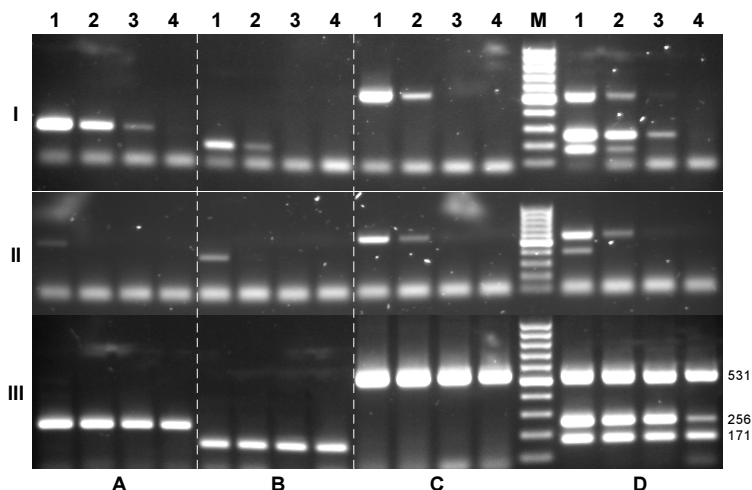
Satysfakcjonująca czułość całej procedury (filtracja/izolacja/PCR) wynika głównie z możliwości separowania cyst/oocyst od pozostałej części peletki zebranej z filtrów za pomocą IMS. Niestety, nie zawsze jest to możliwe, gdyż obecnie są dostępne tylko nieliczne zestawy IMS do separacji wodnych patogenów (*Cryptosporidium sp.*, *Giardia sp.*, wybrane serotypy *E. coli*) więc pozostaje konieczność bezpośredniej izolacji DNA w sposób umożliwiający skuteczne wykonanie PCR. Poddano zatem ocenie zdolność wykrycia DNA *C. parvum* izolowanego z różnych rodzajów wody za pomocą bezpośredniej izolacji, ewentualnie izolacji uzupełnionej oczyszczaniem DNA na kolumnach (Roche) w porównaniu do skutków izolacji DNA na materiale zagęszczanym przez IMS. Jako materiał, z którego prowadzono izolację wybrano próbki wolnej od pierwotniaków wody uzdatnionej (wodociągowej), wody powierzchniowej o niewielkiej mętności (Wisła, Kraków w profilu Tyniec), wody powierzchniowej o znacznej mętności i zanieczyszczeniu (Serafa, Kraków-Brzegi) oraz jako kontrolę steryl-

ny PBS. Wykonano trzy procedury izolacji DNA z 4 litrów każdego z wymienionych materiałów zaszczepionych przez wprowadzenie 100 oocyst *C. parvum*: A - separację IMS i izolację DNA, B - wyłącznie bezpośrednią izolację DNA, C - bezpośrednią izolację DNA i dodatkowe oczyszczanie na kolumnach (Roche). Na wyizolowanym DNA wykonano klasyczną PCR (ze starterami wewnętrznymi CP1Wf/r) a rezultaty przedstawiono na Rys. 6.

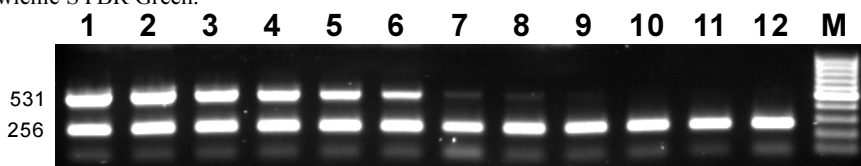
Jak widać zastosowanie IMS pozwoliło wykryć każdy z posiewów dając przy tym czyste produkty PCR (Rys. 6/A). Bezpośrednia izolacja DNA powodowała znaczne zmniejszenie czułości (Rys. 6/B1), ponadto PCR wykonana na próbkach wody powierzchniowej charakteryzuje się licznymi niespecyficznymi prążkami (Rys. 6/B2,3) albo nie daje żadnych pozytywnych rezultatów (Rys. 6/B4). Oczyszczenie DNA po bezpośredniej izolacji na kolumnach (Roche) wprowadziło nieznacznie problem powstawania prążków niespecyficycznych, lecz nieco poprawia czułość detekcji. Przykładowo posiew 100 oocyst do bardzo zanieczyszczonej próbki wody (Rys. 6, ścieżki 4, 5) jest niewykrywalny po bezpośredniej izolacji DNA.

Natomiast po oczyszczeniu na kolumnach pozwala wygenerować słaby, lecz zauważalny produkt (Rys. 6/C5).

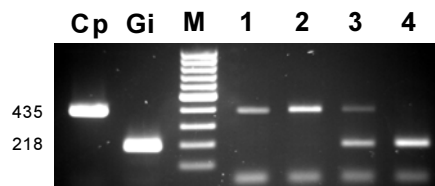
Jak widać zastosowanie IMS pozwoliło wykryć każdy z posiewów dając przy tym czyste produkty PCR (Rys. 6/A). Bezpośrednia izolacja DNA powodowała znaczne zmniejszenie czułości (Rys. 6/B1), ponadto PCR wykonana na próbkach wody powierzchniowej charakteryzuje się licznymi niespecyficznymi prążkami (Rys. 6/B2,3) albo nie daje żadnych pozytywnych rezultatów (Rys. 6/B4).



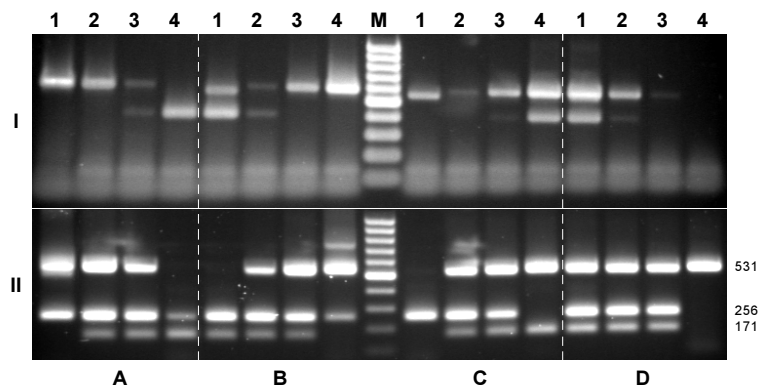
Rys. 1 Czulość multipleks-PCR (D) w porównaniu do klasycznej PCR dla poszczególnych trzech patogenów (A: detekcja *Cryptosporidium*; B: detekcja *Giardia*; C: detekcja *Toxoplasma*). I - klasyczna, jednoetapowa PCR (zestawy starterów jak do wewnętrznej PCR: CP2Wf/r, GI2Wf/r, TGWf/r); II - zewnętrzna PCR (startery: CP2Zf/r, GIZf/r, TGZf/r); III - wewnętrzna PCR (startery: CP2Wf/r - 256bp, GIWf/r - 171bp, TGWf/r - 531bp), reamplifikacja 0,5µl produktów reakcji zewnętrznej. Ilość genomowego DNA poszczególnych pierwotniaków użytego do PCR: 1 - 100pg, 2 - 10pg, 3 - 1pg, 4 - 0,1pg. M - drabinka 100bp (pogrubiony prążek - 100bp). 1,5% agaroz, barwienie SYBR Green.



Rys. 2 Multipleks-PCR z dwoma parami starterów (CP2Wf/r - 256bp oaz TGWf/r - 531bp) na kombinacji ilości genomowego DNA *Cryptosporidium parvum* oraz *Toxoplasma gondii*. Każda ścieżka zawiera produkt amplifikacji 10pg DNA *C. parvum* oraz kolejnych ilości DNA *T. gondii*: 1 - 100pg, 2 - 50pg, 3 - 10pg, 4 - 5pg, 5 - 1pg, 6 - 500fg, 7 - 100fg, 8 - 50fg, 9 - 10fg, 10 - 5fg, 11 - 1fg, 12 - bez DNA *T. gondii*. M - drabinka 100bp (pogrubiony prążek - 100bp). 1,5% agaroz, barwienie SYBR Green

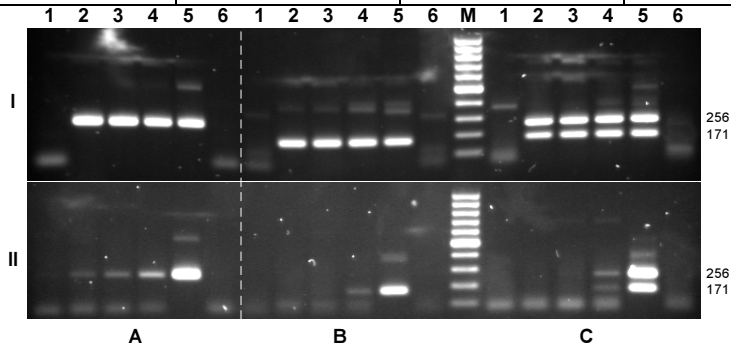


Rys. 5 Czulość detekcji posiewów oocyst *C. parvum* i cyst *G. intestinalis* w negatywnych 4-litrowych próbkach wody uzdatnionej za pomocą multipleks-PCR z parami starterów: CP1Wf/r - 435bp oraz GI1Wf/r - 218bp. Relacje ilościowe oocyst do cyst na kolejnych ścieżkach: 1 - 5000/5, 2 - 500/50, 3 - 50/500, 4 - 5/5000. Kontrole pozytywne PCR: Cp - 10pg *C. parvum*, Gi - 10pg *G. intestinalis*. M - drabinka 100bp (pogrubiony prążek - 100bp). 1,5% agaroz, barwienie SYBR Green.

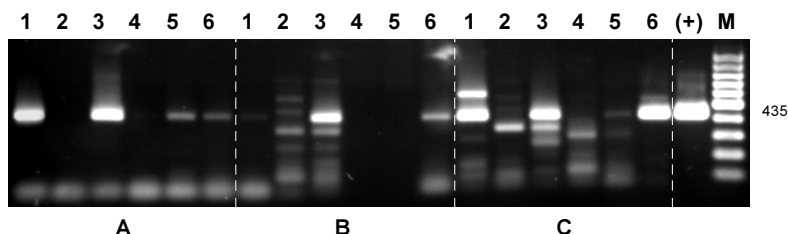


Rys. 3 Czulość multipleks-PCR dla różnych kombinacji ilości genomowego DNA poszczególnych pierwotniaków. I - zewnętrzna PCR (startery: CP2Zf/r, GIZf/r, TGZf/r), II - wewnętrzna PCR (startery: CP2Wf/r - 256bp, GIWf/r - 171bp, TGWf/r - 531bp). Kombinacje pg użytego DNA podano poniższej tabeli (Cp - *Cryptosporidium parvum*, Gi - *Giardia intestinalis*, Tg - *Toxoplasma gondii*). M - drabinka 100bp (pogrubiony prążek - 100bp). 1,5% agaroz, barwienie SYBR Gold (I) i SYBR Green (II).

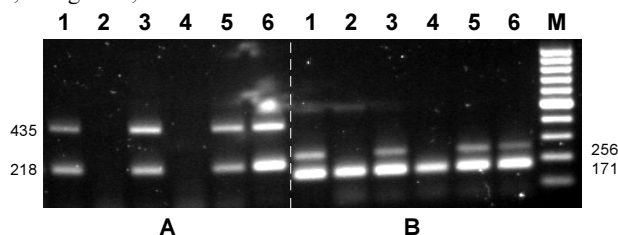
	A			B			C			D		
	Cp	Gi	Tg	Cp	Gi	Tg	Cp	Gi	Tg	Cp	Gi	Tg
1	100	0,1	100	100	100	0,1	100	0,1	0,1	100	100	10 0
2	10	1	10	10	10	1	10	1	1	10	10	10
3	1	10	1	1	1	10	1	10	10	1	1	1
4	0,1	100	0,1	0,1	0,1	100	0,1	100	100	0,1	0,1	0,1



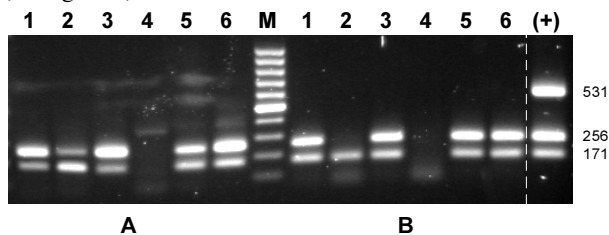
Rys. 4 Czulość detekcji posiewów oocyst *C. parvum* i cyst *G. intestinalis* w negatywnych 4-litrowych próbkach wody uzdatnionej (I) oraz powierzchniowej (II) za pomocą nested-PCR. a - detekcja *C. parvum*, startery CP2Wf/r - 256bp; B - detekcja *G. intestinalis*, startery GI2Wf/r - 171bp C - multipleks-PCR z obu parami starterów). Na kolejnych ścieżkach znajdują się: 1 - próbka bez posiewu cyst/oocyst, 2 - 50 cyst/oocyst, 3 - 500 cyst/oocyst, 4 - 5000 cyst/oocyst, 5 - kontrola pozytywna PCR, 6 - kontrola negatywna. Na fotografii zobrazowano wyłącznie wyniki reakcji wewnętrznych. M - drabinka 100bp (pogrubiony prążek - 100bp). 1,5% agaroz, barwienie SYBR Green



Rys. 6 Wpływ jakości wody oraz techniki izolacji DNA na skuteczność detekcji posiewów 100 oocyst *C. parvum* techniką klasycznej PCR (startery CP1Wf/r - 435bp). a - izolacja DNA poprzedzona separacją immunomagnetyczną cyst/oocyst, B - bezpośrednia izolacja DNA z pelutki zebranej na filtrze, C - bezpośrednia izolacja DNA z materiału zebranego z filtra połączona z doczyszczaniem DNA na kolumnach (Roche). 1 - 100 oocyst w wodzie uzdatnionej, 2 - woda powierzchniowa o małej mętności, 3 - 100 oocyst w wodzie powierzchniowej o małej mętności, 4 - woda powierzchniowa o dużej mętności, 5 - 100 oocyst w wodzie powierzchniowej o dużej mętności, 6 - 100 oocyst w jałowym PBS, (+) - kontrola pozytywna PCR. M - drabinka 100bp (pogrubiony prążek - 100bp). 1,5% agaroz, barwienie SYBR Gold.



Rys. 7 Wpływ jakości wody na skuteczność detekcji posiewów 100 cyst/oocyst (*Giardia/Cryptosporidium*) techniką multipleks-PCR. a - izolacja DNA po IMS, pary starterów CP1Wf/r - 435bp oraz GI1Wf/r - 218bp; B - bezpośrednia izolacja DNA i oczyszczanie na kolumnach, pary starterów CP2Wf/r - 256bp oraz GI2Wf/r - 171bp. 1 - 100 cyst/oocyst w wodzie uzdatnionej, 2 - woda powierzchniowa o małej mętności, 3 - 100 cyst/oocyst w wodzie powierzchniowej o małej mętności, 4 - woda powierzchniowa o dużej mętności, 5 - 100 cyst/oocyst w wodzie powierzchniowej o dużej mętności, 6 - 100 cyst/oocyst w jałowym PBS. M - drabinka 100bp (pogrubiony prążek - 100bp). 1,5% agaroz, barwienie SYBR Green.



Rys. 8 Wpływ jakości wody oraz techniki izolacji DNA na skuteczność detekcji posiewów 100 cyst/oocyst (*Giardia/Cryptosporidium*) techniką multipleks-PCR (trzy pary starterów: CP2Wf/r, GI2Wf/r, TGWf/r). a - izolacja DNA poprzedzona separacją immunomagnetyczną cyst/oocyst, B - izolacja bezpośrednia i oczyszczanie DNA na kolumnach (Roche). 1 - 100 cyst/oocyst w wodzie uzdatnionej, 2 - woda powierzchniowa o małej mętności, 3 - 100 cyst/oocyst w wodzie powierzchniowej o małej mętności, 4 - woda powierzchniowa o dużej mętności, 5 - 100 cyst/oocyst w wodzie powierzchniowej o dużej mętności, 6 - 100 cyst/oocyst w jałowym PBS. M - drabinka 100bp (pogrubiony prążek - 100bp). 1,5% agaroz, barwienie SYBR Green

Oczyszczenie DNA po bezpośredniej izolacji na kolumnach (Roche) wprowadzenie zmniejsza problemu powstawania prążków niespecyficznych, lecz nieco poprawia czułość detekcji. Przykładowo posiew 100 oocyst do bardzo zanieczyszczonej próbki wody (Rys. 6, ścieżki 4, 5) jest niewykrywalny po bezpośredniej izolacji DNA, natomiast po oczyszczeniu na kolumnach pozwala wygenerować słaby, lecz zauważalny produkt (Rys. 6/C5).

Podobne rezultaty osiągnięto wykonując multipleks-PCR (*Cryptosporidium* i *Giardia*) na posiewach oocyst/cyst w identycznych jak powyżej próbkach wód (Rys. 7). Co interesujące, oczyszczenie DNA na kolumnach pozwoliło wykryć obecność materiału genetycznego *Giardia sp.* W próbkach wody powierzchniowej nie będącej przedmiotem posiewów (Rys. 7/2,4) co oznacza obecność cyst tego pasożyta w badanych krakowskich rzekach. Podobne wyniki dało wykonanie potrójnej multipleks-PCR (ze starterami dla wszystkich trzech pierwotniaków: CP2Wf/r, GI2Wf/r i TGWf/r. Jak widać (Rys. 8), PCR wykonana na materiale izolowanym z użyciem IMS jak i bez IMS (ale doczyszczanym na kolumnach) przynosi podobne skutki. Jeżeli dokonać porównania rysunku 6 i rysunku 8, to widać, że dwuetapowa PCR pozwala nie tylko zwiększyć czułość ale również wyeliminować nieswoiste prążki w reakcji wewnętrznej.

4. Wnioski

Podsumowując wykonane prace można po pierwsze stwierdzić, że jest możliwe wykrycie cyst/oocyst pierwotniaków pasożytniczych obecnych w różnych próbkach wody. Wyborem zdecydowanie polecanym jest izolacja DNA z materiału zagęszczonego przez IMS, jednak w tych sytuacjach, w których nie ma możliwości

użycia specjalizowanych beadsów, możliwe jest skuteczne bezpośrednie izolowanie i oczyszczanie DNA. Kluczowe jest w tym wypadku wykonanie wirowania na sacharozie (i staranne płukanie zebranej po wirowaniu frakcji) oraz końcowe oczyszczanie wyizolowanego DNA na kolumnach. w niniejszej pracy wykorzystano komercyjny zestaw firmy Roche, dający zadowalające oczyszczenie DNA. Nie jest ono jednak idealne co widać gdy porówna się wyniki reakcji PCR wykonanej przy użyciu różnych objętości DNA jako matrycy do PCR. Przykładowo użycie 0,5µl roztworu DNA wyizolowanego z próbki wody powierzchniowej, w porównaniu do użycia 5µl (na 25µl mieszaniny reakcyjnej) skutkuje znacznie lepszą amplifikacją, mniejszą liczbą prążków niespecyficznych (dane nieprezentowane w tej pracy). Część autorów rozpuszcza peletkę precypitowanego DNA np. w 100-200µl wody, po czym do PCR pobiera tylko 1-2µl chcąc w ten sposób „rozcieńczyć” ilość potencjalnych inhibitorów PCR. Jest to działanie słuszne, lecz automatycznie zmniejszające czułość o dwa rzędy wielkości. W tej pracy zdecydowano rozpuszczać izolowany DNA w objętości 40-50µl i pobierać do PCR 2,5-5µl (na 25µl mieszaniny reakcyjnej). Nawet użycie 5µl matrycy nie spowodowała poważnych trudności w PCR pod warunkiem opisanego oczyszczania DNA oraz wykonywania reakcji wewnętrznej PCR. Dodatkowa, wewnętrzna reakcja PCR przedłuża wprowadzenie całą procedurę o dodatkowe 2-3 godziny, jednak nie jest to znacząca zmiana, gdyż całość protokołu od dostarczenia próbek wody do laboratorium do wykonania fotografii żeli wymaga dwóch-trzech dni roboczych.

Po drugie, wykazano możliwość połączenia detekcji kilku patogenów w postaci reakcji multipleks-PCR. Wydaje się, że zagrożenia dla PCR wynikające z 1) moż-

liwych interakcji między licznymi parami starterów, 2) znacznego podniesienia stężeń oligonukleotydów w mieszaninie reakcyjnej, 3) różnic w tempie syntezy fragmentów o różnych długościach, nie powodują obniżenia czułości. Wykazano, że multipleks-PCR umożliwia wykrycie 0,1pg genomowego DNA (co oznacza czułość rzędu kilku kopii genomu) i tylko w skrajnie niekorzystnych sytuacjach (gdy różnice w ilości kopii poszczególnych matryc sięgały czterech rzędów wielkości - Rys. 3) czułość osiągała poziom 1pg.

Podsumowując należy więc powiedzieć, że sama multipleks-PCR jest narzędziem dobrym, czułym, tanim i wygodnym. Zasadniczą trudnością jest izolacja DNA w sposób pozwalający usunąć obecne w wodach powierzchniowych inhibitory PCR. w niniejszej pracy przetestowano protokół izolacji i oczyszczania DNA pozwalający uzyskać czystą matrycę, a więc nadający się do użycia nawet wobec próbek wód powierzchniowych o znacznym zanieczyszczeniu. Skuteczność tego protokołu jest tym istotniejsza, że dla większości interesujących wodnopocho-dnych pasożytów nie istnieją narzędzia pozwalające na ich separację za pomocą IMS.

Adnotacje

Praca powstała dzięki finansowaniu z grantu MNiSW nr N N523 748940.

Literatura

- CLANCY J.L. 2001, Lessons from the 1998 Sydney water crisis, *Water*, 28(1), 33-36
- DIGIOVANNI G.D., HASHEMI F.H., SHAW N.J., ABRAMS F.A., LECHEVALIER M.W. & AB-BASZADEGAN M., 1999, Detection of Infectious *Cryptosporidium parvum* Oocyst in Surface and Backfill Water Samples by Immunomagnetic Separation and Integrated Cell Culture-PCR, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65(8), 3427-3432
- EPA Method 1623: *Cryptosporidium* and *Giardia* in Water by Filtration/IMS/FA. 2001, EPA-821-R-01-025, Washington, USA
- GRIGG M.E. & BOOTHROYD J.C., 2001, Rapid identification of virulent type i strains of the protozoan pathogen *Toxoplasma gondii* by PCR restriction fragment length polymorphism analysis at the B1 gene, *J. Clin. Microbiol.*, 39, 398-400
- HSU B.-M., HUANG C., LAI Y.-C., TAI H.-S. & CHUNG Y.-C., 2001, Evaluation of immunomagnetic separation method for detection of *Giardia* for different reaction times and reaction volumes, *Parasitol. Res.*, 87, 472-474
- ISAAC-RENTON J., BOWIE W.R., KING A., IRWIN G.S., Ong C.S., Fung C.P., Shokeir M.O. & Dubey J.P., 1998, *Appl. Environ. Microbiol.*, 64(6), 2278-2280
- JENKINS M.B., ANGUISH L.J., BOWMAN D.D., WALKER M.J. & GHIORSE W.C., 1997, Assessment of a Dye Permeability Assay for Determination of Inactivation Rates of *Cryptosporidium parvum* Oocyst, *Appl. Environ. Microbiol.*, 63(10), 3844-3850
- JIANG J., ALDERISIO K.A., SINGH A. & XIAO L., 2005, Development of Procedures for Direct Extraction of *Cryptosporidium* DNA from Water Concentrates and for Relief of PCR Inhibitors, *Appl. Environ. Microbiol.*, 71(3), 1135-1141
- JOHNSON D.W., PIENIAZEK N.J., GRIFFIN D.W., MISENER L. & ROSE J.B., 1995, Development of a PCR Protocol for Sensitive Detection of *Cryptosporidium* Oocyst in Water Samples, *Appl. Environ. Microbiol.*, 61(11), 3849-3855.

- KOCWA-HALUCH R. & POLUS M., 2004, Występowanie patogennych pierwotniaków jelitowych w wodzie wodociągowej. Część II: Usuwanie cyst i oocyst patogennych pierwotniaków jelitowych z wody przeznaczonej do picia, *Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej*, 8Ś, 113-124
- MARSHALL M.M., NAUMOWITZ D., ORTEGA Y. & STERLING C.R., 1997, "Waterborne Protozoan Pathogens", *Clin. Microbiol. Rev.*, 10(1), 67-85
- MAYER C.L. & PALMER C.J., 1996, Evaluation of PCR, Nested PCR, and Fluorescent Antibodies for Detection of Giardia and Cryptosporidium Species in Wastewater, *Appl. Environ. Microbiol.*, 62(6), 2081-2085
- NICHOLS R.A.B., CAMPBELL B.M. & SMITH H.V., 2003, Identification of Cryptosporidium spp. Oocyst in United Kingdom Noncarbonated Natural Mineral Waters and Drinking Waters by Using Modified Nested PCR-Restriction, *Appl. Environ. Microbiol.*, 69(7), 4183-4189
- POLUS M. & KOCWA-HALUCH R., 2010, Detection of Cryptosporidium so, in surface water: assessment of direct DNA isolation and nested-PCR, *Monografia PAN*, 2010, 64, 171-181
- ROBERTSON L.J., CAMPBELL A.T. & SMITH H.V., 1998, Viability of Cryptosporidium parvum Oocysts: Assessment by the Dye Permeability Assay; Letter to the Editor. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64(9), 3544-3545
- ROCHELLE P.A., DELEON R., STEWARD M.H. & WOLFE R.L., 1997, Comparison of Primers and Optimization of PCR Conditions for Detection of Cryptosporidium parvum and Giardia lamblia in Water, *Appl. Environ. Microbiol.*, 63(1), 106-114
- SROKA J., SZYMAŃSKA J. & WÓJCIK-FATLA A., 2009, The Occurrence of Toxoplasma gondii and Borrelia burgdorferi sensu lato in Ixodes ricinus Ticks from Eastern Poland with the Use of PCR, *Ann. Agric. Environ. Med.*, 16, 313-319
- VILLENA I., AUBERT D., GOMIS P., FERTE H., INGLARD J.-C., DENIS-BISIAUX H., DONDON J.-M., PISANO E., ORTIS N. & PINON J.-M., 2004, Evaluation of a Strategy for Toxoplasma gondii Oocyst Detection in Water, *Appl. Environ. Microbiol.*, 70(7), 4035-4039
- WHO, 2004, Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd Edition, Geneva
- YANG W., CHEN P., VILLEGAS E.N., LANDY R.B., KANETSKY C., CAMA V., DEAREN T., SCHULTZ C.L., ORNDORFF K.G., PRELEWICZ G.J., GROWN M.H., YOUNG K.R. & XIAO L., 2008, Cryptosporidium Source Tracking in the Potomac River Watershed, *Appl. Environ. Microbiol.*, 74(21), 6495-6504
- YU X., VAN DYKE M.I., PORTT A. & HUCK P.M., 2009, Development of a direct DNA extraction protocol for real-time PCR detection of Giardia lamblia from surface water, *Ecotoxicology*, 18, 661-668.

KONCEPCJA WYKORZYSTANIA POMPY CIEPŁA DO PODGRZEWU WODY W MYJNI SAMOCHODOWEJ

Danuta Proszak- Miąsik, Sławomir Rabczak

Politechnika Rzeszowska , al. Powstańców Warszawy 12,
e-mail: dproszak@prz.edu.pl

ABSTRACT

Carwashes produce a large number of wastewater and consume a lot of energy to heating of water needed to wash in one cycle. Because of it, they become a problematic in case of environmental preservation. In this article the carwash water heating system with heat recovery from wastewater by heat pump has been presented. The main goal of this solution is elimination or decreasing harmful and dangerous product of fuels combustion come from, for example oil, natural gas, etc.

Keywords: carwash water heating system, heat pump, plate exchanger

1. Wprowadzenie

Obecnie duży nacisk kładzie się na ekologiczne rozwiązania przy budowie myjni samochodowej. Myjnie są producentem dużej ilości ścieków jak i zużywają sporo energii do podgrzania wody używanej w ciągu 1cyklu mycia, w czym są dużym zagrożeniem dla środowiska. W niniejszym opracowaniu przedstawiono system podgrzewu wody za pomocą pompy ciepła i dodatkowo odzysk ciepła ze ścieków.

W tej chwili nie stosuje się już samej zimnej wody do mycia pojazdów, gdyż zwiększa to zużycie wody jak i detergentów. Optymalnym rozwiązaniem jest podgrzew wody do 60°C. Taka temperatura pozwala na najmniejsze zużycie wody i detergentów a również nie uszkadza karoserii. System podgrzewu wody pompą ciepła, jako źródłem ciepła ma na celu wyeliminowanie indywidualnych podgrzewaczy wody tj. kotłów a tym samym wykluczenie groźnych dla środowiska produktów spalania np. siarki, dwutlenku węgla itp. jak i obniżenie emisji CO₂. Niektóre źródła podają, że zastosowanie pompy ciepła typu woda – woda obniża

emisję, CO₂ o ok. 70-75% w odniesieniu do kotłów olejowych i 60-65 % w porównaniu z kotłami gazowymi.

2. Projekt sytemu podgrzewu wody w myjni za pomocą pompy ciepła

Obiekt przyjęty do projektu to myjnia samochodów typu WAN przy firmie przewozowej. Myjnia jednostanowiskowa czynna w godz. 7-19 (12h). Cykl mycia jednego pojazdu trwa 12 minut. Maksymalna ilość umytych aut – 5 samochodów na godzinę. Optymalna temperatura wody 60°C.

Zapotrzebowanie na ciepłą wodę:

$$q_{CW} = n \cdot q_C \quad (1)$$

gdzie: $q_C = 300$ l/samochód, średnie zużycie ciepłej wody w ciągu 1 cyklu, n-5 samochodów, maksymalna ilość obsłużonych samochodów ciągu godziny, stąd: $q_{CW} = 1,5$ m³/h

Moc cieplna pompy ciepła:

Moc cieplną potrzebną do ogrzania ciepłej wody oblicza się ze wzoru:

$$Q = q_{CW} \cdot c_{PW} \cdot \rho \cdot (t_{CW} - t_W) \quad (2)$$

gdzie:

$q_{CW} = 1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ zapotrzebowanie na ciepłą wodę,

$c_{pW} = 4,19 \text{ kJ/kgK}$, ciepło właściwe wody,

$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, gęstość wody,

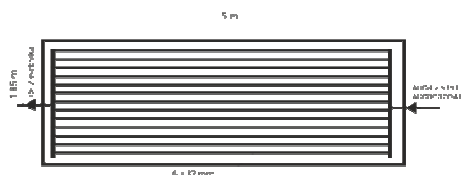
$t_{CW} = 60^\circ\text{C}$, zakładana temperatura ciepłej wody,

$t_W = 10^\circ\text{C}$, temperatura wody wodociągowej.

Obliczona moc cieplna wynosi $87,29 \text{ kW}$.

Odzysk ciepła z popłuczyn

Ze względu na wysokie zapotrzebowanie na ciepło, można odzyskać część ciepła z wykorzystanej wody po cyklu mycia samochodu. Popłuczyny mają średnią temp. 40°C . Za pomocą wymiennika umieszczonego w kanale pod posadzką, woda wodociągowa o temp. 10°C zostaje ogrzana przez ścieki do temp. 30°C . Wymiennik zbudowany jest z kanału, przez który przepływają ścieki i węzownicy o całkowitej długości $l = 65 \text{ m}$ średnicy $d_n = 32 \text{ mm}$. Węzownica ułożona jest równolegle w odcinkach po 5 m (13przewodów). Wymiary komory $1,85 \times 5 \text{ m}$ (rys.1).



Rys. 1. Tubular exchanger.

Z popłuczyn jesteśmy w stanie odebrać $34,92 \text{ kW}$ co stanowi 40% ciepła odpadowego (rys.2).

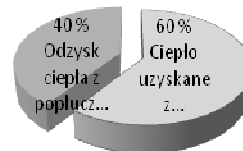
W ten sposób zmniejsza się moc cieplna pompy ciepła, ze wzoru 1 do:

$$Q = 52,37 \text{ kW}$$

Wymagana moc cieplna pompy ciepła:

$$Q_{PC} = [24/(24-16)] \cdot 52,37 = 69,83 \text{ kW} \quad (3)$$

Dobrano pompę woda/woda Alpha-Innotec WWP 700 o mocy grzewczej 72 kW współczynnika COP $5,4$. Wydajność pompy: $15,54 \text{ m}^3/\text{h}$.

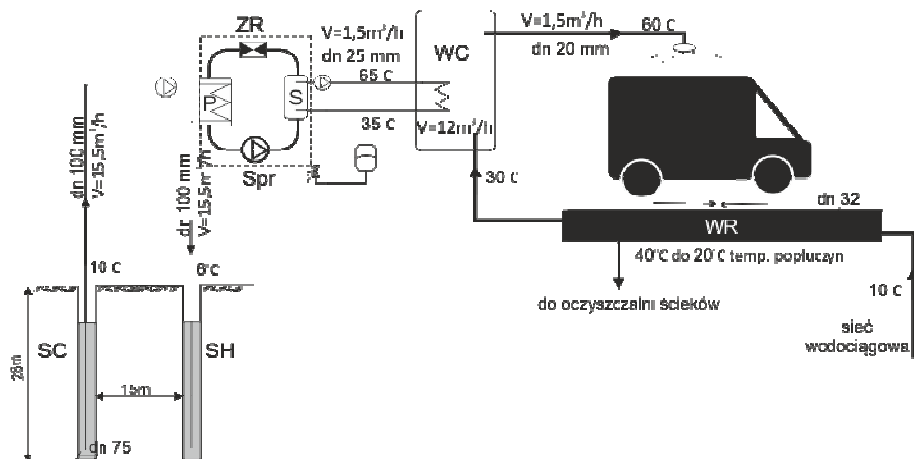


Rys. 2. Percentage of heat production ratio.

Dobrana pompa ciepła jest typu woda/woda. Odbiera energię cieplną zawartą w wodzie gruntowej. Do tego potrzebuje dwóch studni: czerpnej i zrzutowej. Woda jest pobierana ze studni czerpnej i przekazana na parowacz pompy ciepła, który pobiera ciepło z wody. Schłodzona woda oddana zostaje do gruntu poprzez studnię zrzutową. Odległość pomiędzy studnią czerpną a zrzutową wynosi 15 m . Przewidziana głębokość studni 28 m . Usytuowanie zgodne z kierunkiem przepływu wód podziemnych; studnia czerpalna wyżej, studnia chłonna niżej, tak by woda oddana do studni chłonnej nie wracała z powrotem do studni czerpalnej. Obie studnie sięgają tej samej warstwy wodonośnej. Ponieważ lustro wody gruntowej jest w granicach $3-6 \text{ m}$ użyto poziomej, samozasysającej pompy z zaworem stopowym. Pompa zasysająca znajduje się w pomieszczeniu z pompą ciepła.

Wykonanie studni, zarówno czerpalnej, jak i chłonnej wymaga odpowiednich wstępnych i wynikowych prac geologicznych oraz wykonania projektu i dopełnienia wszystkich związanych z nim formalności prawnych

Ponieważ pobór wody przekracza $5 \text{ m}^3/\text{dobę}$, a wydajność pomp czerpiących wodę ze studni jest większa niż $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$.



Rys. 3. Installation schema of carwash hot water production: sc – intake well, sz – discharge well, p – evaporator, $T_p = 2^{\circ}\text{C}$, Spr – compressor, S= condenser, $T_s = 60^{\circ}\text{C}$, WC – accumulation heat exchanger, WR - tubular exchanger (13 pipes at 5 m long each).

Właściciel gruntu według Prawa Wodnego (Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (Dz. U. nr 115, poz. 1229) nie może bez zezwolenia korzystać z wód znajdujących się na jego posesji. Dlatego też trzeba sporządzić operat wodno-prawny i uzyskać pozwolenie wodno-prawne na „szczególne korzystanie z wód” i „wykonanie urządzeń wodnych”(art. 122, pkt 1 i 3). Operat wodno-prawny sporządzony musi zostać przez hydrogeologa lub uprawnionego projektanta o odpowiedniej specjalności. w pozwoleniu wodno-prawnym (art. 128) należy ustalić cel i zakres korzystania z wód, warunki wykonywania uprawnień oraz obowiązki niezbędne ze względu na ochronę zasobów środowiska, interesów ludności i gospodarki, a w szczególności: ilość pobieranej wody, ograniczenia wynikające z konieczności zachowania przepływu nienaruszalnego, sposób gospodarowania wodą, niezbędne przedsięwzięcia ograniczające negatywne oddziaływanie na środowisko, prowadzenie okresowych pomiarów wydajności

i poziomu zwierciadła wody w studni i inne. Dodatkowym dokumentem prawnym, ważnym z punktu widzenia wykonania studni, jest Prawo geologiczne i górnicze (Ustawa z dnia 4 lutego 1994 r. Dz. U. 1994, nr 27, poz. 96). Według Prawa geologicznego i górniczego do wykonania studni konieczne jest zatwierdzenie projektu przez wojewodę oraz opracowanie wynikowej dokumentacji hydrogeologicznej wykonanej studni i jej zatwierdzenie przez administrację geologiczną na danym terenie oraz zarejestrowanie studni i uzyskanie karty rejestracyjnej. Dokumentacja wynikowa studni jest ważna z punktu widzenia doboru pompy ciepła do wykonanego źródła. Określa ona trzy podstawowe parametry studni, jak: dopuszczalną wydajność, poziom zwierciadła statycznego wody i depresję. Tych parametrów nie można przekraczać w czasie eksploatacji studni. Załatwienie wszystkich formalności wymaga, jak widać, sporo wysiłku, czasu i nakładów finansowych.

3. Wskaźniki oceny efektywności ekonomicznej zastosowania pompy ciepła

Wskaźniki oceny efektywności ekonomicznej zastosowania odnawialnych Różdeł energii można podzielić na statyczne i dynamiczne.

Wskaźniki statyczne nie uwzględniają zmiany czasowej cen i kosztów. Podstawowym wskaźnikiem statycznym jest prosty okres zwrotu nakładów SPBT, który wyrażony jest stosunkiem, nakładów inwestycyjnych N [zł] do rocznego zysku wynikającego z zaprojektowanego systemu z [zł] (Foit, 2011):

$$SPBT = N/Z$$

Koszt wykonania tego typu instalacji wynosi ok. 95 000. Biorąc pod uwagę, iż myjnia dziennie będzie średnio obsługiwała 3 samochody/godzinę, a opłata za jeden cykl mycia wyniesie 10 zł. Dziennie dochód będzie wynosił 360 zł. Odejmując koszty eksploatacyjne i manipulacyjne dzienny przychód będzie wynosił około 170 zł/doba. Myjnia będzie pracowała około 250 dni w roku. Co nam da kwotę 42 500 zł. Podstawiając do wzoru otrzymamy:

$$SPBT = (100\ 000/42\ 500) = 2,35 \text{ [lat]}$$

Natomiast wskaźniki dynamiczne pokazują, jakie nakłady będziemy musieli ponieść w trakcie użytkowania zaprojektowanej instalacji na zatrudnienie obsługi, remonty i konserwacje urządzeń. Dlatego też okres zwrotu inwestycji zwiększy się do ok. 4-5 lat.

4. Podsumowanie

Pokazane rozwiązanie ma celu zastąpienie tradycyjnego podgrzewacza wody na olej lub paliwo stałe w przyjazne dla środowiska źródło ciepła. Rozwiązanie to ma wymierne korzyści finansowe jak i ekologiczne. Wybierając rozwiązanie z pompą ciepła ograniczamy emisję szkodliwych spalin z podgrzewaczy oraz zmniejszamy ilość detergentów użytych w czasie każdego cyklu mycia.

Literatura

DZIENNIK USTAW. 1994. nr 27

DZIENNIK USTAW. 2001. nr 115

FOIT, F. H. 2011. *Zastosowanie odnawialnych źródeł ciepła w ogrzewnictwie i wentylacji*, 212

WWW. ALPHA-INNOTEC.PL, *Katalog pomp ciepła*

UZDATNIANIE WODY DLA POTRZEB DIALIZOTERAPII NA PRZYKŁADZIE STACJI DIALIZ PRZY SZPITALU MSWIA W POZNANIU

WATER TREATMENT FOR DIALYSIS IN MSWIA HOSPITAL IN POZNAŃ

Alina Pruss, Michał Michalkiewicz, Jan Wojciechowski*, Michał Marciniak**

Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, Poznań
e-mail: alina.pruss@put.poznan.pl; michal.michalkiewicz@put.poznan.pl

* Specjalistyczny Szpital Kliniczny Uniwersytetu Medycznego, Poznań
e-mail: wojjan@mp.pl

**B/Braun Avitum Poland Sp. z o.o.*, Nowy Tomyśl
e-mail: michal.marciniak@avitum.com.pl

ABSTRACT

In order to ensure safe and effective treatment, water used for dialysis should be of high quality. Therefore, it is very important to construct an adequate set of water treatment equipment to ensure compliance with the requirements for water purity and quality. The article presents the medical basis for dialysis, water quality requirements for dialysis, as well as a description of the equipment used in the analyzed Dialysis Station. Contains detailed results of physicochemical and bacteriological analysis of water after successive stages of its treatment. The analyses allowed the detailed assessment of the effectiveness of the various processes implemented at the Water Treatment Plant for Dialysis. Studies have shown that the quality of water being prepared for the Hospital Dialysis Center in Poznan was sufficient to ensure a safe and effective dialysis. This demonstrates the high efficiency of the Water Treatment Plant for Dialysis.

Keywords: hemodialysis, dialysis fluid, water quality, water treatment technology

1. Wprowadzenie

Zapewnienie bezpiecznej i skutecznej dializoterapii wymaga używania wody o bardzo wysokiej jakości. Zdrowy człowiek spożywa średnio dwa litry wody dziennie, podczas hemodializy wykorzystuje się od 90 do 192 litrów wody, dlatego jej jakość odgrywa bardzo istotną rolę w leczeniu pacjentów poddawanych hemodializie (Hoenich, Levin, 2003). Hemodializa to zabieg trwający od 4 do 5 godzin powtarzany 3 razy w tygodniu, podczas którego, krew chorego jest w stałym

kontakcie z płynem dializacyjnym. Podstawowym składnikiem płynu dializacyjnego jest woda. Ze względu na możliwość przenikania do krwi substancji rozpuszczonych w wodzie, woda używana do przygotowania płynu dializacyjnego powinna charakteryzować się jak najmniejszą zawartością zanieczyszczeń zarówno chemicznych jak i bakteriologicznych. Standardy i zalecenia dotyczące dopuszczalnych stężeń związków nieorganicznych w wodzie stosowanej w dializoterapii

pii są podobne we wszystkich krajach, różnice dotyczą natomiast zanieczyszczeń mikrobiologicznych (Hoenich, Levin, 2008; Schindler, 2006; Canaud et al., 2000). Jakość wody, którą można stosować w dializoterapii określają Standardy Association for the Advancement of Medical Instrumentation oraz Farmakopea Europejska i Farmakopea Polska, które podają maksymalne dopuszczalne stężenia substancji w wodzie przeznaczonej do dializ (AAMI 2001, 2004; www.aami.org; Manitius, 2010, Amato, 2001, 2005; Rutkowski, 1996; Lebedo, 2004; Nephrol Dial Transplant, 2002).

2. Standardy Association for the Advancement of Medical Instrumentation (AAMI) i Farmakopea Europejska

Association for the Advancement of Medical Instrumentation (AAMI) to stowarzyszenie działające na rzecz rozwoju technologii medycznej. w dziedzinie dializoterapii, od 2006 roku AAMI opracowało kilka uaktualnionych standardów. Dotyczą one między innymi urządzeń stosowanych do uzdatniania wody stosowanych w hemodializie. (<http://www.aami.org>).

Farmakopea Europejska 7.0 i odpowiadająca jej Farmakopea Polska IX są bardziej restrykcyjne od AAMI w zakresie zanieczyszczeń mikrobiologicznych (tabela 1).

Woda stanowi ponad 90% płynu dializacyjnego i jej czystość odgrywa bardzo istotną rolę w leczeniu pacjentów poddawanych hemodializie. Woda, o nieodpowiedniej jakości, stosowana do zabiegów hemodializy może u pacjentów spowodować zagrożenie zdrowia, a nawet życia (tabela nr 2).

W związku z wprowadzeniem nowych, wysokowydajnych technik dializacyjnych (dializa high-flux) w sposób ciągły rosną wymagania co do jakości wody do dializ (Poitrier, et al., 2003).

Rosną również wymagania wobec czułości testów wykrywających kontaminację (testy LAL, testy oparte na uwalnianiu cytokin, np. THP-1) (Glorieux et al. 2009).

Tabela 1. Maksymalny poziom zanieczyszczeń mikrobiologicznych wg AAMI i Farmakopea Europejska 7.0 (Nephrol Dial Transplant, 2002)

Maksymalny poziom	AMI	Farmakopea Europejska	
	Woda		Woda ultra-czysta
Zanieczyszczenie Mikrobiologiczne (CFU/ml)	0	<100	<0,1
Endotoksyny (IU/ml)	2	<0,25	<0,03

Tabela 2. Objawy i składniki jakości wody mogące je powodować (Amato, 2001)

Objawy	Składniki wody powodujące choroby
Anemia	glin, chloramina, miedź, cynk
Choroby kości	glin, fluor
Hemoliza	miedź, azotany, chloramina
Niedociśnienie	bakterie, endotoksyny, azotany
Nadciśnienie	sód, wapń
Kwasica metaboliczna	niskie pH, siarczany
Zaburzenia neurologiczne	glin
Mdłości i wymioty	bakterie, wapń, miedź, endotoksyny, niskie pH, magnez, azotany, siarczany, cynk
zgon	glin, fluor, endotoksyny, bakterie, chloramina

Woda wodociągowa nadaje się do celów spożywczych, jednak zawiera zbyt wiele zanieczyszczeń, aby mogła być wykorzystana do hemodializy. AAMI oraz Farmakopea Europejska i Polska podaje maksymalne dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń, które są bezpieczne w wodzie stosowanej podczas dializ i nie stanowią zagrożenia dla pacjentów (tabela nr 2). Dla zapewnienia skuteczności, a przede wszystkim bezpieczeństwa hemodializy niezmiernie istotnym jest utrzymywanie wysokiej jakości wody stosowanej do przygotowania płynów dializacyjnych. Dlatego tak ważne jest posiadanie jednolitych standardów, których zastosowanie ułatwi zapewnienie bezpieczeństwa dializowanym pacjentom. Standardy wprowadzone przez Association for the Advancement of Medical Instrumentation oraz Farmakopea Europejska/Polska wydają się być odpowiednie, co potwierdza ich powszechna akceptacja w środowisku nefrologów i specjalistów w dziedzinie dializoterapii (Amato, 2001,2005).

3. Stacja Uzdatniania Wody Stacji Dializ przy szpitalu MSWiA w Poznaniu

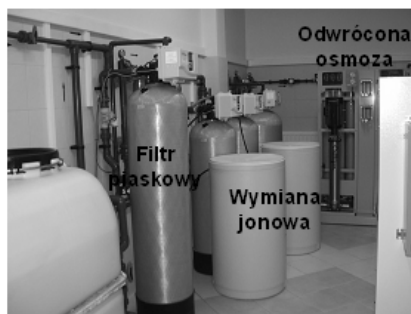
Woda pobrana z poznańskiej sieci miejskiej przepływa przez filtr wstępny mający na celu zatrzymanie cząstek o średnicy większej od 20µm, po czym podawana jest dezynfekcji za pomocą podchlorynu sodu. w celu zapewnienia odpowiedniego czasu kontaktu wody z podchlorynem sodu przepływa do zbiornika wody surowej. W kolejnym etapie za pomocą pomp pompowana jest na filtr piaskowy (fot.1), po czym jest zmiękczana w dwóch pracujących równolegle wymiennikach jonitowych (fot.1). Pozbawiona twardości woda przepływa przez filtr węglowy oraz filtry mechaniczne mające na celu zatrzymanie cząstek o średnicach większych od 5 µm i 1 µm, dalej kierowana jest na dwustopniowy moduł odwróconej osmozy

(fot.1). Zgodnie z wytycznymi firmy B/Braun Avitum (B.BRAUN AVITUM SOP, 2009) wszystkie urządzenia zainstalowane na stacji uzdatniania wody przygotowującej wodę do dializy muszą być eksploatowane z należytą starannością.

Tabela 3. Maksymalne dopuszczalne stężenia substancji w wodzie przeznaczonej do dializ (Nephrol Dial Transplant, 2002).

Parametr	Maksymalne stężenie [mg/l]	
	AAMI	Farmakopea Europejska
Beryl	0,0004	0,0004
Sód	70,000	50,000
Magnez	4,000	2,000
Glin	0,010	0,010
Potas	8,000	2,000
Wapń	2,000	2,000
Chrom	0,014	0,014
Miedź	0,100	0,100
Cynk	0,100	0,100
Arsen	0,005	0,005
Selen	0,090	0,090
Srebro	0,005	0,005
Kadm	0,001	0,001
Chlor wolny	0,500	0,500
Antymon	0,006	0,006
Bar	0,100	0,100
Tal	0,002	0,002
Ołów	0,005	0,005
Chloramina	0,100	0,100
Fluorki	0,200	0,200
Azotany	2,000	2,000
Rtęć	0,0002	0,0002
Siarczany	100,0	

Złoża filtrów piaskowych i węglowych muszą być codziennie płukane. Podobnie żywice jonowymienne muszą być codziennie regenerowane. Ponadto, niezależnie od zużycia złóż filtracyjnych (piaskowych, węgla aktywnego) oraz żywic jonowymiennych, powinny one zostać raz w roku wymienione na nowe.



Fotografia 1. Stacja Uzdatniania Wody Stacji Dializ przy Szpitalu MSWiA w Poznaniu.

4. Metodyka badań

Badania przeprowadzono w skali technicznej na Stacji Uzdatniania Wody dla Stacji dializ przy szpitalu MSWiA w Poznaniu. Wykonywano analizy fizykochemiczne i bakteriologiczne jakości wody po kolejnych etapach jej uzdatniania. Próbkę wody do analiz pobrano bezpośrednio po dezynfekcji urządzeń pracujących na stacji oraz po dwóch tygodniach od ich dezynfekcji.

4.1. Analizy fizyko-chemiczne

Przed pobraniem próbek odpuszczano około 8 litrów wody, a następnie w każdym punkcie poboru pobierano próbkę do dwóch butelek o objętości około 200 ml i 1 l, które szczelnie zamykano. Próbkę wody pobierano do butelek o objętości około 200 ml, zamykane korkiem na szlif, pobierano ze szczególną uwagą w taki sposób, aby po zamknięciu butelki nie pozostawić pęcherzyków powietrza.

Badania temperatury, zasadowości, pH, chloru wolnego i całkowitego dokonywano bezpośrednio po pobraniu próbek na SUW Stacji dializ. Badanie twardości ogólnej, utlenialności, stężenia chlorków dokonywano w laboratorium Politechniki Poznańskiej po dostarczeniu próbek z SUW Stacji dializ. Oznaczenia chloru całkowitego i wolnego dokonywano me-

todą DPD przy użyciu spektrofotometru Nova 60. Pozostałe oznaczenia wykonywano zgodnie z PN.

Do badań wytypowano następujące miejsca poboru próbek wody:

S1 – woda dopływająca do stacji (woda surowa)

S4 – woda po filtrze piaskowym

S5 – woda po wymienniku jonitowym nr 1

S6 – woda po wymienniku jonitowym nr 2

S7 – woda po filtrze węglowym

S10 – woda po module odwróconej osmozy (początek pętli dializacyjnej).

4.2. Analizy bakteriologiczne

Analiza bakteriologiczna obejmowała:

- określenie ogólnej liczby bakterii mezofilnych w 1 ml próbki wody (hodowla w $36\pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 48 h) na agarze odżywczym
- określenie ogólnej liczby bakterii psychrofilnych w 1 ml próbki wody (hodowla w $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 72 h) na agarze odżywczym

Pobór próbek wody odbył się na Stacji Uzdatniania Wody Stacji dializ w Poznaniu z zachowaniem warunków jałowości. Króćce, z których pobierano wodę jałowioną przez ich zanurzenie w kwasie nadoctowym. Po dokonaniu czynności jałowienia końcówek, odpuszczano około 8 litrów wody, a następnie pobierano próbkę do jałowych butelek bakteriologicznych. Próbkę wody po pobraniu zostały dostarczone do laboratorium mikrobiologicznego IIS Politechniki Poznańskiej, w którym wykonano badania bakteriologiczne. Wszystkie czynności związane z poborem i posiewem wykonano w tym samym dniu.

5. Wyniki badań

Jakość poznańskiej wody wodociągowej dopływającej do Stacji Uzdatniania Wody Stacji dializ spełniała wymagania jakości wody przeznaczonej do spożycia

(Dz.U. nr 72, poz. 466, 2007, 2010). Woda ta charakteryzowała się odczynem w zakresie 6,63-6,99; zasadowością w granicach 189-213 mgCaCO₃/l, twardością ogólną wynoszącą 281-417 mgCaCO₃/l, przy czym większość tej twardości stanowiła twardość wapniowa, utlenialnością w przedziale 2,7-5,1 mgO₂/l, stężeniem chlorków w granicach 44-49 mgCl/l, stężeniem chloru całkowitego wynoszącym 0,15-0,6 mg/l, z czego 0,06-0,27 mg/l stanowiła zawartość chloru wolnego. Analizy jakości wody po kolejnych procesach technologicznych przedstawiono na rysunkach 1 – 9

Podczas uzdatniania wody odczyn wody po wszystkich realizowanych procesach technologicznych praktycznie nie ulegał zmianie (rys 1.), natomiast zauważono nieznaczny spadek odczynu wody po dwóch tygodniach od dezynfekcji (pobór prób o godz.17). Zasadowość wody wy-

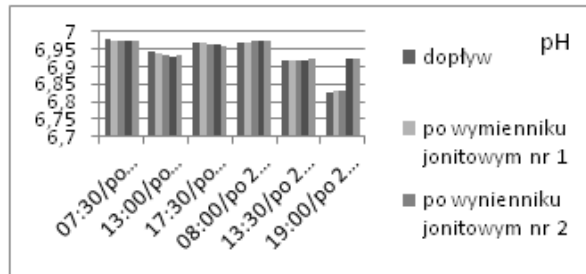
rażnie obniżyła się po module odwróconej osmozy (rys.2).

Proces chlorowania wody realizowany na SUW Stacji dializ powodował znaczny wzrost stężenia chloru całkowitego i wolnego w wodzie (rys.3 i 4).

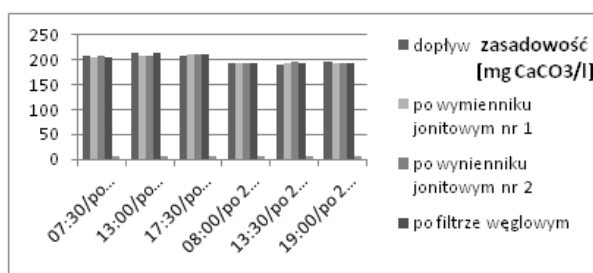
Wymienniki jonitowe pracujące równolegle całkowicie eliminowały twardość wody (rys 5). Zastosowano żywice jonowymienne o charakterze silnych kationitów pracujących w cyklu sodowym regenerowane solanką.

Filtr węglowy mający na celu usunięcie z wody pozostałego chloru i uchronienie modułu odwróconej osmozy przed uszkodzeniem, w znacznym stopniu obniżał zawartość chloru wolnego (rys 4.).

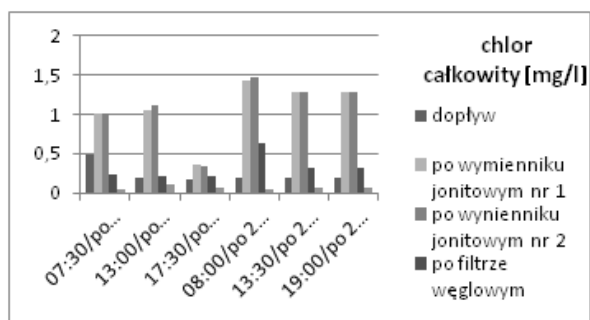
Chlor całkowity nie był jednak zupełnie eliminowany z wody (rys 3.)



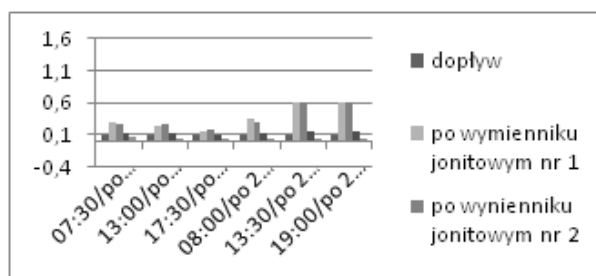
Rys. 1. Zmiany pH po kolejnych etapach uzdatniania wody.



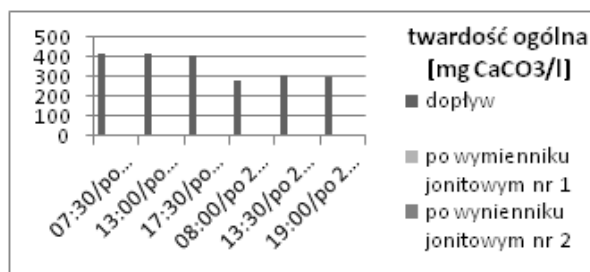
Rys. 2. Zmiany zasadowości po kolejnych etapach uzdatniania wody.



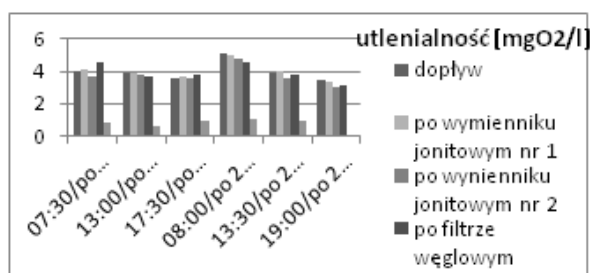
Rys. 3. Zmiany stężenia chloru całkowitego po kolejnych etapach uzdatniania wody



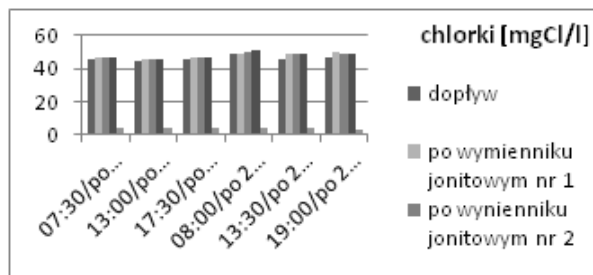
Rys. 4. Zmiany stężenia chloru wolnego w wodzie po kolejnych etapach uzdatniania wody.



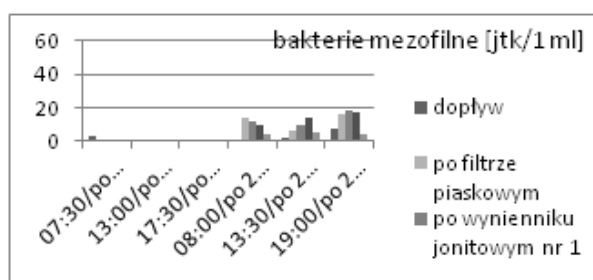
Rys. 5. Zmiany twardości ogólnej wody po kolejnych etapach uzdatniania wody.



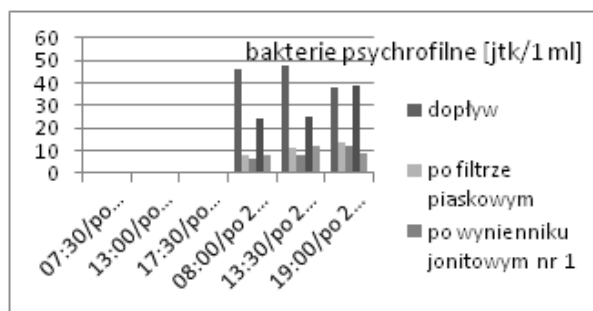
Rys. 6. Zmiany utlenialności wody po kolejnych etapach uzdatniania wody.



Rys. 7. Zmiany stężenia chlorków w wodzie po kolejnych etapach uzdatniania wody.



Rys. 8. Liczba bakterii mezofilnych po kolejnych etapach uzdatniania wody.



Rys. 9. Liczba bakterii psychrofilnych po kolejnych etapach uzdatniania wody.

Przyczyną zaobserwowanego zjawiska mógł być zbyt krótki czas kontaktu wody ze złożem (za niskie złożę węgla aktywnego) lub obecność jakiejś substancji organicznej, która mogła zakłócać pomiar stężenia chloru metodą DPD (Potwora, 2009; Adams, 2004; Lee et al, 2007).

Moduł odwróconej osmozy w znacznym stopniu powodował obniżenie stężenia chlorków oraz utlenialność wody (rys.

6, 7).

Badania bakteriologiczne wykazały, iż bezpośrednio po dezynfekcji urządzeń pracujących na SUW Stacji dializ wyhodowano niewiele bakterii mezofilnych i psychrofilnych, natomiast po dwóch tygodniach pracy urządzeń bez ich dezynfekcji liczba bakterii była wyraźnie większa (rys.8 i 9).

6. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowana technologia uzdatniania wody dopływającej do SUW Stacji dializ przy szpitalu MSWiA w Poznaniu jest właściwa, dzięki czemu woda przygotowana dla potrzeb dializoterapii jest bezpieczna i spełnia wymagania jakościowe wody przeznaczonej do tego celu określone przez Standardy AAMI, Farmakopeę Europejską, Farmakopeę Polską oraz zalecenia firmy B/Braun Avitum.

Badania fizyko-chemiczne wody wykonane po kolejnych etapach jej uzdatnienia na SUW Stacji dializ potwierdziły skuteczność oraz właściwą, zgodną z wytycznymi firmy B/Braun Avitum, eksploatację zainstalowanych na stacji urządzeń.

Badania bakteriologiczne wykazały skuteczność dezynfekcji urządzeń eksploatowanych na SUW Stacji dializ.

Podziękowania

Autorzy chcieliby podziękować Radosławowi Kaczmarkowi absolwentowi Politechniki Poznańskiej oraz Arturowi Pawlakowi pracownikowi firmy B/Braun Avitum za pomoc w trakcie realizacji badań.

Literatura

- ADAMS P.: Chloramines removal by activated carbon. *Water Technology Magazine*, Volume 27, Issue 3 - March 2004.
- AMATO R. L. Water Treatment for Hemodialysis, including the latest AAMI Standards. *Nephrology Nursing Journal*, Vol. 28, No. 6, December 2001:619-629
- AMATO R. L. Water treatment for hemodialysis – updated to include the latest AAMI standards for dialysate. *Nephrology Nursing Journal*, 2005;332 (2):151-167
- Association for the Advancement of Medical Instrumentation. Water treatment equipment for hemodialysis applications, ANSI/AAMI RD62:2001.- Arlington, VA:Association for the Advancement of Medical Instrumentation, 2001
- Association for the Advancement of Medical Instrumentation. Dialysate for hemodialysis, ANSI/AAMI RD52:2004. Arlington, VA:Association for the Advancement of Medical Instrumentation, 2004
- B.BRAUN AVITUM SOP. Stacja Uzdatniania Wody Specyfikacje Minimalne - instrukcje wewnętrzne, 2010 .
- B.BRAUN AVITUM SOP. Przygotowanie wody. DIV-QA_01-3-12-01-00 - instrukcje wewnętrzne, 2010
- CANAUD B, et al. Microbiologic purity of dialysate: rationale and technical aspects. *Blood Purif*2000; 18:200-213
- Dz.U. 2007, nr 61, poz. 417: Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 29 marca 2007
- Dz.U. 2010, nr 72, poz. 466: Rozporządzenie Ministra Zdrowia zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 20 kwietnia 2010
- GLORIEUX G., SCHEPERS E., SCHINDLER R., LEMKE H.D., VERBEKE F., DHONDT A., LAMEIRE N., VANHOLDER R.: a novel bio-assay increases the detection yield of microbiological impurity of dialysis fluid, in comparison to the LAL-test *Nephrol. Dial. Transplant.* (2009) 24(2): 548-554
- HOENICH N.A., LEVIN R., The implication of water quality in hemodialysis. *Semin. Dial.* 2003;16:492-497
- HOENICH N.A., LEVIN R., Water treatment for dialysis: technology and clinical implications. W:Ronco C., Cruz

- D.N. (red) Hemodialysis-from basic research to clinical trials. *Contrib. Nephrol.* Basel, Karger 2008; 161: 1-6 <http://www.aami.org>
- KACZMAREK R.: Jakość wody przygotowywanej dla centrum dializ w szpitalu MSWiA w Poznaniu. Praca magisterska. Inżynieria Środowiska. Politechnika Poznańska 2011, Promotor: dr inż. Alina Pruss
- LEE W., WESTERHOFF P., YANG X., SHANG C.: Comparison of colorimetric and membrane introduction mass spectroscopy techniques for chloramines analysis. *Water Research*, 41 (2007) 3097 – 3102.
- LEBEDO I. Ultrapure dialysis fluid-direct and indirect benefits in dialysis therapy. *Blood Purif* 2004; 22 (Suppl 2):20-25
- MANITIUS J., Woda i płyn dializacyjny-zasady przygotowania i kontroli. *Forum Nefrologiczne* 2010, tom 3, nr 2, 114-117
- Nephrol Dial Transplant*, (2002) 17 [Suppl 7]:45-62 <http://ndt.oxfordjournals.org>
- PONTORIERO G. , POZZONI P., ANDRULLI S., LOCATELLI F.: The quality of dialysis water *Nephrol. Dial. Transplant.* (2003) 18(suppl 7)
- POTWORA R.: Chlorine and Chloramine Removal with Activated Carbon. *Water Conditioning & Purification Magazine*, Volume 51, Number 6 – June 2009.
- PODRĘCZNIK DIALIZOTERAPII
Redakcja: John T.Daugirdas, Peter G. Blake, Todd S. Ing; II Wydanie Polskie, Redakcja naukowa wydania polskiego Andrzej Książek, Wydawnictwo CZELEJ, Lublin 2008
- RUTKOWSKI B. Dializoterapia – przewodnik dla pacjentów. Wydawnictwo medyczne Makmed s.c., Gdańsk, 1996
- SCHINDLER R. Inflammation and dialysate quality. *Hemodial. Int.* 2006; 10: 56-59

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA PROCESU MIEX[®]DOC W UKŁADZIE TECHNOLOGICZNYM UZDATNIANIA WODY

THE POSSIBILITIES OF MIEX[®]DOC PROCESS APPLICATION TO WATER TREATMENT TECHNOLOGY

Mariola Rajca

Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Gliwice, e-mail: Mariola.Rajca@polsl.pl

ABSTRACT

The studies of the effectiveness of the integrated/hybrid systems combining MIEX[®]DOC ion exchange process with coagulation, microfiltration and ultrafiltration to remove anionic natural organic matter (RWO⁻) from water were performed. The synthetic water (which contained fulvic and humic acids) and surface water sampled at Paprocanskie Lake (Tychy, Poland) were treated. The obtained results indicated that the cleaned water parameters were below values of standards on drinking water quality. The combination of MIEX[®]DOC and coagulation was adjusted by the high efficiency of the MIEX[®] resin to remove of RWO⁻ (theoretically RWO⁻ of low and medium molecular weight compounds up to ca. 10 kDa), while coagulation process was sufficient to remove high molecular weight compounds. The high removal rate of UV 254 absorbance and color was obtained. The advantageous of the application of integrated/hybrid systems with UF and MF was the separation of MIEX[®] resin particles accompanied by the limitation of membrane fouling intensity.

Keywords: fulvic and humic acids, MIEX[®]DOC process, coagulation, ultrafiltration, microfiltration

1. Wprowadzenie

Niekonwencjonalny proces wymiany jonowej MIEX[®]DOC, polegający na wymianie jonów na żywicy zawieszonych w oczyszczanej wodzie, ma wiele zalet w porównaniu do tradycyjnej wymiany jonowej w kolumnach jonitowych. Najważniejsze to: obniżanie wartości wskaźników zanieczyszczeń tj. rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), barwa, absorbancja (UV 254 nm), zwiększenie skuteczności procesu koagulacji i zmniejszenie dawki koagulantu, zmniejszenie częstotliwości płukania złożeń filtrów pospiesznych, wydłużenie cykli pracy złożeń sorpcyjnych, zapobieganie zjawisku blokowania membran mikrofiltracyjnych i ultrafil-

tracyjnych (fouling), zmniejszenie dawek środków dezynfekcyjnych, łatwość łączenia procesu MIEX[®]DOC z innymi procesami jednostkowymi, sezonowe wspomaganie innych procesów oczyszczania (przy wzroście ładunków zanieczyszczeń w ujmowanych wodach) (Rajca 2012, Huang i inni 2009).

W technologii oczyszczania wody stosuje się integrację dwu lub kilku jednostkowych procesów oczyszczania, zachodzących sekwencyjnie lub symultanicznie, w zależności od jakości oczyszczanej wody (Hsu 2010, Jung 2009). Szczególnym zaleceniem jest stosowanie takich systemów w przypadku wód charaktery-

zujących się wysoką barwą, mętnością dużym stężeniem rozpuszczonych substancji organicznych. Proces MIEX[®]DOC może doskonale współpracować z innymi procesami, takimi jak koagulacja, adsorpcja na węglu aktywnym, niskociśnieniowe procesy membranowe (mikrofiltracja i ultrafiltracja). Można również sezonowo zastosować żywicę MIEX[®], w razie gwałtownego pogorszenia jakości dopływającej wody, w celu wspomagania istniejącego układu technologicznego i uzyskania zadowalającego efektu końcowego oczyszczonej wody.

Miejsce zastosowania procesu MIEX[®]DOC w układzie technologicznym oczyszczania wody może być różne w zależności od potrzeb (Slunjski i inni 2004, Apell i inni 2010). Proces MIEX[®]DOC może być stosowany jako wstępny proces uzdatniania wody przed koagulacją i filtracją, powodując w ten sposób obniżenie dawki koagulantu, a co za tym idzie zmniejszenie ilości osadów pokoagulacyjnych, jak również przedłuża cykl filtracji. Innym przykładem może być zastosowanie procesu MIEX[®]DOC po koagulacji, wtedy jego zadaniem jest doczyszczanie wody, co również korzystnie wpływa na proces filtracji, wydłużając cykl pracy filtrów. W wymienionych konfiguracjach łączących proces MIEX[®]DOC z koagulacją w miejsce konwencjonalnych filtrów piaskowych można zastosować niskociśnieniową filtrację membranową, tj. mikrofiltrację lub ultrafiltrację. Efektywność takich konfiguracji jest przedmiotem rozważań w niniejszej pracy.

Celem pracy było badanie efektywności układów zintegrowanych/hybrydowych dwu lub kilku stopniowych z udziałem procesu MIEX[®]DOC, koagulacji, mikrofiltracji i ultrafiltracji podczas oczyszczania wody modelowej oraz powierzchniowej.

2. Materiały i metody

Wodę modelową sporządzono na bazie wody dejonizowanej, w której rozpuszczono kwasy fulwowe (KF) humusowe (KH) i aniony (F⁻, Br⁻, NO₃⁻), zaś wodę powierzchniową pobrano z Jeziora Paprańskiego w Tychach. Proszek kwasu humusowego pochodził z firmy Sigma-Aldrich, proszek kwasu fulwowego z chińskiej firmy Beijing Multigrass Formulation Co. Ltd., a aniony w postaci KBr, NaF i Mg(NO₃)₂ z firmy POCH. Charakterystykę badanych wód przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych wód.

Parametr	Woda modelowa	Woda powierzchniowa
Temperatura, °C	22	22
Odczyn pH	6,92	7,02
Przewodność, mS/cm	0,282	0,323
Mętność, NTU	1,99	2,48
Absorbancja*, UV ₂₅₄ , l/m	45,3	24,0
Barwa*, mg Pt/l	73	22
OWO, mg/l	8,89	14,97
RWO*, mg/l	8,70	13,49

* próbki sączone przez filtr 0,45 µm, OWO – ogólny węgiel organiczny, RWO – rozpuszczony węgiel organiczny

W procesie wymiany jonowej zastosowano żywicę MIEX[®] firmy Orica Water-care wielkości ziaren 150 µm. Żywicę dawkowano do wody (5 ml/l) w postaci zawiesiny, a regenerowano 10% roztworem NaCl. Wymianę jonową prowadzono w dwojaki sposób: (1) – czas kontaktu i sedymentacji 30 minut, (2) – żywicę

dawковано bezpośrednio do komory filtracyjnej (in-line). Proces koagulacji z zastosowaniem siarczanu glinu firmy Kemipol (2,05 mgAl/l) jako koagulantu, prowadzono w sposób klasyczny przy pH 6,5 z szybkim mieszaniem przez 1 minutę (250 obr/min) oraz wolnym mieszaniem (30 obr/min) i sedymentacją przez 30 minut. Wykonano również koagulację in-line polegającą na dodawaniu koagulantu bezpośrednio do komory filtracyjnej. W procesie filtracji membranowej użyto płaskich membran z PVDF firmy Ge Infrastructure Water&Process Technologies, UF o *cut-off* 30 kDa i MF o wielkości porów 0,2 μm . Zastosowano instalację Millipore CDS10 z komorą Amicon 8400 pracującą w układzie *dead-end* (rysunek 1).

Efektywność pracy membran określono przy ciśnieniu transmembranowym 0,1 MPa. Podstawowym kryterium oceny efektywności oczyszczania wód w procesach membranowych był objętościowy strumień permeatu oraz przepuszczalność względna membran (J/J_0 , gdzie J -objętościowy strumień permeatu, J_0 -objętościowy strumień wody dejonizowanej), będąca wyznacznikiem intensywności blokowania (*foulingu*). Wykonano analizy RWO analizatorem HiperTOC firmy

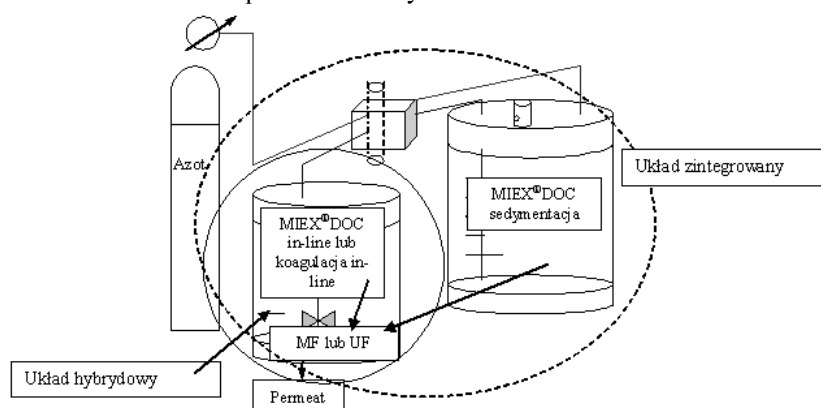
Thermo Corporation, absorbancji UV_{254} spektrofotometrem UV/VIS CE 1021 firmy Cecil Instruments oraz barwy fotometrem Spectroquant NOVA 400 firmy Merck w wodzie surowej i oczyszczonej.

4. Wyniki badań i dyskusja

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki badań uzyskane dla różnych konfiguracji układów zintegrowanych/-hybrydowych zastosowanych do oczyszczania wody modelowej (rysunek 2) i powierzchniowej (rysunek 3).

Układy zintegrowane/hybrydowe łączące proces wymiany jonowej MIEX[®]-DOC, koagulacji i filtracji membranowej skutecznie usuwają rozpuszczone związki organiczne, powstające podczas naturalnych procesów zachodzących w wodach powierzchniowych, obniżając w dużym stopniu barwę wody, absorbancję w UV 254 nm oraz rozpuszczony węgiel organiczny (RWO).

Wyniki badań wskazują, iż łączenie badanych w pracy procesów jednostkowych jest w pełni uzasadnione, gdyż pozwala to uzyskać wodę wysokiej jakości, która nie stwarza niebezpieczeństwa powstania ubocznych produktów dezynfekcji wody (THM).



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego.

Znaczący wpływ na jakość wody oczyszczonej miało zastosowanie procesu MIEX[®]DOC, którego zaletą jest wymiana jonów w zawieszynie żywicy z wodą i szybka jej aglomeracja dzięki wbudowanym w jej strukturę polimerową składników magnetycznych. Wykazano, że proces MIEX[®]DOC daje dobre rezultaty gdy prowadzony jest sekwencyjnie (z sedymentacją żywicy), a także symultanicznie (in-line, dawkując bezpośrednio do komory filtracyjnej) oraz w różnych miejscach układu technologicznego uzdatniania wody i w różnych konfiguracjach procesów zintegrowanych.

Okazało się, iż efektywnie oczyszczającą wodę układem jest połączenie procesu MIEX[®]DOC z ultrafiltracją, dla którego uzyskano ponad 90% obniżenie RWO, absorpcji i barwy w przypadku wody modelowej i 80-90% obniżenie tych wskaźników dla wody powierzchniowej. Korzystne rezultaty otrzymywano, łącząc proces MIEX[®]DOC z koagulacją i dodatkowo z mikrofiltracją. Uzyskano wówczas ponad 90% obniżenie analizowanych parametrów w wodzie modelowej (rys. 2, proces 10) oraz 80-90% obniżenie tych parametrów w wodzie powierzchniowej (rys. 3, proces 5).

Najkorzystniejszą konfiguracją był układ: koagulacja(in-line)/MF/MIEX[®]DOCin-line/UF, w którym uzyskano blisko 100% usunięcie zanieczyszczeń w przypadku wody modelowej i nieco mniejsze usunięcie w przypadku wody powierzchniowej. Uzasadnione było połączenie procesu MIEX[®]DOC z procesem koagulacji, gdyż żywica MIEX[®], jak podaje literatura (Slunjski i inni 2004) wykazuje wysoką efektywność usuwania RWO (teoretycznie RWO o niskich i średnich masach molowych do ok. 10 kDa), natomiast proces koagulacji jest skuteczny w odniesieniu do usuwania cząstek o średnich i dużych masach molowych.

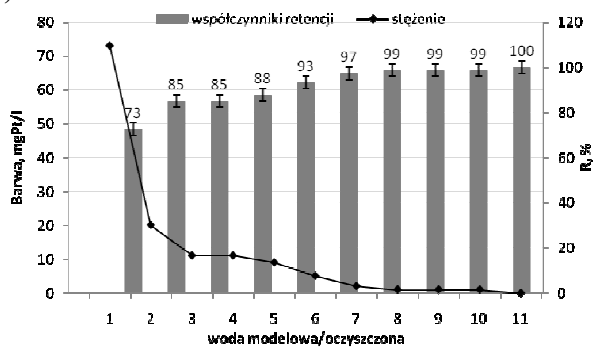
Przedstawione konfiguracje układów zintegrowanych świadczą o szerokim zakresie zastosowania procesu MIEX[®]DOC, jak również można z powodzeniem zastosować ten proces w sytuacjach awaryjnych, kiedy występuje sezonowe pogorszenie jakości wody oczyszczonej (wysoka mętność, wysokie stężenie RWO) i wówczas konwencjonalny proces koagulacji czy procesy membranowe nie przyniosłyby zadowalających rezultatów oczyszczania wody. Analizowane parametry w wodzie oczyszczonej ulegały obniżeniu w następującej kolejności: barwa>absorbancja UV₂₅₄>RWO.

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono wyniki badań odnoszące się do intensywności zjawiska foulingu, określone przepuszczalnością względną membrany mikrofiltracyjnej i ultrafiltracyjnej dla różnych konfiguracji układów zintegrowanych/hybrydowych zastosowanych do oczyszczania wody modelowej (rysunek 4) i powierzchniowej (rysunek 5).

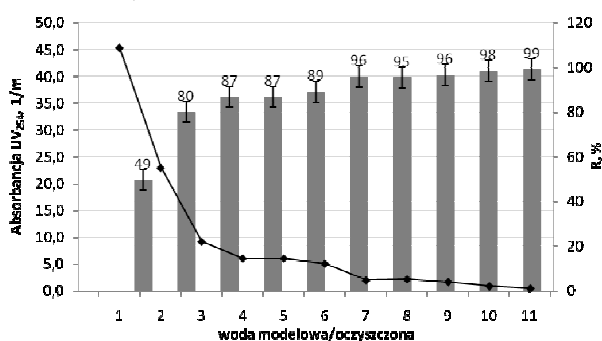
Analiza wyników badań przedstawionych na rysunku 4 i 5 świadczy o tym, iż integracja procesu MIEX[®]DOC, koagulacji z procesami membranowymi (UF, MF) prowadzi do ograniczenia niekorzystnego zjawiska blokowania porów membran i powlekania powierzchni membran zanieczyszczeniami (fouling). Stwierdzono, że wartości przepuszczalności względnej α w procesie MIEX[®]DOC/MF były o 28% wyższe od wartości uzyskanych w jednostkowym procesie MF dla wody modelowej (rys. 4).

W przypadku wody powierzchniowej zastosowanie procesu koagulacji (in-line) przed mikrofiltracją korzystnie poprawiło wydajność membrany MF o ok. 40%. w procesie hybrydowym koagulacja in-line/MF powstaje placek filtracyjny o dużej porowatości i dobrej przepuszczalności hydraulicznej (Rajca i inni 2009).

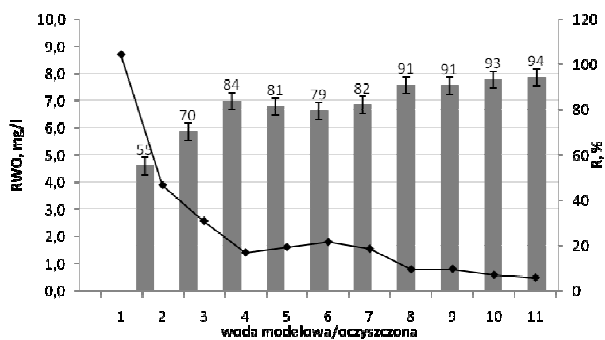
a)



b)



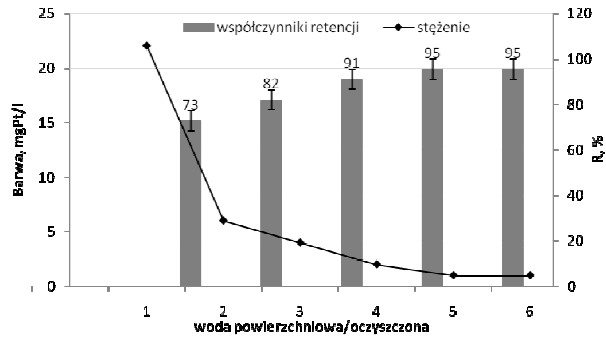
c)



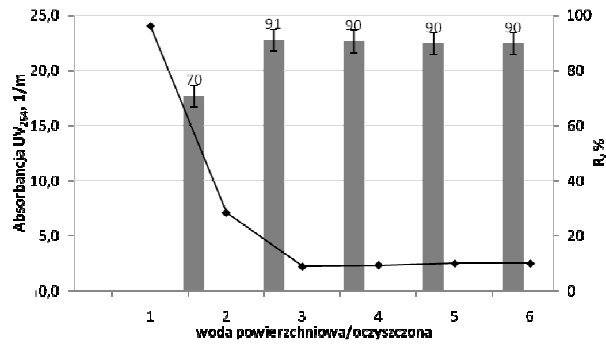
1 - woda modelowa, Procesy oczyszczania: 2 - MIEX[®]DOC(in-line)/M, 3 - MIEX[®]DOC/koagulacja, 4 - koagulacja(in-line)/MF, 5 - MIEX[®]DOCsedymentacja-MF, 6 - MIEX[®]DOC/koagulacja(in-line)/MF, 7 - MIEX[®]DOC(in-line)/UF, 8 - MIEX[®]DOCsedymentacja/UF, 9 - MIEX[®]DOC/koagulacja(in-line)/UF, 10 - Koagulacja(in-line)/MF/MIEX[®]DOC, 11 - Koagulacja(in-line)/MF/MIEX[®]DOC(in-line)/UF

Rys. 2. Efektywność oczyszczania wody modelowej w procesach zintegrowanych/hybrydowych, A – barwa, B – absorbancja UV254, C – RWO.

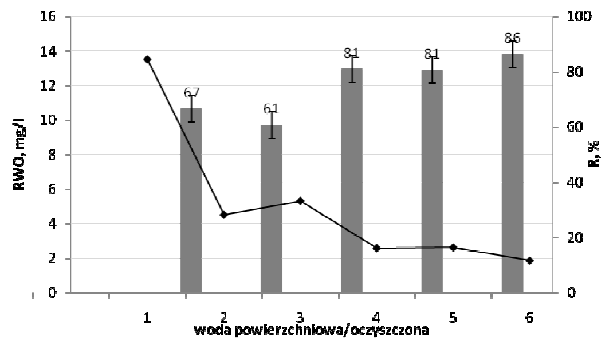
a)



b)

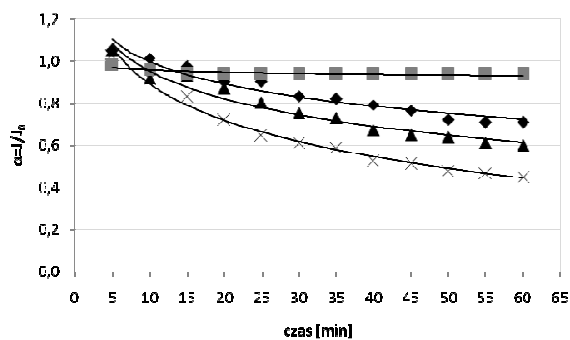


c)



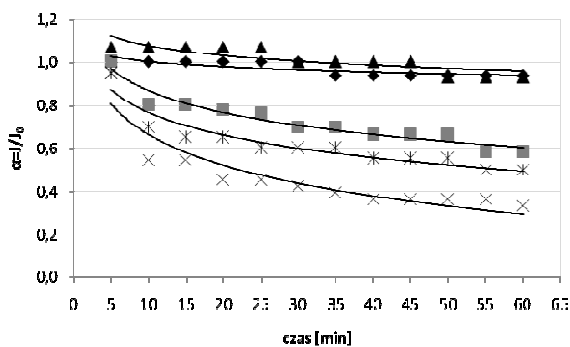
1 - woda modelowa, Procesy oczyszczania: 2 - MIEX[®]DOC(in-line)/M, 3 - MIEX[®]DOC/koagulacja, 4 - koagulacja(in-line)/MF, 5 - MIEX[®]DOCsedymentacja-MF, 6 - MIEX[®]DOC/koagulacja(in-line)/MF, 7 - MIEX[®]DOC(in-line)/UF, 8 - MIEX[®]DOCsedymentacja/UF, 9 - MIEX[®]DOC/koagulacja(in-line)/UF, 10 - Koagulacja(in-line)/MF/MIEX[®]DOC, 11 - Koagulacja(in-line)/MF/MIEX[®]DOC(in-line)/UF

Rys. 3. Efektywność oczyszczania wody powierzchniowej w procesach zintegrowanych/hybrydowych, a – barwa, B – absorbancja UV254, C – RWO.



× - MF; ▲ - MIEX[®]DOCsedymentacja-MF; ◆ - MIEX[®]DOC/koagulacja(in-line)/MF; ■ - koagulacja(in-line)/MF

Rys. 4. Zależność przepuszczalności względnej membrany mikrofiltracyjnej od czasu podczas oczyszczania wody modelowej.



× - MF; * - UF; ◆ - MIEX[®]DOCsedymentacja/UF; ▲ - Koagulacja(in-line)/MF/MIEX[®]DOC(in-line)/UF; ■ - koagulacja(in-line)/MF

Rys. 5. Zależność przepuszczalności względnej membrany mikrofiltracyjnej i ultra filtracyjnej od czasu podczas oczyszczania wody powierzchniowej

Zanieczyszczenia w takim procesie są zatrzymywane głównie na powierzchni membrany, a nie w porach membrany zmniejszając ich prześwit.

Zastosowanie filtracji membranowej łącznie z procesem MIEX[®]DOC jest bardzo dobrym rozwiązaniem, gdyż daje bardzo dobre rezultaty oczyszczania wody i wydajności membrany, a poza tym membrana jest doskonałą barierą dla cząstek żywicy MIEX[®], która pozostaje w komorze (reaktorze) membranowej wymienia-

jąc anionowe substancje organiczne, a po wyczerpaniu może być w prosty sposób wymieniona na świeżą porcję żywicy.

5. Wnioski

1. Przeprowadzone badania wykazały, że proces wymiany jonowej z wykorzystaniem żywicy MIEX[®] pozwala na bardzo skuteczne usuwanie z wody naturalnych substancji organicznych na każdym etapie uzdatniania wody.
2. Zastosowanie procesu wymiany jono-

wej do wstępnego oczyszczania wody przed filtracją membranową wpływa na zmniejszenie spadku wydajności hydraulicznej systemów membranowych. Proces MIEX[®]DOC zastosowany przed procesem koagulacji pozwala na obniżenie dawki koagulantu, natomiast po procesie koagulacji czy mikrofiltracji przyczynia się do doczyszczenia wody usuwając cząsteczki o małych masach cząsteczkowych.

3. Badania określające efektywność procesów zintegrowanych wykazały, że połączenie procesu MIEX[®]DOC z mikrofiltracją, ultrafiltracją czy Koagulacją, pozwoliło w znacznym stopniu poprawić jakość wody w porównaniu do efektywności tych procesów zastosowanych samodzielnie. Ponadto takie konfiguracje pozwoliły na ograniczenie intensywności blokowania membran.

W przypadku membrany UF stwierdzono, że sposób realizacji procesu zintegrowanego (sekwencyjnie czy symultanicznie) nie miał dużego wpływu na jakość wody oczyszczonej oraz intensywność blokowania membran. w związku z tym korzystniejszym wydaje się wariant procesu MIEX[®]DOC(in-line)/ultrafiltracja tzn. taki w którym żywica jest dawkowana bezpośrednio do komory z membraną. Takie rozwiązanie zmniejsza koszty inwestycyjne oraz eliminuje straty żywicy MIEX[®]. Dlatego też, układy takie mogą być z powodzeniem zastosowane w zakładach oczyszczania wody.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr N N523 61 5839.

Literatura

- APELL J. N., BOYER, T.H. 2010. Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter. *Water Research*, 44: 2419-2430.
- HSU S., SINGER, P. C. 2010. Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange. *Water Research*, 44: 2133-2140.
- HUANG H., SCHWAB, K., JACANGELO, J. G. 2009. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review. *Environmental Science&Technology*, 43, 9: 3011-3019.
- JUNG C. W., SON, H. J. 2009. Evaluation of membrane fouling mechanism in various membrane pretreatment processes. *Desalination and Water Treatment* 2: 195-202.
- RAJCA, M., BODZEK, M., KONIECZNY, K. 2009. Application of mathematical models to the calculation of ultrafiltration flux in water treatment, *Desalination*, 239, 1/3:100-110.
- RAJCA, M. 2012. The influence of selected factors on the removal of anionic contaminants from water by means of ion exchange MIEX[®]DOC process. *Archives of Environmental Protection* 38, 1: 115-121.
- SLUNJSKI, M., BIŁYK, A. & CELER, K. 2004. Usuwanie substancji organicznych z wody na mikroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX[®]. *Ochrona Środowiska* 26, (2):11-14.

ROZWAŻANIA NA TEMAT RYZYKA ZWIĄZANEGO Z REALIZACJĄ WODOCIĄGOWYCH PROJEKTÓW INWESTYCYJNYCH

CONSIDERING RISK ASSOCIATED WITH THE REALIZATION WATERWORKS INVESTMENT PLANS

Janusz Ryszard Rak

Katedra Zaopatrzenia w Wodę i Odprowadzania Ścieków, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów, e-mail: rakjan@prz.edu.pl

ABSTRACT

Managing the risk concerns financial resources of water authorities. Investment undertakings from the scope of the water economy are being burdened with the risk of the financial incurring outlays to the purpose of achieving the benefit in the future. Investment undertakings from the scope of the water economy are being burdened with the risk of incurring the financial outlays to the purpose of achieving the benefit in the future. In the work an author's method of analysis of the risk associated with the execution of the water supply system was presented. Also quantitative methods of the risk evaluation of investment projects were discussed through the sensitivity, scripts, discount foot and border period of the return analysis. Considering factors of the risk into consideration lets the realization of waterworks systems for deliberate avoiding mistakes in the investment process

Keywords: risk, water supply systems.

1. Wprowadzenie

Rozwój metod zarządzania ryzykiem kształtował się już od zamierzalnych czasów. Ludy prehistoryczne praktykowały zarządzanie ryzykiem w sposób nieformalny. Przykładowo grupowanie się w plemiona miało na celu między innymi przechowywanie różnego rodzaju zasobów, dzielić odpowiedzialność, a także ochraniać przed niepewnością życia dnia codziennego.

Początki nowoczesnego zarządzania ryzykiem na gruncie akademickim (naukowym), jak i praktycznym (zawodowym) przypadają na drugą połowę lat pięćdziesiątych i pierwszą połowę lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Nie oznacza to, że formalnie zarządzanie ryzykiem wcześniej nie istniało. Jakkolwiek nie używano tego ryzykiem wcześniej nie

używano tego określenia i nie było zgodności wśród teoretyków i praktyków, co do jego znaczenia, to rozwijało się ono w sektorze ubezpieczeniowym. Analizując prace naukowe z tego okresu można stwierdzić ewolucję w pojęciu zarządzania ryzykiem. Początkowo dotyczyło zarządzania zasobami finansowymi, następnie objęło strefę zaopatrzenia materiałowego (Kulwicki 1997). Mimo, że ubezpieczenia nadal były powszechnie stosowane, to zaczęły pojawiać się inne sposoby zabezpieczenia się przed ryzykiem. Stwierdzono, że nie każde ryzyko można ubezpieczyć, a niektóre specyficzne straty można lepiej przewidzieć działając wewnątrz organizacji aniżeli towarzystwa ubezpieczeniowe. Pojawiły się działania związane z bezpieczeństwem i higieną pracy, które

włączono w proces zarządzania ryzykiem. Specjaliści ds. BHP ujawnili techniczną problematykę ryzyka. Na przełomie lat 70-tych i 80-tych XX wieku nastąpiła faza globalizacji międzynarodowych kontaktów związanych z zarządzaniem ryzykiem (Pri-tchard 2002). Powstały różnego rodzaju towarzystwa i stowarzyszenia, które preferowały coraz bardziej wyszukane metody. Zaczęły one zyskiwać coraz szersze uznanie ponieważ podejmowały zagadnienia finansowania ryzyka poprzez refinansowanie strat. Dalsza ewolucja metod zarządzania ryzykiem ma miejsce w ostatniej dekadzie XX wieku. Ma miejsce uwzględnienia specyfiki ryzyka w różnych dziedzinach techniki. Pojawia się problematyka odpowiedzialności cywilnej inżyniera za swoje dokonania zawodowe i doskonalenie w tym celu przepisów prawa. Początkowe lata XXI wieku ujawniają pierwszorzędą rolę zarządzania ryzykiem systemów informacyjnych (Merkel, Castell-Exner 2010). Uznany staje się trend kompleksowego i interdyscyplinarnego zarządzania ryzykiem w przedsiębiorstwach. Objawia się to poprzez objęcie zarządzaniem ryzyka czterech podstawowych niedoskonałości systemowych, a są nimi niedoskonałości (Rak 2008):

- ludzi,
- sprzętu,
- oprogramowania,
- organizacji.

Nowoczesne zarządzanie ryzykiem w dużym stopniu odbywa się poprzez pryzmat finansów. Obowiązuje zasada, że decyzje dotyczące zarządzania ryzykiem są natury finansowej i powinny być oceniane poprzez wpływ na szeroko rozumianą wartość firmy (Ficoń 2007).

Ten krótki rys kierunków rozwoju współczesnych metod zarządzania ryzykiem pokazuje, jak od postaw pasywnych związanych z biernym ponoszeniu ryzyka

nastąpił rozwój w kierunku aktywnych postaw związanych z podejmowaniem działań, które ograniczają ryzyko i minimalizują straty. Odbywa się to poprzez fizyczne metody redukcji lub unikanie ryzyka oraz metody finansowe poprzez retencję ryzyka wewnątrz przedsiębiorstwa lub jego transfer na zewnątrz za pomocą ubezpieczeń (Tchórzewska-Cieślak, Rak, Pietrucha 2011).

W krajach wysoko rozwiniętych ryzyko nie jest traktowane jako pewnego rodzaju dolegliwość (utrapienie) w procesach decyzyjnych, ale jako czynnik pobudzający do przedsiębiorczości.

W rozwiązaniach modelowych zarządzania ryzykiem funkcjonują dwa terminy:

- risk management – w odniesieniu do już klasycznego zarządzania ryzykiem,
- venture management – w odniesieniu do zarządzania przedsięwzięciami o zwiększonym ryzyku.

Drinking Water Directive 98/83/WE wprowadza zalecenia maksymalnej ochrony zdrowia konsumentów wody wodociągowej. Analiza i ocena ryzyka prowadzona powinna być na wszystkich etapach produkcji i dystrybucji wody – od ujęcia wody do zaworu czerpalnego u jej użytkownika (Tomaszewski, Wichrowska, Mulik 2011).

Ciekawym przypadkiem jest ryzyko utraty wiedzy. Okazuje się, że wiedza także narażona jest na ryzyko, jest bowiem związana z konkretnymi osobami. W polskich wodociągach pracują niejednokrotnie całe rody, a wiedza przechodzi z ojca na syna. Wieloletnia praca np. w dziale sieci skutkuje nabywaniem określonych kompetencji, zdolności i rozwijania różnorodnych talentów. Odchodząc z firmy ludzie tacy zabierają ze sobą określoną wiedzę. Przykładem może być rola rodu Dohnalików w krakowskich wodociągach.

Głównym celem pracy jest pokazanie możliwości uwzględnienia ryzyka w realizacji wodociągowych projektów inwestycyjnych.

2. Materiały i metody

2.1. Ryzyko inwestycyjne w branży wodociągowej

W ramach Zintegrowanych Programów Operacyjnych Rozwoju Regionalnego działają Panele Ekspertów, których zadaniem jest ocena przedsięwzięć inwestycyjnych (PI) dotyczących m.in. branży szeroko pojętej gospodarki wodnej. Beneficjentami projektów inwestycyjnych są z reguły jednostki administracji państwowej gminy.

Oceny PI dokonuje się w oparciu o następujące kryteria: wpływ na realizację zobowiązań akcesyjnych w obszarze ochrony środowiska, komplementarność z innymi projektami, trwałość PI i wykonalność instytucjonalna, efektywność kosztowa, poprawność wskaźników, wykonalność technicznej oraz kompleksowość PI.

Przedsięwzięcia inwestycyjne w zakresie inżynierii i ochrony środowiska lapidarnie można zdefiniować jako długoterminowe, obciążone ryzykiem poniesienia nakładów finansowych w celu osiągnięcia korzyści w przyszłości. z definicji tej jednoznacznie wynika, że podjęcie PI nierozłącznie związane jest z ryzykiem co do osiągnięcia założonego celu.

2.2. Ryzyko w cyklu życia PI

Różnorodne definicje ryzyka w dyscyplinie inżynierii i ochronie środowiska zostały przedstawione w pracach (Rak, 2004,2009). W ujęciu ekonomicznym ryzyko to „skumulowany efekt prawdopodobieństwa niepewnych zdarzeń, które mogą korzystnie lub niekorzystnie wpływać na realizację projektu”. Tak więc ryzyko w PI jest związane z uzyskaniem

korzyści innej od oczekiwanej, mniejszej lub większej, w czasookresie innym niż planowany, dłuższym lub krótszym. Podjmując decyzje gospodarcze, należy liczyć się z ryzykiem związanym z niebezpieczeństwem nieosiągnięcia założonego celu. z kolei nieosiągnięcie założonego celu może być związane nie tylko z wystąpieniem straty, ale również z uzyskaniem wyniku niższego od założonej efektywności.

W ujęciu czasowym, biorąc pod uwagę fazę PI, wyróżnia się następujące rodzaje ryzyka: przedrealizacyjne (planowanie inwestycji, struktura źródeł finansowania, projektowanie), realizacyjne (budowa, konstrukcja, rozruch obiektu), eksploatacyjne oraz likwidacyjne (bezinwestycyjne) (Bodnar-Nowakowska, Rybka 2011).

Pojawiają się nowe rodzaje ryzyk, związane z przestrzeganiem norm ochrony środowiska. Są to m.in. zmiany prawa (zaostrenie przepisów) po oddaniu inwestycji do eksploatacji, konieczność uzyskiwania stosownych pozwoleń niezbędnych do realizacji procesu inwestycyjnego, a także protesty organizacji proekologicznych. Ze względu na charakter ryzyko dzieli się na systemowe oraz specyficzne (Tchórzewska-Cieślak, Rak, Pietrucha 2012).

Ryzyko systemowe związane jest z całokształtem warunków gospodarczych i obejmuje ryzyko prawne, polityczne, branżowe i finansowe (walutowe, stopy procentowej, inflacji). Natomiast ryzyko specyficzne jest charakterystyczne dla danego PI i obejmuje ryzyko rynkowe (marketingowe), techniczne i efektywnościowe (Merkel, Castell-Exner 2010).

Z ryzykiem technicznym związana jest lokalizacja PI, która z kolei może być czynnikiem ryzyk wynikających z wymagań planu zagospodarowania przestrzennego, niedostępności infrastruktury technicznej, nieuwzględnienia wymagań kon-

serwatorskich i archeologicznych, także braku akceptacji ze strony społeczności lokalnych.

Z analizy prac panelu ekspertów w województwie podkarpackim wynika, że w PI przez beneficjentów inwestycyjnych z za-kresu inżynierii ochrony środowiska identyfikacja poszczególnych rodzajów ryzyk przedstawia się następująco: brak identyfikacji ryzyk – 5%, identyfikacja tylko ryzyk specyficznych (wewnętrznych) – 55%, identyfikacja tylko ryzyk systemowych (zewnętrznych) – 15% oraz identyfikacja ryzyk systemowych i specyficznych – 25% (Rak, Pietrucha 2008).

2.3. Podstawowe definicje i pojęcia.

- Analiza finansowa – umożliwia prognozowanie zasobów finansowych, które pokryją przyszłe wydatki. Pozwala na weryfikację i zagwarantowanie zrównoważonego salda przepływów pieniężnych, a także na obliczanie wskaźników finansowych rentowności PI w oparciu o zdyskontowane przepływy pieniężne netto.
- Analiza ekonomiczna – bierze pod uwagę korzyści i koszty społeczne nieuwzględnione w analizie finansowej. Ma ona na celu dokonanie oceny wkładu PI we wzrost ekonomicznego dobrobytu regionu. w przeciwieństwie do analizy finansowej, która dotyczy właściciela infrastruktury, dokonuje się jej z punktu widzenia interesów całej społeczności regionu. Wyróżnia się następujące rodzaje analizy ekonomicznej: analizę kosztów i korzyści CBA (ang. Cost-Benefit Analysis), analizę efektywności kosztowej CEA (ang. Cost-Effectiveness Analysis) oraz analizę wielokryterialną MCA (ang. Multi-Criteria Analysis).
- Dyskontowanie – proces dostosowywania przyszłej wartości kosztu lub

korzyści do ich obecnej wartości przy użyciu stopy dyskontowej.

- Stopa dyskontowa – jest to stopa, względem której przyszłe wartości sprowadza się do wartości bieżącej
- Stopa dyskontowa graniczna – jest to stopa, poniżej której PI uznaje się za niemożliwe do zaakceptowania.
- Współczynnik dyskonta oblicza się ze wzoru:

$$\frac{1}{(1+i)^t} \quad (1)$$

gdzie: i = stopa dyskontowa; t = okres życia w latach przedsięwzięcia inwestycyjnego.

- Wartość zaktualizowana netto NPV (ang. Net Present Value) służy do szacowania skumulowanej korzyści netto przedsięwzięcia inwestycyjnego.

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{B_t - C_t}{(1+i)^n} \quad (2)$$

gdzie: B_t = przychody w roku t ; C_t = koszty w roku t ; n = okres życia PI ($n = 25$ lub 30 lat);

i = stopa dyskontowa ($i = 6\%$).

przy czym:

$B_t - C_t = NCF$

NCF – przepływ pieniężny netto będący miarą korzyści.

Jeżeli PI ma zostać zaakceptowane, to wartość NPV powinna być dodatnia lub co najmniej równa zero. Oznacza to, że zdyskontowane przychody przewyższają lub są równe poniesionym kosztom.

- Wewnętrzna stopa zwrotu jest to stopa dyskontowa, przy której wartość zaktualizowana netto NPV jest równa zero.

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{NCF}{(1+IRR)^n} = 0 \quad (3)$$

IRR określa maksymalną stawkę procentową, jaką PI może zapłacić za wykorzy-

stanie środków (gdyby wszystkie środki zostały pożyczone) w wypadku odzyskania zainwestowanych środków w czasie t . Jeżeli wewnętrzna stopa zwrotu jest wyższa lub równa stopie granicznej, to PI jest opłacalne.

3. Rezultaty

Przedsięwzięcia inwestycyjne budowy systemów zbiorowego zaopatrzenia w wodę (SZZW) muszą brać pod uwagę zdarzenia niepożądane z tym związane i towarzyszące im ryzyko. Ryzyko niezmiennie jest obecna podczas realizacji projektów technicznych we wszystkich etapach procesu inwestycyjnego. Najczęściej objawia się możliwością przekroczenia zaplanowanego budżetu i/lub niedotrzymaniem terminu realizacji inwestycji. Realizacji ryzyka towarzyszy sytuacja kryzysowa (Ficoń 2007). z tego powodu niezbędne jest rozpoznanie ryzyka celem możliwości zarządzania nim (Bodnar-Nowakowska, Rybka 2011) (Tchórzewska-Cieślak, Rak, Pietrucha 2011).

Podstawą przeprowadzonej analizy były wyniki badań eksperckich nad realizacją budowy i rozbudowy wodociągów publicznych na terenie województwa Podkarpackiego.

Do analizy przyjęto 12 czynników ryzyka:

- utrata płynności finansowej, zatory finansowania inwestycji, - 1
- błędy w dokumentacji projektowej, - 2
- potrzeba aktualizacji rozwiązań projektowych, - 3
- niewłaściwe uzgodnienia międzybranżowe, - 4
- nietrafne założenia czasowe w harmonogramie, - 5
- niewystarczające zasoby sprzętowe, - 6
- niskie kwalifikacje pracowników, - 7
- kolizje i nieprzewidziane przeszkody terenowe, - 8

- niekorzystne warunki atmosferyczne, - 9
- niekorzystne warunki gruntowo-wodne, - 10
- zakłócenia w dostawach, - 11
- niezadowolenie społeczne, - 12

Przegląd czynników ryzyka ujawnia, że można je zaliczyć do dwu kategorii. Do pierwszej należą te, których wystąpienie jest niezależne od innych, do drugiej z kolei należą te czynniki, które pozostają w zależności z innymi (Bodnar-Nowakowska, Rybka 2011).

Szczytowymi, czyli niezależnymi czynnikami ryzyka są:

- (1) – utrata płynności finansowej (zatory finansowe),
- (4) – brak lub niewłaściwe uzgodnienia międzybranżowe,
- (7) – niskie kwalifikacje pracowników,
- (9) – niekorzystne warunki atmosferyczne.

Utrata płynności finansowej (1) może spowodować zakłócenie w dostawach (11), niedotrzymanie założeń harmonogramu robót (5), co w ostateczności prowadzi do niezadowolenia społeczności jako beneficjenta inwestycji (12).

Zaniedbania w zakresie uzgodnień międzybranżowych (4) ujemnie wpływają na jakość projektu technicznego (2) i mogą prowadzić do kolizji w czasie wykonywania inwestycji (8) oraz potrzeby aktualizacji dokumentacji projektowej (3). Powoduje to konieczność aktualizacji harmonogramów robót (5), co z kolei ma wpływ na możliwość zatorów w wykorzystaniu zasobów sprzętowych (6) i trudności we współpracy z podwykonawcami na skutek zakłóceń w dostawach materiałów (11). Niskie kwalifikacje pracowników na budowie wodociągu (7) mają decydujący wpływ na obniżoną jakość robót, a dotrzymanie gwarancji jakości robót generuje podwyższenie kosztów

inwestycji. Powoduje to wcześniej, czy później niezadowolenie ludzi objętych inwestycją (12). Niekorzystne warunki atmosferyczne (9), to przede wszystkim nadmierne opady atmosferyczne (deszcze), które wpływają na poziom wód gruntowych (10) i ewentualne trudności związane z odwadnianiem wykopów.

W tabeli 1 przedstawiono macierz oddziaływań poszczególnych czynników ryzyka. Przeprowadzona analiza wykazała, że podczas trwania procesu inwestycyjnego budowy wodociągu występują czynniki ryzyka, które mogą spowodować opóźnienie przekazania obiektów do eksploatacji i zwiększenia jego kosztów.

Z przedstawionej macierzy zwracają uwagę dwa rodzaje niezależnych czynników ryzyka:

- brak lub niewłaściwe uzgodnienia międzybranżowe (4) – sześć powiązań,
- utrata płynności finansowania inwestycji (1) – trzy powiązania.

Natomiast zależne czynniki ryzyka to:

- nietrafne założenia czasowe w harmonogramie robót (5) – dwa powiązania

- zakłócenia w dostawach (11) – dwa powiązania,
- niezadowolenie społeczne (12) – dwa powiązania.

Wytypowane czynniki ryzyka należy w sposób szczególny uwzględnić podczas opracowywania planu zarządzania ryzykiem.

4. Dyskusja

4.1. Metoda analizy wrażliwości

Analiza wrażliwości (ang. Sensitivity Analysis) polega na określeniu wpływu odchyłek w kształtowaniu się podstawowych parametrów PI. Metoda ta ocenia opłacalność, przy założeniu zmiany od wartości prognozowanej danego pojedynczego parametru i stabilizacji wartości bazowych pozostałych. W efekcie uzyskuje się wynik mówiący o tym, o ile zmieni się poziom opłacalności PI, jeśli wartość danej zmiennej bazowej zmieni się o $\pm x\%$. w pierwszym podejściu bada się poziom opłacalności przy zmianie nakładów inwestycyjnych $x = \pm 1\%$.

Tabela 1. Macierz oddziaływań czynników ryzyka

Numer czynnika ryzyka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Suma
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
2	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	1
3	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	1
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
5	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	2
6	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	1
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
8	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	1
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
10	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	1
11	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	2
12	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	2
Suma	3	0	0	6	0	0	1	0	1	0	0	0	

Wskaźnik wrażliwości opisuje się formułą:

$$WW = \frac{\frac{NPV_i - NPV_b}{Z_i - Z_b}}{\frac{NPV_b}{Z_b}} \cdot 100 \quad (5)$$

Gdzie: WW = wskaźnik wrażliwości NPV na zmianę $\pm 1\%$ wartości analizowanej zmiennej objaśniającej Z_i ; NPV_i = wartość NPV dla zmiennej objaśniającej Z_i ; NPV_b = wartość NPV dla bazowej zmiennej objaśniającej Z_b ; Z_i = i-ta wartość zmiennej objaśniającej po zmianie o $\pm 1\%$ ($Z_i = 1,01 Z_b$ lub $Z_i = 0,99 Z_b$); Z_b = wartość bazowa zmiennej objaśniającej.

Dodatnia wartość WW świadczy o dodatniej korelacji pomiędzy poziomem opłacalności a kierunkiem zmian zmiennej objaśniającej. Ujemna wartość WW świadczy o ujemnej korelacji pomiędzy poziomem opłacalności a kierunkiem zmian zmiennej objaśniającej. Ogólnie można stwierdzić, że wysoka wartość bezwzględna WW świadczy o dużym wpływie zmian analizowanej zmiennej objaśniającej na opłacalność danego PI.

Zerowa wartość WW oznacza, że zmiana zmiennej objaśniającej nie ma wpływu na opłacalność PI. Analiza wrażliwości pozwala również na szacowanie wartości granicznej zmiennej objaśniającej Z_{gr} , przy której $NPV = 0$, a $IRR = i_{gr}$ (np. o ile mogą wzrosnąć nakłady inwestycyjne, o ile mogą spaść dochody ze sprzedaży itp.). w ten sposób można określić przedziały bezpieczeństwa.

Bezwzględny przedział bezpieczeństwa (BPB) wyznacza się ze wzoru:

$$BPB = Z_{gr} - Z_b \quad (6)$$

Względny przedział bezpieczeństwa (WPB) wyznacza się ze wzoru:

$$WPB = \frac{Z_{gr} - Z_b}{Z_b} \quad (7)$$

4.2. Metoda analizy scenariuszy

Analiza scenariuszy (ang. Scenerio Analysis) polega na określeniu możliwych, negatywnych i pozytywnych odchyłeń zmiennych objaśniających od wartości przyjętych w wariancie bazowym. Na wstępie określa się trzy warianty realizacji inwestycji.

W wariancie optymistycznym – O (ang. Optimistic) analizuje się pozytywne odchylenie zmiennych objaśniających. W wariancie bazowym – B (ang. Basic) wartości zmiennych objaśniających przyjmuje się zgodnie z założeniami PI. Natomiast wariant pesymistyczny – P (ang. Pesymistic) pozwala na analizę negatywnych odchyłeń zmiennych objaśniających. Następnie dla każdego ze scenariuszy wylicza się trzy wartości NPV: optymistyczną – $(NPV)_O$, bazową – $(NPV)_B$ i pesymistyczną – $(NPV)_P$.

Kolejnym krokiem jest przypisanie prawdopodobieństwa wystąpienia poszczególnych scenariuszy, które wynoszą: $P_O = 0,25$; $P_B = 0,5$ i $P_P = 0,25$.

Dysponując takimi danymi, można wyznaczyć wartość oczekiwaną NPV wg wzoru:

$$E(NPV) = P_O \cdot (NPV)_O + P_B \cdot (NPV)_B + P_P \cdot (NPV)_P \quad (8)$$

oraz wariancję:

$$\sigma_{NPV}^2 = P_O [(NPV)_O - E(NPV)]^2 + P_B [(NPV)_B - E(NPV)]^2 + P_P [(NPV)_P - E(NPV)]^2 \quad (9)$$

i odchylenie standardowe

$$\sigma_{NPV} = \sqrt{\sigma_{NPV}^2} \quad (10)$$

Końcowym etapem analizy scenariuszy jest wyznaczenie współczynnika zmienności ze wzoru:

$$CV_{NPV} = \frac{\sigma_{NPV}}{E(NPV)} \quad (11)$$

4.3. Metoda stopy dyskontowej z ryzykiem

Polega na zwiększeniu stopy dyskontowej o wartość związaną z ryzykiem, które towarzyszy danemu PI. Dodatkowa premia za ryzyko wpisana jest w stopie dyskontowej i wynosi zwykle 5 - 20% wartości stopy bazowej. Do oszacowania wielkości premii za ryzyko wykorzystuje się subiektywną wiedzę ekspercką. Stopę dyskontową powiększoną o ryzyko – RADR (ang. Risk Adjusted Discount Rate) – określa się ze wzoru:

$$i_{RADR} = i + i_r \quad (12)$$

gdzie: i = stopa dyskontowa wolna od ryzyka;

i_r = premia za ryzyko.

Wzór na określenie NPV w metodzie stopy dyskontowej z ryzykiem przedstawia się następująco [56]:

$$NPV_{RADR} = \sum_{t=1}^n \frac{NCF}{(1 + i_{RADR})^t} \quad (13)$$

4.4. Metoda granicznego okresu zwrotu

W metodzie tej ryzyko uwzględnione jest poprzez założenie mniejszej od bazowej długości życia PI.

Przychody w pierwszych latach życia PI są pewniejsze niż przychody, które PI ma wygenerować w końcowej fazie życia. Faktyczna długość życia fazy eksploatacji PI może być krótsza od zakładanej. Ponadto PI jest obciążone jest mniejszym ryzykiem, jeżeli wcześniej zwrócić się poniesione nakłady finansowe.

Dla granicznego okresu zwrotu NPV wyznacza się ze wzoru 5:

$$NPV_{gr} = \sum_{t=1}^{t_{gr}} \frac{NCF}{(1 + i)^{t_{gr}}} \quad (14)$$

gdzie: t_{gr} = graniczny czas zwrotu w latach

W tym wypadku stopa dyskontowa nie może uwzględniać premii za ryzyko, gdyż ryzyko wpisane jest w skrócony okres życia PI.

Obowiązują przy tym znane już zasady postępowania:

$NPV_{gr} > 0$ – PI jest opłacalne i można przystąpić do jego realizacji,

$NPV_{gr} = 0$ – PI wykazuje neutralność finansową, brak jest przesłanek do jego odrzucenia,

$NPV_{gr} < 0$ – PI jest nieopłacalny, nie powinien być realizowany.

5. Wnioski

- Uwzględnienie czynników ryzyka na etapie projektowo-planistycznym pozwala uniknąć błędów z nim związanych w procesie inwestycyjnych SZZW. Przedstawiona metoda oceny oddziaływań czynników ryzyka pozwala na zobiektywizowaną jego ocenę.
- Rozpoznanie czynników ryzyka jest podstawowym warunkiem wdrożenia procesu jego zarządzaniem w celu przeciwdziałania negatywnym skutkom. Za podstawowe negatywne skutki przyjęto przekroczenie zaplanowanego budżetu lub niedotrzymanie terminu realizacji inwestycji.
- Fizyczna kontrola ryzyka polega na jego redukcji w odniesieniu do zdarzeń niepożądanych. Finansowa kontrola ryzyka polega na jego retencji wewnątrz firmy lub przeniesienia go na inny podmiot. Transfer ryzyka może być dwojakiego rodzaju:
 - przeniesienie zadań narażonych na ryzyka na inny podmiot,
 - przeniesienie odpowiedzialności za pokrycie strat na ubezpieczyciela.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 w ramach projektu rozwojowego własnego Nr N R14 0006 10 nt. „Opracowanie kompleksowej metody oceny niezawodności i bezpieczeństwa dostawy wody do odbiorców”.

Literatura

- BODNAR-NOWAKOWSKA E., RYBKA I. 2011. Relacje zdarzeń ryzyka wykonawstwa systemów kanalizacyjnych. *Przegląd Naukowy - Inżynieria i Kształtowanie Środowiska*. 54: 285-293
- FICOŃ K. 2007. Inżynieria zarządzania kryzysowego – podejście systemowe. *Wydawnictwo BEL Studio*
- KULWICKI E. 1997. Optymalizacja działalności gospodarczej w warunkach niepewności. *Zeszyt Naukowy*. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej
- MERKEL W., CASTELL-EXNER C. 2010. Managing risk under normal operation and crisis situations. *Water Utility Management International*. 3.3: 19-22
- PRITCHARD C.L. 2002. Zarządzanie ryzykiem w projektach – teoria i praktyka. *Wydawnictwo WIG-PRESS*.
- RAK J.R. 2008. Selected problems of water supply safety. *Environmental Protection Engineering*. 35: 29-35
- RAK R.J., PIETRUCHA K. 2008. Some factors of crisis management in water supply system. *Environmental Protection Engineering*. 34: 57-65
- TCHÓRZEWSKA-CIEŚLAK B., RAK J.R., PIETRUCHA K. Failure risk analysis in the water supply sektor management. 2011. *Journal of Polish Safety and Reliability Association, SSARS*. 1: 185-195
- TCHÓRZEWSKA-CIEŚLAK B., RAK J.R., PIETRUCHA K. 2012. Safety analysis and assessment in the water supply sektor. *Reliability: Theory and Applications*. 1: 142-153
- TOMASZEWSKI W.; WICHROWSKA B.; MULIK B. 2011. Zarządzanie bezpieczeństwem zdrowotnym wody. *Przegląd Komunalny*. 12: 60-62.

STABILIZACJA WODY PRZEMYSŁOWEJ

INDUSTRIAL WATER STABILIZATION

Iwona Skoczko

Politechnika Białostocka, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska,
15-351 Białystok, ul. Wiejska 45A

ABSTRACT

The aim of paper was preposition of processes and facilities comparison to take measures to get lower level of corrosion and aggression of water which is put to stream boilers. Experiments were done with ground water taken from ground well that was a possession of local boiling industry. Row water was not treated correctly by the company and the results were corrosion inside of the boilers. Research concerned finding out of concentration of different form of carbon dioxide in water in different treatment steps and counting of aggression and corrosion indexes. Langelier and Ryzner indexes were used to aggression description. Larson and extended Larson indexes were used to corrosion description. In addition colour increase were studied which arised from water corrosion features.

Conducted research were the ground to change of boiler water technology. to take measures to the possible highest degree get lower its corrosion and aggression. The pre-oxidation, additional anion exchange bed with getting higher pH and thermal degassing were proposed except so far used facilities. Leaded laboratory tests proof that the water which is treated in this way is not aggressive and corrosionless.

Keywords: industrial water, water treatment, stabilization

1. Wprowadzenie

1.1. Agresywność wody

Woda w zależności od składu oraz innych parametrów związanych z przepływem może ulegać zmianom w czasie użytkowania oraz reagować z materiałem, z którym ma styczność. Niszczące jej działanie sprowadza się do agresywnego wpływu na beton oraz korozyjnego oddziaływania na metale, głównie żelazo i stal. Agresywność i korozyjność wody to wskaźniki ważne przy ocenie przydatności wody do celów przemysłowych oraz w dystrybucji wody do picia i na potrzeby gospodarcze. [Nawrocki 2010].

1.2. Metody oceny agresywności wody

Do oceny agresywnych wód wykorzystuje się takie parametry, jak indeks nasycenia i związane z tym indeksy Langeliera i Ryznera. Indeksy te określają stan równowagi węglanowo-wapniowej badanej wody, charakteryzują stabilność chemiczną wody, jej zdolność do tworzenia i/lub rozpuszczania warstw ochronnych, to jest strącania/rozpuszczania osadu CaCO_3 . Indeksy te nie charakteryzują jednak własności korozyjnych wody i nie mogą być stosowane do oceny korozyjności. [Sekuła 2010].

O stanie równowagi węglanowo-wapniowej decydują: temperatura wody, ogólna zawartość soli, zawartość soli, zawartość jonów wapnia, zawartość wodorowęglanów oraz odczyn wody. Stabilność wody określa indeks Langeliera J_L . [Krupińska, Świdarska-Bróz 2008]

$$J_L = \text{pH} - \text{pH}_g \quad (1)$$

gdzie: pH- wartość rzeczywista pH wody, pH_g - wartość pH wody w stanie nasycenia. Indeks nasycenia

$$\text{pH}_s = f(T_{Ca}, Z_{og}, L, K_2) \quad (2)$$

gdzie: L- iloczyn rozpuszczalności węglanu wapnia CaCO_3 , K_2 - druga stała dysocjacji kwasu węglowego,

W praktyce korzysta się z uproszczonych metod określania pH_s uwzględniając jego zależność w funkcji całkowitej zawartości rozpuszczonych soli w wodzie, temperatury, twardości wapniowej, zasadowości ogólnej.

Tendencję wody do tworzenia warstw ochronnych można określić również za pomocą indeksu Ryznera J_R wyznaczanego wzorem[Głuszko 2007]:

$$J_R = 2\text{pH}_s - \text{pH} \quad (3)$$

1.3. Korozyjność wody

Korozyjne działanie wody na metale obejmuje złożone procesy elektrochemiczne oraz biochemiczne. Żaden ze składników wody nie pozostaje obojętny w stosunku do metalu i może przyspieszać lub opóźniać jego korozję. o szybkości korozji decyduje wzajemny stosunek zawartych w wodzie składników ochronnych i korozyjnych. [Chomicz 1975]

1.4. Metody oceny korozyjności wody

$$\Delta B = \frac{[\text{Cl}^-]^{0,485} [\text{Na}^+]^{0,561} [\text{SO}_4^{2-}]^{0,115} [\text{O}_2]^{0,967} [\text{T}]^{0,813} [\text{HRT}]^{0,888}}{10^{1,321} [\text{zasad}]^{0,913}}, \quad (6)$$

w którym: $[\text{Cl}^-]$ - stężenie jonów chlorkowych [mg/l], $[\text{SO}_4^{2-}]$ - stężenie jonów siarczanowych (VI) [mg/l], $[\text{Na}^+]$ - stężenie jonów sodowych [mg/l], $[\text{O}_2]$ - początkowa zawartość tlenu rozpuszczonego

Do oceny korozyjności wody stosowany jest indeks Larsona. Według niego własności korozyjne zależą od zawartości chlorków, siarczanów (VI) oraz zasadowości wody. Przyjmuje on postać:

$$I_L = \frac{2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]}{[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (4)$$

Ponieważ w wodach naturalnych węglany w zasadzie nie występują, wzór można przekształcić do postaci:

$$I_L = \frac{2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}, \quad (5)$$

gdzie: $[\text{SO}_4^{2-}]$ – stężenie jonów siarczanowych (VI) [mg/l], $[\text{Cl}^-]$ – stężenie jonów chlorkowych [mg/l] $[\text{HCO}_3^-]$ – stężenie jonów wodorowęglanowych [mg/l], $[\text{CO}_3^{2-}]$ – stężenie jonów węglanowych [mg/l].

Wzór Larsona wskazuje wyraźnie, że własności korozyjne wody rosną wraz ze wzrostem zawartości jonów siarczanowych (VI) i chlorkowych, a maleją ze wzrostem zasadowości wody. W konsekwencji wzrost zasadowości wody może zrekompensować niepożądane działanie korozyjne jonów chlorkowych i siarczanowych (VI). [Chomicz 1975]

Wynikiem korozji może być wzrost zabarwienia wody spowodowany uwalnianiem się związków żelaza. Parametr ten jest zależny od temperatury wody, czasu retencji, zawartości tlenu rozpuszczonego, sodu, siarczanów (VI), chlorków i zasadowości wody. Zależność przyrostu barwy wody ΔB od wyżej przedstawionych czynników wyrażono następującym równaniem empirycznym:

[mg/l], T- temperatura [$^{\circ}\text{C}$], zasadowość wody [mg CaCO_3 /l], HRT- hydrauliczny czas retencji [doby].

Jak wynika z obserwacji, znaczna liczba czynników ma wpływ na szybkość

korozji (od której zależy wzrost barwy wody). Imran [Imran 2010] oraz Pisigan i Singley [Pisigan, Singley 2009] zmodyfikowali indeks Larsona, uwzględniając także stężenie sodu, temperaturę wody oraz czas retencji w sieci. Poszerzony indeks Larsona IRM przyjmuje następującą postać:

$$IRM = \frac{([Cl^-] + [SO_4^{2-}] + [NO_3^-])^{1/2}}{\text{zasad}} \cdot \frac{T}{25} \cdot HRT \quad (7)$$

Poszerzony indeks Larsona wskazuje, że większe zasolenie wody, wyższa temperatura oraz zbyt długie czasy retencji istotnie zwiększają korozję. Inhibujące własności posiadają tylko jony wodorowęglanowe, a więc przeciwdziałać korozji można poprzez zwiększenie zasadowości wody. [[Nawrocki 2010]]

1.4.1. Parametry wody decydujące o jej własnościach korozyjnych.

- Odczyn wody.
- Zasadowość wody (twardość węglanowa).
- Chlorki i siarczany (VI).
- Inne jony nieorganiczne.
- Temperatura wody.
- Zawartość tlenu rozpuszczonego.
- Naturalna materia organiczna (NMO)

1.4.2. Parametry eksploatacyjne wpływające na korozję.

Na intensywność korozji mają wpływ również inne czynniki związane z eksploatacją i stanem faktycznym sieci. Wymienić tu należy przede wszystkim:

- Prędkość przepływu wody,
- Czas retencji wody w sieci,
- Stan instalacji i jej wiek,
- Średnica rur. [[Nawrocki 2010]]

2. Materiały i metody

Badania prowadzono na terenie stacji uzdatniania wody kotłowej dużego białostockiego zakładu przemysłowego. Zarząd

spółki zezwolił na prowadzenie prac badawczych zastrzegając jednocześnie brak zgody na podawanie jej nazwy w artykułach naukowych będących wynikiem prowadzenia eksperymentów. Stacja uzdatniania wykorzystywała procesy: filtrację, odżelazianie, wymianę jonową na kationiach oraz sorpcję. [Skoczko 2011]

Wyznaczono trzy miejsca poboru wody na terenie zakładu w celu zbadania jej agresywności i korozyjności. Pierwsza próba (woda surowa) została pobrana ze studni, z której woda czerpana jest na stację uzdatniania. Próbkę pobrano z rurociągu tłoczącego wodę ze studni. Zawór, z którego pobrano próbkę zlokalizowany był w budynku stanowiącym komorę ujęcia.

Kolejna próba wody została pobrana po pierwszym procesie uzdatniania - po odżelazianiu wody. Filtry odżelaziające były zlokalizowane na terenie stacji uzdatniania wody w budynku kotłowni. Próbkę pobrana została z zaworu umieszczonego bezpośrednio za filtrami, w miejscu gdzie strumień wody oczyszczonej na obu filtrach łączy się i jest kierowany na kolejne urządzenia.

Następna próba została pobrana po kolejnym procesie uzdatniania - wymianie jonowej na kationitach słabo kwasowych. Wymienniki jonowe były zlokalizowane na terenie stacji uzdatniania wody w budynku kotłowni i stanowiły kolejny stopień oczyszczania za odżelaziaczami. Próbkę pobrano z zaworu umieszczonego bezpośrednio za jonitami, w miejscu gdzie strumień wody oczyszczonej na wszystkich wymiennikach łączy się.

Próby pobierane były 1 raz w tygodniu na przestrzeni miesiąca, przy czym w każdym tygodniu woda pobierana była innego dnia w celu wyeliminowania zastożów i przerw w poborze wody (I tydzień - poniedziałek, II tydzień - wtorek, itd.). Pominięto soboty i niedziele. Zbadano

zatem 5 prób wody określając w nich następujące parametry zanieczyszczeń: odczyn, temperatura, przewodność, zasolenie całkowite, zasadowość ogólną, tlen rozpuszczony, chlorki, siarczany, twardość ogólną, twardość wapniową, sól, CO₂ wolny, CO₂ węglanowy, CO₂ dwuwęglanowy, CO₂ agresywny.

3. Rezultaty

Otrzymane wyniki zostały zebrane w tabeli i przedstawione poniżej.

Następnie dla wszystkich rodzajów próbek obliczono indeksy agresywności: Langeliera (J_L) i Ryznera (J_R) oraz indeksy

korozyjności: Larsona (J_L), Larsona rozszerzony (IRM) oraz przyrost barwy (ΔB).

Uzyskane wyniki badań oraz obliczenia wskaźników jednoznacznie wskazywały iż pobrana woda surowa jak i oczyszczona na odżelaziaczach i jonitach wykazuje charakter agresywny. Analizy na zawartość dwutlenku węgla agresywnego wykazały, że woda ze względu na zawartość CO₂ agresywnego nie będzie przydatna do spożycia, nie będzie również miała zastosowania w przemyśle gdyż zawartość CO₂ agresywnego przekraczająca 2,2 mg/dm³ wpływa na korozyjność wody.

Tabela 1. Zestawienie wyników badań wody surowej, odżelazionej i zmiękczonej.

	Woda surowa	Woda po odżelazianiu	Woda po jonitach
pH	7,26	7,43	6,67
Tlen rozpuszczony [mg/l]	0,5	2,6	0,5
Temperatura[⁰ C]	12,7	14,3	14,4
Przewodność [mS/l]	0,57	0,56	0,55
Cl ⁻ [mg/l]	3,5	5,25	5,25
SO ₄ ²⁻ [mg/l]	15,8	20	21,1
Twardość ogólna [mval/l]	2,56	1,92	0,2
Twardość wapniowa [mg/l]	40,96	30,72	3,2
CO ₂ wolny[mg/l]	55	77	77
CO ₂ węglanowy[mg/l]	0	0	0
CO ₂ dwuwęglanowy [mg/l]	158,4	171,6	171,6
CO ₂ agresywny [mg/l]	2,2	2,2	3,8
Zasolenie całkowite [g/l]	28	10,23	1,77
Zasadowość ogólna[mg/l]	4,0	3,5	4,7
HRT [doba]	0,5	0,5	0,5
Na ⁺ [mg/l]	250	190	10

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 2: Wskaźniki agresywności oraz korozyjności surowej i oczyszczonej wody zakładowej.

	J_L	J_R	I_L	IRM	ΔB
Woda surowa	-0,34	8,24	0,22	1,04	2,07
Woda po odżelazianiu	-0,57	8,57	0,26	0,49	2,64
Woda po jonitach	-1,03	9,73	0,28	0,37	0,42
Poziom wskaźników agresywności i korozyjności					
Woda agresywna/korozyjna	$J_L < 0$	$J_R > 7$	$I_L >> 1,2$	$I_L >> 1,2$	-
Woda stabilna	$J_L = 0$	$J_R = 6-7$	$1,0 < I_L < 1,2$	$1,0 < I_L < 1,2$	-
Woda nieagresywna/niekorozyjna	$J_L > 0$	$J_R < 5$	$I_L < 0,8$	$I_L < 0,8$	-

Źródło: Opracowanie własne.

Podjęto zatem próby usunięcia CO_2 agresywnego oraz obniżenia indeksów agresywności i korozyjności. Zaproponowano następujące procesy, które powinny uzupełniać układ oczyszczania wody przemysłowej:

- Wstępne napowietrzanie wody surowej pobranej ze studni; napowietrzanie powinno być pierwszym procesem na stacji uzdatniania wody. Aeracja umożliwia usunięcie rozpuszczonych w wodzie gazów, w szczególności ditlenku węgla. Aerację prowadzić można włączając do wody sprężone powietrze, najczęściej w urządzeniach typu zamkniętego (aeratory ciśnieniowe); w układach przemysłowych najbardziej optymalnym rozwiązaniem wstępnego napowietrzania jest zastosowanie aeratorów zwężkowych Venturiego (przy stałym rozbiórze wody) lub sprężarki liniowej tłoczącej powietrze regulowane przez manometr (przy zmiennych rozbiórach wody na przestrzeni doby)
- Zastosowanie anionitów słabo zasado-

wych, które eliminują z wody przeskadzające jony mocnych kwasów: SO_4^{2-} oraz Cl^- . Masy te dodatkowo podwyższają odczyn wody wpływając na indeksy agresywności.

- Zastosowanie odgazowywacza termicznego jako ostatniego procesu oczyszczania wody; termiczne odgazowywanie wody jest metoda, za pomocą której można usunąć wszystkie rozpuszczone w niej gazy i to do ilości śladowych. Rozpuszczalność gazów w wodzie jej uwarunkowane jej temperaturą. Wraz ze wzrostem temperatury obniżają się ciśnienia cząstkowe rozpuszczonych w wodzie gazów. W temperaturze wrzenia wody ciśnienia te spadają do zera. W tej temperaturze teoretycznie rozpuszczalność gazu w wodzie, zgodnie z przytoczonym równaniem, również spada do zera.

4. Dyskusja

Większość wód ujmowanych do celów pitnych i gospodarczych charakteryzuje się wysokim stopniem agresywności korozyjnej. Negatywne skutki objawiają się wzmożoną korozją, zarastaniem stalo-

wych przewodów wodociągowych, niszczeniem przewodów i urządzeń z jakimi styka się woda na drodze do odbiorcy, natomiast w odniesieniu do wód przemysłowych niszczeniem zbiorników magazynujących wodę i filtrów oraz niszczeniem wnętrza kotłów w kotłowniach. Skutkiem tych działań jest zmiana barwy wody, która może powodować negatywny wpływ na produkcję.

Badania laboratoryjne i techniczne nad obniżeniem agresywności i korozyjności wody przemysłowej i kotłowej w ramach niniejszej pracy prowadzono w wybranym zakładzie produkcyjnym.

Zastosowana technologia oczyszczania wody nie pozwala jednak na usunięcie szkodliwych właściwości wody.

Tabela 3: Parametry zanieczyszczeń wody po kolejnych etapach oczyszczania

	Woda surowa	Wstępne napowietrzanie	Woda odzelenia	Woda po kationitach	Woda po anionitach	Odgazowanie termiczne
pH	7,15	7,62	7,47	6,58	8,65	8,35
Tlen rozpuszczony [mg/l]	0,5	3,5	2,6	0,5	0,5	0,0
Temperatura [°C]	12,7	14,6	14,3	14,4	14,3	99,8
Przewodność [mS/l]	0,57	0,57	0,46	0,12	0,07	0,07
Cl [mg/l]	55	55	52	52	7	7
SO ₄ ²⁻ [mg/l]	158	158	120	120	23	23
Twardość ogólna [mval/l]	2,56	2,56	1,92	0,0	0,0	0,0
Twardość wapniowa [mg/l]	40,96	40,96	30,72	0,0	0,0	0,0
CO ₂ wolny [mg/l]	85	57	57	57	9	0,0
CO ₂ węglanowy [mg/l]	0	0	0	0	0	0
CO ₂ dwuwęglanowy [mg/l]	198,4	171,6	171,6	171,6	56,3	56,3
CO ₂ agresywny [mg/l]	2,2	1,8	1,8	2,2	0,3	0,0
Zasolenie całkowite [g/l]	28	28	10,23	1,77	0,68	0,62
Zasadowość ogólna [mg/l]	3,7	4,0	3,9	3,1	5,2	5,2
HRT [doba]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Na ⁺ [mg/l]	150	110	110	110	110	110

Tabela 4: Wskaźniki agresywności oraz korozyjności wody po kolejnych etapach oczyszczania.

	J_L	J_R	I_L	IRM	ΔB
Woda surowa	-0,65	8,45	1,87	1,30	2,07
Wstępne napowietrzanie	-0,18	7,98	2,16	1,31	2,96
Woda po odżelazianiu	-0,73	8,93	1,70	1,23	2,64
Woda po kationitach	-2,02	10,62	1,70	1,51	0,42
Woda po anionitach	0,05	6,95	0,74	0,65	0,07
Odgazowanie termiczne	0,25	6,15	0,74	63,9	0,0
Poziom wskaźników agresywności i korozyjności					
Woda agresywna/ korozyjna	$J_L < 0$	$J_R > 7$	$I_L >> 1,2$	$I_L >> 1,2$	-
Woda stabilna	$J_L = 0$	$J_R = 6-7$	$1,0 < I_L < 1,2$	$1,0 < I_L < 1,2$	-
Woda nieagresywna/ niekorozyjna	$J_L > 0$	$J_R < 5$	$I_L < 0,8$	$I_L < 0,8$	-

Źródło: Opracowanie własne

Doprowadzana woda surowa jest wstępnie uzdatniana na zakładowej stacji uzdatniania, która wyposażona jest w filtry piaskowe, odżelaziacze, wymienniki jonowe z kationitami oraz filtry sorpcyjne. Zbadano, zatem szereg parametrów zanieczyszczeń wód oraz wskaźników agresywności i korozyjności. Do oceny agresywnych wód wykorzystano takie parametry, jak indeks nasycenia i związane z tym indeksy Langeliera i Ryznera. Indeksy te określają stan równowagi węglanowo-wapniowej badanej wody, charakteryzują stabilność chemiczną wody, jej zdolność do tworzenia lub rozpuszczania warstw ochronnych, tj. strącania/ rozpuszczania osadu $CaCO_3$. [Kowal, Świdarska-Bróż 2009][Laskowski 1976] Do oceny korozyjności wody stosowany jest indeks Larsona oraz poszerzony indeks Larsona. [Chomicz 1975][Nawrocki 2010]

Korozyjne działanie wody, w przeciwieństwie do agresywności, obejmuje złożone procesy elektrochemiczne oraz biochemiczne. Żaden ze składników wody

nie pozostaje obojętny w stosunku do metalu i może przyspieszać lub opóźniać jego korozję.

Dla większości wód naturalnych odczyn wody nie powinien mieć wpływu na szybkość korozji. w zakresie pH 4,5-9,0 szybkość korozji jest praktycznie stała. Wartość pH może decydować o rodzaju korozji. Według Schocka [Schock 2010] przy $pH < 6,5$ zachodzi korozja jednorodna, natomiast w zakresie pH 6,5-8,0 obserwowana jest korozja wżerowa. [Imran 2010] Zakres pH badanych wód w pierwszych procesach oczyszczania wahał się w granicach 7-7,5. Wyraźną różnicę zauważono dopiero przy wymianie jonowej – woda wypływająca z kationitów charakteryzowała się niższą wartością pH, natomiast z anionitów wyższą. Zmiana ta wyraźnie wpłynęła na wartość indeksów Langeliera i Ryznera, które nie wskazywały na korozyjność dopiero po przepuszczeniu wody przez aniony.

Wodorowęglany, podobnie jak wapń czy magnez, należą do jonów inhibitują-

cych korozję. z indeksu Larsona wynika, że wzrost zasadowości wody może zrekomensować niepomysłne działanie korozyjne jonów chlorkowych i siarczanowych(VI). Wyższa zasadowość związana jest z większym zbuforowaniem wody i najczęściej wyższym pH. Korzystny wpływ podwyższania zasadowości na zmniejszenie się uwalniania związków żelaza do wody z instalacji wykazał Sarin z zespołem [Sarin 2009]. Potwierdziły to prowadzone badania, gdy układ oczyszczania wody wzbogacono o anionity. Jony chlorkowe i siarczanowe (VI) mają zdecydowanie największy wpływ na korozję. Ich wysokie stężenie w transportowanej wodzie wpływa na jej korozyjność. [Chomicz 1988] Przewodnictwo właściwe poniżej 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, wskazuje na słabsze własności korozyjne, związane jest pośrednio z indeksami Langeliera i Ryznera. Na te własności wody wpływają oprócz siarczanów (VI) i chlorków również jony wapnia i magnezu oraz wodorowęglany (zasadowość wody). [Nawrocki 2010] Obniżenie stężeń tych jonów w wodzie zrealizowano na anionitach i uzyskano spadek indeksów agresywności i korozyjności, obniżenie zaś na kationitach twardości i stężenia jonów wapniowych wpłynęło na dodatkowe podwyższenie badanych indeksów.

Temperatura transportowanej wody wywiera istotny wpływ na szybkość reakcji i intensywność korozji. W wyższej temperaturze większa jest szybkość dyfuzji tlenu do powierzchni metalu, zmniejsza się natomiast jego rozpuszczalność. Temperatura wpływa na wiele procesów i parametrów istotnych zarówno dla szybkości korozji, jak i składu oraz własności tworzących się osadów. Należy tu przede wszystkim wymienić: rozpuszczalność soli i tlenu, lepkość, dyfuzję, entalpię reakcji, szybkość utleniania oraz aktywność biologiczną. Szybkość korozji zależy

od sezonowych zmian temperatury wody. [Chomicz 1988] Temperatura ma bezpośredni wpływ na indeksy Langeliera, Ryznera oraz Larsona. Nagły wzrost Indeksu Larsona zauważono właśnie przy podwyższeniu temperatury na odgazowywaczu termicznym. Odwrotną zależność wykazują indeksy agresywności, gdzie wzrost temperatury powodował spadek ich wartości.

Rola tlenu rozpuszczonego w procesie korozji nie do końca jest jasna, ponieważ w literaturze notuje się sprzeczne doniesienia. Według niektórych autorów [Głuszko 2007] tlen rozpuszczony jest ważnym akceptorem elektronów i wywiera istotny wpływ na szybkość korozji, która rośnie wraz ze wzrostem stężenia tlenu. Badacze [Krupińska, Świdarska-Bróz 2008] stwierdzili, że wzrost stężenia tlenu rozpuszczonego redukuje uwalnianie żelaza do wody, a także obniża mętność badanej wody. Należy zaznaczyć, że brak tlenu w wodzie będzie sprzyjać najbardziej niekorzystnym, z punktu widzenia jakości wody, beztlenowym procesom powodującym pogorszenie organoleptyczne wody. [Nawrocki 2010] Owe spostrzeżenie było powodem wprowadzenia do układu oczyszczania wstępnego napowietrzania. Poza odświeżeniem wody, odpędzeniem zapachu oraz zapoczątkowaniem reakcji strącania żelaza nie zauważono wpływu procesu na wartości indeksów agresywności i korozyjności.

Reasumując woda stosowana do celów kotłowych nie może mieć charakteru agresywnego ani korozyjnego. Woda posiadająca charakter agresywny ma zdolność do tworzenia osadów na powierzchni, z którymi się styka, natomiast woda mająca właściwości korozyjne powoduje wżery w kotłach. Taką wodę należy odpowiednio przygotować. Wymagania jakościowe wody kotłowej wymuszają by pobieraną wodę surową ze studni przeprowadzić

jedynie przez procesy filtracji, odżelaziania i wymiany jonowej na kationitach. Te procesy nie są wystarczające do usunięcia agresywności i korozyjności. Dlatego należy wodę doprowadzić do stanu stabilności, usuwając dwutlenek węgla agresywny i wolny, doprowadzając wskaźniki agresywności do odpowiednich wartości. Aby to zapewnić należy wodę poddać dodatkowym procesom uzdatniania. Pierwszym będzie napowietrzanie, w czasie którego zostanie usunięty dwutlenek węgla wolny i agresywny. Kolejnym powinna być wymiana jonowa na anionitach w celu usunięcia z wody jonów siarczanowych i chlorkowych oraz podwyższenia odczynu. Następnie woda powinna być podgrzana w celu usunięcia tlenu wprowadzonego w czasie napowietrzania oraz pozostałości wolnego dwutlenku węgla.

5. Wnioski

1. Powszechnie stosowane procesy na stacjach uzdatniania wód przemysłowych: filtracja, odżelazianie i wymiana jonowa na kationitach nie są wystarczające do usunięcia agresywności i korozyjności wody
2. Napowietrzanie wstępne pozwoliło na odświeżenie wody, odpędzenie zapachu oraz zapoczątkowanie reakcji strącania żelaza; nie zauważono wpływu procesu na wartości indeksów agresywności i korozyjności.
3. Wymiana jonowa na anionitach daje możliwość usunięcia z wody jonów siarczanowych i chlorkowych oraz podwyższenia odczynu; po procesie uzyskano spadek indeksów agresywności i korozyjności.
4. Podgrzanie wody umożliwia usunięcie tlenu wprowadzonego w czasie napowietrzania oraz pozostałości wolnego dwutlenku węgla; skutkuje też wzrostem indeksu Larsona oraz spadkiem indeksów Langeliera i Ryznera.
5. Dytlenek węgla agresywny obniża się nieco po napowietrzaniu, natomiast jest usunięty z wody dopiero po anionicie i odgazowyczu termicznym.

Literatura

- CHOMICZ D.. *Ochrona urządzeń centralnego ogrzewania i ciepłej wody przed osadami i korozją* Wydawnictwo CRS. Warszawa 1975.
- CHOMICZ D..*Uzdatnianie wody w kotłowniach i ciepłowniach.* Wydawnictwo Arkady. Warszawa 1988.
- NAWROCKI J. *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne.* Wydawnictwo Naukowe UAM 2010
- GŁUSZKO M.: *Korozja atmosferyczna konstrukcji stalowych i stalowych ocynkowanych. Metody ochrony w świetle wymagań norm Unii Europejskiej.* Konferencja Nowoczesne produkty chemiczne dla górnictwa, s. 111, Ustroń, 12-14 czerwiec 2007.
- IMRAN S.A. i in. *Modified Larsons Ratio incorporating temperature, water age, and electroneutrality effects on Red Water Release* Journal Of Environmental Engineering Asce, 11/ 2010
- KOWAL A. L., SWIDERSKA- BRÓŹ M.. *Oczyszczanie wody : podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2009.
- KRUPIŃSKA I., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M. *Wpływ substancji Organicznych na usuwanie żelaza z wody,* Ochrona Środowiska 1/2008
- LASKOWSKI J., *Agresywne działanie wód na betony.* Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1976.
- PISIGAN, R. A., SINGLEY, J. E. *Influence of buffer capacity, chlorine residual, and flow rate on corrosion of mild steel and copper,* J. Am. Water Works Assoc. 2009

- SEKUŁA W. *Uzdatnianie wody Poradnik wyd.1* Oficyna Wydawnicza Proj-przem-EKO. Bydgoszcz 2000.
- SARIN P. i in. *Corrosion control optimization using lead pipe loops*, Proceedings AWWA Water Quality Technology Conference 2009.
- SCHOCK, M. R., LYTLE, D. A. *Internal Corrosion and Deposition Control*. Ch.20 in: *Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies*. J. K. Edzwald, ed., McGraw-Hill, Inc., New York, (Sixth Ed., 2010).
- SKOCZKO I., *Doświadczenia z projektowania i wdrażania stacji uzdatniania wody kotlewej*, Rocznik Ochrona Środowiska, T.13-cz.2

ANALIZA KOSZTÓW BUDOWY KOLEKTORÓW KANALIZACYJNYCH Z ZASTOSOWANIEM RÓŻNYCH TECHNOLOGII

COST ANALYSIS OF SEWAGE COLLECTORS CONSTRUCTION WITH THE USE OF DIFFERENT TECHNOLOGIES

Daniel Słyś*, Agnieszka Stec*, Martina Zeleňáková**

* Politechnika Rzeszowska, Katedra Infrastruktury i Ekorozwoju, al. Powstańców
Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, daniels@prz.edu.pl, stec_aga@prz.edu.pl

** Technical University of Košice, Department of Environmental Engineering,
Vysokoskolska 4, 042 00 Košice,

ABSTRACT

The paper presents results of cost analysis concerning sewage system construction with the use of traditional technology involving mechanical earth compacting versus the innovative liquid soil technology. Results of the investment cost simulation for both technologies are presented with special stress put on the best solution selection problem. The economical balance takes also into account certain additional costs and social cost related to construction work.

Keywords: liquid soil, sewage systems, innovative technologies, economic result.

1. Wprowadzenie

Jednym z podstawowych problemów w budowie infrastruktury podziemnej na terenie miast jest konieczność okresowego wyłączania ulic z użytkowania. Powoduje to utrudnienia komunikacyjne i realne straty finansowe dla użytkowników korzystających z budynków położonych w takich miejscach. Dodatkowym zagadnieniem, które jest szczególnie ważne w przypadku zabytkowych dzielnic miast jest problem konieczności zagęszczania gruntu wokół przewodów przy użyciu maszyn wytwarzających drgania. Taki sposób zagęszczania gruntu wpływa negatywnie zarówno na stan techniczny budynków jak również jest on uciążliwy dla ich użytkowników. w wielu przypadkach zagęszczenie warstwy gruntu wokół przewodów nie jest wykonywane w odpo-

wiedni sposób ze względu na małą dostępność miejsca do wykonania tych operacji, niedbałe wykonawstwo lub znaczne zagęszczenie sieci w gruncie. Uzyskanie właściwego poziomu zagęszczenia gruntu w strefie przewodu jest najważniejszym czynnikiem, który decyduje o cechach wytrzymałościowych i sta-tycznych rurociągu, a w konsekwencji o okresie jego bezawaryjnego funkcjonowania.

Zatem, optymalna technologia budowy rurociągu powinna charakteryzować się ograniczonym oddziaływaniem na środowisko naturalne, małą uciążliwością dla mieszkańców i budynków oraz powinna zapewniać uzyskanie właściwych parametrów gruntu wokół budowanych rurociągów podziemnych. Technologia zapewniającą te wymagania jest opisana w pa-

tencie WO 2004/065330 (Building material) technologia płynnego gruntu.

Idea technologii polega na wytworzeniu i wykorzystaniu do wypełnienia wykopu materiału gruntowego o okresowo i odwracalnie wytworzonej płynnej konsystencji. Płynny grunt jest wytwarzany z pozyskanego z wykopu urobku lub z kruszyw i materiałów pochodzących z recyklingu poprzez dodanie nieuciążliwych dla środowiska komponentów mineralnych i roślinnych oraz wody. Brak negatywnych oddziaływań na środowisko naturalne został potwierdzony opinią właściwych instytutów m.in. Państwowego Zakładu Higieny (Certyfikat).

Zalety technologiczne i techniczne innowacyjnej technologii płynnego gruntu spowodowały, że rośnie liczba miast w Niemczech (Wegweiser 2008, Schluter 2007), Polsce (Dziopak i inni 2007, Nalaskowski 2008) i innych krajach, które budują lub zamierzają rozpocząć budowę infrastruktury sieciowej wykorzystując tą technologię.

W artykule przedstawiono wyniki analizy efektu ekonomicznego uzyskiwanego w wyniku budowy sieci kanalizacyjnej w innowacyjnej technologii płynnego gruntu w odniesieniu do technologii tradycyjnej.

2. Technologia płynnego gruntu

Technologie upłynniania materiałów gruntowych wchodzi coraz powszechniej do praktyki inżynierskiej. Warunki i wymagania stawiane tym technologiom zostały omówione m.in. w projekcie niemieckiej wytycznej DWA-A 139. Według niej płynny grunt powstaje poprzez zmieszanie sypkiego lub spoiwego materiału gruntowego lub materiału pochodzącego z recyklingu z substancjami plastyfikującymi i stabilizującymi, cementu, wody i w określonych sytuacjach substancji

powodujących wytwarzanie porów lub piany.

Według normy zakładowej firmy Logic, jednego z oferentów technologii płynnego gruntu (*Werksnorm WN 04.02*), która opisuje sposób jego wytwarzania, pierwszym etapem produkcji jest przygotowanie materiału podstawowego poprzez jego rozdrobnienie do średnicy nie przekraczającej 25 mm. w celu uzyskania takich parametrów do przygotowania materiału podstawowego stosuje się łyżki przesiewająco-kruszące z modułem dozującym (rys. 1).



Rys. 1. Łyżka przesiewająco-krusząca stosowana do przygotowania materiału podstawowego.

Kolejnym etapem jest dozowanie odpowiedniej ilości substancji posiadającej w swoim składzie: plastyfikator, stabilizator oraz kondycjoner, a także przyspieszacza mineralnego i wody. Tak przygotowana mieszanka trafia do betonomieszarek, które w trakcie transportu na miejsce budowy prowadzą w sposób ciągły proces mieszania. Następnie płynny grunt wlewany jest do wykopu, w którym wcześniej ułożono przewody. Po zalaniu wykopu grunt ulega samoistnemu zagęszczeniu wypełniając wszystkie pustki powietrzne.

Zadaniem plastyfikatora jest zatrzymanie wody w porach gruntu co zapewnia jego czasowe upłynnienie. Natomiast stabilizator stosowany jest w celu trwałego

związania dodanej wody. Przez stopniowe reagowanie wody i jej trwałe związanie chemiczne i krystaliczne, materiał z fazy płynnej przechodzi w fazę stałą o plastycznej konsystencji. w wyniku dalszych reakcji masa gruntowa ulega procesowi prefiksacji, czyli ponownego utwardzenia. z kolei kondycjoner dodawany jest w celu zamiany poszczególnych parametrów utwardzonego gruntu.

Parametry płynnego gruntu po przejściu z fazy płynnej (ciekłej lub gęstoplastycznej) w stałą, najczęściej posiadają identyczne lub bardzo zbliżone wartości parametrów do gruntu w stanie nienaruszonym. w warunkach standardowych według technologii RSS (Werksnorm WN 04.02) (15°C, materiał gruntowy niezanieczyszczony m.in. piasek, żwir, less, gliny, iły) ponowne odtworzenie stałej struktury gruntu trwa od 4 do 8 godzin. Po tym czasie możliwy jest bezpieczny ruch pojazdów budowlanych po zalanym upłynnionym gruncie wykopie. Szczegółowe badania parametrów mechanicznych płynnych gruntów wytwarzanych w oparciu o komponenty różnych producentów przedstawiono w publikacji Triantafyllidis i inni (2006).

Kompensacja sił wyporu działających na rurę w momencie zalewania może być realizowana poprzez urządzenia mechaniczne lub rygle wykonane z masy gruntu o konsystencji gęstoplastycznej.

W przypadku prowadzenia robót w wykopie oszalowanym, elementy szalunku winny zostać usunięte z wykopu zanim masa gruntowa ulegnie utwardzeniu w stanie płynnym lub miękkoplastycznym, tak aby płynny grunt mógł dokładnie wypełnić puste przestrzenie po usuniętych płytach szalunkowych. Pomiar siły wyporu, a co za tym idzie określenie punktu refiksacji, a następnie określenie momentu usunięcia urządzeń do kompensacji siły wyporu, musi odpowiadać zale-

eniom wytycznych przypisanych do technologii.

Przykład zastosowania upłynnionego gruntu do zalewania wykopu z ułożonym w nim przewodem przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zalewanie przewodu kanalizacyjnego upłynnionym gruncem.

3. Efekty ekonomiczne technologii

Celem przeprowadzonej analizy było wykazanie istotnych różnic kosztowych pomiędzy technologią tradycyjną a innowacyjną technologią wykonania rurociągu wykorzystującą właściwości płynnego gruntu.

Całkowite koszty K wykonania rurociągu w technologii wykopowej określone mogą być w oparciu o zależność (1):

$$K = K_{INW} + K_{DOD} + K_{SPL} \quad (1)$$

gdzie: K_{INW} = suma kosztów inwestycyjnych poniesionych na wykonanie inwestycji, które obejmują: koszty wykonania wykopów i szalunku, koszty zakupu i ułożenia rur oraz zainstalowania armatury, koszty zasypania i zagęszczenia gruntu, koszty odwodnień, koszty rozebrania i ponownego wykonania nawierzchni drogowej, koszty innych materiałów i prac pomocniczych; K_{DOD} = suma kosztów dodatkowych obejmująca: koszty związane

ze zmianą organizacji ruchu, dodatkowe koszty eksploatacji pojazdów, koszty związane ze stratą czasu podróży, koszty wynikające ze zwiększenia się liczby wypadków, rekompensaty dla właścicieli terenów i użytkowników lokali wynikające ze zniszczeń i ograniczeń w dostępie do nich, koszty wynikające z obniżenia trwałości nawierzchni ulic chodników w wyniku prac budowlanych, koszty składowania odpadów; K_{SPZ} = koszty społeczne, które obejmują: koszty wynikające z opóźnień, wzrostu wypadkowości oraz koszty zniszczeń środowiska naturalnego powodowane hałasem, wibracjami, zanieczyszczeniem komponentów środowiska.

Najważniejszym składnikiem kosztów budowy sieci są koszty inwestycyjne.

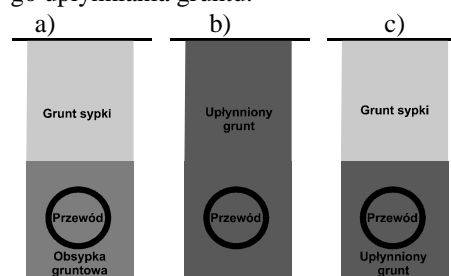
W publikacji dokonano analizy tych kosztów dla trzech technologii budowy sieci kanalizacyjnej:

- technologii tradycyjnej – polegającej na wykonaniu strefy przewodu i warstw wyżej położonych wykopu gruntem sypkim zagęszczanym mechanicznie,
- technologii płynnego gruntu – w której przewód i wykop wypełniono chwilowo upłynnionym materiałem gruntowym,
- technologii pośredniej – polegającej na wypełnieniu strefy przewodu płynnym gruntem, a pozostałej części wykopu gruntem sypkim zagęszczanym mechanicznie.

Wysokość strefy przewodu przyjęto w ten sposób, że do średnicy zewnętrznej rury dodano 0,6 m jako minimalną grubość warstwy gruntu, która powinna znajdować się pod i nad rurą. Na rysunku 3 pokazano przekrój warstw gruntu dla technologii przyjętych do analizy.

Bardzo istotną właściwością technologii płynnego gruntu jest możliwość reduko-

wania szerokości wykopu wymaganego dla właściwego mechanicznego zagęszczenia gruntu, ze względu na brak tego rodzaju operacji w tej technologii. Jest to zauważalne zwłaszcza przy dużych średnicach przewodów. W tabeli 1 zamieszczono wymagane przez normę PN-S-02205 szerokości wykopu dla przewodu ułożonego na głębokości 3,5 m dla technologii tradycyjnej i technologii czasowego upłynniania gruntu.



Rys. 3. Przekrój warstw gruntu: a) tradycyjna technologia, b) technologia płynnego gruntu, c) technologia pośrednia

Zmniejszenie szerokości wykopu ma duże znaczenie nie tylko z punktu widzenia kosztów budowy, ale także ze względu na możliwości wykonania przewodów w terenie z istniejącym uzbrojeniem podziemnym oraz budynkami.

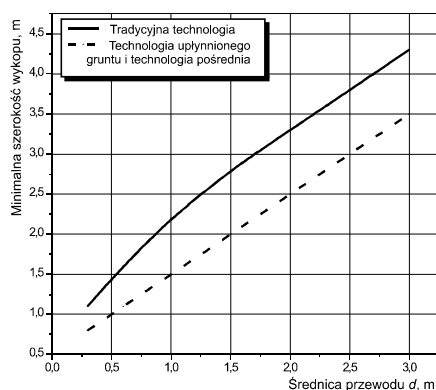
Tabela 1. Wymagane szerokości wykopów przy głębokości ułożenia przewodu 3,5 m (PN-S-02205)

Średnica nominalna przewodu nm	Technologia tradycyjna	Technologia upłynnionego gruntu
300	1,2	1,2
500	1,6	1,2
1000	2,3	1,7
1500	3,0	2,2

Minimalne szerokości wykopu z szalunkiem określone w oparciu o europejską normę EN PN 1610 (Budowa...) dla tych

technologii, dla których wykonano obliczenia przedstawiono na rysunku 4.

Bardzo istotnym składnikiem kosztów budowy sieci kanalizacyjnej są koszty wymiany gruntu. Taka sytuacja może wynikać zarówno z niewłaściwych parametrów mechanicznych gruntu pozyskanego z wykopu lub z jego skażenia, szczególnie wtedy kiedy mamy do czynienia z wymianą starego nieuszczelnego kanału na nowy.

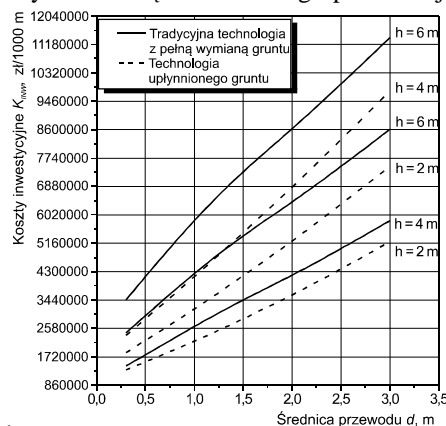


Rys. 4. Minimalne szerokości wykopu dla analizowanych technologii

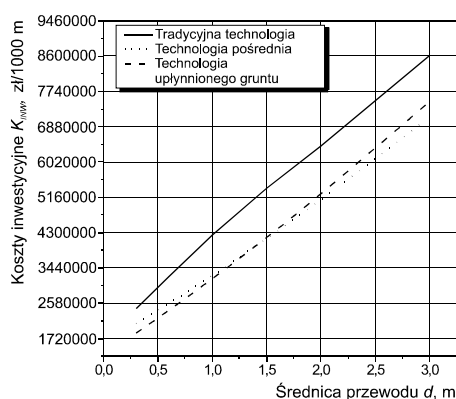
Potrzeba wymiany gruntu ma decydujące znaczenie dla efektu ekonomicznego uzyskiwanego w wyniku zastosowania innowacyjnej technologii płynnego gruntu. Z dokonanych analiz wynika, że niezależnie od głębokości ułożenia przewodu i jego średnicy przy pełnej wymianie gruntu w wykopie technologia upłynnienia gruntu jest mniej kosztowna od technologii tradycyjnej. Różnica ta wynosi od około 8 do 25 % w zależności od głębokości ułożenia przewodu i jego średnicy. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 5.

Na rysunku 6 przedstawiono natomiast wyniki porównania kosztów budowy dla przewodów o różnych średnicach przykrytych warstwą gruntu o grubości 4 m przy całkowitej wymianie gruntu rodzimego.

Można zauważyć, że obie technologie oparte na zalewaniu całości lub części wykopu masą płynnego gruntu są korzystniejsze cenowo od technologii tradycyjnej. Dla średnic mniejszych niż około 1,2 m tańsza jest technologia pełnego wypełnienia wykopu upłynnionym gruntem, natomiast powyżej tej średnicy niższe koszty uzyskiwane są dla technologii pośredniej



Rys. 5. Koszty inwestycyjne budowy sieci kanalizacyjnych w technologii tradycyjnej i upłynnionego gruntu w zależności od głębokości przykrycia przewodu i jego średnicy.



Rys. 6. Koszty inwestycyjne budowy przewodów kanalizacyjnych o różnych średnicach przykrytych warstwą gruntu o grubości 4 m w technologii tradycyjnej, pośredniej i upłynnionego gruntu przy całkowitej wymianie gruntu rodzimego.

W przypadku konieczności wymiany gruntu w bilansie ekonomicznym należy również uwzględnić koszty utylizacji skażonego gruntu. Koszty jego składowania są bardzo wysokie i wynosiły średnio w Polsce w latach 2005-2007 od około 86 do 107,5 zł/Mg, w Niemczech w zależności od stopnia skażenia gruntu od około 64,5 do 150,5 zł/Mg. Przykładowo, dla warstwy skażonego gruntu o grubości 2 m, szerokości 2 m i długości 1000 m koszt jego składowania wynosi według cen w Polsce od 344000 do 430000 złotych, a według cen w Niemczech od 258000 do 602000 złotych. Należy zwrócić również uwagę na niekorzystny efekt środowiskowy wynikający z przemieszczania i bezużytecznego składowania znacznych ilości gruntu oraz konieczności pozyskiwania w ich miejsce innych gruntów co prowadzi do dewastacji środowiska naturalnego.

Problem utylizacji zanieczyszczonego gruntu, który w przypadku technologii tradycyjnej musi zostać usunięty z wykopu jest rozwiązywany w technologii płynnego gruntu poprzez dodanie substancji immobilizującej i jego powtórne zabudowanie w wykopie. Przeprowadzone dotychczas badania nad wiązaniem zanieczyszczeń poprzez strukturę czasowo upłynnionego materiału gruntowego dają bardzo dobre wyniki. Reasumując, należy podkreślić że koszty ponoszone przez inwestora na utylizację gruntu powodują, że technologia płynnego gruntu jest jeszcze bardziej uzasadniona ekonomicznie.

W przypadku możliwości wykorzystania pozyskanego z wykopu gruntu do zasypiania rurociągu bilans kosztów kształtuje się nieco odmiennie. Wówczas, jak wynika z przeprowadzonych analiz technologia płynnego gruntu zastosowana do całości wykopu jest droższa od technologii tradycyjnej. Najniższe koszty generuje natomiast technologia pośrednia. Wynika

to z faktu, że koszty wytworzenia czasowo upłynnionego gruntu ze względu na jego niewielką ilość są ograniczone, a dodatkowo wykorzystywana jest zaleta tej technologii pozwalająca na ograniczenie szerokości wykonywanego wykopu. Wyniki analizy kosztów inwestycyjnych dla przyjętych technologii przy założeniu braku potrzeby wymiany gruntu rodzimego przedstawiono na rysunku 7.

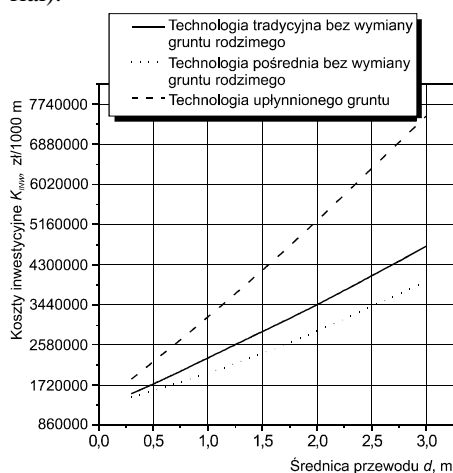
Dokonując analizy uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że w sytuacji, w której wymagana jest wymiana gruntu pozyskanego z wykopu na grunt o właściwych parametrach mechanicznych i wytrzymałościowych najkorzystniejsze efekty ekonomiczne uzyskuje się stosując technologię całkowitego wypełniania wykopu gruntem upłynnionym lub technologię pośrednią.

Ważnym problemem technicznym, który powoduje potrzebę ponoszenia dodatkowych często nie małych kosztów inwestycyjnych jest odwodnienie wykopu. w technologii płynnego gruntu problem ten jest ograniczony wyłącznie do etapu układania lub podwieszania przewodów. Krótszy okres działania urządzeń odwadniających wpływa istotnie na niższe koszty ich działania, ale również pozwala znacznie ograniczyć ilości odprowadzanej wody o 60-75% w stosunku do technologii tradycyjnej. Część kosztów dodatkowych inwestycji może być określona w sposób uniwersalny. Tak jest na przykład z kosztami eksploatacji pojazdów wynikającymi z wydłużenia drogi i tworzeniem objazdów, Koszty te mogą być określone dla pojedynczego objazdu z zależności (2) (Zwierzchowska 2003):

$$K_{nr} = \sum_{i=1}^n (L-R) \cdot n_i \cdot k \cdot t \quad (2)$$

gdzie: L = długość objazdu, km; R = długość odcinka zamykanej drogi, km; n = dobowy liczb pojazdów i -tej kategorii,

szt.; k = jednostkowy koszt eksploatacyjny pojazdu i -tej kategorii, zł/km; t = czas zamknięcia drogi, doba. Specyfiką budowy rurociągów wynikającą m.in. z właściwości technologicznych chwilowo upłynnionego gruntu jest krótszy czas wykonania przewodu oraz większa ilość krótszych etapów robót (Building material).

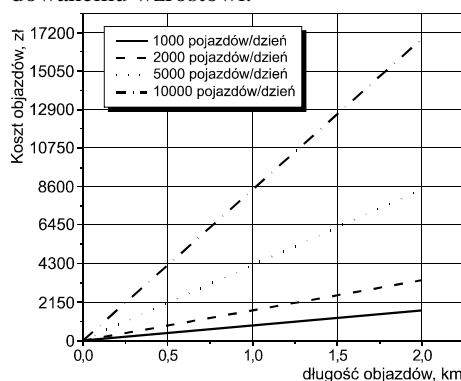


Rys. 7. Koszty inwestycyjne budowy przewodów kanalizacyjnych dla analizowanych technologii przy braku konieczności wymiany gruntu rodzimego.

Te cechy technologii wpływają na krótsze okresy zamknięcia dróg i ograniczenie długości objazdów. Przykładowe wyniki obliczeń dobowych kosztów wynikających z tworzenia objazdów dla różnej liczby pojazdów przejeżdżających zamkniętą drogą w ciągu doby przedstawiono na rysunku 8.

W obliczeniach uwzględniono średnią strukturę ruchu pojazdów na drodze niższej kategorii w Polsce: samochody osobowe 82,4 %, lekkie samochody ciężarowe 8 %, samochody ciężarowe bez przyczep 3,2 %, samochody ciężarowe z przyczepami 3,5 %, autobusy 1,7%, motocykle 0,6 %, inne pojazdy 0,6% oraz odpowiadające im średnie koszty eksploatacji

pojazdów: samochody osobowe 0,73 zł/km, lekkie samochody ciężarowe 0,99 zł/km, samochody ciężarowe bez przyczep 1,38 zł/km, samochody ciężarowe z przyczepami 1,72 zł/km, autobusy 1,94 zł/km, motocykle 0,39 zł/km, inne pojazdy 1,25 zł/km. Na drogach wyższych kategorii i przy większym natężeniu ruchu komunikacyjnego koszty te ulegną zdecydowanemu wzrostowi.



Rys. 8. Koszty wynikające z konieczności tworzenia objazdów.

Oprócz kosztów eksploatacji pojazdów wraz z wydłużeniem drogi ponoszone są koszty wynikające z stratą czasu podróży, które zależą od długości objazdu oraz prędkości podróży na wytworzonym objeździe, a także koszty wzrostu wypadkowości. Zwierzchowska (2003) przedstawiła wyniki analiz kosztów związanych z wydłużeniem drogi podróżujących w zależności od dobowego natężenia ruchu i długości objazdu dla różnych prędkości. Dla ruchu o natężeniu 5000 pojazdów na dobę i objazdu o długości 1 km przy średniej prędkości przejazdu wynoszącej 20 km/h dodatkowy koszt wynosił dla warunków polskich około 9460 zł/dobę, a dla prędkości 50 km/h około 3870 zł/dobę.

Innymi kosztami, z którymi należy uwzględnić w bilansie kosztów przy wykorzystaniu tradycyjnej technologii budo-

wy sieci jest obniżenie trwałości drogi oraz rekompensaty za uszkodzenia obiektów budowlanych na skutek drgań w trakcie zagęszczania gruntu. Ten problem dotyczy szczególnie centrów miast i terenów z zabudowa zabytkową. Technologia samoistnego zagęszczania się upłynnionego gruntu w wykopie ogranicza zdecydowanie negatywne następstwa mechanicznego zagęszczania gruntu. Uzyskanie wysokich parametrów wytrzymałościowych gruntu stanowiącego często podbudowę dróg jest bardzo istotne dla ich trwałości, a w konsekwencji ogranicza koszty ich napraw i modernizacji (Stolzenburg 2008).

Wysokość innych kosztów społecznych wynikających z prowadzenia inwestycji różnymi technologiami jest możliwa do oszacowania. Trudno jednak podać uniwersalne wartości tych kosztów ze względu na ich indywidualny charakter oraz ich zależność od wielu parametrów i warunków miejscowych. Ta trudność nie może być jednak pretekstem do ich całkowitego pomijania w analizie najkorzystniejszych wariantów inwestycyjnych. Ogólnie można przyjąć, że w przypadku technologii płynnego gruntu wszystkie koszty społeczne ze względu na specyfikę technologii i ograniczony zakres robót będą podobne lub niższe od kosztów społecznych technologii tradycyjnej.

4. Wnioski

Analiza kosztów wykonania sieci kanalizacyjnej przy wykorzystaniu technologii tradycyjnej budowy rurociągów, innowacyjnej technologii płynnego gruntu oraz technologii pośredniej będącej połączeniem obu wcześniejszych technologii pozwoliła na sformułowania następujących wniosków utylitarnych:

- należy dążyć do maksymalnego wykorzystania gruntu pozyskanego z wykopu do zasypania rurociągu w celu

ograniczenia ilości odpadów zgodnie z europejskimi standardami w zakresie ochrony naturalnych zasobów środowiska, co wpływa również korzystnie na koszty wykonania rurociągu,

- w przypadku potrzeby wymiany gruntu najkorzystniejszą technologią wykonania zasypania przewodu jest technologia płynnego gruntu lub technologia pośrednia w zależności od średnicy rury i głębokości jej położenia. Ograniczenie kosztów inwestycyjnych może wynosić od kilku do kilkudziesięciu procent w stosunku do technologii tradycyjnej, a po uwzględnieniu kosztów utylizacji gruntu efekt ten jest jeszcze bardziej korzystny.
- w przypadku braku potrzeby wykonania wymiany gruntu najkorzystniejszym rozwiązaniem jest wykonanie strefy przewodu w technologii płynnego gruntu, a do zasypania pozostałej części wykopu wykorzystanie gruntu rodzimego,
- w przypadku technologii wykorzystujących chwilowo upłynniony materiał gruntowy koszty dodatkowe i koszty społeczne są niższe niż w przypadku technologii tradycyjnej,
- oszczędności finansowe uzyskane dzięki zastosowaniu technologii płynnego gruntu w stosunku do technologii tradycyjnej są zależne przede wszystkim od głębokości położenia rurociągu a także od jego średnicy. Wraz ze wzrostem średnicy rury rosną możliwości ograniczenia szerokości wykopu poprzez zastosowanie technologii płynnego gruntu co pozwala na ograniczenie kosztów budowy.

Wybór technologii wykonania rurociągów powinien być zawsze dokonywany w oparciu o przeprowadzoną analizę techniczną i ekonomiczną, która uwzględni obok kosztów inwestycyjnych i dodatko-

wych również tzw. koszty społeczne. Wielkość niektórych ze składników tych kosztów jest trudna do oszacowania i prawie zawsze jest zależna od specyfiki wykonywanej inwestycji. Jednak porównując wyłącznie koszty inwestycyjne można stwierdzić, że technologia płynnego gruntu stanowi interesującą alternatywę dla tradycyjnej technologii budowy rurociągów.

Literatura

- ARBEITSBLATT DWA-A 139. 2008. Einbau und Prüfung von Abwasserleitungen und -kanälen. German Association for Water, Wastewater and Waste.
- Building material and method for production thereof. 2004. PATENT WO 2004/065330.
- Construction and Testing of Drains and Sewers. Standard EN 1610. 2002. Polski Komitet Normalizacyjny. Warszawa.
- DZIOPAK, J., SŁYŚ, D., NALASKOWSKI J., ŚWIZDOR, S. 2008. Koncepcja rekonstrukcji kolektora kanalizacyjnego w Nisku. Rzeszów.
- FEICKERT, M. A. 2008. Vielfältige Vorteile In der Praxis. *bi UmweltBau*, 4: 33-36.
- Certyfikat Państwowego Instytutu Higieny. 2006. Warszawa.
- NALASKOWSKI, J. 2008. Technology of temporary soil liquefaction in sewerage works on the example of "Bobrek" sewage collector construction in Sosnowiec. *Ochrona Środowiska BMP*, 1: 60-62.
- SCHLUTER, M. 2007. Gut gebettet liegt länger [online]. eNewsletter April, IKT-Institut für Unterirdische Infrastruktur, Gelsenkirchen, Germany. Available from <http://www.ikt.de/iktnewsneu.php?doc=704>.
- SŁYŚ, D., DZIOPAK, J., NALASKOWSKI, J. 2009. Uplynniony grunt – rewolucja w budowie infrastruktury sieciowej. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 3: 22-25.
- STOLZENBURG, O. 2008. Die Vorteile des Einsatzes von Flüssigboden für das Rohr-Boden-System. Proc. Rohrleitungen - Unternehmen im Umbruch, 22. Oldenburger Rohrleitungsforum 2008, Vulcan Verlag. Germany: 262-279.
- TRIANTAFYLLIDIS T., BOSSELER B., ARSIC I., LIEBSCHER M. 2006. Forschungsbericht, Einsatz von Bettungs- und Verfüllmaterialien im Rohrleitungsbau, Laboruntersuchungen und Versuche im Maßstab 1:1, Kurzfassung, IKT-Institut für Unterirdische Infrastruktur, Gelsenkirchen, Germany. Available from <http://www.ikt.de>.
- WEGWEISER, S., 2008. Flüssigboden nach allen Regeln der Kunst. *Steinbruch und Sandgrube*, 10: 34-35.
- Werksnorm WN 04.02. 2002. Für Herstellung und Lieferung von RSS® - Flüssigboden, Leipzig, Germany.
- ZWIERZCHNOWSKA A. 2003. Optymalizacja doboru metod bezwykopowej budowy podziemnych rurociągów. Politechnika Świętokrzyska

OCENA INTENSYWNOŚCI ZAPACHÓW EMITOWANYCH Z WYBRANEJ GORZELNI NA PODSTAWIE POMIARÓW TERENOWYCH W SMUDZE

EVALUATION OF ODOUR INTENSITY FROM SELECTED DISTILLERY ON THE BASIS OF FIELD MEASUREMENTS IN A PLUME

Izabela Sówka, Maria Skrętowicz, Jerzy Zwoździak

Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Zakład Ekologii,
e-mail: izabela.sowka@pwr.wroc.pl

ABSTRACT

The results of field measurements in the plume made in July 2011 in selected areas around of the distillery and adjacent to it are presented. The research intensity of the odors were conducted based on guidelines developed by the Association of German Engineers VDI 3940. The main installations that were sources of odour gases into the atmosphere included: an installations for: (a) the production of gluten feed, (b) the production of syrups and (c) the production of ethyl alcohol.

The conducted on the selected areas measurements suggest that the smells from the Department reach out to the surrounding neighborhoods inhabited by people (up to 2000 m from the plant), but in any measurement in these areas, there was no maximum intensity values equal to sixth (according to the scale used). It should be noted also that the odors present in the area inhabited by people generally did not occur during the 10-minute measurement period at all times of measurements.

Keywords: odour impact assessment, intensity, field inspections.

1. Wprowadzenie

Uciążliwość zapachowa pochodząca ze źródeł przemysłowych może stanowić znaczące obniżenie komfortu życia ludzi mieszkających na terenach przyległych do wybranego źródła emisji zapachu. Problem ten dotyczy szczególnie mieszkańców dużych, uprzemysłowionych miast, gdzie na obszary zamieszkałe przez ludzi oddziaływać może kilka zakładów przemysłowych emitujących gazy złownone. Długotrwała ekspozycja na nieprzyjemne zapachy, nie tylko obniża komfort życia, ale również może wywoływać bóle głowy, nudności, w skrajnych przypadkach wymioty, a nawet wywoływać stany lękowe,

czy depresję (Zarra, 2010), (Sówka, 2011).

Głównymi źródłami emisji zapachów są: rolnictwo, obiekty gospodarki komunalnej oraz zakłady przemysłowe. Do grupy zakładów przemysłowych, mogących być powodem emisji nieprzyjemnych związków zapachowych należą m.in. zakłady chemiczne, petrochemiczne, tekstylno-włókiennicze, celulozowe, lakiernie i odlewnie oraz zakłady przetwórstwa spożywczego, w tym gorzelnie.

Oddziaływanie zapachowe zakładów przemysłowych można oceniać poprzez badania prowadzone 'u źródła' (emisja)

lub na drodze pomiarów terenowych (imi-sja zapachów). w pierwszym przypadku wykonuje się pomiar stężenia zapachowego, a następnie, przy znajomości strumieni objętościowych gazów odlotowych wyznacza się emisję zapachów. Do określenia oddziaływania zapachów na okolicę należy skorzystać z narzędzi obliczeniowych, na przykład z gaussowskiego modelu smugowego (wykorzystującego formułę Pasquille'a) - w Polsce będącego modelem referencyjnym. Obliczenia te jednak mogą być obarczone dużym błędem, wynikającym z różnych czynników, między innymi na skutek wprowadzanej do modelu wieloletniej różnicy wiatrów. Dlatego też pomiary u źródła mogą być uzupełnione lub zastąpione pomiarami terenowymi (Ribeiro, 2010). Zgodnie z wytycznymi niemieckimi VDI3940 pomiary terenowe może prowadzić poprzez badania w siatce oraz w smudze. Badania w siatce polegają na wykonywaniu pomiarów w stałej, wcześniej ustalonej siatce obliczeniowej pozwalając ocenić stan jakości powietrza w wyznaczonym punkcie lub na danym obszarze (kwadrat pomiarowy). Badania powinny być wykonywane periodycznie przez jakiś czas, ich wyniku można uzyskać informacji nt. godzin odorowych (ang. odour hours). Dzięki badaniom w smudze natomiast, kierując się przede wszystkim wektorem wiatru, określić można zasięg oddziaływania smugi odorowej emitowanej przez badany zakład przemysłowy, identyfikując przy tym inne zapachy oddziałujące na badany obszar, przyczyniające się do uciążliwości zapachowej.

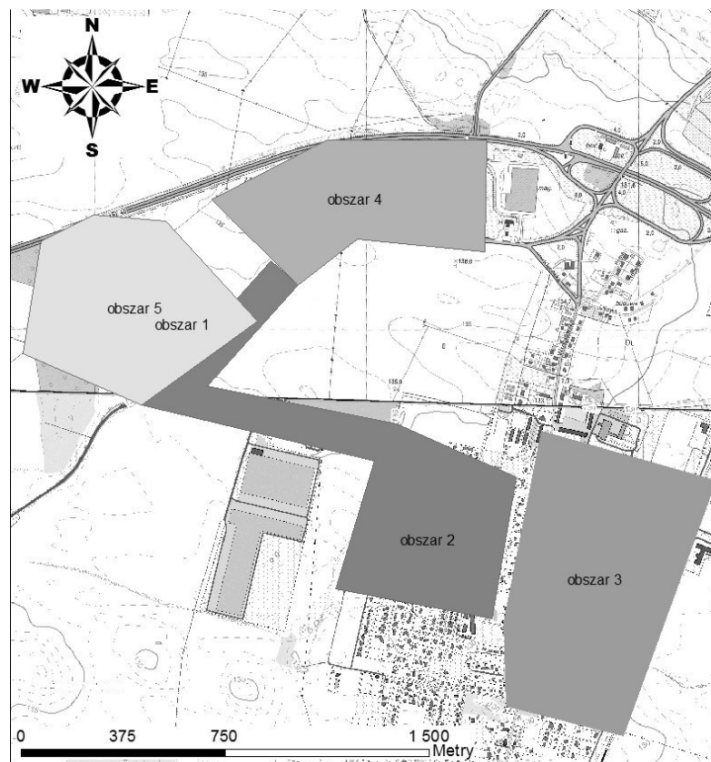
2. Materiały i metody

Badany obszar jest typowym centrum przemysłowo-usługowym na przedmieściach dużego miasta o liczbie mieszkańców przekraczającej 500000. Oprócz kilku zakładów przemysłowych (m.in. badanej

gorzelni czy zakładów przemysłu spożywczego), na obszarze badań znajdują się również centra handlowe, punkty gastronomiczne oraz osiedla mieszkaniowe. Przez obszar przebiega również autostrada oraz węzeł komunikacyjny. Zabudowa mieszkalna jest głównie zabudową niską jednorodziną, sporadycznie występują bloki mieszkalne (nie przekraczające wysokości trzech pięter). Obszar badań zajmuje ok. 3 km², analizowany zakład leży na jego północno-zachodniej części. Teren pomiarów wybrany został na podstawie analizy różnicy wiatrów (zdecydowana przewaga wiatrów północno-zachodnich) oraz aktualnej sytuacji meteorologicznej w czasie wykonywania pomiarów.

W celu identyfikacji głównych rodzajów zapachów pochodzących z wybranej gorzelni oraz ustalenia ich źródeł przed przystąpieniem do badań, przeprowadzono wizytę w Zakładzie oraz rozmowy z jego przedstawicielami. Zidentyfikowano następujące źródła emisji zapachu: suszarnia glutenu, suszarnia paszy, fermentatory oraz osady ściekowe (zapach pochodzący z przyzakładowej oczyszczalni ścieków przemysłowych).

Terenowe pomiary uciążliwości zapachowej zostały przeprowadzone w dniach 7-9 lipca 2011 roku w oparciu o metodykę zawartą w niemieckich wytycznych VDI3940. Ze względu na cel pomiarów, jakim było wyznaczenie zakresu oddziaływania zapachowego wykonano pomiary w smudze. Ponieważ nie można przewidzieć kierunku wiatru ani jego zmian, przy tego rodzaju pomiarach decyzyjnie o wyborze terenu musiała zostać podjęta przez operatora ad hoc, po przybyciu zespołu na miejsce pomiarów. Wykonano 5 pomiarów. Miejsca pomiarów przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Obszary przeprowadzonych badań terenowych.

W pomiarze uczestniczyło 7 odpowiednio wykwalifikowanych osób, tzw. inspektorów terenowych oraz 2 operatorów. Inspektorzy terenowi zostali wybrani na podstawie selekcji pod względem wrażliwości węchowej na certyfikowanym materiale odniesienia n-butanolu, zgodnie z metodyką zawartą w PN-EN 13725, a przed pomiarem przeszkoleni i zapoznani z poszczególnymi rodzajami zapachów pochodzących z Zakładu. Zadaniem operatorów było m.in. wskazanie obszaru badań i punktów pomiarowych oraz podanie współrzędnych i danych meteorologicznych w każdym punkcie pomiarowym, a także czasu każdego pomiaru. Do zapisywanych danych meteorologicznych należały: prędkość i kierunek wiatru oraz temperatura i wilgotność powietrza. Osoba

oceniająca stojąc w wyznaczonym punkcie, ustawiona w stronę wiejącego wiatru, przez 10 minut co 10 sekund, odmierzając czas elektronicznym stoperem zapisywała w specjalnie przygotowanym protokole papierowym intensywność wyczuwanego zapachu (w skali 7-stopniowej, zgodnie z VDI3882) oraz jego rodzaj zgodnie z oznaczeniami zawartymi w tabelach 1 i 2. Dodatkowo w protokole zapisywane były wymienione wcześniej parametry meteorologiczne. Punkty pomiarowe rozmieszczone były co około 100 m, w miarę możliwości związanych z zagospodarowaniem terenu. Przeprowadzono również pomiary na terenie Zakładu, gdzie punkty pomiarowe rozmieszczone były co ok. 50 m.

Tabela 1. Skala intensywności zapachu (wg VDI3940).

Intensywność zapachu	Opis
0	brak zapachu
1	bardzo słaby zapach
2	słaby zapach
3	wyraźny zapach
4	mocny zapach
5	bardzo mocny zapach
6	skrajnie mocny zapach

Tabela 2. Charakter wyczuwanego zapachu wraz z zapachami zidentyfikowanymi z analizowanej gorzelni (wg VDI3940).

Oznaczenie zapachu	Charakter zapachu
A	brak zapachu
B	zapach rolniczy (trudny do określenia)
C	zapach rolniczy: gnojowica
D	zapach rolniczy: hodowla świń
E	zapach rolniczy: hodowla krów
F	zapach rolniczy: hodowla koni
G	zapach rolniczy: słoma, zboże
H	zapach spalin samochodowych
I	zapach spalanego węgla w paleniskach domowych
J	zapach trawy
K	inne: sprecyzować
L	zapach pieczonego chleba
M	gluten (makaron)
N	alkohol (drożdże)
O	osady ściekowe

Jako zapachy pochodzące z Zakładu zakwalifikowano:

- ‘L’ – pieczonego chleba – zapach pochodzący z procesu suszenia glutenu,
- ‘M’ – gluten, makaron – zapach pochodzący z suszenia paszy,
- ‘N’ – alkohol, drożdże – zapach pochodzący z procesu fermentacji,
- ‘O’ – osady ściekowe – zapach pochodzący z zakładowej oczyszczalni ścieków.

W trakcie pierwszej serii pomiarowej na terenie Zakładu został zidentyfikowany

dotatkowy typ zapachu, który został oznaczony jako ‘R’ – zapach pochodzący z rafinerii (wieże chłodnicze Zakładu Rafinerii). Zapach podobny był do zapachu osadów ściekowych. w dniu prowadzonych pomiarów zapach był intensywny i dlatego uzasadnionym było dołączenie go do grupy rozpoznawanych zapachów jako kolejnego zapachu charakterystycznego dla działalności Zakładu. w pięciu seriach pomiarowych uzyskano następującą liczbę pomiarów: seria I: 46 pomiarów,

seria 2: 40 pomiarów, seria 3: 48 pomiarów, seria 4: 22 pomiary, seria 5: 36 pomiarów.

3. Wyniki i dyskusja

Na podstawie wypełnionych protokołów sporządzono bazy danych. Dane zostały poddane analizie statystycznej, obliczono m.in. wartości maksymalne intensywności w danym punkcie pomiarowym oraz procentowy czas występowania danego zapachu w pomiarze. Odpowiednio przygotowane bazy zostały wprowadzone do programu ArcGIS v. 10.0 firmy ESRI, a dzięki odczytanym z urządzenia GPS (ang. Global Positioning System) współrzędnym geograficznym, możliwa była wizualizacja wszystkich punktów pomiarowych. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki dla pomiarów z przykładowego obszaru (obszar 2).

Pomiary wykonane na terenie Zakładu (obszar 1 na rysunku 1) pozwoliły osobom oceniającym jeszcze lepiej zapoznać się z poszczególnymi zapachami charakterystycznymi dla jego działalności oraz umożliwiły rozpoznanie, wcześniej nie zdefiniowanego zapachu, oznaczonego jako 'R'. Ponieważ na terenie Zakładu wszystkie zapachy były wyczuwalne z różną intensywnością, (w zależności od odległości punktu pomiarowego od poszczególnych źródeł emisji).

Pomiar na obszarze 2 został przeprowadzony w kierunku południowo-wschodnim od Zakładu, w odległości do ok. 1500 m, wśród zabudowy jednorodzinnej (rysunek 2). Podczas pomiaru przeważały wiatry północno-zachodnie (rysunek 3). Zapachy pochodzące z gorzelni wyczuwane były w każdym punkcie pomiarowym z maksymalną intensywnością 4 i częstością występowania zapachu w pomiarze przekraczającą 15% do odległości około 800 m. Dalej zapachy były wyczuwane sporadycznie, w zależności od

chwilowego kierunku wiatru, a ich częstość występowania była zazwyczaj poniżej 10%. Wśród zapachów, których źródłem była analizowana gorzelnia zanotowano zdecydowaną przewagę zapachu pochodzącego z procesu suszenia glutenu oznaczonego w protokole pomiarowym jako 'L' i 'M' (zapachy pochodzące z procesów suszenia), rzadziej 'N' (zapach pochodzący z procesu fermentacji). Zapach pochodzący z przykładowej oczyszczalni ścieków wyczuwalny był jedynie na początku pomiaru, do odległości około 100 m od Zakładu, natomiast zapachy pochodzące z procesu rafinacji poza obszarem gorzelni nie występowały. Na rysunku 4 przedstawiono punkty pomiarowe, w których zanotowano występowanie wybranych zapachów

Pomiar na obszarze 3 został przeprowadzony w odległości do ok. 2500 m od terenu gorzelni. Początkowo występowały wiatry południowe i południowo-zachodnie. w trakcie trwania pomiaru jednak kierunek wiatru uległ zmianie na zachodni i północno-zachodni. Wówczas zapach z Zakładu stał się wyczuwalny na badanym obszarze w odległości nawet do 2000 m. Oprócz zapachu 'pieczonego chleba', sporadycznie pojawiały się zapachy 'gluten, makaron' oraz 'alkohol, drożdże'. Nie stwierdzono występowania zapachów pochodzących z zakładowej oczyszczalni ścieków oraz z procesów rafinacji ('R').

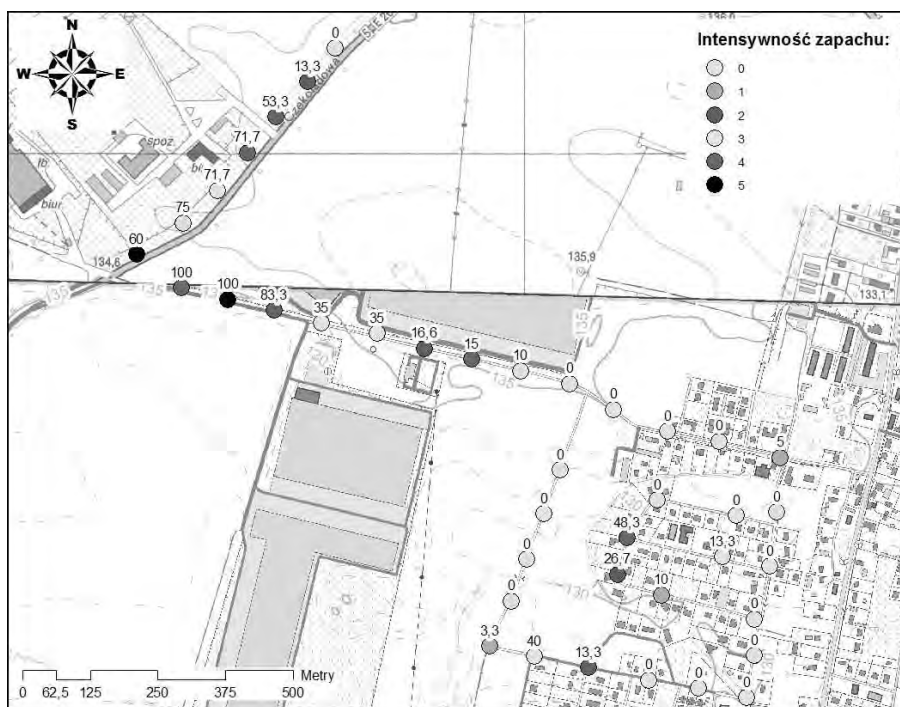
Pomiary na obszarze 4 zostały wykonane niezgodnie z kierunkiem wiejącego wiatru. Obszar 4 położony jest w odległości na północny wschód od Zakładu, wiatr wiał natomiast z kierunku północno-zachodniego. Mimo bliskości gorzelni (najdalszy punkt znajdował się w odległości ok. 1000 m), przy tym kierunku wiatru nie zostały zidentyfikowane na tym obszarze żadne zapachy z Zakładu. Wyjątek stanowił punkt pomiarowy położony najbliżej terenu gorzelni, w którym odnotowano

występowanie zapachu 'N', jednak jedynie przez 13% pomiaru. Mogło to być spowodowane lokalnymi zawirowaniami mas powietrza lub chwilową zmianą kierunku wiatru.

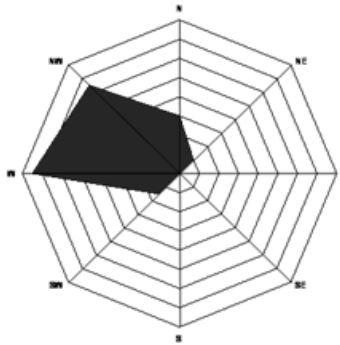
Obszar 5 stanowił teren wokół Zakładu poza jego granicami. w tym pomiarze przeważały wiatry południowe i południowo-wschodnie. Zidentyfikowano wszystkie wyróżnione rodzaje zapachów pochodzące z działalności Zakładu. Zapachy te były wyczuwalne na północ oraz północny wschód i północny zachód od Zakładu, czyli przede wszystkim wzdłuż przebiegającej obok autostrady.

Podczas prowadzenia pomiarów na niektórych obszarach (np. obszary 2, 5) zostały zidentyfikowane zapachy nie związane z działalnością analizowanej gorzelnii, ale również pochodzenia przemysłowego. Przykładem może być zapach określany jako 'spalony popcorn' lub 'słodki, karmel'.

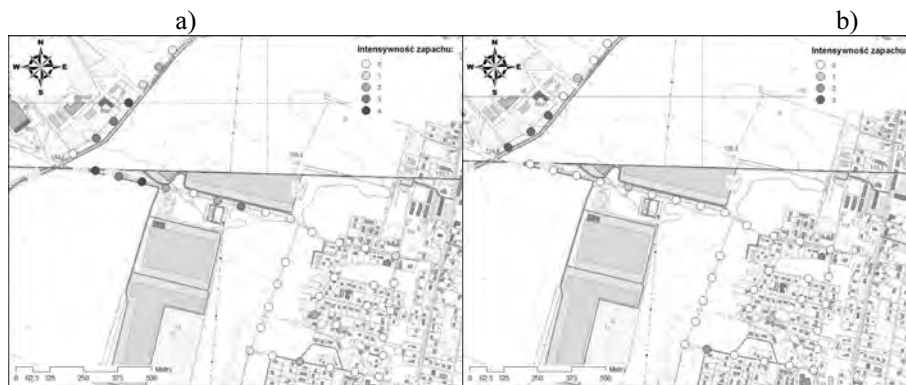
Oznacza to, że na obszar badań oddziaływanie zapachowe mają również inne zakłady przemysłowe. Oddziaływanie różnych źródeł zapachów może powodować potęgowanie niezadowolenia mieszkańców pobliskich osiedli mieszkaniowych i zwiększać ich niechęć do zakładów emitujących odory (Zarra, 2010).



Rys. 2. Maksymalne wartości intensywności wszystkich zapachów pochodzących z Zakładu odnotowane w czasie pomiaru na obszarze 2 oraz procentowe ich występowanie w poszczególnych punktach pomiarowych.



Rys. 3. Róża wiatrów wykonana na podstawie obserwacji chwilowych kierunku wiatru w punktach pomiarowych na obszarze 2.



Rys. 4. Wartości intensywności maksymalnej odnotowanej dla wybranych rodzajów zapachów z Zakładu: a) pochodzących z suszenia paszy; b) pochodzących z procesu fermentacji.

4. Wnioski

Pomiary terenowe w smudze wykonane w oparciu o VDI3940 pozwoliły określić zasięg zapachowego oddziaływania analizowanej gorzelnii. Przy zastosowaniu pomiarów terenowych oszacowano wpływ wybranego zakładu poprzez uwzględnienie intensywności zapachu oraz rodzajów poszczególnych zapachów z wytypowanych na badanym terenie źródeł emisji zapachu.

Poza terenem Zakładu, zapachy docierały do okolicznych osiedli mieszkani-

wych (w promieniu nawet do 2000 m od Zakładu), jednak w żadnym pomiarze na tych obszarach nie stwierdzono najwyższej wartości intensywności maksymalnej (wartości 6), najwyższe wartości zanotowane podczas pomiarów nie przekraczały wartości równej 4. Wśród zapachów pochodzących z Zakładu występujących poza jego obszarem przeważały zapachy 'L' określone jako 'pieczony chleb' w zasięgu do około 2000 m, a w mniejszym stopniu 'M' opisywany jako 'gluten,

makaron' w zasięgu do około 1800 m oraz 'N' opisywany jako 'alkohol, drożdże' w zasięgu 1800 m. w żadnym pomiarze na obszarach przy osiedlach mieszkaniowych nie stwierdzono występowania zapachów pochodzących z przyzakładowej oczyszczalni ścieków oraz z procesu rafinacji. Oznacza to, iż głównymi przyczynami uciążliwości zapachowej związanej z działalnością Zakładu są procesy związane z suszeniem glutenu i paszy oraz fermentacją alkoholową.

Praca zrealizowana w ramach projektu 'Przedsiębiorczy doktorant – inwestycja w innowacyjny rozwój regionu'.

Projekt finansowany z funduszy europejskich – program operacyjny 'Kapitał ludzki, Priorytet VIII Regionalne Kadry gospodarki, działanie 8.2. Transfer wiedzy, Poddziałanie 8.2.2. Regionalne Strategie Innowacji'

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

Literatura

- PN-EN 13725:2007, „Jakość powietrza – określanie stężenia substancji zapachowych metodą olfaktometrii dynamicznej”.
- RIBEIRO C., VARELA H., COUTINHO M., BORREGO C., 2010, „Dispersion modeling and field inspections approach to evaluate the odor impact of a composting plant in Lisbon”, 13th Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, s. 882-886.
- SÓWKA I., SKRĘTOWICZ M., SZKLARCZYK M., ZWOŹDZIAK J., 2011, „Evaluation of nuisance of odour from food industry”, Volume 1/2011, s. 5-12.
- VDI 3940 Part 2, 2006, „Determination of odorants in ambient air by field inspections”.
- VDI 3882 Part 2, 1994, „Olfactometry - Determination of hedonic odour tone”.
- ZARRA T., NADDEO V., GIULIANI S., BELGIORNO V., 2010, „Optimization of field inspection method for odour impact assessment”, Chemical Engineering

ODDZIAŁYWANIE WYBRANEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW NA ZAPACHOWĄ JAKOŚĆ POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO

THE IMPACT OF SELECTED WASTEWATER TREATMENT PLANT ON THE ODOUR AIR QUALITY

Izabela Sówka, Jerzy Zwoździak, Alicja Nych, Maria Skrętowicz, Urszula Kita, Paweł Zwoździak, Magdalena Fortuna, Piotr Sobczyński

Zakład Ekologii, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, izabela.sowka@pwr.wroc.pl

ABSTRACT

The results of field studies and surveys carried out in a designated area around a mechanical-biological treatment plant with a higher degree of nutrient removal and complete reworking of generated sewage sludge are presented. Field inspections allowed to determine the frequency and intensity of odours characteristic for the investigated treatment plant. In addition, based on surveys the assessment of the degree of odour nuisance was done. Analysis of the results of field studies indicated that the most exposed to the odors from the plant are residents of area located closest to the selected object (zone no. 1) - approximately 200 m east of the plant. Survey results also showed a significant degree of odour nuisance in the area - particularly in zone 1, where 54% of respondents described the nuisance caused by odour as 'extreme'.

Keywords: odour, dynamic olfactometry, modeling, field inspections, survey

1. Wprowadzenie

W ocenie jakości zapachowej powietrza na obszarach oddziaływania obiektów oczyszczalni ścieków komunalnych stosowanych jest wiele narzędzi i metod. Należą do nich m.in.: metody chemii analitycznej, olfaktometria dynamiczna, metoda rozcieńczeń statycznych, inspekcje terenowe, badania ankietowe oraz modelowanie (Barczak, Kulig 2012; Kośmider 2003 Munoz i in. 2010; Nicell 2009; Peng 2009; Sironi 2010, Sówka 2011, Szykowska, Zwoździak, 2010). W Europie narzędziem stosowanym w ocenie jakości zapachowej powietrza wokół wybranego źródła emisji odorów są pomiary terenowe, które wykonywane są zgodnie z przyjętymi normami niemiecki-

mi serii VDI 3940 (VDI 3940). Oddziaływanie odorów na wybranym obszarze można wówczas ocenić na podstawie badań w siatce oraz w smudze. Dodatkowo, w celu określenia uciążliwości zapachowej na wybranych obszarach w Niemczech, Austrii, Francji czy Holandii stosowane są badania opinii publicznej. Polegają one na systematycznym ankietowaniu osób zamieszkujących obszar znajdujący się w pobliżu źródła emisji odorów (VDI 3883). w Polsce tego typu badania do tej pory prowadzone były jedynie wokół obiektów gospodarki przemysłowej.

Celem przeprowadzonych badań było wyznaczenie częstości oraz intensywności występowania charakterystycznych dla

zakładu zapachów na badanym obszarze (podczas pomiarów terenowych), a także ocena uciążliwości zapachowej wśród mieszkańców (badania ankietowe). Obiektem badań była mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków komunalnych z podwyższonym stopniem usuwania biogenów i pełną przeróbką wytwarzanych osadów ściekowych o projektowanej równoważnej liczbie mieszkańców równej 1,2 mln.

2. Metodyka badań

W celu oceny zapachowej jakości powietrza na badanym obszarze wykonano pomiary stężenia zapachowego w wybranych źródłach emisji, na podstawie których wyznaczono zasięg oddziaływania obiektu zgodnie z metodyką referencyjną zawartą w „Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu” przy użyciu programu Operat FB. w celu określenia uciążliwości zapachowej wykonano badania ankietowe wśród mieszkańców. Częstość i intensywność zapachu wyznaczono na podstawie przeprowadzonych pomiarów terenowych.

2.1. Olfaktometria dynamiczna

Pomiarów stężenia zapachowego w gazach emitowanych na różnych etapach oczyszczania ścieków dokonano metodą olfaktometrii dynamicznej zgodnie z normą PN-EN 13725.

Próbki gazów do badań zostały pobrane w 23 punktach pomiarowych zgodnie z metodyką opisaną w VDI 3880 oraz PN-EN 13725 podczas pogody bezdeszczowej. w każdym punkcie pobrano próbki gazów do trzech worków przy użyciu próbnika dostosowanego do źródła emisji. Dla źródeł punktowych był to próbnik standardowy (pomiar chwilowy) oraz o przepływie 30-minutowym. Przy poborze próbek ze źródeł powierzchniowych

użyto specjalnych pokryw, zarówno dla źródeł powierzchniowych pasywnych, jak i aktywnych. Pobór próbki opierał się na zasadzie pracy płuc. Worki do poboru próbek wykonane były z PTFE charakteryzującego się brakiem pochłaniania bądź wydzielania zapachów. Zgodnie z zaleceniami worki były uprzednio kondycjonowane.

Bezpośrednio po poborze próbki były przewożone do laboratorium olfaktometrycznego, gdzie dokonywano oznaczenia stężeń zapachowych. Pomiar wykonywany był metodą olfaktometrii dynamicznej zgodnie z wytycznymi opisanymi w PN-EN: 13725 „Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej” przy użyciu czterostanowiskowego olfaktometru T08. Zespół pomiarowy składał się z operatora oraz czterech probantów wyselekcjonowanych zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie przy użyciu n-butanolu jako substancji odniesienia. W wyniku pomiarów uzyskano wartości stężenia zapachowego wyrażone w europejskich jednostkach zapachowych w metrze sześciennym (ou_E/m^3) zgodnie z PN-EN 13725:2007.

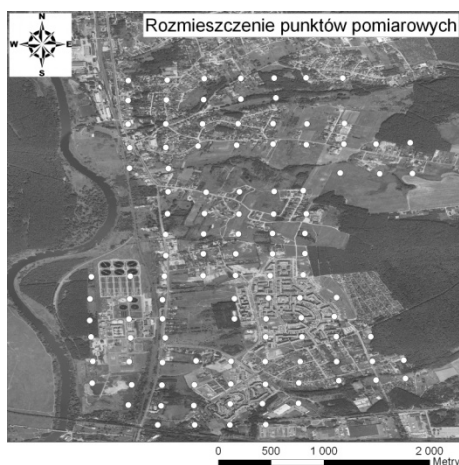
Wyznaczone stężenia posłużyły do oszacowania emisji zapachu oraz do obliczenia w programie Operat rozkładów przestrzennych stężeń odorów z wybranych źródeł punktowych przy ustalonym poziomie porównawczym równym $1 ou_E/m^3$. Oszacowanie zasięgu zapachowego oczyszczalni ścieków pozwoliło na wstępne określenie obszaru dalszych badań.

2.2. Pomiary terenowe

W celu określenia częstości oraz intensywności występowania zapachów przeprowadzono pomiary terenowe w oparciu o niemieckie wytyczne VDI serii 3940.

W badaniach udział brał koordynator oraz ośmioosobowa Grupa ekspertów wyselek-

cjonowana podobnie jak w przypadku oznaczeń olfaktometrycznych przy użyciu substancji odniesienia jaką jest n-butanol w azocie na czterostanowiskowym olfaktometrze T08. Obszar badań, wyznaczony na podstawie obliczeń modelowych (model referencyjny), obejmował 104 punkty pomiarowe oddalone od siebie o 200 m rozmieszczone w siatce pomiarowej o zasięgu około 4 km (rysunek 1). W każdym punkcie dokonano co najmniej trzech pomiarów o różnych porach dnia i nocy i przez losowo wybranych ekspertów. Pojedynczy pomiar trwał 10 minut, w czasie których oceniałający określał wyczuwalność zapachu, jego rodzaj a także jego intensywność według sześciostopniowej skali, gdzie 1 to zapach bardzo słaby, a 6- ekstremalnie mocny.



Rys. 1. Siatka pomiarowa wyznaczona dla terenowych pomiarów emisji zapachu i oceny uciążliwości.

2.3. Badania ankietowe

Badania ankietowe zrealizowano w oparciu o niemieckie wytyczne VDI serii 3883 na tym samym obszarze, co pomiary terenowe, podzielonym na trzy strefy. Wśród losowo wybranych mieszkańców przeprowadzone zostały wywiady na temat stanu środowiska i jego zanie-

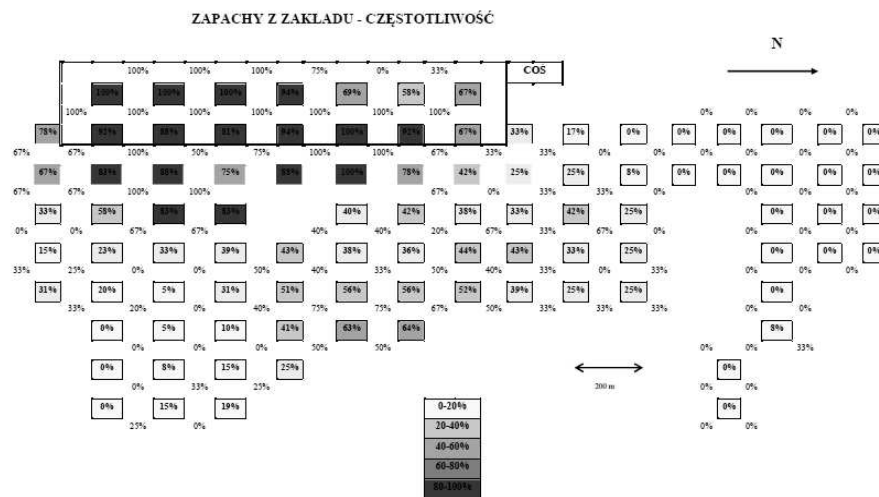
czyszczenia, z naciskiem na zanieczyszczenie powietrza zapachem i powodowaną przez niego uciążliwość. Ankietyzacji poddano 108 osób. Dla wiarygodności ankiety w ocenie uciążliwości zapachowej użyto dwóch skal: skali liczbowej (od 0 do 10) oraz skali opisowej zapachu (od „wcale” do „ekstremalnie uciążliwy”). Ankieta zawierała również pytania dotyczące wielu czynników mogących mieć wpływ na postrzeganie zapachu, np. wieku czy stanu zdrowia.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Przeprowadzone pomiary olfaktometryczne pozwoliły na określenie stężeń zapachu z wybranych źródeł emisji. Największe stężenia zapachowe odnotowano przy stacji termicznego suszenia osadów ($19916 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) oraz na osadnikach wstępnych ($11130 \text{ ou}_E/\text{m}^3$), natomiast najniższe stężenie odnotowano w gazach oczyszczanych w adsorberze ($21 \text{ ou}_E/\text{m}^3$).

Na podstawie wyznaczonych stężeń zapachowych oszacowano emisję ze źródeł punktowych, które posłużyły jako dane wejściowe do obliczeń modelowych w programie Operat (model referencyjny) oraz wstępnego oszacowania zasięgu zapachowego badanej oczyszczalni ścieków.

Obliczenia te pozwoliły na wyznaczenie siatki pomiarowej do badań terenowych przeprowadzonych w pierwszym etapie w lipcu 2011 roku. Na podstawie wykonanych pomiarów terenowych określono częstość występowania na badanym obszarze charakterystycznych dla obiektu zapachów (zidentyfikowanych na podstawie wcześniej przeprowadzonej na terenie oczyszczalni rekonesansu terenowego). Na rysunku 2 przedstawiono częstotliwość występowania sumy wszystkich zapachów charakterystycznych dla badanego obiektu.



Rys. 2. Częstotliwość występowania sumy wszystkich zapachów pochodzących z oczyszczalni ścieków na badanym obszarze.

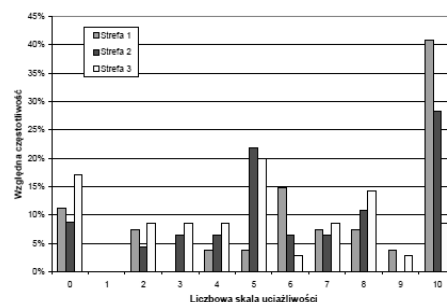
Z przeprowadzonych pomiarów wynika, iż na zapachy pochodzące z oczyszczalni najbardziej narażeni są mieszkańcy z terenów położonych do ok. 200m od badanego obiektu.

Na podstawie badań terenowych określono największą częstość występowania zapachu pochodzącego z poletek osadowych: prawie 90% na terenie oczyszczalni oraz ponad 60 % poza oczyszczalnią. Najmniejszą częstość występowania odnotowano natomiast dla zapachu pochodzącego z bioreaktorów: poniżej 60 % na terenie oczyszczalni i do 25 % poza badanym obiektem.

Pomiary intensywności występujących zapachów ocenianej w sześciostopniowej skali wykazały największą intensywność odorów pochodzących z procesu suszenia osadów (4- mocny). Średnią intensywność pozostałych zapachów na badanym obszarze określono na poziomie 3- zapach wyraźny.

Na podstawie przeprowadzonych badań ankietowych określono stopień uciążliwości zapachowej na wyznaczonym obszarze wokół badanego obiektu. Wśród

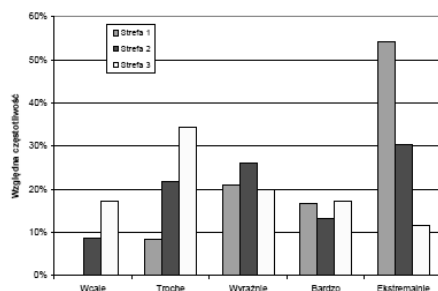
ankietowanych osób aż 82% oceniło, że głównym źródłem zapachu na obszarze jest oczyszczalnia ścieków. W prowadzonych badaniach uciążliwość zapachową określano według dwóch skal: jedenastopniowej skali liczbowej oraz skali opisowej. Wyniki badań zestawionych dla trzech wybranych stref wokół oczyszczalni oraz dwóch prezentowanych skal uciążliwości przedstawiono na rysunkach 3 i 4.



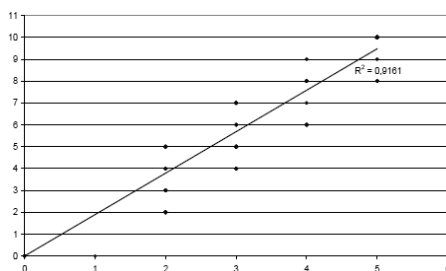
Rys. 3. Porównanie uciążliwości zapachowej odczuwanej na badanym obszarze w trzech strefach wyrażonej w skali liczbowej od 0 do 10.

Dla określenia wiarygodności ankiety zestawiono wyniki oceny uciążliwości

według obu skal - rysunek 5. Obliczona wartość współczynnika regresji $R^2 = 0,92$ pozwoliła na określenie wyników badań ankietowych jako reprezentatywnych.



Rys. 4. Porównanie uciążliwości zapachowej odczuwanej na badanym obszarze w trzech strefach wyrażonej w skali opisowej.



Rys. 5. Porównanie wyników badań uciążliwości zapachowej w skalach: opisowej i liczbowej.

Analiza odpowiedzi respondentów wskazała na istotny problem związany z uciążliwością zapachową występującą na badanym obszarze. Szczególnie w strefie 1 aż 54 % ankietowanych określiło uciążliwość spowodowaną zapachem jako ekstremalną (skala opisowa). Wagę problemu w strefie 1 podkreśliły również wyniki oceny w skali liczbowej: 20 % respondentów uważa, że uciążliwość spowodowana zapachem określa poniżej wartości 5, a aż prawie 60 % wskazuje na uciążliwość określaną na wartość co najmniej 7. w pozostałych strefach problem także istnieje, choć odpowiedzi są mniej

jednoznaczne. Ponad 45 % i około 30 % ankietowanych ze strefy 2 i 3, odpowiednio, uważa, że uciążliwość zapachowa wynosi co najmniej 7 i jest 'bardzo' lub 'ekstremalnie' uciążliwa.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania z zastosowaniem olfaktometrii dynamicznej pozwoliły na oszacowanie emisji zapachów z różnych źródeł wyselekcjonowanych na terenie wybranej oczyszczalni ścieków, co z kolei umożliwiło pozwoliło na określenie zasięgu oddziaływania zapachów oraz wyznaczenie obszaru badań terenowych (przy zastosowaniu narzędzia modelowego).

Dzięki pomiarom terenowym określono częstość oraz intensywność występowania charakterystycznych dla danego obiektu zapachów. Dodatkowo, skalę problemu – ocenę stopnia uciążliwości zapachowej - określono na podstawie analizy wyników badań ankietowych. W tym celu niezbędnym było skonstruowanie ankiety oraz przeprowadzenie badań wśród lokalnej społeczności.

Literatura

- BARCZAK R., KULIG A. 2012. Klasyfikacja metod badawczych stosowanych w ocenie oddziaływania zapachowego oczyszczalni ścieków komunalnych. w: Traczewska T. M. *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław.
- KOŚMIDER J., Mazur-Chrzanoska B. 2003. *Odory*. PWN Warszawa.
- MUNOZ R., SIVRET E.C., PARCSI G., LEBRERO R., WANG X., SUFFET I.H., STUETZ R.M. 2010. Monitoring Techniques for Odour Abatement Assessment *Water Research*. 44(18):-5129-49.

- NICELL J. 2009. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment*. 43, 196–206.
- PENG CH.-YU, LAN CH.-H., WU T.-J. 2009. Investigation of indoor chemical pollutants and perceived odor in area with complaints of unpleasant odors, *Building and Environment*. 44, 2106–2113.
- PN-EN 13725:2007. Jakość powietrza – określanie stężenia substancji zapachowych metodą olfaktometrii dynamicznej.
- SIRONI S., CAPELLI L., CÉNTOLA P., ROSSO R.D., PIERUCCI S. 2010. Odour impact assessment by means of dynamic olfactometry, dispersion modelling and social participation. *Atmospheric Environment*. 44, 3, 354–360.
- SÓWKA I. 2011. *Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Nr 90, seria Monografia nr 55. Wrocław.
- SZYŃKOWSKA M. I., ZWOŹDZIAK J. (red) 2010. *Współczesna problematyka odorów*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa.
- VDI 3883, part I. 1997. Effects and assessment of odours. Psychometric assessment of odour annoyance. Questionnaires, Verein Deutscher Ingenieure, Berlin, Beuth Verlag.
- VDI 3883, part II. 1997. Effects and assessment of odours. Determination of annoyance parameters by questioning. Repeated brief questioning of neighbour panelists, Verein Deutscher Ingenieure, Berlin, Beuth Verlag.
- VDI 3940. 1993. Determination of odorants in ambient air by field inspections. Verein Deutscher Ingenieure, Berlin, Beuth Verlag.
- VDI 3940 B.1. 2006. Measurement of odour impact by field inspection - Measurement of the impact frequency of recognizable odours - Grid measurement, Verein Deutscher Ingenieure, Berlin, Beuth Verlag.
- VDI 3940 B.2. 2006. Measurement of odour impact by field inspection - Measurement of the impact frequency of recognizable odours - Plume measurement, Verein Deutscher Ingenieure, Berlin, Beuth Verlag.
- VDI 3940 B.3. 2008. Measurement of odour in ambient air by field inspections - Determination of odour intensity and hedonic odour tone, Verein Deutscher Ingenieure, Berlin, Beuth Verlag.

PRÓBA OKREŚLENIA WPLYWU PYŁU DROBNEGO NA STAN ZDROWIA MIESZKAŃCÓW AGLOMERACJI WROCŁAWSKIEJ

AN ATTEMPT TO DETERMINE THE IMPACT OF FINE DUST ON THE ON THE HEALTH OF THE INHABITANTS OF WROCLAW

Izabela Sówka, Magdalena Fortuna, Anna Zwoździak, Justyna Rybak²

Zakład Ekologii, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, izabela.sowka@pwr.wroc.pl

² Zakład Biologii i Ekologii, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska

ABSTRACT

The results of the calculation of health risks due to air pollution with fine dust are presented. For this purpose, the data on dust concentrations measured during the spring 2011 in Wrocław and software AirQ have been used. The calculations showed that the highest relative risk of ailments caused by air pollution particulate PM10 concerns of asthma attacks in children. Comparing the results obtained for the fraction of PM2.5 and PM10 was found that the risk of air pollution caused by dust with diameters of 2.5 microns is two times higher than the fraction of PM10.

Keywords: health risk, urban atmosphere, PM1, PM2.5, PM10

1. Wprowadzenie

Powietrze atmosferyczne jako czynnik niezbędny człowiekowi do życia jest jednocześnie medium, w którym bardzo szybko rozprzestrzeniają się zanieczyszczenia niebezpieczne dla zdrowia. Łatwość i szybkość zmian składu chemicznego i fizycznego powietrza jest jednym z największych zagrożeń obszarów o podwyższonym ryzyku środowiskowym, do których należą m.in. aglomeracje miejskie.

Jakość powietrza ma bezpośredni wpływ na stan zdrowia i samopoczucie osób wystawionych na jego długotrwałą ekspozycję. Dolegliwości układu oddechowego takie, jak astma, rozedma płuc

i infekcje dróg oddechowych nasilają się w trakcie przebywania w obszarach podwyższonego zanieczyszczenia atmosfery. Czynnikiem znacznie obniżającym jakość powietrza jest pył zawieszony, w tym frakcje PM1, PM2.5 i PM10 (WHO, 1995, 2006).

Negatywny wpływ pyłu zawieszzonego na zdrowie został wykazany w wielu badaniach przeprowadzonych przez niezależne ośrodki naukowe. Według szacunków Światowej Organizacji Zdrowia pył zawieszony jest przyczyną zwiększonej umieralności (0,2-20%) i zwiększa ryzyko chorób układu oddechowego oraz układu krążenia. Szczególnie narażone są dzieci

oraz osoby starsze- po 60 roku życia (WHO, 2006).

Podjmując próbę określenia wpływu pyłu drobnego na stan zdrowia mieszkańców wybranej aglomeracji należy w pierwszej kolejności zdefiniować termin „zdrowie”. Korzystając ze słownika Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) można znaleźć przynajmniej trzy definicje tego pojęcia. Konstytucja WHO z 1946 roku określa- „zdrowie, to stan w pełni dobrego samopoczucia fizycznego, psychicznego i społecznego, a nie tylko nieobecność choroby lub niedomagania (ułomności)” (Wojnarowska, 2007). Uwzględniając fakt, iż zdrowie powinno być nadrzędną wartością jako podstawowe prawo każdego człowieka oraz to, że zaproponowana definicja nie pozwala na obiektywne pomiary, w słowniku WHO (WHO, 1989) zdefiniowano- „zdrowie odnosi się do redukcji śmiertelności, chorobowości i niepełnosprawności z powodu możliwych do wykrycia chorób lub zaburzeń oraz do wzrostu poziomu pozyskiwanego zdrowia”. w trakcie IV Międzynarodowej Konferencji na temat Promocji Zdrowia powstała definicja- „zdrowie jest zasobem umożliwiającym codzienne życie, a nie jest celem życia. Jest to pozytywna koncepcja podkreślająca znaczenie zasobów indywidualnych i społecznych, a także sprawności fizycznej.” Definicje te, sprrowadzają zdrowie do stanu statycznego, idealnego, trudnego do osiągnięcia przez większość ludzi nie uwzględniając dynamiki i złożoności uwarunkowań ludzkiego życia. w przeprowadzonych badaniach pod pojęciem zdrowia rozumiano poddającą się zmianom zdolność człowieka do osiągania maksymalnych możliwości fizycznych, psychicznych i społecznych połączonych z prawidłowymi reakcjami na wyzwania środowiskowe.

2. Metodyka badań pyłu drobnego

Badania przeprowadzono na zgromadzonym podczas pięciodobowej sesji pomiarowej pyłe drobnym, podzielonym na frakcje: cząstek < 1,0 μm , cząstek < 2.5 μm oraz cząstek < 10 μm . Podczas badań przeprowadzonych na terenie Wrocławia, określono stężenie pyłów drobnych w pięciu punktach pomiarowych w okresie od maja do lipca 2011 roku. Lokalizację punktów pomiarowych przedstawiono na rysunku 1.



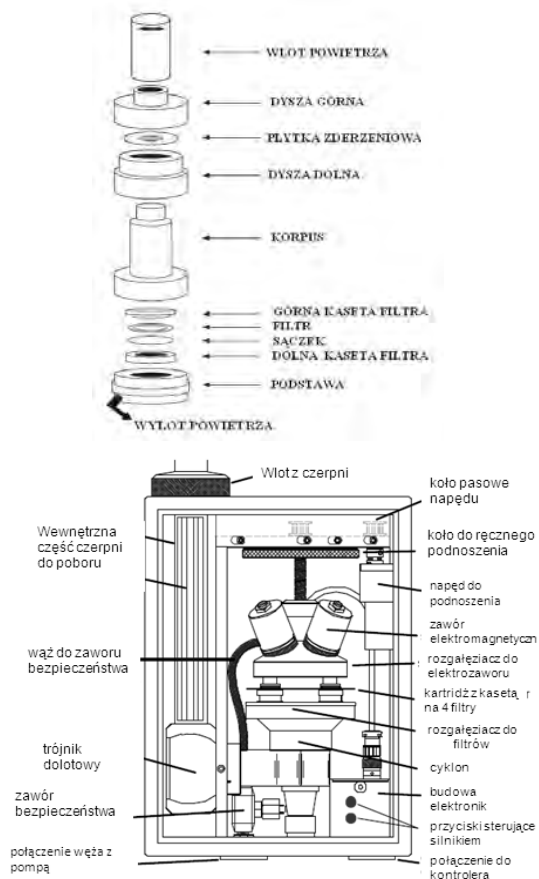
Rys. 1. Rozmieszczenie punktów pomiarowych na terenie Wrocławia (1. Ul. Międzyrzecka, 2. Plac Grunwaldzki, 3. Ul. Braci Gierymskich, 4. Ul. Długa, 5. Aleja Wiśniowa).

Wybierając lokalizację punktów pomiarowych kierowano się przede wszystkim stopniem narażenia obszaru na stopień zanieczyszczenia pyłem. Trzy punkty zlokalizowane zostały w pobliżu głównych szlaków komunikacyjnych Wrocławia (punkty nr 2, 4, 5), a pozostałe dwa (punkty nr 1, 3)- usytuowano na terenach rekreacyjnych.

Frakcje PM_{1.0} i PM₁₀ pobrano wykorzystując impaktory kaskadowe typu Harvard'a (MS&T Area Samplers, Air Diagnostics and Engineering, Inc., Harrison, ME, USA). Przepływ powietrza wymuszały ultra-ciche bezolejowe pompy

próżniowe (Air Diagnostics and Engineering, air sampling pump, model SP-280E). Pobór frakcji PM_{2,5} wykonano przy pomocy impaktora, który od kilkunastu lat jest stosowany w Stanach Zjednoczonych w Międzystanowym Programie Monitoringu Widzialności w Atmosferze IMPROVE (Interagency Monitoring of protected Visual Environment). Pył o średnicy cząstek < 2.5 μm zbierano na filtrach teflonowych (Whatman, 2 μm PTFE 46,2 mm, przepływ powietrza 22,8 dm³/min). Jako podłoża dla pyłów o średnicach cząstek < 1.0 μm i < 10 μm zastosowano

membrany teflonowe (Anderson Teflon Membrane Filters, 37 mm średnica filtru). Filtry były zważone przed i po poborze w celu określenia masy zebranego pyłu w poszczególnych frakcjach (PN-EN 14907:2006). Natężenie przepływu przy poborze cząstek < 1.0 μm wynosiło 23 L.min⁻¹, natomiast w przypadku cząstek < od 10 μm zastosowano przepływ 10 L.min⁻¹. Przepływ powietrza kontrolowany był za pomocą przepływomierza typu Ataris. Czas poboru ustalono na 24 h (PN-EN 123441:2006, Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2008).



Rys. 2. Schematy impaktorów wykorzystanych do poboru próbek pyłu zawieszonego: a) Impaktor Harvard'a, b) Impaktor IMPROVE (źródła rysunków: Sarmat i in. 2003, Improve 2005).

3. Wyniki badań

Pomiary stężeń pyłu drobnego

Wartości średnie oraz podstawowe statystyki opisowe dla frakcji pyłu zawieszono-ego PM1.0, PM2.5 oraz PM10 wyznaczone dla poszczególnych punktów pomiarowych zestawiono w tabeli nr 1. Uzyskane wyniki wykazują związek pomiędzy stężeniem pyłu drobnego a powietrzem atmosferycznym, a stopniem zurbanizowania terenu, na którym przeprowadzono pomiary. Przekroczenia zarejestrowano

przy Alei Wiśniowej, Placu Grunwaldz- kim i ulicy Długiej, czyli w punktach pomiarowych zlokalizowanych przy głównych szlakach komunikacyjnych Wrocławia. Stężenia pyłu zawierały się w przedziałach: 6,26 - 18,36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM1.0, 9,07 - 28,99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM2.5, 10,03 - 58,50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10. Największą liczbę przekroczeń w trakcie sesji pomiarowej zarejestrowano dla frakcji PM10 (10 przy- padków).

Tabela 1. Podstawowe statystyki opisowe obliczone dla stężeń pyłu drobnego zmierzonych we Wrocławiu

Frakcja pyłu	Punkt pomiarowy	Średnie stężenie [$\mu\text{m}/\text{m}^3$]	Stężenie minimalne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Stężenie maksymalne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Mediana	Odchylenie standardowe
PM1.0	1	10,1660	6,2609	13,0555	10,2987	2,5191
	2	10,1360	7,4683	14,0485	9,7087	2,4675
	3	14,7193	10,0636	17,5841	15,6478	3,0887
	4	11,4949	9,2770	15,3199	10,8722	2,1130
	5	14,2259	11,9411	18,3555	13,4538	2,2380
PM2.5	1	16,4804	12,3548	21,1919	16,5625	3,5447
	2	15,0902	9,0717	26,9854	12,1359	6,6956
	3	17,1914	10,8715	25,5695	18,1192	4,5568
	4	22,1371	16,3073	28,9908	21,7431	4,0036
	5	20,4695	15,0688	27,1838	20,4271	3,8991
PM10	1	18,5145	12,6835	28,0561	17,4787	5,1038
	2	24,2300	19,0751	30,3970	23,3763	4,0353
	3	15,3278	10,0301	23,4500	15,6894	5,0143
	4	29,6680	25,3370	38,8158	28,7958	4,5830
	5	44,8938	33,8083	58,4980	43,3071	8,4483

Analiza wpływu pyłu drobnego na stan zdrowia mieszkańców aglomeracji wrocławskiej

Do analizy wpływu pyłu drobnego na stan zdrowia zastosowano udostępniony przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) model AirQ (The Air Quality

Health Impact Assessment Tool). Model AirQ to specjalistyczne oprogramowanie, umożliwiające ocenę potencjalnego wpływu zanieczyszczonego powietrza na zdrowie człowieka dwóch kategoriach: śmiertelności oraz zachorowalności. Obie kategorie są wyrażane jako: (a) całkowita

liczba zgonów, bądź przypadków zachorowania, wywołanych ekspozycją danego czynnika/zanieczyszczenia lub (b) jako współczynnik (np. ilość przypadków na 100 000 ludności) określony dla konkretnego przedziału czasowego (np. rok). Rozpatrując poszczególne kategorie uzyskuje się ogólną liczbę przypadków (śmiertelnych/zachorowań) wywołanych konkretnym zanieczyszczeniem powietrza. Dodatkowo istnieje możliwość wyodrębnienia podgrupy przyczyn np. zachorowalność/ śmiertelność na choroby układu krążenia lub układu oddechowego. Istnieje także możliwość przeprowadzenia analiz dla wybranej grupy wiekowej. Wykorzystując AirQ możliwe jest przeprowadzenie analiz dla następujących zanieczyszczeń powietrza: pył całkowity, sadza, PM2.5, PM10, ditlenek siarki, ditlenek azotu, ozon, ołów oraz benzo-a-piren.

Wyniki stężeń pyłu uzyskane z pięciodobowej sesji pomiarowej pozwoliły na przeprowadzenie analiz ryzyka wystąpienia dolegliwości zdrowotnych na zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego pyłem zawieszonym PM10 oraz PM2.5. Przykładowe zestawienie wyników obliczeń przedstawiono w tabeli nr 2 oraz nr 3.

Z analizy przeprowadzonych obliczeń wynika iż największe względne ryzyko wystąpienia dolegliwości wywołanych zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego pyłem PM10 dotyczy ataków astmy u dzieci. W porównaniu z dorosłymi- dzieci są o prawie trzynaście razy bardziej narażone na wystąpienie ataków astmatycznych przy poziomie stężeń określonym podczas badań we Wrocławiu.

Tabela 2. Zestawienie wyników szacowanego ryzyka dla stężeń pyłu PM10.

Skutki narażenia na długotrwałą ekspozycję (PM10)	Ryzyko		
	względne	minimalne	maksymalne
Choroby układu oddechowego (śmiertelność)	1,0120	1,0080	1,0370
Choroby układu krążenia (śmiertelność)	1,0080	1,0050	1,0180
Śmiertelność całkowita	1,0074	1,0062	1,0086
Hospitalizacja- choroby układu oddechowego	1,0080	1,0048	1,0112
Hospitalizacja- choroby układu krążenia	1,0090	1,0060	1,0130
Atak astmy u dzieci	1,0510	1,0470	1,0550
Atak astmy u dorosłych	1,0040	1,0000	1,0080

Tabela 3. Porównanie wyników szacowanego ryzyka dla pyłu PM2.5 oraz PM10.

Skutki narażenia na długotrwałą ekspozycję na zanieczyszczone powietrze	Ryzyko		
	względne	minimalne	maksymalne
Śmiertelność całkowita PM10	1,00740	1,00620	1,00860
Śmiertelność całkowita PM2.5	1,01500	1,01100	1,01900

Porównując wyniki uzyskane dla frakcji PM_{2.5} oraz PM₁₀ można stwierdzić, że zagrożenie wywoływane przez zanieczyszczenie powietrza pyłem o średnicach < 2.5 μm jest dwa razy wyższe niż dla frakcji cząstek < 10 μm. Może to być m.in. przyczyną dużej zawartości metali ciężkich takich jak kadm, chrom, krzem i arsen w pyłe PM_{2.5}.

Wysokość ryzyka śmiertelności związanej z chorobami układu oddechowego potwierdza negatywny wpływ zanieczyszczenia atmosfery pyłem drobnym na zdrowie człowieka.

4. Podsumowanie

Wykorzystując dostępne dane dotyczące stężeń pyłu oraz oprogramowanie AirQ określono ryzyko związane z wpływem zanieczyszczeń powietrza pyłem drobnym na zdrowie mieszkańców aglomeracji wrocławskiej. Uzyskane wyniki wykazują niebezpieczeństwo podwyższonej zachorowalności, co może przekładać się na komfort życia mieszkańców miasta. Należy zwrócić uwagę, że grupą najbardziej narażoną na dolegliwości wywołane zanieczyszczeniem pyłowym są dzieci, dlatego ważne jest, aby stale monitorować poziom zanieczyszczeń oraz informować o niebezpiecznych przekroczeniach dopuszczalnych norm stężeń pyłu.

Pomiary zrealizowano w ramach grantu nr N N 305096639 pt. 'Wykorzystanie właściwości kumulacyjnych sieci pajęcznych do indykacji zanieczyszczeń komunikacyjnych'.

Podziękowania dla władz oraz przedstawicieli Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska we Wrocławiu za możliwość poboru próbek na terenie stacji monitoringu jakości powietrza zlokalizowanej przy ul. Wiśniowej we Wrocławiu.

Literatura

- CHAPMAN R.S.1; WATKINSON W.P.; DREHER K.L.; COSTA D.L, Ambient particulate matter and respiratory and cardiovascular illness in adults: particle-borne transition metals and the heart-lung axis, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 4, 3, December 1997, pp. 331-338(8)
- MAR TF, NORRIS GA, KOENIG JQ, LARSON TV. Associations between air pollution and mortality in Phoenix, 1995–1997. *Environ Health Perspect.*, 2000, 108, 347–353
- HAUCK H., BERNER A., FISCHER T., GOMISCEK B., KUNDI M., NEUBERGER M., PUXBAUM H., PREINING O., AUPHEP- team. APHEP- Austrian Project on Health Effects of Particulates – general overview., *Atm. Env.*, 2004, 38, 3905-3915
- IMPROVE Standard Operating Procedure, SOP 201 Version 3 (SOP 201-3), Sampler Maintenance by Site Operators, Crocker Nuclear Laboratory, Davis, 2005,
- JANSSEN NAH, SCHWARTZ J, ZANOBETTI A, SUH H. Air conditioning and source-specific particles as modifiers of the effect of PM₁₀ on hospital admissions for heart and lung disease. *Environ Health Perspect.*, 2002, 101, 43-49;
- LADEN F, NEAS LM, DOCKERY DW, SCHWARTZ J. Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities. *Environ Health Perspect.* 2000, 108 (10), 941-947
- MOSHAMMER H, HUTTER HP, HAUCK H, NEUBERGER M. Low levels of air pollution induce changes of lung function in a panel of school-

- children. *Eur Respir J.*, 2006, 27 (6), 1138-43
- OSTRO B, BROADWIN R, GREEN S, FENG W-Y, LIPSETT M. Fine particulate air pollution and mortality in nine California counties: results from CALFINE. *Environ Health Perspect.*, 2006, 114, 29–33
- PN-EN 14907:2006, Jakość powietrza atmosferycznego – Standardowa gravimetryczna metoda oznaczania frakcji masowej PM_{2,5} pyłu zawieszonego.
- PN-EN 123441:2006, Jakość powietrza. Oznaczanie frakcji PM₁₀ pyłu zawieszonego. Metoda odniesienia i procedura testu terenowego w celu wykazania równoważności stosowanej metody pomiarowej z metodą odniesienia.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 17 grudnia 2008 w sprawie dokonywanych ocen pomiarów substancji w powietrzu.
- SARNAT J., DEMOKRITOU F., KOUTRAKIS P., Measurement of fine, coarse and ultrafine particles. *Ann. Ist Super Sanità* 2003; 39(3):351-355.
- SPOLNIK, K. BELIKOV, K. VAN MEEL, E. Adriaenssens, F. De Roock R. Van Grieken, *Appl. Spectrosc.* 59 (2005) 1465.
- STÖLZEL M, BREITNER S, CYRYS J, PITZ M, WÖLKE G, KREYLING W, HEINRICH J, WICHMANN HE, PETERS A. Daily mortality and particulate matter in different size classes in Erfurt, Germany. *J Expo Sci Environ Epidemiol.*, 2007, 17(5), 458-67
- WHO (World Health Organization) Europe. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Geneva 2006.
- WHO (World Health Organization) Europe Health Promotion Glossary. Copenhagen, 1989.
- WHO (World Health Organization) Europe. Health risk of PM from long range transboundary air pollution, Copenhagen; 2006.
- WHO (World Health Organization) Monitoring ambient air quality for health impact assessment WHO Regional Publications, European Series, No. 85, 1995
- WOYNAROWSKA B., *Edukacja Zdrowotna*. Podręcznik akademicki. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, s.19

ZASTOSOWANIE WYBRANYCH NARZĘDZI MATEMATYCZNYCH ORAZ GEOSTATYSTYCZNYCH DO OCENY ZAPACHOWEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

APPLICATION OF SELECTED MATHEMATICAL AND GEOSTATISTICAL TOOLS TO ODOUR ASSESSMENT OF THE WASTEWATER TREATMENT PLANT

Izabela Sówka, Piotr Sobczyński, Maria Skrętowicz, Urszula Kita,
Jerzy Zwoździak

Zakład Ekologii, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska,
izabela.sowka@pwr.wroc.pl

ABSTRACTS

The paper presents the results of the calculations obtained by the Polish reference model and geostatistical method IDW (Inverse Distance Weighted). The object of this study was a mechanical-biological treatment plant with a higher degree of nutrient removal and complete reworking of generated sewage sludge. The use of selected tools made it possible to estimate the range of odor impact of the selected object (reference model) and the identification of areas with the greatest impact of odors (IDW interpolation). Calculations using the Polish reference model indicated the possibility of a odour concentration levels ranging over the value of $10u_E / m^3$ on area of about 4km from the investigated treatment plant. Geostatistical calculations performed using the method IDW for 13th and 16th July showed that the investigated object may be the cause of odour nuisance to areas inhabited by people located within about 200m and 1km, for July 13th and 16th, respectively.

Keywords: odour impact assessment, field inspections, modeling.

1. Wprowadzenie

Emisja odorantów z oczyszczalni ścieków jest częstą przyczyną uciążliwości zapachowej dla sąsiadujących terenów. Biorąc pod uwagę intensywny rozwój dużych ośrodków miejskich, coraz atrakcyjniejsze pod względem mieszkalnym stają się tereny podmiejskie, które wcześniej nie były rozpatrywane jako potencjalne miejsca zamieszkania dla osób pracujących w miastach. w związku z tym zdarzają się sytuacje kiedy nowe osiedla budowane są m.in. w okolicach oczyszczalni ścieków tym samym narażonymi na negatywne oddziaływanie oczyszczalni pod względem zapachowym.

Ocenę uciążliwości zapachowej danego obiektu można wykonać na podstawie pomiaru stężenia zapachowego, wyznaczenia wielkości emisji i określeniu rozprzestrzenia się odorantów za pomocą obliczeń przy zastosowaniu modelu matematycznego lub poprzez przeprowadzenie badań terenowych intensywności zapachu i obliczenia oraz wizualizację wyników przy pomocy narzędzi geostatystycznych.

W pracy przedstawiono wyniki obliczeń modelowych z zastosowaniem polskiego modelu referencyjnego oraz metody geostatystycznej Ważonych Odwrotno-

ści Odległości (IDW, ang. Inverse Distance Weighted). Obiektem badań była mechaniczno - biologiczna oczyszczalnia ścieków komunalnych o projektowanej równoważnej liczbie mieszkańców równej 1200000. Zastosowanie wybranych narzędzi pozwoliło na oszacowanie zasięgu zapachowego oddziaływania wybranego obiektu (model referencyjny) oraz wskazanie obszarów o największym oddziaływaniu odorów (interpolacja IDW).

2. Układ technologiczny badanej oczyszczalni

Analizowanym obiektem była mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków komunalnych z podwyższonym stopniem usuwania biogenów i pełną przeróbką wytwarzanych osadów ściekowych o projektowanej równoważnej liczbie mieszkańców równej 1200000. W pierwszej kolejności ścieki doprowadzane są do hali krat, gdzie usuwane są większe zanieczyszczenia stałe tzw. skratki. Następnie ścieki kierowane są do piaskowników napowietrzanych, skąd poprzez pompownię ścieków surowych trafiają na osadniki wstępne radialne. Po oczyszczaniu mechanicznym ścieki poddawane są oczyszczaniu biologicznemu w bioreaktorach podzielonych na komory niedotlenione do procesu predenitryfikacji, komory beztlenowe dla defosfatacji, komory niedotlenione do denitryfikacji i komory tlenowe dla nityfikacji. z bioreaktorów ścieki kierowane są do osadników wtórnych skąd część zsedymetowanego osadu biologicznego recykulowana jest do reaktorów biologicznych, a pozostały osad nadmierny przekazywany jest na obiekty gospodarki osadowej. Osad wstępny zagęszczony w zagęszczaczach grawitacyjnych oraz osad nadmierny zagęszczony mechanicznie na zagęszczarkach taśmowych poddawany jest procesowi beztlenowej fermentacji metanowej w Wydzie-

lonych Komorach Fermentacyjnych. Gaz fermentacyjny spalany jest w gazogeneratorach. Przefermentowany osad najpierw kierowany jest do zbiorników buforowych osadu przefermentowanego, a następnie do stacji mechanicznego odwadniania, gdzie odwadniany jest na prasach taśmowych, skąd trafia do Stacji Termicznego Suszenia Osadu. Wysuszony osad jest sprzedawany firmom zewnętrznym na cele energetyczne.

Oczyszczalnia ścieków, na której przeprowadzono badania, we wcześniejszych latach podjęła działania mające na celu zmniejszenie emisji odorantów do powietrza. w pierwszej kolejności poddano hermetyzacji najbardziej uciążliwe zapachowo obiekty: zagęszczacze grawitacyjne osadu wstępnego, stację odwadniania osadu, stację zagęszczania osadu oraz kanał dopływowy ścieków. w późniejszych latach zrealizowano hermetyzację piaskowników, osadników wstępnych, kanału międzyobiekowego oraz zbiorników buforowych osadu przefermentowanego.

3. Metodyka i wyniki badań

3.1. Wyznaczanie zasięgu oddziaływania zapachowego obiektu przy pomocy modelu referencyjnego

Wykonanie obliczeń rozprzestrzeniania się odorów z zastosowaniem polskiego modelu referencyjnego wymaga uzyskania danych opisujących źródła emisji, danych meteorologicznych a przede wszystkim określenia wielkości emisji odorów. Jako najbardziej uciążliwe zapachowo obiekty na oczyszczalniach ścieków komunalnych uważane są urządzenia do oczyszczania mechanicznego ścieków oraz obiekty gospodarki osadowej (Metcalf & Eddy, 2003). Dla analizowanej oczyszczalni ścieków wyselekcjonowano obiekty, dla których wyznaczono stężenia zapachu, w tym: halę krat, piaskowniki, kraty mię-

dzy osadnikami wstępnymi, zagęszczacze grawitacyjne osadu, osadniki wstępne, komory predenitryfikacji, defosfatacji, denitryfikacji i nitryfikacji, osadniki wtórne, zbiorniki osadu przefermentowanego, Stację Termicznego Suszenia Osadu, halę buforowa osadu wstępnego oraz poletka osadowe. W każdym punkcie pobrano próbki gazów do trzech worków. Poboru dokonano w maju i czerwcu 2011 roku zgodnie z metodyką opisaną w VDI 3880 oraz PN-EN 13725 podczas pogody bezdeszczowej. Do poboru użyto próbnika oraz worków z PTFE charakteryzujących się brakiem pochłaniania bądź wydzielania zapachów. Również inne elementy zestawu do poboru prób wykonane są z materiałów bezwonných, nie pochłaniających zapachu. Zgodnie z zaleceniami worki były uprzednio kondycjonowane. Pobór próbki opierał się na zasadzie pracy płuc. Próbki pobierane były w uśrednionym czasie 30s, 5 oraz 30 minut przy zastosowaniu próbnika chwilowego, standardowego, próbnika o przepływie 30-minutowym oraz pokryw (Sówka, 2011).

Bezpośrednio po poborze, próby zostały przetransportowane do Pracowni Badań Olfaktometrycznych w celu oznaczenia stężeń zapachowych. Pomiaru stężenia zapachowego dokonano przy zastosowaniu metody olfaktometrii dynamicznej, zgodnie z procedurami opisanymi w PN-EN: 13725 „Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej”. Urządzeniem pomiarowym był czterostanowiskowy olfaktometr TO8 wraz z niezbędnym oprzyrządowaniem. Zgodnie z normą badania prowadzone były w wyciszonym odizolowanym pomieszczeniu o stabilnych warunkach temperaturowych i oświetleniowych. Zespół pomiarowy złożony był z 4 probantów oraz jednego operatora. Probandzi wyselekcjonowani byli zgodnie z wytycznymi zawartymi

w normie przy użyciu substancji odniesienia jaką był n-butanol w azocie.

Podczas pomiaru próbka zanieczyszczzonego powietrza podłączona była do olfaktometru, a zadaniem probantów było sygnalizowanie, czy wyczuwają zapach w prezentowanym strumieniu gazów. Gazy rozcieńczane były bezwonnym powietrzem w sposób dynamiczny. Początkowe rozcieńczenie zostało dobrane tak, aby nie było możliwe stwierdzenie obecności zapachu.

Prezentowane rozcieńczenia były malejące. Wśród prezentowanych prób znajdowały się tzw. „ślepe próby” lub „próby zerowe”, w których zamiast zapachu było prezentowane czyste, bezwonne powietrze. Olfaktometr był połączony z komputerem z zainstalowanym specjalnym oprogramowaniem. Jeden pomiar składał się z czterech serii. Zebrane w komputerze wyniki zostały obliczone jako wynik pomiaru zespołowego - średnia geometryczna ze wszystkich pomiarów indywidualnych. Była to jednocześnie wartość stężenia odorów w danej próbie wyrażona w europejskich jednostkach zapachowych w metrze sześciennym (ou_E/m^3) zgodnie z PN-EN 13725:2007.

Przeprowadzone badania wykazały, że największe stężenie zapachu występuje w gazach emitowanych z biofiltra oczyszczającego powietrze ze Stacji Termicznego Suszenia Osadów, biofiltra przy hali krat, zagęszczacza osadu wstępnego, osadników wstępnych oraz z komór defosfatacji.

Wyniki obliczeń uzyskane przy zastosowaniu modelu referencyjnego

Przeprowadzone obliczenia polskim modelem referencyjnym według metodyki zawartej w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia w sprawie wartości odniesienia niektórych substancji w powietrzu pozwoliły na określenie za-

sięgu oddziaływania zapachowego oczyszczalni ścieków. Wyznaczono lokalizację oraz parametry wyselekcjonowanych źródeł emisji odorów, dla których oznaczane było stężenie zapachowe (wysokość, powierzchnię, prędkość oraz temperaturę gazów odlotowych), określono aerodynamiczną szorstkość terenu oraz dobrano parametry meteorologiczne dla analizowanego obszaru (statystykę stanów równowagi atmosfery, prędkości i kierunków wiatru). Za pomocą modelu, dla wielkości siatki obliczeniowej 4 x 4 km, przeprowadzono obliczenia stężeń maksymalnych zapachu uśrednionych dla jednej godziny oraz częstości przekroczeń stężenia zapachowego równego 1 ou_E/m³. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 1 oraz 2.

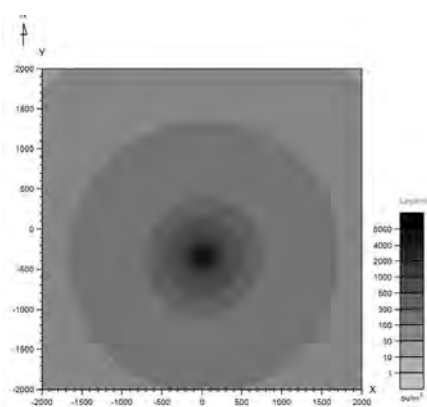
3.2. Wyznaczenie obszarów o największym oddziaływaniu odorów przy zastosowaniu interpolacji IDW

Pozyskanie dyskretnych danych przestrzennych - terenowe pomiary intensywności zapachu

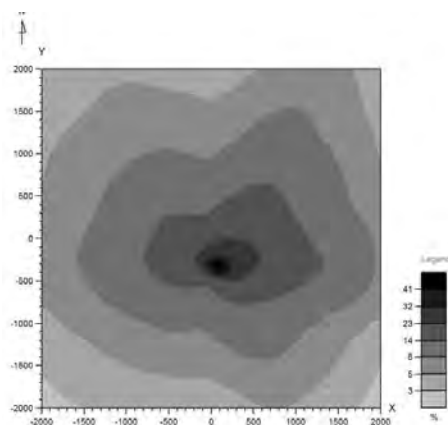
W celu wyznaczenia obszarów o największym oddziaływaniu odorów przeprowadzono pomiary terenowe. Celem badań było wyznaczenie częstotliwości oraz intensywności występowania charakterystycznych dla zakładu zapachów na badanym obszarze. Ze względu na przewagę wiatrów zachodnich i południowo-zachodnich i lokalizację osiedli mieszkalnych wyznaczono 104 punkty pomiarowe na terenie oczyszczalni ścieków oraz na wschód od niej. Punkty oddalone były od siebie o 200 m.

Rozmieszczenie punktów pomiarowych przedstawiono na rysunku 5. W badaniach terenowych wzięło udział 8 pełnoletnich, zdrowych oraz odpowiednio wyszkolonych osób, a także operator, którego zadaniem było m.in. wskazanie punktów pomiarowych. Osoby biorące

udział w badaniach terenowych zostały wcześniej przetestowane pod kątem wrażliwości węchowej, zgodnie z metodyką zawartą w normie PN-EN 13725 „Jakość powietrza – określanie stężenia substancji zapachowych metodą olfaktometrii dynamicznej”.



Rys. 1. Rozkład maksymalnych wartości stężeń zapachowych na terenie wokół analizowanej oczyszczalni ścieków.



Rys. 2. Rozkład częstości przekroczeń wartości dopuszczalnej stężenia zapachowego na terenie wokół analizowanej oczyszczalni ścieków.

3.2. Wyznaczenie obszarów o największym oddziaływaniu odorów przy zastosowaniu interpolacji IDW

Pozyskanie dyskretnych danych przestrzennych - terenowe pomiary intensywności zapachu

Badania przeprowadzone zostały w dniach 11-17 lipca 2011 roku. w każdym punkcie pomiarowym osoba oceniająca przez 10 minut, co 10 sekund, wachała otaczające powietrze notując jaki zapach wyczuła i podawała jego typ, stosując odpowiedni kod. Ponadto, podczas pomiarów zmierzona została intensywność charakterystycznych dla zakładu zapachów (za pomocą skali 1 do 6, gdzie 1 – bardzo słaby, 6 – ekstremalnie mocny). Do zapachów związanych z pracą analizowanej oczyszczalni ścieków należały: zapach kojarzony z zapachem osadników wstępnych, poletek osadowych, suszarni oraz bioreaktorów. Dodatkowo, rejestrowane były parametry meteorologiczne (moc i kierunek wiatru, zachmurzenie oraz opady). Aby zapewnić jak największą wiarygodność pomiarów, podczas badań, pomiary w danym punkcie pomiarowym wykonywane były co najmniej trzykrotnie, w różnych porach dnia (rano, w ciągu dnia, wieczór, noc), przez różnych oceniających, a punkty przyporządkowywane były losowo do eksperta i dnia oraz godziny pomiaru.

Z pozyskanych wyników sporządzono bazy danych, które zawierały między innymi współrzędne punktów pomiarowych oraz zanotowane w nich maksymalne wartości intensywności zapachu. Bazy danych wprowadzono do programu ArcGIS 10.0 firmy ESRI, dzięki czemu możliwa była wizualizacja siatki pomiarowej oraz wykonanie dalszych analiz przestrzennych.

Interpolacja w GIS metodą IDW

Wykonanie pomiarów terenowych

umożliwiło pozyskanie informacji o maksymalnej intensywności zapachu w wyznaczonych wcześniej punktach pomiarowych. Aby oszacować oddziaływanie zapachu na cały obszar, zastosowano interpolację, w wyniku czego z danych dyskretnych (punktowych) otrzymano dane powierzchniowe. Wśród wielu możliwych metod interpolacji geostatystycznej, zastosowano metodę Ważonych Odwrotności Odległości (*Inverse Distance Weighted*, IDW). Metoda ta jest prosta i szybka w wykonaniu, dając przy tym wiarygodne wyniki (Frączek, 2011) i nie są przekraczane wartości interpolowane, co jest istotne przy pomiarach, w których stosowana jest ścisła skala liczbowa. Należy jednak podkreślić, że metoda IDW, podobnie jak inne metody interpolacji przestrzennej jedynie szacuje wartości, z podaniem błędów tego szacowania i nie gwarantuje zrozumienia danych, przez co nie koryguje złych decyzji podjętych podczas tworzenia modelu (Sówka, 2011). W metodzie IDW wartość zmiennej w punkcie interpolacji wyznaczana jest jako średnia ważona z otaczających, wybranych do obliczeń punktów pomiarowych, dzięki czemu możliwe jest obliczenie zmiennej w dowolnym punkcie w terenie na podstawie danych pomiarowych (Frączek, 2011), (Longey, 2006). Wartość zmiennej w punkcie interpolacji $z(x)$ jest wyznaczana jako średnia wagowa z otaczających punktów pomiarowych (Sówka, 2011). Przed przystąpieniem do obliczeń przy zastosowaniu interpolacji IDW niezbędnym jest określenie parametrów, takich, jak: wartość potęgi (wagi) oraz liczba sąsiadów. Dodatkowym parametrem jest również promień wyszukiwania. Wartość potęgi reguluje znaczenie najbliższego otoczenia interpolowanego piksela, a wagi zmiennych gwałtowniej maleją z odległością przy wyższych wartościach potęg (Frączek, 2011).

Zastosowanie więc wyższych wartości potęgi zwiększa wpływ bliżej położonych punktów.

Interpolacja danych została przeprowadzona dla zanotowanych w poszczególnych punktach siatki maksymalnych wartości intensywności zapachu. Wykonano obliczenia dla różnych kombinacji parametrów: 6 lub 10 sąsiadów i potęgi 2 lub zoptymalizowanej, przy stałym promieniu wyszukiwania. Porównano wartości błędów (błąd średni oraz średni błąd kwadratowy) dla każdej opcji i wybrano te, dla których błędy były najmniejsze. Wartości parametrów dla dwóch dni pomiarów, 13 i 16 lipca (wybrane warianty) oraz wartości obliczonych błędów zestawiono w tabeli 1.

4. Dyskusja wyników badań

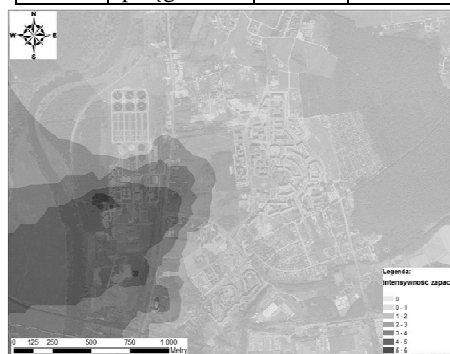
Obliczenia przy zastosowaniu polskiego modelu referencyjnego wskazały wstępnie na możliwość wystąpienia na analizowanym obszarze poziomów stężeń zapachowych przekraczających wartość $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$. Obliczenia stężeń maksymalnych uśrednionych dla jednej godziny w siatce o wymiarach $4 \times 4 \text{ km}$ wskazały, że na całym terenie objętym obliczeniami stężenie zapachu może przekroczyć wartość $10 \text{ ou}_E/\text{m}^3$. Wyniki obliczeń częstości przekroczeń wartości stężenia zapachu równego $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ wskazały natomiast, że częstość przekroczeń większa od 8% będzie występować w odległości do 2 km od oczyszczalni ścieków.

Wyniki przeprowadzonej interpolacji intensywności zapachu przedstawiono na rysunkach 3 (dla 13 lipca) i 4 (dla 16 lipca).

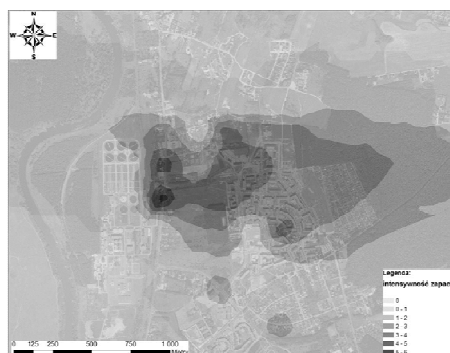
Potencjalnie najbardziej narażone na oddziaływanie zapachowe są tereny na wschód oraz północny-wschód od oczyszczalni ścieków ze względu na przewagę wiatrów zachodnich i południowo-zachodnich.

Tabela 1. Wybrane warianty interpolacji IDW i średnie błędy obliczone na podstawie walidacji krzyżowej dla 13 oraz 16 lipca.

Dzień pomiaru	Parametry interpolacji	Błąd średni	Średni błąd kwadratowy
13 lipca	liczba sąsiadów: 6 potęga: 1 (zoptymalizowana)	0,015	1,017
16 lipca	liczba sąsiadów: 10 potęga: 2	0,009	0,919



Ry 3. Rozkład przestrzenny intensywności zapachu emitowanego z oczyszczalni ścieków dla dnia 13 lipca 2011 roku.



Rys. 4. Rozkład przestrzenny intensywności zapachu emitowanego z oczyszczalni ścieków dla dnia 16 lipca 2011 roku.

Symulacja rozprzestrzeniania się odorów pozwoliła na określenie z zadowalającym przybliżeniem zasięgu oddziaływania zapachowego oczyszczalni ścieków i była podstawą do zaplanowania badań terenowych mających na celu wskazanie obszarów o największym oddziaływaniu odorów.

Przeprowadzone obliczenia geostatystyczne przy użyciu metody IDW dla dni 13 i 16 lipca pokazują, że oczyszczalnia ścieków może być przyczyną uciążliwości zapachowej dla terenów zamieszkałych przez ludzi, znajdujących na wschód od analizowanego obiektu. Wyniki z dnia 13 oraz 16 lipca reprezentują odmienne sytuacje meteorologiczne. Wyznaczone różnice wiatrów dla poszczególnych dni pomiarów terenowych wskazują, że dnia 13 lipca występowały wiatry wschodnie i południowo-wschodnie, natomiast 16 lipca przeważały wiatry południowo-zachodnie. Analiza wyników interpolacji z dnia 16 lipca wskazała, że zapachy z oczyszczalni ścieków były wyraźnie wyczuwalne nawet dla osiedli mieszkalnych oddalonych o ponad 1 km od oczyszczalni w kierunku wschodnim od badanego obiektu, w bezpośrednim sąsiedztwie oczyszczalni intensywność zapachu osiągała wartości największe, dochodzące nawet do wartości 6 (maksymalnej) w skali intensywności. Z kolei wyniki obliczeń dla dnia 13 lipca, dla danych z pomiarów terenowych mających miejsce podczas występowania innej sytuacji meteorologicznej (wiatry wschodnie i południowo-zachodnie), wskazały na znikome oddziaływanie zapachowe na terenach zamieszkałych przez ludzi – na wschód od oczyszczalni zapachy były wyczuwalne w bardzo małej odległości (do 200 m) - wartości intensywności zapachu osiągały wartości nie przekraczające 3. Smuga odorowa rozprzestrzeniła się wówczas w kierunku zachodnim, gdzie

znajdują się tereny bez zabudowy mieszkalnej.

5. Podsumowanie

Badania uciążliwości zapachowej, szczególnie rozprzestrzeniania się odorów w atmosferze, ze względu na specyfikę tych zanieczyszczeń są zagadnieniami skomplikowanymi. Badania terenowe oraz obliczenia matematyczne za pomocą odpowiednich modeli są jednymi z metod badania uciążliwości zapachowej. Uzyskanie danych z pomiarów terenowych jest kłopotliwe ze względu na czasochłonność oraz konieczność zaangażowania zasobów ludzkich niezbędnych do prawidłowego przeprowadzenia badań na rozległym obszarze. Interpolacja wykonana na podstawie danych z pomiarów w stałej siatce pozwala oszacować uciążliwość zapachową na badanym terenie, ograniczając przy tym koszty i czasochłonność pomiarów.

Stosowany w Polsce model referencyjny umożliwia badanie zjawiska rozprzestrzeniania odorów. Jednak na bazie wejściowych danych meteorologicznych uśrednionych dla roku, czy wielolecia – jego zastosowanie do opisu krótkoterminowych zmian stężeń zapachu może być niemożliwe. Do tych celów można zastosować m.in. badania terenowe oraz metody geostatystyczne.

Najczęściej stosowanymi do rozprzestrzeniania odorów z oczyszczalni ścieków na świecie modelami matematycznymi są modele ISC, AERMOD oraz ADMS. (Stuetz, 2001). Jako dane wejściowe ww. modelach uwzględniane są dokładniejsze informacje nt. ukształtowania i zagospodarowania terenu, parametrów meteorologicznych (np. ciśnienia i temperatury powietrza atmosferycznego, prędkości i kierunku wiatru, wysokości podstawy chmur). Parametrów, uśrednianych do krótszych odstępów

czasowych w porównaniu do polskiego modelu referencyjnego, co może znacząco wpływać na dokładność otrzymywanych wyników obliczeń.

Praca zrealizowana w ramach projektu 'Przedsiębiorczy doktorant – inwestycja w innowacyjny rozwój regionu'.

Projekt finansowany z funduszy europejskich – program operacyjny 'Kapitał ludzki, Priorytet VIII Regionalne Kadry gospodarki, działanie 8.2. Transfer wiedzy, Poddziałanie 8.2.2. Regionalne Strategie Innowacji'.

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPOJNOŚCI

Literatura

- FRĄCZEK W., PAŹ M. 2011. ArcGIS *Geostatistical Analyst*. Wprowadzenie do Geostatystyki. Wykłady. ESRI Polska.
- KOŚMIDER, J. & MAZUR-CHRZANOWSKA B. 2003. *Odory*. PWN Warszawa:190-195.
- Metcalf, Eddy. 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Mc Graw-Hill.
- LONGLEY A., GOODCHILD M.F., MAGUIRE D.J. 2006. *GIS. Teoria i praktyka*, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa.
- NAGARAJ A., SATTLER M., 2005, Correlating emissions with time and temperature to predict worst-case emissions from open liquid area sources, *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 55, s. 1077-1084
- Polska Norma PN-EN 13725:2007. Jakość powietrza – określanie stężenia substancji zapachowych metodą olfaktometrii dynamicznej.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. 2010 nr 16 poz. 87).
- SÓWKA I., SKRĘTOWICZ M., NYCH A., ZWOŹDZIAK P., ZWOŹDZIAK J., 2011, Zastosowanie metod geostatystycznych do interpolacji intensywności zapachów emitowanych z zakładów przemysłowych, *Przemysł Chemiczny*, 90/5, s. 174-178.
- SÓWKA I. : Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Nr 90, seria Monografia nr 55. Wrocław 2011.
- STUETZ R., FRECHEN F. 2001. *Odours in Wastewater Treatment: Measurement, Modelling and Control*. IWA Publishing,
- VDI 3880 - Draft: *Olfactometry - Static sampling*. 2009. Berlin, Beuth Verlag, 2009.

TECHNOGENICZNE ZANIECZYSZCZENIE GLEB PARKOWO-LEŚNYCH W GOP I JEGO KONSEKWENCJE EKOLOGICZNE

TECHNOGENIC CONTAMINATION OF SOILS IN URBAN PARKS AND FORESTS AND ITS ECOLOGICAL CONSEQUENCES

Zygmunt Strzyszczyk, Marzena Rachwał

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk,
ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, e-mail: zygmunt@ipis.zabrze.pl

ABSTRACT

The aim of presented study was to determine the level of soil contamination in parks and urban forests in Upper Silesian Industrial District (USIR) and its impact on vegetation. In spite of being endangered for deposition of many pollutants, these areas have performed a recreation function for its inhabitants who often collect there mushrooms and fruits. Magnetic susceptibility of soils in 3 chosen urban parks was measured in order to determine sites with potential hazard of heavy metal contamination. Soil samples, as well as mushrooms and forest fruits were investigated in respect of contents of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (only soils). Results showed a huge diversity in soil magnetic susceptibility values and content of heavy metals, which exceeded threshold values in most samples. High contents of Pb and Cd in mushrooms and forest fruits testified their health hazard for animals and people.

Keywords: magnetic susceptibility, heavy metals, urban parks and forests, eatable mushrooms, forest fruits

1. Wprowadzenie

Pyły emitowane przez zakłady przemysłowe, zwłaszcza te, w których stosowane są procesy wysokotemperaturowe i spalane są paliwa kopalne (głównie energetyka, metalurgia, koksownictwo, przemysł cementowy i ceramiczny), są źródłem różnego rodzaju substancji zanieczyszczających poszczególne komponenty środowiska naturalnego, do których zaliczyć należy m.in. ferrimagnetyki oraz metale ciężkie i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Ferrimagnetyki są minerałami żelaza (magnetyt, maghemit, pirotyt, hematyt), których obecność w wierzchnich poziomach gleb

można stwierdzić dzięki zastosowaniu metody magnetometrii glebowej, polegającej na pomiarach podatności magnetycznej górnej warstwy gleby. Ferrimagnetyki charakteryzują się wysokimi wartościami podatności magnetycznej, które są wprost proporcjonalne do ich zawartości w badanym materiale (Thompson Oldfield 1986, Cornell i Schwertmann 1996, Maher 1998, Peters i Thompson 1998). Jednocześnie uważane są one za nośniki metali ciężkich, które mogą być np. zaadsorbowane na powierzchni ich cząstek lub też wprowadzone do ich sieci krystalicznej (Hullet i in. 1980, Hansen in.

1981, Vassilev i in. 2004, Magiera i in. 2009). Wielu badaczy stwierdziło silną zależność korelacyjną między podatnością magnetyczną gleb i pyłów a zawartością w nich metali ciężkich (Strzyszc i Magiera 1998, Scholger 1998, Magiera i in. 2003, Spiteri i in. 2005). Dlatego pomiary podatności magnetycznej wykorzystywane są już od wielu lat do identyfikacji miejsc potencjalnej kumulacji metali ciężkich w glebie. w rejonach przemysłowych, takich jak Górnośląski Okręg Przemysłowy (GOP) gleby przez wiele lat były narażone na depozycję pyłów przemysłowych, które uległy w niej akumulacji i mogą stanowić zagrożenie dla ekosystemu nawet wtedy, gdy poziom emisji przemysłowych uległ znacznej redukcji. Gleba, w przeciwieństwie do powietrza, wody, ma ograniczone zdolności samooczyszczania. Szczególnie narażone są gleby leśne, które charakteryzują się z reguły kwaśnym odczynem, wpływającym na wzrost mobilności metali ciężkich.

Lasy i parki miejskie występujące na obszarze GOP pełnią wiele funkcji, m.in. są miejscem rekreacji dla mieszkańców, którzy często zbierają grzyby i owoce runa leśnego w celach konsumpcyjnych. w GOP bardzo istotną funkcją zieleni miejskiej: niskiej i wysokiej jest ograniczenie zanieczyszczeń pyłowych i gazowych powietrza. Roślinność pełni rolę swoistego filtra pyłowego, zatrzymującego znaczne ilości metali ciężkich w swojej biomacie. Badania na terenie Warszawy wykazały, że na 1 ha trawnika parkowego gromadzi się od 1,5 do 2,5 t pyłu w ciągu roku, a trawnika przyulicznego – 2,6 do 5,0 t pyłu rocznie (Zimny 2005).

W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w ramach projektu badawczego nr 2 P04G 125 26 pt. „Zastosowanie magnetometrii glebowej do oceny ekologicznej terenów parkowo-leśnych

centralnej części GOP w celu szybkiego wykrywania miejsc potencjalnych zagrożeń” sfinansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

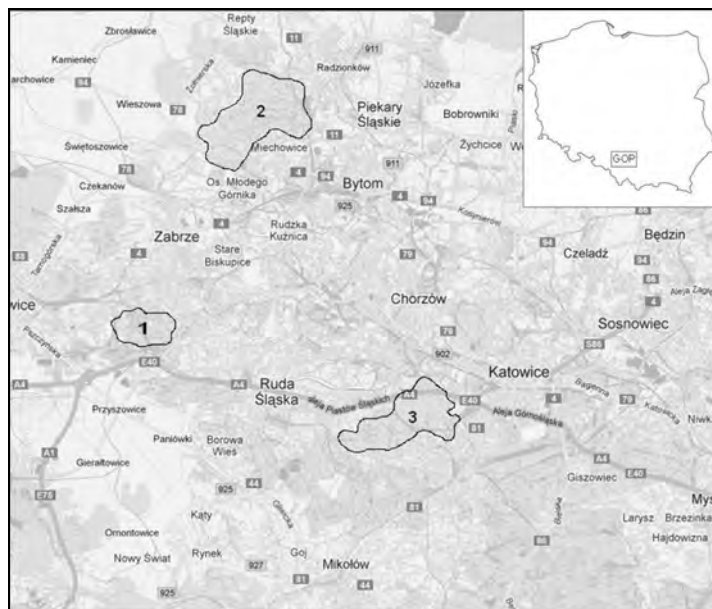
Celem badań było określenie stopnia zanieczyszczenia gleb parkowo-leśnych z wykorzystaniem metody magnetometrii glebowej oraz klasycznych analiz na zawartość metali ciężkich i WWA. Badaniom poddano również grzyby jadalne, owoce runa leśnego, aby określić, czy zanieczyszczenia nagromadzone w glebie kumulują się też w roślinach, stwarzając realne zagrożenie ekologiczne.

2. Materiały i metody

Badania prowadzono na terenie Parku Powstańców Śl. w Zabrze, Parku im. Osmańczyka w Bytomiu oraz Lasów Panewnicko-Kochłowickich w Katowicach (Rys. 1).

Pomiary objętościowej podatności magnetycznej κ w terenie prowadzono w gestych siatkach pomiarowych (od 200 × 200 do 500 × 500 m), uzależnionych od powierzchni i warunków terenowych danego obiektu, przy użyciu miernika podatności magnetycznej Bartington MS2D. W celu odczytania pozycji geograficznej każdego punktu pomiarowego zastosowano urządzenie GPS.

Na podstawie wyników terenowych pomiarów κ sporządzone zostały mapy objętościowej podatności magnetycznej i na ich podstawie wybrano miejsca poboru próbek glebowych do dalszych analiz chemicznych na zawartość metali ciężkich (metodą ASA po uprzedniej ekstrakcji 2M kwasem azotowym) i WWA (metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem fluorescencyjnym) oraz laboratoryjnych pomiarów κ w dwóch częstotliwościach przy użyciu miernika Bartington MS2B.



Rys. 1. Lokalizacja obiektów badań: 1 – Park Powstańców Śląskich w Zabrze, 2 – Park im. Osmańczyka w Bytomiu, 3 – Lasy Panewnico-Kochłowickie.

Na ich podstawie obliczono wartość specyficznej podatności magnetycznej χ , która uwzględnia gęstość próbki. Metodą potencjometryczną oznaczono odczyn gleby w roztworze wodnym i KCl.

W okresie letnio-jesiennym zebrano próbki grzybów jadalnych i owoców maliny pospolitej. Próbki roślinne zostały wysuszone (bez płukania), zmineralizowane na sucho, a następnie, zgodnie z procedurą podaną przez Ostrowską i in. (1991) podane analizie na zawartość metali ciężkich metodą ASA.

3. Rezultaty

Wyniki zarówno pomiarów podatności magnetycznej, jak i analiz chemicznych były bardzo zróżnicowane na wszystkich badanych obiektach (Tabeli 1).

Park Powstańców Śl. w Zabrze leży w południowej części miasta w bezpośrednim sąsiedztwie byłej koksowni Makoszowy, w rejonie emisji z elektrocie-

płowni kopalń Sośnica-Makoszowy i Bielszowice oraz tzw. niskiej emisji z pobliskich osiedli mieszkaniowych. Opad pyłu w tym rejonie był zawsze bardzo wysoki. w latach 1970-1990 2-5 krotnie przekraczał wartość dopuszczalną: $200\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$, a w 2002-2004, po okresie spadku przekroczenie nadal występowało.

Wartości κ wahały się od 11,8 do $129,0 \times 10^{-5}$ SI, przy średniej $47,5 \times 10^{-5}$ SI. Najwyższą wartość odnotowano w północnej części parku na jego granicy z osiedlem mieszkaniowym, w pobliżu dzikiego wysypiska śmieci.

Zawartości metali ciężkich również wykazują się dużym zróżnicowaniem. Zawartości ołowiu i kadmu tylko w jednym punkcie nie przekraczają wartości dopuszczalnej $50\text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $0,8\text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Desaules i in. 2001). Zawartość dopuszczalna cynku ($150\text{ mg Zn}\cdot\text{kg}^{-1}$) została przekroczona w 4 próbkach

Tabela 1. Zestawienie wartości minimalnych, maksymalnych, średnich oraz median badanych parametrów dla poszczególnych obiektów badań.

Nazwa	Park Powstańców Śl.	Park im. Osmańczyka	Lasy P-K ^a
podatność magnetyczna terenowa κ ($\times 10^{-5}$ SI)			
n ^b	79	97	77
min.	11,8	19,8	14,2
max.	129,0	135,6	116,9
średnia	47,5	57,1	67,1
mediana	45,5	53,3	68,3
V ^c	39	40	35
podatność magnetyczna specyficzna ($\times 10^{-8}$ m ³ ·kg ⁻¹)			
n ^b	15	15	17
min.	80,1	196,0	104,8
max.	636,0	657,1	1036,8
średnia	265,0	367,0	435,2
mediana	269,9	310,8	332,6
V ^c	64	35	67
zawartość Zn (mg·kg ⁻¹)			
n ^b	15	15	17
min.	41	132	88
max.	240	24640	688
średnia	120	2016	
mediana	104	452	208
V ^c	54	311	56
zawartość Pb (mg·kg ⁻¹)			
n ^b	15	15	17
min.	48	200	63
max.	256	1544	796
średnia	138	611	359
mediana	135	516	324
V ^c	50	56	66
zawartość Cd (mg·kg ⁻¹)			
n ^b	15	15	17
min.	0,8	3,8	1,3
max.	4,7	50,2	12,1
średnia	2,8	11,7	4,4
mediana	3,0	8,3	4,0
V ^c	45	99	57
suma 9WWA (mg·kg ⁻¹)			
n ^b	9	9	9
min.	0,12	0,71	1,4
max.	9,73	11,75	5,8
średnia	3,01	2,33	3,3
mediana	1,71	1,83	3,4
V ^c	98	104	43
pH gleby w H ₂ O			
n ^b	15	15	17
min.	3,75	3,75	3,75
max.	5,90	5,97	5,05 (7,44)
pH gleby w KCl			
n ^b	15	15	17
min.	3,24	2,98	3,3
max.	5,34	5,67	4,49 (7,18)

^aP-K: Panewnisko-Kochłowieckie; ^bn: liczba punktów pomiarowych; ^cV: współczynnik zmienności (%).

W 6 próbkach (na 9 badanych) wystąpiły również przekroczenia dopuszczalnej sumy 9WWA określonej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska (2002) oraz zawartości benzo(a)pirenu – prawie we wszystkich próbkach.

Park im. Osmańczyka w Bytomiu położony jest najbardziej na północ w stosunku do pozostałych obiektów i podlega wpływowi emisji z zakładów przemysłowych zlokalizowanych na terenie miast Bytomia i Zabrze. Opad pyłu w tym rejonie do początku lat dziewięćdziesiątych był rzędu kilkuset $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$, ale w latach następnych nie przekraczał poziomu $200\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$.

Podatność magnetyczna κ gleb Parku w Bytomiu była zróżnicowana i nieco wyższa niż w parku zabrzańskim (od 19,8 do $135,6\times 10^{-5}$ SI). Południowa część Parku charakteryzuje się wyższymi wartościami κ niż część północna, co jest odzwierciedleniem wpływu zanieczyszczeń pochodzących z emitorów zlokalizowanych w sąsiedztwie: huty i koksowni w Bytomiu-Bobrku, Koksowni Jadwiga, Elektrowni Miechowice oraz elektrociepłowni w Zabrzu Rokitnicy.

Na całym obszarze Parku Osmańczyka zawartość metali ciężkich jest bardzo wysoka. w stosunku do pozostałych badanych obiektów w glebach tego parku zaobserwowano największe zawartości Zn, Pb i Cd, jak również największe ich wahania (Tab. 1). Ich ilości we wszystkich punktach pomiarowych wielokrotnie przekraczają dopuszczalne normy. Tylko w dwóch punktach zawartość cynku jest nieco niższa od wartości granicznej $150\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (132 i $140\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Przyczyną tak dużego nagromadzenia metali ciężkich nie są emisje przemysłowe, ale głównie utwory triasowe, wapienie i dolomity, bogate w rudy cynku, ołowiu, kadmu, pokrywające znaczny obszar badanego

parku. Wschodnie tych utworów występują w rejonie Bytomia, Stolarzowic oraz Tarnowskich Gór.

Suma zawartości 9WWA waha się od 0,7 do $11,5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a wartość graniczna przekroczona jest w 7 próbach na 9 pobranych. Natomiast ilość toksycznego benzo(a)pirenu wielokrotnie przewyższa dopuszczalną wartość.

Lasy Panewnicko-Kochłowskie są wysunięte najbardziej na południe. Zlokalizowane są na obszarze 3 miast: Rudy Śl., Chorzowa i Katowic, w pobliżu licznych emitorów zanieczyszczeń pyłowych. Jednak opad pyłu na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat był najniższy w porównaniu z pozostałymi parkami. Wartość graniczna opadu pyłu ($200\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$) była przekraczana do 1981 roku, w latach następnych sukcesywnie spadała i obecnie utrzymuje się na poziomie poniżej $50\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$.

Podatność magnetyczna gleb w Lasach Panewnicko-Kochłowskich waha się od 14,2 do $116,9\times 10^{-5}$. Wyższe wartości podatności magnetycznej stwierdzono w części północno-wschodniej badanego obszaru (Kochłowice, Chorzów) w porównaniu z częścią południową. Na obszar ten mogą napływać zanieczyszczenia z Elektrowni Halemba, Huty Pokój w Rudzie Śląskiej, Batory w Chorzowie, Zgoda w Świętochłowicach, a także z tzw. emisji niskiej z miast i osiedli, otaczających lasy.

Zawartość metali ciężkich w próbkach glebowych z tego parku, określona w 2M HNO_3 jest zróżnicowana. Zawartość ołowiu i kadmu we wszystkich przypadkach przekracza wartość graniczną. Tylko w dwóch próbkach zawartość cynku mieści się w normie ($<150\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Suma zawartości 9WWA waha się od 1,4 do $5,8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i przekracza, podobnie jak zawartość benzo(a)pirenu, dopuszczalną wartość we wszystkich próbkach.

Zarówno grzyby, jak i maliny nie występowały na wszystkich obiektach badań. Grzyby jadalne zebrano na terenie Parku Osmańczyka w Bytomiu (podgrzybek brunatny *Xerocomus badius*, koźlarz babka *Leccinum scabrum*) oraz w Parku Powstańców Śl. (podgrzybki *Xerocomus badius*, opieńki *Armillariella mellea*), a owoce maliny pospolitej *Rubus idaeus* L.–w Lasach Panewnicko-Kochłowickich w Parku Osmańczyka. Od 2006 roku obowiązuje w Polsce Rozporządzenie Komisji Wspólnot Europejskich (KWE) nr 1881/2006 (2006), ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, w tym z metali ciężkich uwzględniony został tylko poziom ołowiu, kadmu, rtęci i cyny w świeżej masie.

Dla grzybów dopuszczalny poziom ołowiu określono na $0,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a kadmu na $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ świeżej masy, natomiast dopuszczalny poziom Pb i Cd w jagodach i małych owocach wynosi odpowiednio $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $0,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Rozporządzenie KWE 2006). Stąd zebrane owoce malin uznać należy za bardzo zanieczyszczone, ponieważ dopuszczalna zawartość ołowiu tylko w dwóch próbkach spełnia warunki Rozporządzenia KWE, kadmu jest przekroczona przynajmniej dwukrotnie we wszystkich próbkach (Tabela 2).

W badanych grzybach dopuszczalny poziom ołowiu został przekroczony w ponad 70% próbek, a kadmu w ponad 60% (Tab. 3).

4. Dyskusja

Badane obiekty charakteryzują się podwyższonymi wartościami podatności magnetycznej (często powyżej 100×10^{-5} SI), kwaśnym odczynem gleby oraz przekraczającymi wartości dopuszczalne zawartościami metali ciężkich i WWA w glebach.

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ świeżej masy próbek roślinnych – w owocach maliny właściwej (*Rubus idaeus* L.)

Park im. Osmańczyka			
Numer	Zn	Pb	Cd
1	11,6	0,7	0,2
2	11,5	0,6	0,3
3	10,3	0,7	0,1
4	10,7	0	0,1
Lasy Panewnicko-Kochłowickie			
5	13,2	0,9	0,3
6	13,2	0	0,3
7	12,4	0,7	0,2

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ świeżej masy próbek roślinnych – w grzybach jadalnych (podgrzybku brunatnym – Pod. br., koźlarzu babce - Koź. bab., opieńkach) z rozróżnieniem na kapelusze (k) i trzonki (t)

Gatunek	Zn	Pb	Cd
Park im. Osmańczyka			
Pod. br. (k)	21,3	0,7	0,9
Pod. br. (k)	24,4	0,7	1,3
Pod. br. (t)	17,1	0,5	0,4
Koź. bab. (k)	36,7	1,1	0,7
Koź. bab. (t)	14,0	0,5	0,1
Koź. bab. (k)	37,6	2,3	1,7
Koź. bab. (t)	22,7	0,8	1,2
Park Powstańców Śląskich			
Pod.br. opieńki	16,8	1,0	2,5
dop. zawartość	0,3	0,2	

Analizując wartości mediany i średniej podatności magnetycznej, badane obiekty można uszeregować od mniej do bardziej zanieczyszczonych: Park Powstańców Śląskich w Zabrze, Park im. Osmańczyka w Bytomiu, Lasy Panewnicko-Kochłowickie w Katowicach. Różnice w wartościach podatności magnetycznej wynikają nie tylko z rodzaju źródeł emisji zanieczyszczeń sąsiadujących z obiektami i odległości od nich, ale także od podłoża i zróżnicowania drzewostanów w poszczególnych parkach. Wysokie współczynniki

korelacji (ponad 0,9 dla Pb) między podatnością magnetyczną a zawartością metali ciężkich dla Parku w Zabrze i Lasów Panewnicko-Kochłowniczych świadczą o technogenicznym pochodzeniu metali (Strzyszczyk 1993, 2004, Zawadzki i in. 2009). w przypadku Parku im. Osmańczyka uzyskano niskie wartości współczynników korelacji, ponieważ zawartości metali ciężkich w glebach całego parku są bardzo wysokie i znacznie przekraczają wartości dopuszczalne. Przyczyną takiego stanu, oprócz obecności pyłów pochodzenia technogenicznego zdeponowanych na powierzchni gleby, jest występowanie na badanym terenie utworów triasowych wykształconych w postaci wapieni i dolomitów bogatych w rudę cynku, ołowiu, kadmu i miedzi (Zawadzki i in. 2008).

Wysoka jest również zawartość WWA w badanych glebach, co łącznie z zawartością metali ciężkich wskazuje na znaczne zagrożenie ekologiczne tych obszarów. WWA są związkami toksycznymi o silnym działaniu kancerogennym, których źródłem w glebie są imisje pochodzące głównie z koksownictwa, a także hutnictwa, ciepłownictwa, palenisk domowych, spalarni odpadów oraz spalin pojazdów mechanicznych.

Badania poziomu zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego wykazały, że pyły (często we frakcjach reperybilnych) zawierają ponadnormatywne zawartości metali ciężkich i WWA (Konieczny i in. 2010, Rogula-Kozłowska i in. 2011), które nie tylko dostają się do gleby, ale osadzają się na nadziemnych częściach roślin lasów i parków (zatykając aparaty asymilacyjne, a tym samym zakłócając proces fotosyntezy), a będąc źródłem pożywienia fauny leśnej oraz w pewnym stopniu ludności korzystającej z tych terenów – przedostają się do łańcucha troficznego.

Potwierdzeniem tego faktu są wyniki

analiz na zawartość metali ciężkich w grzybach jadalnych i owocach runa leśnego zebranych na terenie badanych obiektów. Dopuszczalne zawartości ołowiu i kadmu są przekroczone w większości badanych próbek grzybów, przy czym zaobserwowano większą akumulację w kapeluszach niż w trzonkach grzybów. Zawartości metali ciężkich różnią się również w zależności od gatunku grzyba. w przypadku badanych próbek grzybów więcej metali ciężkich jest w kapeluszach koźlarza babki (*Leccinum scabrum*) w porównaniu z podgrzybkami brunatnymi (*Xerocomus badius*), co można wiązać z faktem, że większy kapelusz zatrzymuje więcej technogenicznych pyłów. Z badań wynika, że ponad 50% badanych grzybów (zwłaszcza zebranych w parku im. E. Osmańczyka) nie powinna być dopuszczona do spożycia ze względu na zanieczyszczenie każdym z normowanych metali ciężkich.

Zbieranie i spożywanie malin i innych owoców runa leśnego również nie jest wskazane na terenie badanych obiektów ze względu na wysoki poziom ich zanieczyszczenia metalami ciężkimi.

5. Zakończenie

Obszary parkowo-leśne spełniają szczególną rolę w kształtowaniu i ochronie różnorodności biologicznej, a ponadto:

- wpływają na kształtowanie się warunków klimatycznych i siedliskowych;
- w procesie fotosyntezy produkują tlen, wiążąc CO₂;
- ludności dają warunki do rekreacji, regeneracji sił.

Jednak największe znaczenie ma oczyszczanie powietrza atmosferycznego z pyłu i zanieczyszczeń chemicznych przez drzewa, krzewy oraz trawniki parkowe. Na obszarach zanieczyszczonych wymienione funkcje obszarów parkowo-leśnych i zieleni miejskiej zostają zabu-

rzone, co należy brać pod uwagę przy ocenie ekologicznej zieleni miejskiej na tych obszarach. Roślinność charakteryzuje się różnym stopniem akumulacji poszczególnych związków, w tym metali ciężkich (Zimny 2005). Dlatego bardzo istotną kwestią jest dobór odpowiednich gatunków roślin, ponieważ zdolności zagęszczania (zatrzymywania) zanieczyszczeń uzależnione są od powierzchni właściwej ich aparatów asymilacyjnych. Gleby parkowo-leśne charakteryzują się z reguły kwaśnym odczynem sprzyjającym pobieraniu metali ciężkich przez korzenie roślin. W celu podwyższenia pH i unieruchomienia metali ciężkich w glebie można zastosować zabiegi wapnowania lub dolomitowania tych obszarów – np. przy użyciu samolotów.

Ze względu na wysoki stopień zanieczyszczenia runa leśnego, istnieje zagrożenie przedostania się metali ciężkich do łańcucha troficznego. W związku z tym zaleca się ograniczenie spożycia grzybów i owoców leśnych, a przynajmniej dokładne ich mycie przed konsumpcją. Dotyczy to zwłaszcza osób, mieszkających w pobliżu tych obiektów i regularnie zbierających ww. produkty.

Literatura

- CORNELL R.M., SCHWERTMANN U. 1996. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses - VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, s. 573.
- DESAULES A., HÄMMANN M., WEISSKOPF M. 2001. Commentary on the Ordinance of 1 July 1998 relating to impacts on the soil (OIS). Swiss Agency for the Environment, Forest and Landscape, Berne, s. 43.
- HANSEN, L.D., SILBERMAN, D., FISHER, G.L. 1981. Crystalline components of stackcollected, sizefractionated coal fly ash. *Environmental Science and Technology* 15: 1057-1062.
- HULLET L.D., WEINBERGER A.J., NORTH CUTT K.J., FERGUSON M. 1980. Chemical species in fly ash from coal-burning power plant. *Science* 210: 1356-1358.
- KONIECZYŃSKI J.(red.). 2010. Właściwości pyłu respirabilnego emitowanego z wybranych instalacji. Prace i Studia, 79, IPIŚ PAN Zabrze: s. 150.
- MAGIERA T., STRZYSZCZ Z., FERDYN M., GAJDA B. and MAGPROX team. 2003. Screening of Anthropogenic Dust Pollutions in Topsoil by Using Magnetic Proxies. [w] *Environmental Engineering Studies*, Edited by Pawlowski et al., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York: 399-407.
- MAGIERA T., JABŁOŃSKA M., STRZYSZCZ Z., BZOWSKA G. 2009. Technogeniczne cząstki magnetyczne w pyłach atmosferycznych jako nośnik metali ciężkich. [w] *Polska Inżynieria Środowiska Pięć Lat Po Wstąpieniu Do Unii Europejskiej pod redakcją Janusza Ozonka i Małgorzaty Pawłowskiej T.2*: 115-126.
- MAHER B.A. 1998. Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic paleosols: paleoclimatic implication. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 137: 25-54.
- OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991. Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Katalog. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
- PETERS C., THOMPSON R. 1998. Magnetic identification of selected natural iron oxides and sulphides. *J. of Magnetism and Magnetic Materials* 183: 365-374.

- ROGULA-KOZŁOWSKA W., PAS-TUSZKA J.S., TALIK E. 2011. Właściwości aerozolu ze źródeł komunikacyjnych. *Prace i Studia*, 80, IPIŚ PAN Zabrze: s. 111.
- SCHOLGER R. 1998. Heavy metal pollution monitoring by magnetic susceptibility measurements applies to sediments of the river Mur (Styria, Austria). *Eur. J. Environ. Eng. Geoph.* 3: 25–37.
- SPITERI C., KALINSKI V., RÖSLER W., HOFFMANN V., APPEL E., MAGPROX team. 2005. Magnetic screening of a pollution hotspot in the Lausitz area, Eastern Germany: correlation analysis between magnetic proxies and heavy metal contamination in soils. *Environ. Geol.* 49: 1-9.
- STRZYSZCZ Z. 1993. Magnetic susceptibility of soils in the areas influenced by industrial emissions. [w] Schulin R., Desaules A., *Soil Monitoring*, Birkhäuser Verlag Basel: 255-269.
- STRZYSZCZ Z. 2004. Zagrożenie gleb użytków rolnych i siedlisk leśnych przez imisje ferromagnetyków. *Arch. Ochr. Środ.* 30(4): 101-112.
- STRZYSZCZ Z., MAGIERA T. 1998. Magnetic Susceptibility and Heavy Metal Contamination in Soils of Southern Poland. *Phys. Chem. Earth* 23(9-10): 1127-1131.
- THOMPSON R., OLDFIELD F. 1986. *Environmental magnetism*. Allen and Unwin, London, s.227.
- VASSILEV S.V., MENENDEZ R., BORREGO A.G., DIAZ-SOMOANO M., MARTINEZ-TARAZONA M.R. 2004. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates. *Fuel* 83: 1563-1583.
- ZAWADZKI J., FABIAŃCZYK P., MAGIERA T. 2008. Wpływ występowania dolomitów na zależność pomiędzy podatnością magnetyczną gleb a zawartością metali ciężkich na obszarze górnośląskiego okręgu przemysłowego. *Ecological Chemistry And Engineering S T5*, Nr S1: 1-12.
- ZAWADZKI J., MAGIERA T., FABIAŃCZYK P., Geostatistical evaluation of magnetic indicators of forest soil contamination by heavy metals. *Stud. geophys. geod.*, 53, 133-149, 2009.
- ZIMNY H. 2005. *Ekologia miasta*. Agencja Reklamowo-Wydawnicza, Warszawa, s.233.

OCENA POTRZEB NAWOZOWYCH WYBRANYCH KLONÓW WIERZBY ENERGETYCZNEJ PRZY NAWOŻENIU UPRAW KOMPOSTEM Z OSADÓW KOMUNALNYCH

EVALUATION OF FERTILIZER NEEDS OF SELECTED ENERGETIC WILLOW CLONES AT FERTILIZATION WITH COMPOST FROM MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE

Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Monika Sztyma-Horwat

Politechnika Koszalińska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Biologii Środowiskowej, Zakład Roślin Energetycznych, ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin
e-mail: lstyszko@wbiis.tu.koszalin.pl

ABSTRACTS

The aim of this study was to evaluate fertilizer needs of selected clones of energetic willow under conditions of crop fertilization with compost from municipal sewage sludge. The experiment consisted of the preparatory period (2005), when willow cuttings 25 cm long were planted and after vegetation period one-year shoots and shoots from four-year regrowth period (2006-2009) were mowed. On these plantings, in 2006 strict experiment was established, with a method of randomized sub-blocks, where sub-blocks of I degree were four combinations of fertilizer (control without fertilization and three with fertilizing with compost from municipal sludge (10 t·ha⁻¹ DM) and hydrofoska 16 fertilizer in doses: 0, 562.5 kg·ha⁻¹ and 1125 kg·ha⁻¹). Analyses showed different responses of willow clones to fertilization with hydrofoska 16 fertilizer. Maximum dry matter yield of shoots of willow were achieved at doses of nitrogen for clones: 1047D - 150 kg·ha⁻¹ of N, 1023 - 107 kg·ha⁻¹ of N, 1013 - 88 kg·ha⁻¹ of N and 1056 - 55 kg·ha⁻¹. For five other clones of willow doses of nitrogen at which maximum dry matter yield of shoots was obtained were not determined.

Keywords: willow, clones, fertilization, doses.

1. Wprowadzenie

Za energię ze źródeł odnawialnych (OZE) przyjmuje się energię mającą źródło w naturalnych procesach przyrodniczych. W Polsce do tej energii zalicza się energię z promieniowania słonecznego, wiatru, geotermalną, wody, z biomasy stałej, biogazu i biopaliw ciekłych. Przyjmuje się, że OZE zmniejsza szkodliwe oddziaływanie energetyki konwencjonalnej na środowisko. Zakres wykorzystania OZE w Unii Europejskiej regulują dokumenty i akty normatywne UE, które ustalają cele ogólne i szczegółowe w zużyciu

energii.

W Polsce celem strategicznym polityki państwa jest osiągnięcie w 2020 roku 15% udziału OZE w zużyciu energii brutto, przy stanie 9,5% w 2010 roku (GUS 2011b). Według danych GUS, w 2010 roku biomasa stała stanowiła 85,36% pozyskanej energii ze źródeł odnawialnych. Spośród biomasy stałej znaczenie miała biomasa leśna, odpady przemysłu drzewnego i papierniczego, biomasa rolnicza z upraw energetycznych, a także pozostałości organiczne z rolnictwa, prze-

mysłu rolno-spożywczego i z gospodarki komunalnej. Największym odbiorcą energii z biomasy stałej w 2010 roku z spośród pozyskanych ogółem 245543 TJ, były gospodarstwa domowe (45,9%), elektrownie i elektrociepłownie zawodowe (22,3%) oraz rolnictwo i leśnictwo (8,6%).

W sprawozdawczości GUS brak jest danych dotyczących zakresu pozyskania biomasy stałej z gruntów rolnych. Ostatnie dane pochodzą z Agencji Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa (ARiMR) z 2007 roku, kiedy podano, że w Polsce zgłoszono do dopłat na cele energetyczne uprawy rolnicze na powierzchni ponad 180 tys. hektarów, z tego wierzby energetycznej – ok. 7 tys. ha. Przy pozyskiwaniu biomasy z gruntów ornych dużo uwagi poświęca się nawożeniu azotem, który najsilniej wpływa na poziom uzyskiwanych plonów.

Celem podjętych badań była ocena potrzeb nawozowych wybranych klonów wierzby energetycznej w warunkach stosowania nawożenia upraw kompostem z osadów komunalnych.

2. Materiały i Metody

Dane do analiz pozyskano z doświadczenia polowego założonego w 2005 roku na polu Politechniki Koszalińskiej w Kościernicy z dziewięcioma klonami (odmianami) wierzby, na glebie lekkiej, IVb-V klasy bonitacyjnej, przy zagęszczeniu 33,2 tys. karp na hektarze. Pole to oddalone jest o 20 km na południe od Koszalina. Według badań OSCh-R w Koszalinie gleba na polu doświadczalnym w profilu 0-40 cm zakwalifikowana została do piasku gliniastego lekkiego o odczynie kwaśnym, a zawartość próchnicy w warstwie 0-20 cm wynosiła 1,02% (Kielczewski 2006). Przy montażu wiosną 2007 roku piezometrów nie znaleziono wody gruntowej do głębokości 600 cm, co

wskazywało na jej niedostępność dla korzeni wierzby.

Doświadczenie składało się z okresu przygotowawczego (2005 rok), w którym wysadzono zrzesy wierzby o długości 25 cm, a po zakończonej wegetacji – skoszono jednoroczne pędy zimą 2005/2006 oraz z czteroletniego okresu odrastania pędów (lata 2006-2009). Na istniejących nasadzeniach wierzby, w 2006 roku założono doświadczenie ścisłe, metodą losowanych podbłoków w układzie zależnym w trzech powtórzeniach, gdzie podbłokami I rzędu były cztery kombinacje nawozowe, a II rzędu – dziewięć klonów (odmian) wierzby. Poletko miało powierzchnię 34,5 m² (2,3 · 15,0 m).

W ramach kombinacji nawozowych zastosowano: (a) obiekty bez nawożenia, (b) nawożone kompostem (10 t·ha⁻¹ s. m.), (c) nawożone kompostem (10 t·ha⁻¹ s. m.) i nawozem hydrofoska 16 w ilości 562,5 kg·ha⁻¹ tj. 90 kg·ha⁻¹ N oraz (d) nawożone kompostem (10 t·ha⁻¹ s. m.) i nawozem mineralnym hydrofoska 16 w ilości 1125 kg·ha⁻¹ tj. 180 kg·ha⁻¹ N. W kwietniu 2006 roku zastosowano jednorazowo w czteroletnim cyklu uprawy - kompost, nawóz mineralny hydrofoska 16 – corocznie pogłównie w latach 2006-2009 w okresie przed ruszeniem wegetacji wierzby.

Do badań włączono klony wierzby: 1047, 1054, 1023, 1013, 1052, 1047D, 1056, 1033 i 1018. Zrzesy klonów użytych do nasadzeń w doświadczeniach polowych zakupiono w firmie WENA Jelenia Góra. Po drugiej (luty 2008), trzeciej (luty 2009) i czwartej wegetacji (listopad 2009) - skoszono wierzbę, w każdym terminie po 1/3 powierzchni poletka (11,5 m²). W listopadzie 2009 roku skoszono także odrastające pędy z pozostałych części poletek tzn. z części skoszonej w lutym 2008 i 2009 roku. Stąd w listopadzie 2009 roku zebrano odrosty pędów jednorocznych, dwuletich i czte-

roletnich. Próbkę biomasy pobrano w dniu koszenia w celu oznaczenia zawartości suchej masy oraz określenia plonu suchej masy pędów.

Dane dotyczące plonu biomasy, opracowano statystycznie. Wykonano analizy wariancji i regresji oraz oznaczono strukturę komponentów wariacyjnych, istotność efektów oceniono testem F.

W analizach regresji estymowano parametry modelu metodą najmniejszych kwadratów, na podstawie danych z próby losowej. Zmiennymi niezależnymi były: dawka suchej masy kompostu w $t \cdot ha^{-1}$ (X_1), liczba lat odrastania pędów (X_2), efekt liniowy dawki azotu w $dt \cdot ha^{-1}$ N w nawozie mineralnym hydrofoska 16 (X_3), efekt kwadratowy dawki azotu w $dt \cdot ha^{-1}$ N w nawozie mineralnym hydrofoska 16 (X_4), a zmienną zależną (Y) był plon suchej masy pędów. Następnie na podstawie zależności uzyskanych w rachunku regresji, określono zgodnie z prawem przyrostu mniej niż proporcjonalnego F.A. Mitscherlicha (Fotyma 2002, Mercik 2000) tzw. optymalną dawkę azotu, która pozwoliła na osiągnięcie najwyższych plonów suchej masy pędów wierzby. Dawkę tę wyliczono z funkcji kwadratowej

$$Y = a + bX_3 + cX_4.$$

W równaniu tym współczynnik „a” oznaczał odtworzony plon suchej masy pędów bez stosowania nawozów azotowych, współczynnik „b” określał przeciętną zwyczaję plonu suchej masy pędów na 1 kg zastosowanego nawożenia azotowego, a współczynnik „c” wskazywał o ile następny kg azotu daje mniejszą zwyczaję plonów niż poprzedni.

Wyniki Badań

Wegetacja wierzby każdego roku rozpoczynała się w okresie drugiej połowie kwietnia. Dane o opadach oraz o kształtowaniu się współczynnika hydrotermicz-

nego w latach 2006-2009 zestawiono w tabeli 1 według GUS dla Koszalina (GUS 2007-2011a).

Tabela 1. Opady [mm] w Koszalinie w latach 2006-2009, dane według GUS

Miesiąc	Rok			
	2006	2007	2008	2009
Kwiecień	52	30	63	15
Maj	70	16	66	63
Czerwiec	35	132	64	109
Lipiec	14	188	56	103
Sierpień	215	78	131	56
Wrzesień	36	98	35	99
Październik	34	50	65	121
Suma (IV-X)	441	646	430	569
Suma (I-XII)	632	1013	742	761

W okresie wegetacji wierzby (kwiecień- październik) mniej opadów spadło w latach 2006 i 2008, a więcej w latach 2009 i 2007. Rozkład opadów w latach nie był równomierny. Okresy z bardzo małą ilością opadów wystąpiły w licu 2006 roku, maju 2008 roku i kwietniu 2009 roku. Przebieg temperatur powietrza w okresie kwiecień-październik w latach badań zestawiono w tabeli 2 (GUS 2007-2011a).

Tabela 2. Temperatury powietrza na wysokości 2 m nad powierzchnia gruntu w Koszalinie w latach 2006-2009, dane według GUS

Miesiąc	Rok			
	2006	2007	2008	2009
Kwiecień	6,9	8,8	7,3	10,4
Maj	12,2	13,8	12,3	11,8
Czerwiec	16,2	17,2	16,1	13,9
Lipiec	21,2	17,0	17,8	18,3
Sierpień	17,0	17,8	17,5	18,3
Wrzesień	10,7	13,0	12,9	14,5
Październik	16,8	8,3	9,47,4	
Średnio (IV-X)	13,7	13,3	13,5	
13,7				

Rozkład temperatur powietrza w latach był zbliżony, poza wysoką temperaturą w lipcu w 2006 roku. Na podstawie danych o rozkładzie opadów i przebiegu temperatur powietrza opracowano wskaźnik hydrotermiczny Sielianinowa dla tego okresu, który zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Współczynnik Sielianinowa wyliczony dla Koszalina dla lat 2006-2009 w oparciu o dane GUS

Miesiąc	Rok			
	2006	2007	2008	2009
Kwiecień	2,51	1,14	2,88	0,48
Maj	1,45	1,64	0,42	1,80
Czerwiec	0,72	2,56	1,33	2,61
Lipiec	0,21	3,57	1,01	1,82
Sierpień	4,08	1,41	2,41	0,99
Wrzesień	1,12	2,51	0,90	2,28
Październik	0,65	1,94	2,23	5,27
Średnio (IV-X) 13,7	1,51	2,20	1,51	1,97

Ogólnie znana jest prawidłowość, że wpływ nawożenia na plonowanie roślin ujawnia się w warunkach dobrego zaopatrzenia roślin w wodę (Łabędowicz i Stępień 2010, Ostrowski i in. 2010, Pudelko Faber 2010, Trojanowska 2010, Tworowski i in. 2010). Do interpretacji warunków hydrotermicznych przyjęto podział współczynnika K na kilka klas wartości, co umożliwiło wyodrębnienie warunków ekstremalnie suchych oraz ekstremalnie wilgotnych. Przyjęto następujące przedziały współczynnika K: skrajnie suchy – $K \leq 0,4$; bardzo suchy – $0,4 < K \leq 0,7$; suchy – $0,7 < K \leq 1,0$; dość suchy – $1,0 < K \leq 1,3$; optymalny – $1,3 < K \leq 1,6$; dość wilgotny – $1,6 < K \leq 2,0$; wilgotny – $2,0 < K \leq 2,5$; bardzo wilgotny – $2,5 < K \leq 3,0$ i skrajnie wilgotny $K \leq 3,0$. Za warunki ekstremalne przyjęto wartości K, które mieszczą się w przedziałach ni-ższych od 0,7 K (skrajnie suche i bardzo suche) oraz

powyżej 2,5 (bardzo wilgotne i skrajnie wilgotne).

We wszystkich latach badań w Koszalinie spadło powyżej 632 mm opadów było to o około 121 mm opadów mniej niż w położonym 8 km na południe od Koszalina - Boninie (Styszko i in. 2010). Bonin oddalony jest 10 km w linii prostej od pola doświadczalnego w Kościernicy. Dane zestawione w tabeli 2, podobnie jak w innym opracowaniu autorów (Styszko in. 2010) pokazują, że warunki bardzo suche i suche w obu miejscowościach zlokalizowanych w niedużej odległości od pola doświadczalnego w Kościernicy, wystąpiły w lipcu 2006 roku, maju 2008 roku oraz kwietniu 2009 roku oraz dodatkowo w Koszalinie w październiku 2006 roku. Okresy bardzo wilgotne, skrajnie wilgotne wystąpiły w każdym roku np. w kwietniu 2006 roku, czerwcu, lipcu wrzesniu 2007 roku, kwietniu 2008 roku oraz czerwcu i październiku 2009 roku. Analiza warunków hydrotermicznych wykazała, że wierzba wzrastała na polu z głębokim zaleganiem wody gruntowej, ale przy przeciętnie względnym rozkładzie opadów w okresie wegetacji.

Wpływ badanych czynników na plon suchej masy pędów wierzby zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wpływ badanych czynników na plon suchej masy pędów wierzby oznaczony metodą komponentów wariancyjnych

Komponent wariancyjny	Poziom czynnika	Procent zmiennej całkowitej
Klony [C]	9	1,1***
Nawożenie [B]	4	0,7***
Lata [A]	3	89,8***
Współdz. CB		0,3
Współdz. CA		0,0
Współdz. BA		5,2***
Współdz. CBA		3,0

Istotność przy poziomie ufności: *** - $\alpha=0,001$

W przedstawionej analizie zmienność poszczególnych czynników odnoszono do współdziałania najwyższego rzędu. Największym źródłem zmienności plonu suchej masy pędów wierzby były lata odrastania pędów oraz interakcja lat odrastania pędów z nawożeniem. Dużą zmienność zajmowała także interakcja lat odrastania pędów z nawożeniem i klonami wierzby.

W celu pełniejszego wyjaśnienia wpływu nawożenia na plon suchej masy pędów wierzby wykonano analizy rachunkiem regresji, w którym uwzględniono jako zmienne niezależne: dawkę suchej masy kompostu w $t \cdot ha^{-1}$ (X_1), liczbę lat odrasta-

nia pędów (X_2), efekt liniowy dawki azotu w $dt \cdot ha^{-1}$ N w nawozie mineralnym hydrofoska 16 (X_3) i efekt kwadratowy dawki azotu w $dt \cdot ha^{-1}$ N w nawozie mineralnym hydrofoska 16 (X_4). Dane tych analiz regresji zestawiono w tabeli 5, a plony suchej masy pędów wyliczone z tych równań zestawiono w tabeli 6

Oznaczenie kombinacji nawozowych zamieszczone w tabeli 6 podano w rozdziale Materiały i Metody.

Przy klonach 1023, 1047D, 1013, 1056 uzyskano zależności zgodne z prawem przyrostu mniej niż proporcjonalnego F. A. Mitscherlicha (tabela 4).

Tabela 5. Składniki równań regresji dla oceny wpływu klonów, nawożenia kompostem z osadów komunalnych i nawozem mineralnym hydrofoska 16 oraz liczby lat odrastania wierzby na plon suchej masy pędów a także do określenia optymalnej dawki azotu

Klon wierzby	Składniki równania regresji					Współczynnik determinacji [R ²]	Optymalna dawka azotu [kg·ha ⁻¹ N]
	a	b	c	d	e		
1047	-8,679	0,033	8,	-1,407	1,770	0,859**	40
1054	-9,088	0,160	7,866	-2,426	2,284	0,861**	53
1023	-9,500	-0,080	9,029	6,333	-2,963	0,857**	107
1013	-13,233	0,070	9,214	3,556	-2,016	0,885**	88
1052	-8,962	-0,023	7,741	-2,889	3,951	0,808*	37
1047D	-7,946	-0,057	8,077	5,500	-1,831	0,867**	150
1056	-10,167	0,020	8,000	1,907	-1,749	0,877**	55
1033	-9,746	0,070	8,305	-0,889	1,687	0,857**	26
1018	-11,379	0,130	8,405	-2,204	1,584	0,876**	70

Istotność przy poziomie ufności: *- $\alpha=0,05$; ** - $\alpha=0,01$

a – wyraz wolny w równaniu regresji, b – współczynnik regresji dla zmiennej niezależnej X_1 (dawka suchej masy kompostu: 0 i 10 $t \cdot ha^{-1}$), c - współczynnik regresji dla zmiennej niezależnej X_2 (liczba lat odrastania pędów po skoszeniu: 4, 2, 1), d - współczynnik regresji dla zmiennej niezależnej X_3 (dawka azotu w hydrofosce: 0; 0,9 i 1,8 $dt \cdot ha^{-1}$ N),

e - współczynnik regresji dla zmiennej niezależnej X_4 (kwadrat dawki azotu: 0; 0,81 i 3,24).

Tabela 6. Plony suchej masy pędów klonów wierzby w kombinacjach nawozowych [$t \cdot ha^{-1}$] wyliczone z równań regresji podanych w tabeli 5.

Klon wierzby	Kombinacja nawozowa	Plon w latach odrastania			Klon wierzby	Kombinacja nawozowa	Plon w latach odrastania		
		2	3	4			2	3	4
1047	a	9,0	17,8	26,7	1054	a	6,6	14,5	22,4
	b	9,3	18,2	27,0		b	8,2	16,1	24,0
	c	9,5	18,3	27,2		c	7,9	15,8	23,6
	d	12,5	21,4	30,2		d	11,3	19,1	27,0
1023	a	8,6	17,6	26,6	1013	a	5,2	14,4	23,6
	b	7,8	16,8	25,8		b	5,9	15,1	24,3
	c	11,1	20,1	29,1		c	7,5	16,7	25,9
	d	9,6	18,6	27,6		d	5,8	15,0	24,2
1052	a	6,5	14,3	22,0	1047D	a	8,2	16,3	24,4
	b	6,3	14,0	21,8		b	7,6	15,7	23,8
	c	6,9	14,6	22,4		c	11,1	19,2	27,3
	d	19,9	21,6	29,4		d	11,6	19,7	27,8
1056	a	5,8	13,8	21,8	1054	a	6,9	15,2	23,5
	b	6,0	14,0	22,0		b	7,6	15,9	24,2
	c	6,3	14,3	22,3		c	8,1	16,4	24,7
	d	3,8	11,8	19,8		d	11,4	19,7	28,0
1018	a	5,4	13,8	22,2	Średnia	a	6,9	15,3	23,7
	b	6,7	15,1	23,5		b	7,3	15,7	24,0
	c	6,0	14,4	22,8		c	8,3	16,7	25,0
	d	7,9	16,3	24,7		d	9,7	18,1	26,5

Każda dawka azotu w wysokości $1 dt \cdot ha^{-1}$ powodowała przyrost plonu suchej masy pędów u klonów w wysokości: 1023 – $6,333 t \cdot ha^{-1}$, 1047D – $5,500 t \cdot ha^{-1}$, 1013 – $3,556 t \cdot ha^{-1}$ i 1056 – $1,907 t \cdot ha^{-1}$. U tych klonów każda następna dawka azotu w wysokości $1 dt \cdot ha^{-1}$ zmniejszała przyrost plonu suchej masy następująco: 1023 – o $2,963 t \cdot ha^{-1}$, 1047D – $1,831 t \cdot ha^{-1}$, 1013 – o $2,016 t \cdot ha^{-1}$ i 1056 – $1,749 t \cdot ha^{-1}$. Maksymalne plony suchej masy uzyskano odpowiednio przy dawkach azotu u klonów: 1023 – $107 kg \cdot ha^{-1} N$, 1047D – $150 kg \cdot ha^{-1} N$, 1013 – $88 kg \cdot ha^{-1} N$ i 1056 – $55 kg \cdot ha^{-1} N$ (tab. 4). Przy wspomnianych klonach było to górne ekstremów funkcji kwadratowej, od którego następował ciągły spadek plonu suchej masy pędów.

Natomiast przy klonach 1047, 1054, 1052, 1033 i 1018 było odwrotnie niż przy

klonach 1023, 1047D, 1013 i 1056 (tab. 4). Dawka azotu $1 dt \cdot ha^{-1} N$ powodowała spadek plonu suchej masy u klonów: 1047 – o $1,407 t \cdot ha^{-1}$, 1054 – o $2,426 t \cdot ha^{-1}$, 1052 – o $2,889 t \cdot ha^{-1}$, 1033 – o $0,889 t \cdot ha^{-1}$ i 1018 – o $2,204 t \cdot ha^{-1}$. U tych klonów każda następna dawka azotu w wysokości $1 dt \cdot ha^{-1}$ zwiększała przyrost plonu suchej masy następująco: 1047 – o $1,770 t \cdot ha^{-1}$, 1054 – o $2,284 t \cdot ha^{-1}$, 1052 – o $3,951 t \cdot ha^{-1}$, 1033 – o $1,687 t \cdot ha^{-1}$ i 1018 – o $1,584 t \cdot ha^{-1}$. Przy tych klonach wykazana w tabeli 4 tzw. optymalna dawka azotu: 1047 – $40 kg \cdot ha^{-1} N$, 1054 – $53 kg \cdot ha^{-1} N$, 1052 – $37 kg \cdot ha^{-1} N$, 1033 – $26 kg \cdot ha^{-1} N$ i 1018 – $70 kg \cdot ha^{-1} N$ oznacza, że było to dolne ekstremów funkcji kwadratowej po którym następował ciągły przyrost plonu suchej masy pędów.

3. Dyskusja

Przy nawożeniu roślin ma zastosowanie wiele praw opisanych z zakresu mineralnego żywienia roślin. Dotyczy to prawa minimum i przyrostu proporcjonalnego Liebiga oraz prawa przyrostu mniej niż proporcjonalnego Mitscherlicha (Fotyma 2002, Mercik 2000). W literaturze rolniczej istnieją opracowania systemów nawożenia roślin gatunków jednorocznych. Systemy te funkcjonują w doradztwie nawozowym roślin rolniczych (Jadczyśzyn 2002). W literaturze opisywane są uproszczone systemy nawożenia upraw wierzby na cele energetyczne (Dawson 2010, Dubas i in. 2004, Larson i Dobrzaniecki 2004, Macpherson 1995, Szczukowski i in. 2004). W Irlandii i Anglii przy uprawie wierzby zaleca się nie przekraczać dawki azotu 120-150 kg·ha⁻¹ N (Dawson 2010, Macpherson 1995), w Szwecji – 100 kg·ha⁻¹ N (Larson i Dobrzaniecki 2004), w Polsce – 80-90 kg·ha⁻¹ N (Szczukowski i in. 2004) lub 40-120 kg·ha⁻¹ N (Dubas i in. 2004).

W literaturze podkreśla się, że do uprawy wierzby można wykorzystać osady ściekowe, ścieki surowe oraz różne komposty, w tym z komunalnych osadów ściekowych (Kocik i in. 2007, Krutysz-Hus i Chmura 2008, Labresque i Teodorescu 2001, Larson i Dobrzaniecki 2004, Styszko i in. 2011, Wróblewska i in. 2008).

W literaturze nie ma przykładów ustalania dawek nawozowych dla poszczególnych klonów wierzby na wzór istniejącego w rolnictwie doradztwa nawozowego dla odmian roślin zbożowych, ziemniaków. Powodem takiego stanu jest bardzo mała skala uprawy wierzby na cele energetyczne. Szacuje się, że w Polsce wierzby uprawia się na powierzchni około 7 tysięcy hektarów, a zboża na kilku milionach hektarów. Podobnie jest w innych

krajach. Stąd większe znaczenie przywiązuje się do doboru gleb w rejonach, długości okresu odrastania pędów, nawadniania czy też doboru klonów niż do dopracowania systemu nawożenia wierzby. Stanowisko to jest w części uzasadnione, co pokazują zależności przedstawione w badaniach autorów. W pracy zwrócono uwagę na różne wymagania nawozowe klonów wierzby. Wyodrębniono cztery spośród dziewięciu klonów, u których nastąpiło załamanie się plonu suchej masy pędów pod wpływem wzrastającego nawożenia azotowego (dwa klony przy dawce poniżej 90 kg·ha⁻¹ i dwa klony przy dawce poniżej 180 kg·ha⁻¹). U pozostałych pięciu klonów tego zjawiska nie obserwowano. Dane te uzyskano przy nawożeniu kompostem z osadów komunalnych w dawce 10 suchej masy na hektar, z którą wniesiono do gleby 174,6 kg na hektar azotu ogólnego (Styszko i in. 2011). Autorzy prowadzą dalsze badania nad reakcją dziesięciu krajowych i zagranicznych odmian wierzby na nawożenie azotem w sytuacji, kiedy nie stosuje się nawożenia kompostem. Wstępnie sygnalizowana jest zróżnicowana reakcja tych odmian na nawożenie azotem. Wyniki tych badań zostaną wkrótce opublikowane.

4. Wnioski

1. Klony wierzby posiadają zróżnicowane wymagania nawozowe.
2. Maksymalne plony suchej masy uzyskano przy dawkach azotu przy klonach: 1047D - 150 kg·ha⁻¹ N, 1023 - 107 kg·ha⁻¹ N, 1013 - 88 kg·ha⁻¹ N, 1056 - 55 kg·ha⁻¹ N. U pozostałych pięciu klonów nie określono dawki azotu, przy której uzyskano maksymalne plony suchej masy.
3. Wymagania nawozowe klonów wierzby powinny być uwzględniane przy opracowywaniu systemów nawożenia wierzby, szczególnie na cele energ.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy N N523 416235.

LITERATURA

- DAWSON M. 2010. *Willow Best Practice Guidelines*. Agri-Food and Biosciences Institute (AFBI) North Ireland, Belfast: 66 ss. ISBN 1-84170-568-3
- DUBAS J.W., GRZYBEK A., KOTOWSKI W., Tomczyk A. 2004. *Wierzba energetyczna – uprawa i technologie przetwarzania. Praca zbiorowa pod redakcją Anny Grzybek*. Wydawnictwo Wyższej Szkoły Ekonomii i Administracji w Bytomiu: 126 ss.
- FOTYMA E. 2002. Efektywność i opłacalność nawożenia. *Chemia rolna. Podstawy teoretyczne i praktyczne*. Pod redakcją Stanisława Mercika. Wydawnictwo SGGW, Warszawa: 237-245.
- GUS 2007. *Agrometeorologia. Rocznik statystyczny rolnictwa i obszarów wiejskich*. Warszawa: 203-206.
- GUS 2008. *Agrometeorologia. Rocznik statystyczny rolnictwa i obszarów wiejskich*. Warszawa: 197-200.
- GUS 2009. *Agrometeorologia. Rocznik statystyczny rolnictwa i obszarów wiejskich*. Warszawa: 67-70.
- GUS 2010. *Agrometeorologia. Rocznik statystyczny rolnictwa i obszarów wiejskich*. Warszawa: 67-70.
- GUS 2011a. *Agrometeorologia. Rocznik statystyczny rolnictwa i obszarów wiejskich*. Warszawa: 69-72.
- GUS 2011b. *Energia ze źródeł odnawialnych w Polsce w 2010 r.* Warszawa: 66 ss.
- JADCZYSZYN T. 2002. *System doradztwa nawozowego. Chemia rolna. Podstawy teoretyczne i praktyczne*. Pod redakcją Stanisława Mercika. Wydawnictwo SGGW, Warszawa: 246-255.
- KIEŁCZEWSKI R. 2006. Możliwości produkcji biomasy w województwie zachodniopomorskim. *Koszalińskie Studia i Materiały* nr 9: 62-72.
- KOČIK A., TRUCHAN M., ROZEN A. 2007. Application of willows (*Salix viminalis*) and earthworms (*Eisenia fetida*) in sewage sludge treatment. *European Journal of Soil Biology*, 43: 327-331.
- KRUTYSZ-HUS E., CHMURA K. 2008. Próby wykorzystania osadów ściekowych w uprawie wierzby krzewiastej dla potrzeb energetycznych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* z. 526: 397-403.
- LABRESQUE M., TEODORESCU T.I. 2001. Influence of plantation site and waster sludge fertilization on the performance and foliar nutrient status of two willow species grown under SRIC in southern Quebec (Canada). *Forest Ecology and Management*, 150: 223-239.
- MACPHERSON G. 1995. *Home-grown Energy from Short-rotation Coppice*. Farming Press, United Kingdom: 214 ss. ISBN 0 85236 289 7.
- MERCIK S. 2000. Odżywianie się roślin jako przyrodnicze kryteria oceny współczesnych technologii nawożenia – prawa i teorie. *Wiś Jutra* (11): 13-14.
- OSTROWSKI J., GUTKOWSKA A., TUSIŃSKI E. 2010. Wyznaczanie obszarów przydatnych do uprawy roślin energetycznych z uwzględnieniem ich wymagań wodnych. *Modelowanie energetycznego wykorzystania biomasy*. Redaktor naukowy prof. dr hab. Anna Grzybek. Wydawnictwo ITP. Falenty-Warszawa: 57-75.
- PUDEŁKO R., FABER A. 2010. Dobór roślin energetycznych dostosowanych do uprawy w wybranych regionach kraju. *Nowoczesne technologie pozy-*

- skiwania i energetycznego wykorzystania biomasy. Monografia. BiOB.* Instytut Energetyki. Warszawa: 50-68.
- STYSZKO L., FIJAŁKOWSKA D., SZTYMA-HORWAT M. 2010. Uprawa wierzby energetycznej na Pomorzu Środkowym. *Regionalny i lokalny potencjał biomasy energetycznej. Pod redakcją Michała Jasiulewicza.* Polskie Towarzystwo Ekonomiczne, Politechnika Koszalińska. Koszalin: 169-198.
- STYSZKO L., FIJAŁKOWSKA D., SZTYMA-HORWAT M. 2011. Influence of fertilization with compost from municipal sludges on the content of dry matter and the yield of the energy willow planted on light soil. *Environmental Protection Engineering* Vol. 37, No 3: 37-45,
- SZCZUKOWSKI S., TWORKOWSKI J., STOLARSKI M.J. 2004. *Wierzba energetyczna. Wydawnictwa Plantpress.* Kraków: 46ss.
- TROJANOWSKA A. 2010. Wykorzystanie zasobów wody oraz azotu przez rośliny energetyczne. *Modelowanie energetycznego wykorzystania biomasy. Redaktor naukowy prof. dr hab. Anna Grzybek.* Wydawnictwo ITP. Falenty-Warszawa: 76-82.
- WRÓBLEWSKA H., KOZIK E., CZAJKA M. 2008. Wpływ kompostów z odpadów drzewnych na wzrost i stan odżywienia wierzby *Salix alba* L. *Journal of Research and Applications In Agricultural Engineering.* Vol. 53 nr 4: 143-147.

METODY OCENY EFEKTYWNOŚCI EKONOMICZNEJ INWESTYCJI W PROJEKTOWANIU GMINNEJ SIECI KANALIZACJI SANITARNEJ

METHODS OF INVESTMENTS' ECONOMIC ASSESSMENT IN DESIGNING OF RURAL SANITATION SYSTEM

Adriana Ścibior, Marcin K. Widomski, Małgorzata Iwanek, Anna Musz

Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska,
Email: m.widomski@wis.pol.lublin.pl

ABSTRACT

Actual, highly insufficient, degree of sanitation development in Polish rural settlements shows that construction of centralized or local systems of sanitary sewage becomes the priority task in municipal management of rural settlements. According to the official data 23 740 000 of Polish citizens have access to centralized sanitation but only 3 700 000 are the residents of rural settlements (of 15 000 000 rural population, which gives the 25% factor of access to sanitation). The practical possibility of construction of the centralized sanitation in rural conditions is limited, from one side by the financial capabilities of local governments and scarce investments from the central budget, from the other side by the numerous technical issues encountered during designing, construction and operation of such systems. The spatially scattered build-up areas, low population density, significant monthly, weekly and daily wastewater discharge irregularity, disadvantageous terrain configuration and large distances results in considerable problems during sanitation systems designing, construction and operation. Taking into account the possibility of co-founding the rural sanitation systems by EU funds and necessity of incurring the considerable costs by local governments of sustaining the sanitation systems, it seems reasonable that each investment should be carefully analyzed economically already on the stage of the design.

This paper contains the presentation and description of the most popular simple and dynamic methods of economic assessment of the investment and application of the presented methods to concept designing of sanitary wastewater system for the rural community. The following simple and dynamic methods of economic assessment of investment were applied in our study: yearly excess value, rate of profit and period of return as well as Net Present Value (NPV), Benefit-Cost Ratio (BCR) and Dynamic Generation Cost (DGC). The practical application of the presented economic methods into the designing procedure was performed for the conceptual design of sanitation system for Baranów community, Lubelskie Voivodeship, Poland. The economic analyses were performed basing on designing calculations, preliminary costs estimations and assumed operation costs. The attempt of assessment of the applied economic analyses methods was also included into our studies.

Keywords: economic analysis, sewage system, rural settlements

1. Wprowadzenie

Stopień skanalizowania terenów wiejskich w Polsce w ostatnich latach wyraźnie się poprawia (Kaca 2010), jednak

jest nadal niewystarczający. Wg danych GUS na koniec roku 2010 z systemów zorganizowanej kanalizacji w Polsce ko-

rzysta 23,740 mln osób, z czego tylko 3,700 mln (z 15,00 mln) mieszkańców wsi. Daje to stopień skanalizowania polskiej wsi rzędu ok. 25% (GUS 2010). Niedostateczna sanitacja obszarów wiejskich wpływa na pogorszenie jakości wód podziemnych i powierzchniowych oraz stanowi realne zagrożenie dla zdrowia ludności wiejskiej. Potencjalne i rzeczywiste źródło zagrożeń stanowią nieoczyszczone lub niedostatecznie oczyszczane ścieki bytowe (bytowo-gospodarcze), tj. pochodzące z budynków przeznaczonych na pobyt ludzi, osiedli mieszkaniowych, terenów usługowych oraz ścieki przemysłowe odprowadzane z nieruchomości, na których prowadzi się działalność gospodarczą. W świetle zagrożeń środowiskowych budowa scentralizowanych bądź lokalnych systemów kanalizacyjnych w wiejskich jednostkach osadniczych staje się zagadnieniem priorytetowym w gospodarce komunalnej gmin wiejskich, wiejsko-miejskich (Kaca 2010). Budowa zbiorczych systemów kanalizacji sanitarnej na terenach wiejskich, charakteryzujących się rozproszoną zabudową, niską gęstością zaludnienia, dużą nierównomiernością dobową oraz roczną ilością odprowadzanych ścieków nastęrcza szereg problemów technicznych, zarówno na etapie projektowania, jak i późniejszej eksploatacji tych systemów. Poważnym problemem jest również aspekt ekonomiczny. Koszty budowy i eksploatacji systemów do odprowadzania i oczyszczania ścieków ponoszą obecnie gminy, które tylko w niewielkim stopniu mogą liczyć na dotacje z budżetu państwa. Powyższe sprawia, iż zaprojektowanie, realizacja oraz późniejsza eksploatacja kanalizacji sanitarnej w warunkach wiejskich jest złożonym problemem inżynierskim (Szpindor 1998; Kärroman 2001; Wierzbiński i Krajewski 2004; Heidrich i in. 2008). Po wejściu Polski do Unii Europejskiej pojawiła się

szansa pozyskania przez gminy licznych zasobów finansowych z Funduszy Unijnych w zakresie inwestycji wpływających na poprawę stanu ochrony środowiska naturalnego. Biorąc pod uwagę możliwość dofinansowania, np. unijnego inwestycji realizowanych na terenach wiejskich, a tym samym ograniczenie kosztów ponoszonych przez gminy, a w efekcie także przez jej mieszkańców, uzasadnionym posunięciem przy wyborze wariantu projektu jest przeprowadzenie dogłębnej analizy techniczno - ekonomicznej oceniającej efektywność inwestycji już na etapie koncepcyjnym jej projektowania (Molinos-Senante i in. 2010; Rashid i Hayes 2011; Whittington 2012).

Obecnie w analizie opłacalności realizacji projektów technicznych coraz częstsze zastosowanie mają metody oceny efektywności ekonomicznej inwestycji (Tarapata 2003; Romao i Guerrini 2011). Metody te, ze względu na wpływ czynnika czasu, umownie można podzielić na proste, oparte na relacji pomiędzy nakładami, efektami i czasem oraz złożone, oparte na stopie procentowej (dyskontowej), uwzględniające zmianę wartości pieniądza w czasie, ryzyko oraz inflację (Strzeszewski 1998; Czerska 2002). Metody proste (statyczne) wykorzystywane są najczęściej we wstępnych etapach oceny projektu, stano-wiąc podstawę do zorientowania się o opłacalności inwestycji. Cechą wyróżniającą te metody jest nieuwzględnianie w obliczeniach czynnika czasu. Jednocześnie traktowane są przepływy strumieni pieniężnych pojawiające się w różnym czasie (np. moment inwestowania i wpływające (po pewnym czasie zyski z tytułu inwestycji)). Do stosowania metod prostych skłania prostota ich użycia i łatwa interpretacja uzyskiwanych wyników (Tarapata 2003). Natomiast metody dynamiczne (dyskontowe, rozwinięte) w sposób całościowy ujmują czynnik

czasu (uwzględniają go w obliczeniach), tym samym rozkład wpływów oraz wydatków powiązanych z projektem inwestycyjnym (Tarapata 2003).

W ramach metod prostych analizy kosztów i efektów inwestycji wykorzystywane są najczęściej trzy wskaźniki (Miłaszewski, 2003):

- wartość rocznej nadwyżki (WN),
- stopa zwrotu nakładów inwestycyjnych (R),
- okres zwrotu nakładów inwestycyjnych (T).

Do niewątpliwych zalet metod prostych (www.open.agh.edu.pl) należy zaliczyć łatwość ich stosowania. Metody te pozwalają oceniać ogólną miarę przepływów pieniężnych (płynności). Głównymi wadami metod statycznych są (Czerska 2002): ignorowanie zmiennej wartości pieniądza w czasie, dowolny sposób dobierania wartości granicznej, ignorowanie przepływów pieniężnych po okresie granicznym oraz niemożność porównywania projektów o różnych klasach ryzyka.

Rachunek efektywności przeprowadzany we wstępnych etapach opracowywania dokumentacji projektowej, ze względu na wady metod statycznych, powinien być weryfikowany za pomocą metod rozwiniętych, uwzględniających czynnik czasu.

Metody dynamiczne pozwalają objąć oceną cały okres czasu, zarówno realizacji przedsięwzięcia inwestycyjnego jak i późniejszego jego funkcjonowania oraz narzucają konieczność oszacowania wartości wszystkich nakładów i efektów (Tarapata 2003; Widomski i in. 2011). W metodach tych nakłady w poszczególnych latach i uzyskiwane w różnych okresach efekty sprowadza się do poziomu porównywalnego, przeliczając ich wartość na jeden wspólny rok. Jest to najczęściej

rok, w którym planuje się rozpoczęcie inwestycji lub rok, w którym dokonuje się obliczenia (Cygler, Miłaszewski 2008).

Sprowadzenie do porównywalnych wszystkich objętych rachunkiem nakładów i efektów z różnych okresów przez ustalenie ich wartości obecnej (zaktualizowanej) dokonuje się poprzez ich dyskontowanie. Do wskaźników stosowanych w ramach metod rozwiniętych można zaliczyć m.in. (Miłaszewski 2003; Broniewicz i in. 2009; Molinos-Senante i in. 2010; Widomski i in. 2011):

- wartość zaktualizowana netto (ang. Net Present Value – *NPV*),
- współczynnik efektów i nakładów (ang. Benefits – Costs Ratio – *BCR*),
- wewnętrzna stopa zwrotu (ang. Internal Rate of Return – *IRR*),
- dynamiczny koszt jednostkowy (ang. Dynamic Generation Cost – *DGC*).

Metody analizy kosztów i korzyści, są ważnymi narzędziami wspomagającymi proces podejmowania decyzji, w szczególności w zakresie inwestycji kapitałowych (Hunter i in. 2009; Linn 2009; Molinos-Senante i in. 2010; Widomski i in. 2011; Rashid i Hayes 2011).

Praca niniejsza zawiera przedstawienie i omówienie najpopularniejszych prostych i złożonych (dynamicznych) metod oceny efektywności ekonomicznej inwestycji oraz zastosowanie ich w projektowaniu koncepcyjnym kanalizacji sanitarnej w wiejskich warunkach osadniczych.

2. Metodyka badań

2.1. Obiekt i projekt koncepcyjny

Projekt koncepcyjny sieci kanalizacji sanitarnej wykonano dla gminy Baranów położonej w północno-zachodniej części województwa lubelskiego. Gmina zajmuje obszar o powierzchni 85 km² zamieszkiwany przez około 4232 mieszkańców (stan na 31.12.2009 r.). Średnia gęstość

zaludnienia wynosi 49,79 os./km². Średni dobowy odpływ ścieków z całego skanalizowanego obszaru wynosi 5,95 dm³s⁻¹ został wyznaczony na podstawie dostępnych w literaturze technicznej wzorów, współczynników i norm zużycia wody (Heidrich i in. 2008; Dz. U. Nr 8, poz. 70 z dnia 14 stycznia 2002 r.).

Projekt koncepcyjny kanalizacji sanitarnej dla gminy Baranów obejmuje:

- i) projekt układu sieci kanalizacji grawitacyjno-tłocznej,
- ii) rozbudowę istniejącej oczyszczalni o kontenerową oczyszczalnię ścieków,
- iii) obliczenia hydrauliczne dla przewodów sieci kanalizacyjnej
- iv) kosztorys wstępny zaprojektowanej sieci wraz z oczyszczalnią.

Zaprojektowana sieć kanalizacji sanitarnej przewiduje odprowadzanie ścieków od wszystkich gospodarstw domowych oraz innych źródeł ścieków bytowo-gospodarczych (zakładów, urzędów, itp.) zlokalizowanych na terenie gminy. Na uzbrojenie nowoprojektowanej sieci o łącznej długości przewodów 40,78 km składa się 7 pompowni ścieków, 14 studzienek połączeniowych oraz 1091 studzienek rewizyjnych. Sieć zaprojektowano z rur PVC o średnicy 200 mm. Łączna długość sieci wynosić będzie 57,98 km. Wykonany projekt koncepcyjny obejmuje również kontenerową biologiczno-mechaniczną oczyszczalnię ścieków „BIOBLOK” o przepustowości $Q_{dsr}=270 \text{ m}^3/\text{d}$, zespólną i współpracującą z istniejącą oczyszczalnią o przepustowości $Q_{dsr}=250 \text{ m}^3/\text{d}$.

Analizy ekonomiczne budowy sieci kanalizacji sanitarnej wraz z rozbudową oczyszczalni ścieków oparto o przeprowadzone obliczenia projektowe, kosztorysy wstępne oraz oszacowane koszty eksploatacyjne i wyznaczone na ich podstawie obliczenia wskaźników efektywności ekonomicznej realizacji inwestycji.

2.2. Wskaźniki ekonomiczne

Oceny efektywności ekonomicznej budowy gminnej sieci kanalizacji sanitarnej dla gminy Baranów dokonano na etapie projektu koncepcyjnego. w ramach badań przedstawiono i przeanalizowano następujące metody proste i dynamiczne: wartość rocznej nadwyżki, stopa zwrotu i okres zwrotu nakładów inwestycyjnych oraz wartość zaktualizowana netto (*NVP*), współczynnik efektów i nakładów (*BRC*) i wskaźnik dynamicznego kosztu jednostkowego (*DGC*).

Pierwszą z metod prostych zastosowaną do oceny efektywności ekonomicznej projektowanego przedsięwzięcia jest wartość rocznej nadwyżki (*WN*) określana jako różnica pomiędzy roczną wartością efektu użytkowego (*W*) a rocznymi kosztami eksploatacji (*K*) uwzględniającymi amortyzację. Wskaźnik ten może być wyznaczony ze wzoru (Cygler i Miłaszewski 2008):

$$WN = W - K \quad (1)$$

gdzie: *WN* - roczna nadwyżka [zł/rok],
w - roczna wartość efektu użytkowego inwestycji [zł/rok], *K* - roczne koszty eksploatacji uwzględniające amortyzację.

Zgodnie z Miłaszewskim (2003) do wyznaczenia wartości rocznej nadwyżki, należy wartości *w* i *K* przyjmować jako wartości średnie z pierwszych lat eksploatacji.

Kolejną metodą prostą zastosowaną w analizie jest stopa zwrotu (*R*) (prosta stopa zwrotu), która określa relację dochodów liczonych w skali roku do całkowitych nakładów inwestycyjnych (Czerska 2002). Stopę zwrotu nakładów inwestycyjnych można wyznaczyć z zależności (Miłaszewski 2003):

$$R = \frac{Z + J \cdot s}{J} \quad (2)$$

gdzie: R - stopa zwrotu nakładów inwestycyjnych [rok^{-1}], z - roczny zysk netto, stanowiący różnicę pomiędzy wartością rocznych efektów, a rocznymi kosztami pomniejszoną o należne podatki [$\text{zł}/\text{rok}$], J - całkowite nominalne nakłady inwestycyjne [zł], s - stopa amortyzacji [rok^{-1}].

Ostatnią zastosowaną w analizie metodą prostą jest okres zwrotu (T). Obliczenie okresu zwrotu pozwala określić, ile lat potrwają wpływy pieniężne oczekiwane z inwestycji, potrzebne do spłaty początkowego nakładu finansowego poniesionego na realizację inwestycji (Yard 2000; Linn 2011). Okres zwrotu można wyznaczyć z następującego wzoru (Miłaszewski 2003):

$$T = \frac{1}{R} = \frac{J}{Z + J \cdot s} \quad (3)$$

gdzie: T - okres zwrotu nakładów inwestycyjnych [lata]. Pozostałe oznaczenia jak we wzorze (2).

Według Burtis i in. (2004) inwestycję należy uznać za efektywną ekonomicznie, gdy otrzymana obliczeniowa wartość okresu zwrotu nakładów jest krótsza niż życie gospodarcze inwestycji.

Poza metodami prostymi, które nie uwzględniają m.in. zmiennej wartości pieniądza w czasie, pozwalają w dowolny sposób dobrać wartości graniczne czy pomijać przepływy pieniężne po okresie granicznym (Czerska 2002), ocenę efektywności ekonomicznej oparto również o trzy metody dynamiczne, które w przeciwieństwie do metod prostych uwzględniają czynnik czasu (Cygler i Miłaszewski 2008). Pierwszą z metod złożonych zastosowaną do analizy jest wartość zaktualizowana netto (NPV). Wartość ta określana jest za pomocą różnicy między wpływami i wydatkami pieniężnymi w całym okresie eksploatacji inwestycji, przy określonym, stałym poziomie stopy dyskontowej (Remer i Nieto 1995.). Wartość NPV jest

sumą zdyskontowanych przepływów pieniężnych pomniejszoną o koszty inwestycji (Berry i in. 2007) i można ją wyznaczyć z zależności (Miłaszewski 2003):

$$NPV = \sum_{t=0}^m a_t (W_t - K_{et} - J_t) [\text{zł}] \quad (4)$$

gdzie: NPV - wartość zaktualizowana netto przedsięwzięcia inwestycyjnego [zł],

W_t - przewidywana w kolejnym roku (t) wartość efektu użytkowego [$\text{zł}/\text{rok}$],

K_{et} - przewidywane w kolejnym roku (t) koszty eksploatacji nie uwzględniające amortyzacji [$\text{zł}/\text{rok}$], J_t - przewidywane w kolejnym roku (t) nakłady inwestycyjne [$\text{zł}/\text{rok}$], t - kolejny rok okresu obliczeniowego, m - liczba lat okresu obliczeniowego, obejmująca czas budowy (b) i eksploatacji (n), a_t - współczynnik dyskontujący, obliczany dla kolejnego roku (t) wg wzoru:

$$a_t = \frac{1}{(1+r)^t} \quad (5)$$

gdzie: r - stopa dyskontowa [$1/\text{rok}$], t - kolejny rok okresu obliczeniowego.

Drugą metodą złożoną przyjętą do analizy jest współczynnik efektów i nakładów (BCR), który ma na celu wspomóc proces decyzyjny realizacji inwestycji poprzez porównanie korzyści do kosztów związanych z realizacją danego projektu (Weisbrods 1997). Współczynnik ten jest określany jako stosunek wartości aktualnych korzyści do bieżących wartości ponoszonych kosztów i obliczany z zależności (Cygler i Miłaszewski 2008; Satyasaai 2009):

$$BCR = \frac{\sum_{t=0}^m a_t \cdot W_t}{\sum_{t=0}^m a_t (J_t + K_{et})} [-] \quad (6)$$

gdzie: BCR - współczynnik efektów i nakładów [-]. Pozostałe symbole jak we wzorze (4).

Podejmując decyzje odnośnie realizacji projektu należy jednocześnie przeanalizować wartości współczynników: NPV i BCR . Dla dużych projektów wartość BCR jest z reguły niższa od wartości NPV natomiast dla małych projektów można zaobserwować zależność odwrotną (Weisbrods 1997). Niezależnie od relacji BCR do NPV każdy projekt, dla którego wskaźnik BCR jest większy lub równy 1 należy uznać za opłacalny (Kuczmierowska 2008).

Jako ostateczne narzędzie analizy zastosowano metodę opartą na dynamicznym koszcie jednostkowym (DGC). Dynamiczny koszt jednostkowy jest równy cenie, która pozwala na uzyskanie zdyskontowanych przychodów równych zdyskontowanym kosztom (Staroń 2009; Widomski i in. 2011) i jest stosowany jako standardowe narzędzie oceny ekonomicznej. Wskaźnik DGC obliczany na podstawie wzoru (7) (DRPO 2008) pozwala oszacować techniczny koszt uzyskania jednostki efektu celu wyrażony w złotychkach na jednostkę efektu.

$$DGC = \frac{\sum_{t=0}^{t=n} \frac{KI_t + KE_t}{(1+r)^t}}{\sum_{t=0}^{t=n} \frac{WR_t}{(1+r)^t}} \quad (7)$$

gdzie: KI_t – nakłady inwestycyjne poniesione w danym roku [PLN]; KE_t – koszty eksploatacyjne poniesione w danym roku [PLN]; WR_t – wskaźnik rezultatu (efektu) w danym roku [m^3/rok]; r – stopa dyskontowa [-]; t – kolejny rok [rok], przyjmuje wartości od 0 do n , gdzie 0 jest rokiem, w którym ponosimy pierwsze koszty, natomiast n jest ostatnim rokiem funkcjonowania projektu. w praktyce $r = 0$ jest rokiem wykonania analizy.

3. Wyniki obliczeń

Wstępna kalkulacja kosztów budowy kanalizacji sanitarnej grawitacyjno-tłocz-

nej wraz z kontenerową oczyszczalnią ścieków dla gminy Baranów, została przeprowadzona metodą uproszczoną (Dz.U. 2004 nr 18 poz. 172), w oparciu o wykonany projekt kanalizacji sanitarnej (dla nieskanalizowanej części gminy) i ceny materiałów zawartych w katalogach firm produkujących przewody oraz urządzenia kanalizacyjne (stan na rok 2011) oraz na podstawie cen rynkowych wykonawstwa: wykopów liniowych oraz montażu studzienek w Województwie Lubelskim (stan na rok 2010).

Do kalkulacji kosztów realizacji inwestycji przyjęto: cenę jednostkową za przewód o długości 4 m w wysokości – 99 zł, cenę jednostkową za zakup studzienki połączeniowej 2400 zł oraz rewizyjnej 900,85 zł, przepompowni ścieków 11 250 zł oraz oczyszczalni kontenerowej wraz z jej montażem 3500000 zł. W wyliczeniu uwzględniono również koszty związane z montażem przewodów oraz studzienek i przepompowni ścieków. Wykonany kosztorys wstępny budowy sieci kanalizacji sanitarnej dla gminy Baranów obejmujący zakup materiałów i montaż poszczególnych jej elementów wykazał, iż ogólne koszty wykonania projektowanej sieci wynoszą 16431290 zł.

Wstępne koszty eksploatacyjne przedsięwzięcia oszacowano na podstawie materiałów uzyskanych z Urzędu Gminy Baranów. Do analizy przyjęto: kalkulację cen i stawek opłat za odprowadzane ścieki, sporządzoną według wydatków z 2009 r., alokację niezbędnych przychodów według taryfowych grup odbiorców, sporządzoną według wydatków z 2009 r. (3 grupy odbiorców), długość sieci (57,98 km) uwzględniającą sieć istniejącą (17,2 km) oraz projektowaną (40,78 km), niezmiennosc opłaty ponoszanej przez odbiorcę usług, dla potrzeb projektowych, za $1m^3$ ścieków dostarczanych do oczyszczalni, przed i po rozbudowie, w wysoko-

ści 11,72 zł netto. Wstępne koszty eksploatacyjne zmodernizowanej sieci kanalizacji sanitarnej uwzględniające wysokość rocznych niezbędnych przychodów określono w wysokości 1294437,2 zł/rok.

Obliczone wskaźniki efektywności ekonomicznej inwestycji: budowy sieci kanalizacji sanitarnej oraz rozbudowy istniejącej oczyszczalni ścieków dla gminy Baranów oraz wartości graniczne przedstawiono w tabeli 1.

Obliczona na podstawie zależności (1) wartość rocznej nadwyżki dla planowanej inwestycji wynosi około -549 357 zł/rok. Ujemna wartość WN wskazuje, iż inwestycja generować będzie wyłącznie straty podczas jej eksploatacji a roczne koszty eksploatacji K w wysokości 1294437,2 zł/rok przewyższają wpływy z projektu.

Wyznaczona wartość stopy nakładów inwestycyjnych $R=0,0139$ 1/rok wskazuje, iż w skali roku z inwestycji, stanowi jedynie 0,0139 część poniesionych nakładów inwestycyjnych oraz stanowi ona 42% najkorzystniejszej (granicznej) stopy procentowej, przy której inwestycja jest opłacalna ($R_g \geq 0,033$). Wyznaczony okres zwrotu nakładów inwestycyjnych $T=71,94$ [lata] przewyższa prawie 2,5-krotnie przyjętą

żywołność istnienia inwestycji (30 lat) wskazując tym samym na czas potrzebny do zwrotu poniesionych nakładów inwestycyjnych.

Obliczona wartość NPV jest ujemna i znacznie niższa od granicznej stopy zwrotu R_g , co świadczy o nierentowności i nieopłacalności projektowanego przedsięwzięcia. Kolejnym wyznaczonym dla inwestycji wskaźnikiem jest wartość $BCR=0,41$ [-] i jest ona o 59% niższa od wartości granicznej ($BCR \geq 1$), dla której inwestycję uważa się za opłacalną.

Przy wskaźniku $BCR=0,41$, każda za-inwestowana w projekt złotówka przyniesie 59 groszy straty.

Ostatnim z wyznaczonych i przeanalizowanych wskaźników był wskaźnik dynamicznego kosztu jednostkowego. Jego wartość dla projektowanej inwestycji, przy założeniu rozłożenia kosztów inwestycyjnych na 3 lata, żywotności sieci $t=30$ lat oraz stopie dyskontowej $r=5\%$, wynosi 8,7zł za m^3 odprowadzanych do oczyszczalni ścieków.

Wyznaczona wartość stanowi 74% przyjętej w opracowaniu wartości opłaty za odprowadzanie 1 m^3 ścieków do oczyszczalni (przyjęto 11,72 zł).

Tabela 1. Economic coefficients values of sewer system for Baranów community.

Metoda/ wartość	Kryterium ekonomiczne					
	Wskaźniki proste			Wskaźniki złożone		
	Wartość rocznej nadwyżki (WN)	Stopa zwrotu (R)	Okres zwrotu (T)	Wartość zaktualizowa- wana netto (NPV)	Współ- czynnik efektów i nakładów (BCR)	DGC
	[zł/rok]	[1/rok]	[lata]	[zł]	[-]	[PLN/ m^3]
1	2	3	4	5	6	7
Wartość obliczona	- 549357,89	0,0139	71,94	- 17015333,17	0,41	8,70
Wartość graniczna	$WN \geq 0$	$R \geq 0,033$	$T < 30$	$NPV \geq 0$	$BCR \geq 1$	jak najniższy

4. Podsumowanie i wnioski

Analizując otrzymane wartości wskaźników efektywności ekonomicznej projektowanego rozwiązania można łatwo zauważyć, iż wartości te znacznie odbiegają od wartości granicznych, najkorzystniejszych ekonomicznie. W omawianym przypadku inwestycja budowy sieci kanalizacji sanitarnej wraz z oczyszczalnią ścieków na terenie gminy Baranów jest nieopłacalna i nieefektywna ekonomicznie, będzie ona generować straty nie przynosząc wystarczających korzyści finansowych.

Należy stwierdzić, iż zastosowane w ocenie metody proste: wartość rocznej nadwyżki (WN), stopa zwrotu (R) i okres zwrotu nakładów inwestycyjnych (T) są odpowiednie dla wstępnych wyliczeń i oceny efektywności ekonomicznej projektów o krótkim terminie realizacji inwestycji. Dane liczbowe do ich wyznaczenia są wartościami przepływów pieniężnych, liczonych jako średnie z pierwszych lat użytkowania projektu, zatem niedokładnie przedstawiają realne koszty ponoszone przez przedsiębiorcę podczas eksploatacji przedsięwzięcia długoterminowego (jakie jest objęte niniejszym opracowaniem), na które znacząco wpływa zmienna wartość pieniądza w czasie.

Obliczone wartości wskaźników metod dynamicznych (NPV oraz BCR), podobnie jak te zastosowane w metodzie statycznej, przemawiają za nieefektywnością inwestycji. Wskaźniki NPV oraz BCR są obliczeniowym uzupełnieniem metod statycznych, uwzględniają czynnik czasu podczas obliczeń, a także zmienność wartości pieniądza, co sprawia że są dokładniejsze i przydatniejsze dla opracowań inwestycji długoterminowych.

Wskaźnik DGC uwzględnia w obliczeniach czynnik czasu oraz dyskontowanie przepływów pieniężnych w poszczegól-

nych latach żywotności inwestycji, zatem może być klasyfikowany do metod rozwiniętych oceny efektywności ekonomicznej inwestycji. Odpowiedni jest także, jako narzędzie oceny ekonomicznej dla inwestycji długoterminowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż:

- projektowana inwestycja budowy sieci kanalizacji sanitarnej dla gminy Baranów jest nieopłacalna i nieefektywna ekonomicznie,
- inwestycja zacznie przynosić korzyści dopiero po ponad 70 latach od jej budowy, co ponad 2-krotnie przekracza przewidywany czas eksploatacji sieci,
- do wstępnej analizy efektywności ekonomicznej inwestycji można stosować zarówno metody proste jak i złożone. Jednak ze względu na zmienną wartość pieniądza w czasie w ocenie inwestycji długoterminowych bardziej wiarygodne i dokładniejsze wyniki otrzymamy na podstawie wartości wskaźników złożonych
- wartość rocznej nadwyżki (WN) określa wysokość realnych przepływów pieniężnych w ciągu roku, otrzymana ich ujemna wartość świadczy o niegenerowaniu przez inwestycję korzyści finansowych,
- stopa zwrotu nakładów inwestycyjnych (R) jest względną miarą zyskowności inwestycji, jej wartość określa, że stanowi ona 0,0139 części poniesionych nakładów inwestycyjnych,
- ujemna wartość współczynnika NPV oznacza, że rentowność badanego przedsięwzięcia jest niższa od granicznej stopy zwrotu, a tym samym inwestycja jest nieopłacalna w realizacji będzie przynosić straty,
- wskaźnik BCR informuje o finansowych korzyściach bądź stratach, jakie

może generować inwestycja, odnosząc do każdej zainwestowanej złotówki. W niniejszym opracowaniu wskaźnik $BCR=0,41$ jest znacznie niższy od najkorzystniejszej jego wartości dla realizacji inwestycji, każda zainwestowana w projekt złotówka przyniesie w tym przypadku większe straty niż korzyści,

- wskaźnik DGC obiektywnie i obrazowo przedstawia efekt, który można uzyskać po zrealizowaniu inwestycji, jest nim w niniejszym opracowaniu wartość 8,70 zł za każdy $1m^3$ odprowadzonych ścieków do oczyszczalni,

W celu poprawy funkcjonowania sieci pod względem hydraulicznym i ekonomicznym należy szukać innych rozwiązań gospodarki ściekowej na terenie gminy Baranów, jak np. budowa przydomowych oczyszczalni ścieków, czy sieci ciśnieniowej, które to mogą stanowić odrębne zagadnienie projektowe i być podstawą do głębszej analizy ekonomicznej oraz wyboru najkorzystniejszego rozwiązania pod względem finansowym, czy też niezwodnościowym sieci.

Literatura

- BERRY K., CHARNLEY G., EBERSTADT N., GLANTZ M., LOEWEN E., MOORE T., OPIE J., RUTHERFORD F., 2007, *Environmental Economics Volume 1: The Essentials*, Copyright by Environmental Literacy Council, Washington.
- BRONIEWICZ E., GODLEWSKA J., MILASZEWSKI R., 2009, *Ekonomika i zarządzanie środowiska dla inżynierów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok.
- BURTIS L., HERIG CH., HOFF T., PEREZ R., SWANSON S., 2004, Quantifying residential PV economics in the US-payback vs cash flow determination of fair energy value, *Solar Energy* vol 77, No 4, 363-366.
- CYGLER M., MILASZEWSKI R., 2008, *Materiały do studiowania ekonomiki zaopatrzenia w wodę i ochrony wód*, Wyd. Fundacji Ekonomistów Środowiska i Zasobów Naturalnych, Białystok.
- CZERSKA J., 2002, *Metody oceny efektywności projektów inwestycyjnych*, Materiały dydaktyczne, Politechnika Gdańska.
- Departament Regionalnego Programu Operacyjnego - Urząd Marszałkowski Województwa Dolnośląskiego, *Regionalny Program Operacyjny Województwa Dolnośląskiego 2007-2013 – Metodologia opracowania studium wykonalności- analiza ekonomiczno- finansowa*, Wrocław 2008.
- Dz.U. 2002 nr 8 poz. 70 Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002 r. w sprawie określenia przeciętnych norm zużycia wody.
- Główny Urząd Statystyczny, *Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej*, Warszawa 2011.
- HEIDRICH Z., KALENIK M., PODEDWORKNA J., Stańko G., 2008, *Sanitacja wsi*, Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa.
- HUNTER P.R., POND K., JAGALS P., CAMERON J., 2009, An assessment of the costs and benefits of interventions aimed at improving rural community water supplies in developed countries, *Science of Total Environment*, vol. 407 (12), 3681-3685.
- KACA E., 2010, Zagrożenia wynikające ze stanu sanitacyjnego wsi, *Problemy Inżynierii Rolniczej* nr 3, 5-15.
- KÄRRMAN E., 2001, Strategies towards sustainable wastewater management, *Urban Water*, vol. 3, s. 63-72.
- KUCZMIEROWSKA L., 2008, *Wprowadzenie do ewaluacji ekonomicznej*, Stowarzyszenie BORIS- Cykl Artykułów: Postaw na jakość, Warszawa.

- LINN M., 2009, Cost-benefit analysis: a disparagement of its misuse and misexplanation, *The Bottom Line: Managing Library Finances*, vol. 22, No 3, 82-5.
- LINN M., 2011, Cost-benefit analysis: examples, *Library Strategies-Goddard Library*, vol. 24, No 1, 68-72.
- MOLINOS-SENANTE M., HERNÁNDEZ-SANCHO F., SALA-GARRIDO R., 2010, Economic feasibility study for wastewater treatment: a cost-benefit analysis, *Science of Total Environment*, vol. 408 (20), 4396-4402
- MILASZEWSKI R., 2003, *Ekonomia ochrony wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok.
- RASHID M. M., HAYES D. F., 2011, Needs-based sewerage prioritization: event conventional cost-benefit analysis, *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT*, vol. 92 (10), 2427-2440.
- REMER D.S., NIETO A. P., 1995, a compendium and comparison of 25 project evaluation techniques. Part 1: Net present value and rate of return methods. *International Journal of Production Economics*, vol. 42 (1), 79-96
- ROMAO G., GUERRINI A., 2011, Measuring and comparing the efficiency of water utility companies: a data envelopment analysis approach, *Utilities Policy*, vol. 19 (3), 202-209
- Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002 r. w sprawie określenia przeciętnych norm zużycia wody, Dz.U. nr 8 poz. 70.
- Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 24 stycznia 2004 r. w sprawie metod i podstaw sporządzania kosztorysu inwestorskiego, Dz.U. nr 18 poz. 172.
- SATYASAI K., 2009, *Application of Modified Internal Rate of Return Method for Watershed Evaluation*, Copyright by National Bank for Agriculture and Rural Development (NABARD), Mumbai.
- STAROŃ J., 2009, Analiza ekonomiczna, *Program Regionalny Narodowa Strategia Spójności, Województwo Podkarpackie*, Rzeszów.
- STRZESZEWSKI M., 1998, Materiały dydaktyczne - *Analiza opłacalności inwestycji*, Politechnika Warszawska, Warszawa.
- SZPINDOR A., 1998, *Zaopatrzenie w wodę i kanalizacja wsi*, Arkady, Warszawa.
- TARAPATA Z., 2003, Materiały dydaktyczne - *Metody oceny projektów inwestycyjnych*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa.
- WEISBROD B., WEISBROD G., 1997, *Measuring economic impacts of project and programs*, Copyright by Economic Development Research Group, Boston.
- WHITTINGTON D., 2012, Setting Priorities, Targeting Subsidies among Water, Sanitation, and Preventive Health Interventions in Developing Countries, *World Development*, vol. 40 (8), 1546-1568.
- WIDOMSKI M.K., IWANEK M., KRUKOWSKI I., LOKWINC I., 2011, Application of Dynamic Generation Cost financial analysis method to designing of sanitary sanitation systems in rural settlements, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Nr 276, Budownictwo i Inżynieria Środowiska* z. 58 (4), 345-354.
- WIERZBICKI K., KRAJEWSKI K., 2004, Kierunki rozwoju infrastruktury technicznej obszarów wiejskich w Polsce, *Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie*, vol. 12, 4, z. 2b, s. 9-20.
- www.open.agh.edu.pl, z dn. 24.06.2011.
- YARD S., 2000, *Developments of the payback method*, *Int. J. Production Economics*, Lund.

DOCZYSZCZANIE SPALIN Z TLENKÓW AZOTU PRZY UŻYCIU SORBENTÓW Z POPIOŁÓW LOTNYCH

CLEANING OF EXHAUST GASES OF NITROGEN OXIDES USING SORBENTS FROM FLY ASHES

Aleksandra Ściubidło, Wojciech Nowak

Instytut Zaawansowanych Technologii Energetycznych, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, asciubidlo@is.pcz.czest.pl

ABSTRACT

This paper presents the material derived from fly ash with high content of silica and alumina. The materials were used in the process of adsorption nitrogen oxides. Synthesis of sorbents from fly ash is one of the directions for use of fly ash. The obtained sorbents can be used in industrial systems for cleaning the exhaust gases from nitrogen oxides. This paper presents a system of cleaning the exhaust gas of oxides of nitrogen, using sorbents derived from fly ash.

Keywords: purification process, nitrogen oxides, fly ashes

Wprowadzenie

Polska energetyka zmuszona jest do poszukiwań lepszych i skutecznych rozwiązań pozwalających ograniczyć emisję CO₂. Ze względu na strukturę polskiej energetyki opartej w 95% na węglu i stosowanie bloków kondensacyjnych oraz możliwość dobudowania instalacji separacji CO₂ do istniejących bloków, technologia post-combustion jest najbardziej wskazana. Technologia ta oparta jest na adsorpcji chemicznej lub fizycznej, adsorpcji, separacji membranowej i kriogenicznej. Przed każdym z tych procesów spaliny muszą zostać odpowiednio przygotowane m.in. schłodzone, usunięte cząsteczki pyłu oraz inne zanieczyszczenia tj. SO_x, NO_x, HCl i Hg. Zanieczyszczenia muszą zostać usunięte nie tylko ze względu na wydajność i skuteczność procesu usuwania ditlenku węgla, ale również ze względu na czystość odseparowanego CO₂.

Oprócz technologii post-combustion w walce z ograniczeniem emisji CO₂ rea-

lizowane jest spalanie w atmosferze wzbogaconej tlenem lub w tlenie. Otrzymane w procesie spaliny zawierają głównie CO₂ oraz azot, tlen, parę wodną, którą można usunąć poprzez kondensację. Również tutaj zanieczyszczenia mimo ich mniejszego stężenia niż w spalaniu powietrznym, należy usunąć stosując doczyszczanie spalin.

Odseparowany CO₂ przeznaczony zarówno do zagospodarowania jak i składowania musi posiadać odpowiednią czystość tzn. gaz przed sprężeniem i transportem rurociągiem, cysternami, itp. musi zostać oczyszczony z tlenków azotu, tlenków siarki, tlenu i wody, aby zapobiec separacji fazy wodnej, formowaniu hydratów oraz korozji. Natomiast w przypadku składowania w celu uniknięcia reakcji geochemicznych w miejscu składowania.

Autorzy w pracy przedstawili sposób doczyszczania spalin z tlenków azotu w oparciu o sorbenty otrzymane z popiołów lotnych.

Popiół lotny będący źródłem krzemu i glinu może być ekonomicznie i przyjaźnie dla środowiska wykorzystany do syntezy uporządkowanych materiałów mezoporowatych a otrzymane produkty z odpadu energetycznego, jakim są popioły lotne, są coraz szerzej wykorzystywane w przemyśle i inżynierii środowiska, jako adsorbenty do oczyszczania gazów odłotowych m.in. z CO₂. (Hiyoshi 2005, Hui 2009, Ma 2009, Majchrzak-Kucęba 2009, Majchrzak-Kucęba 2009, Majchrzak-Kucęba 2007, Majchrzak-Kucęba 2008, Nowak 2009, Xu 2005).

Stosując popiół w syntezie materiałów mezoporowatych należy wydobyć krzem (w formie krzemianu sodu) z popiołu. Znane są dwie metody wydobywania krzemu, pierwsza z nich polega na uzyskaniu krzemianu sodu poprzez mieszanie popiołu z roztworem wodorotlenku sodu oraz druga polegająca na spiekaniu popiołu z wodorotlenkiem sodu a następnie rozpuszczeniu w wodzie. Druga metoda pozwala na wprowadzenie większej ilości krzemu do roztworu. (Chang 1999, Govindasamy 2008, Hui 2009, Majchrzak-Kucęba, 2011, Majchrzak-Kucęba 2009, Majchrzak-Kucęba 2005, Majchrzak-Kucęba 2008, Majchrzak-Kucęba 2009, Majchrzak-Kucęba 2011, Majchrzak-Kucęba 2005, Majchrzak-Kucęba 2009, Ściubidło 2008, You 2008).

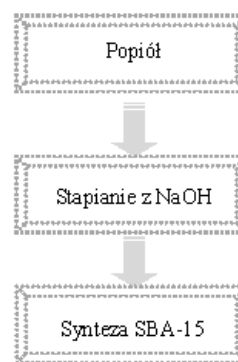
2. Materiały i metody

2.1. Synteza sita SBA-15

Do syntezy sita SBA-15 niezbędny jest wyciąg z popiołów lotnych, będący źródłem krzemu i glinu. w tym celu popiół zmieszano z NaOH tak, aby stosunek wagowy pozostał na poziomie 1:1.2, po czym mieszaninę mielono przez 2 godziny a następnie próbkę poddawano obróbce termicznej w 550°C przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu do temp. pokojowej powtórnie materiał zmielono i zmieszano z wodą

w stosunku wagowym 1:4 w dalszej kolejności próbkę wytrząsać w temp. pokojowej przez 12 godzin. Próbka następnie została przefiltrowana.

Jako matrycy w procesie syntezy sita SBA-15, użyto trójblokowego kopolimeru (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀, którego 3,6 g rozpuszczono w 150 ml 2M HCl, a następnie podczas mieszania dodano 200 ml przesącza z popiołu lotnego.



Rys. 1. Schemat otrzymywania materiału mezoporowatego SBA-15 na bazie popiołu lotnego.

Tak przygotowany roztwór najpierw pozostawał w temperaturze 40°C przez 24 godziny, a następnie przez 54 godziny w temperaturze 90°C. Po tym czasie próbki przefiltrowano, przemyto wodą, suszono w temp 100°C przez 8 godzin. Następnie otrzymane próbki były kalcynowane w temperaturze 550°C przez 6 godzin. Na rys. 1 przedstawiony został sposób otrzymywania sita SBA-15 z popiołu lotnego.

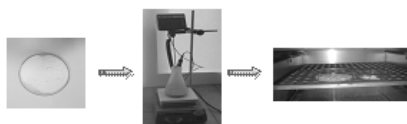
2.2 Impregnacja

W celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej oraz selektywności otrzymanych materiałów-sorbentów względem dwutlenku azotu przeprowadzona została modyfikacja sorbentów. Modyfikacja ta polegała na impregnacji mokrej roztworem glikolu polietylenowego (PEG).

Roztwór impregacyjny został przygo-

towny w wyniku rozpuszczenia 4g PEG w 32 g wody, do którego następnie dodano 4g kalcynowanego sito SBA-15.

W dalszej kolejności próbki mieszano 8 godzin a następnie odparowywano roztwór. Otrzymane materiały zaimpregnowane były w 50% glikolem polietylenowym PEG a próbki oznaczone zostały symbolem SBA-15-PEG(50). Na rys. 2 przedstawione zostały poszczególne etapy modyfikacji materiałów mezoporowatych.



Rys. 2. Impregnacja materiałów mezoporowatych.

2.3. Adsorpcja

W celu określenia przydatności otrzymanych sorbentów w procesie adsorpcji NO_2 , określona została ich pojemność sorpcyjna względem NO_2 .

Badania zostały przeprowadzone na stanowisku laboratoryjnym w skład, którego wchodzi:

- pionowy piec rurowy,
- analizator spalin,
- komputerowy układ rejestracji,
- rotametry,
- mieszalnik,
- butle z gazami.

Ze względu na wprowadzane limity na poziomie 200 mg/Nm^3 , do badań użyto mieszaniny powietrza (21% O_2 , 79% N_2) oraz ditlenku azotu o stężeniu NO_2 wynoszącym 100ppm (200 mg/Nm^3). Badania prowadzone były w temp 25, 60 i 80°C . Gaz o ustalonym strumieniu objętościowym regulowanym poprzez rotametr przepływał przez piec rurowy, wewnątrz którego na ruszcie umieszczony był sorbent. Po przejściu gazu przez złożę na analizatorze rejestrowane były zmiany stężenia w kolejnych czasach, co 10 s przez

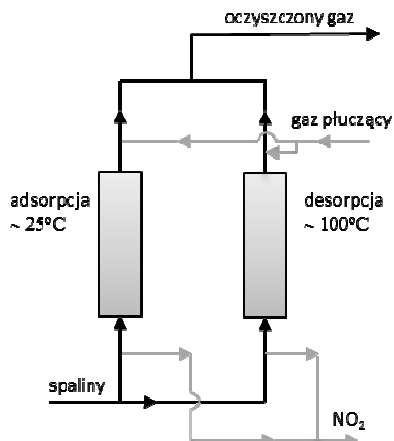
analizator IMR 6000p o zakresie pomiarowym NO_2 0-250ppm, podzakresie 0,5% i dokładności +/-1%. Pojemność sorpcyjna została obliczona na podstawie masy zaadsorbowanego gazu na sorbencie (a także metodą wagową z przyrostu masy próbki przed i po procesie) i wyrażona w mg gazu na 1g sorbentu. Podczas prowadzonego procesu adsorpcji zmiennymi parametrami były temperatura procesu. Proces desorpcji prowadzony był w temperaturze 100°C w przepływie helu. Do badań użyte zostały sito SBA-15 oraz zaimpregnowane sito SBA-15-PEG(50). Przed użyciem sita były wygrzewane w temp 100°C w przepływie helu.

Proces adsorpcji prowadzony był do momentu wyczerpania się pojemności adsorpcyjnej złoża. Na podstawie wyników badań uzyskano krzywe stężenia NO_2 w funkcji czasu, tzw. krzywe przebiecia. Na ich podstawie określono masę zaadsorbowanego NO_2 na sorbencie oraz określono pojemność sorpcyjną wyrażoną w $\text{mg NO}_2/\text{g sorbentu}$.

Na rys. 3 przedstawiony został schemat procesu usuwania NO_2 polegający na wychwytywaniu dwutlenku azotu na sorbencie stałym otrzymanym z popiołu lotnego.

Układ zbudowany jest z dwóch kolumn wypełnionych odpowiednim sorbentem. Wprowadzony do układu gaz zawierający NO_2 przechodzi przez pierwszą kolumnę, w której w temp 25°C zachodzi proces adsorpcji.

Gdy złożę adsorbentu zostanie wyczerpane wówczas przeprowadzany jest proces desorpcji w temp 100°C oraz w przepływie gazu, jakim jest hel. Zdesorbowany gaz wyprowadzany jest z układu. Mając na uwadze, iż przedstawiony układ składa się z dwóch kolumn, w których na przemian zachodzą procesy adsorpcji-desorpcji zapewniona jest ciągłość procesu.

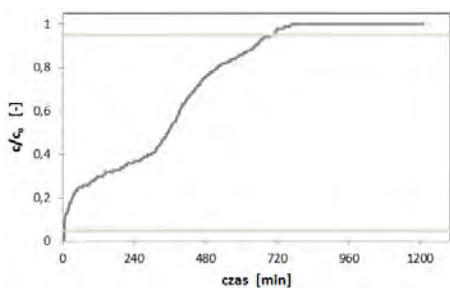


Rys. 3. Schemat układu doczyszczania.

Gdy w pierwszej kolumnie zachodzi proces adsorpcji to równocześnie w drugiej prowadzony jest proces desorpcji.

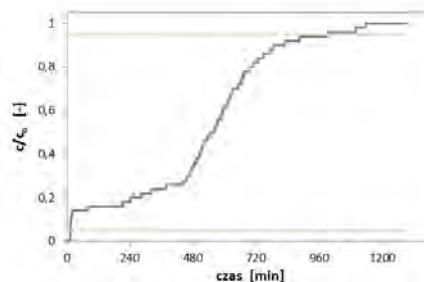
3. Rezultaty i wyniki

Do badań użyto otrzymane z popiołu sita SBA-15 oraz sito zaimpregnowane roztworem glikolu polietylenowego o symbolu SBA-15-PEG(50). Po wysuszeniu w przepływie helu sorbent poddany został procesowi adsorpcji w temp $T = 25^{\circ}\text{C}$, przez złożę sorbentu przepuszczono gaz NO_2 stężeniu 100ppm/powietrze.

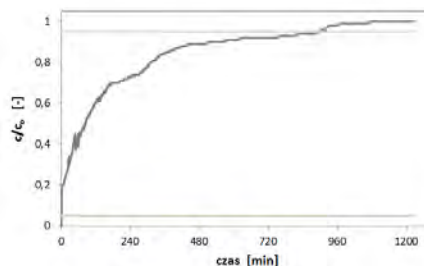
Rys. 4. Krzywa przebiecia NO_2 /powietrze na sicie SBA-15 w temp 25°C .

Na rys. 4 przedstawiono krzywą przebiecia sita SBA-15, na podstawie, której obliczono jego pojemność sorpcyjną.

Pojemność dla sita SBA-15 wyniosła $0,05\text{mg NO}_2/\text{g sorbentu}$.

Rys. 5. Krzywa przebiecia NO_2 /powietrze na sicie SBA-15-PEG(50) w temp 25°C

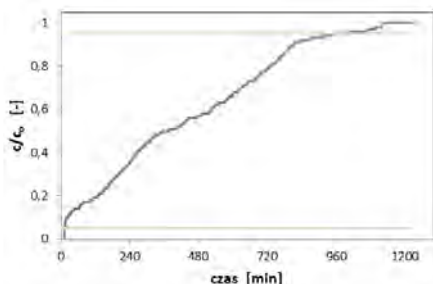
Na rys. 5 przedstawiono krzywą przebiecia sita SBA-15-PEG(50), którego pojemność sorpcyjna wyniosła $0,31\text{mg NO}_2/\text{g sorbentu}$.

Rys. 6. Krzywa przebiecia NO_2 /powietrze na sicie SBA-15 w temp 60°C .

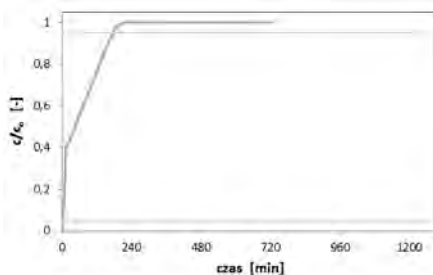
Kolejne badania przeprowadzono w temperaturze 60°C . Na rys.6 przedstawiono krzywą przebiecia dla sita SBA-15 a na rys.7 sita SBA-15-PEG-(50). Pojemność sorpcyjna dla sita SBA-15 wyniosła $0,01\text{ mg NO}_2/\text{g sorbentu}$ a dla sita SBA-15-PEG(50) $0,034\text{ mg NO}_2/\text{g sorbentu}$.

Przeprowadzone zostały również badania w temperaturze 80°C , które zostały przedstawione dla sita SBA-15 na rys.8 a dla sita SBA-15-PEG(50) na rys.9.

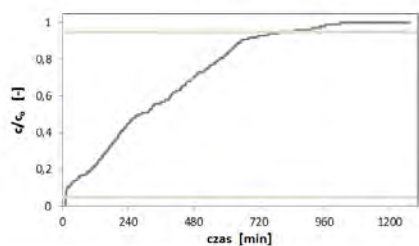
Pojemność sorpcyjna dla sita SBA-15 wyniosła $0,001\text{ mg NO}_2/\text{g sorbentu}$ a dla sita SBA-15-PEG(50) $0,0025\text{ mg NO}_2/\text{g sorbentu}$.



Rys. 7. Krzywa przebiecia NO_2 /powietrze na sicie SBA-15-PEG(50) w temp 60°C .



Rys. 8. Krzywa przebiecia NO_2 /powietrze na sicie w temp 80°C .



Rys. 9. Krzywa przebiecia NO_2 /powietrze na sicie SBA-15-PEG(50) w temp 80°C

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań adsorpcji dwutlenku azotu na sorbentach otrzymanych z popiołów lotnych można zauważyć, iż, sita zimpregnowane roztworem glikolu polietylenowego charakteryzowały się wyższą pojemnością

sorpcyjną w stosunku do sorbentów niezaimpregnowanych. W temperaturze 25°C pojemność sorpcyjna sita SBA-15-PEG(50) była ok. 6 krotnie wyższa od pojemności sita SBA-15.

Pojemność sorpcyjna w temperaturze 60°C dla sita SBA-15-PEG(50) była ok. 3 krotnie wyższa niż dla sita SBA-15. Najmniejsza różnica pojemności pomiędzy sitem zaimpregnowanym i niezaimpregnowanym widoczna jest dla temperatury 80°C .

Wraz ze wzrostem temperatury pojemność sorpcyjna zarówno sita SBA-15 jak i sita SBA-15-PEG(50) maleje.

W temperaturze 25°C pojemność sorpcyjna sita SBA-15 wyniosła $0,05 \text{ mg NO}_2/\text{g}$ sorbentu, w temperaturze 60°C $0,01 \text{ mg NO}_2/\text{g}$ sorbentu, podczas gdy w temperaturze 80°C była najmniejsza i wyniosła $0,001 \text{ mg NO}_2/\text{g}$ sorbentu. W przypadku sita SBA-15-PEG(50) w temperaturze 25°C pojemność sorpcyjna wyniosła $0,31 \text{ mg NO}_2/\text{g}$ sorbentu, w temperaturze 60°C $0,034 \text{ mg NO}_2/\text{g}$ sorbentu a dla temperatury 80°C $0,0025 \text{ mg NO}_2/\text{g}$ sorbentu.

Popiół lotny pochodzący ze spalania paliw stałych ze względu na znaczne zawartości krzemu i glinu, jest odpowiednim materiałem do syntezy sit mezoporowatych. Synteza sit mezoporowatych z popiołów lotnych umożliwia zagospodarowanie popiołów. Modyfikacja popiołów w materiały mezoporowate pozwala na otrzymanie cennych sorbentów z odpadów energetycznych, jakim są popioły lotne oraz ich ponowne wykorzystanie w energetyce. Z przedstawionych wyników, widać, iż impregnacja sit mezoporowatych roztworem glikolu polietylenowego pozwoliła na zwiększenie pojemności sorpcyjnej sit względem dwutlenku azotu. Przeprowadzone wyniki w różnych temperaturach potwierdziły, iż sita SBA-15 są sorbentami fizycznymi.

Literatura

- CHANG, H.L., CHUN, C.M., AKSAY, I. A., SHIH, W.H. (1999) Conversion of Fly Ash into Mesoporous Alumino-silicate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38 (3), pp. 973–977,
- CH. GOVINDASAMY, CH.,SON, W.J., AHN, W.S., (2008) Synthesis of mesoporous materials SBA-15 and CMK-3 from fly ash and their application for CO₂ adsorption, *Journal of Porous Materials*, Vol. 16, N. 5 , 2008,
- HIYOSHI, N., YOGO, K., YASHIMA, T. , (2005), Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15., *Microporous and Mesoporous Materials* 84 (2005), pp. 357-365
- HUI K. S., HUI K. N., LEE S.K, 2009, Novel and Green Approach to Produce NanoPorous Materials Zeolite a and MCM-41 from Coal Fly Ash and their Applications in Environmental Protection, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 53 2, pp. 174-184.
- MA, X., WANG, X., SONG, CH. , (2009) „Molecular-Basket” sorbents for CO₂ capture from flue gas, *Pittsburgh Coal Conference*, September, 2009
- MAJCHRZAK-KUCEBA I, 2011, Thermogravimetry applied to characterization of fly ash-based MCM-41 mesoporous materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1388-6150 (Print), 1572-8943 (Online), pp. 10973
- MAJCHRZAK-KUCEBA,I., BUKALAK, D., W. NOWAK (2009), III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska, Synteza materiału mezoporowatego MCM-41 z popiołów lotnych i jego zastosowanie do adsorpcji CO₂, Materiały Konferencyjne, Lublin 2009,
- MAJCHRZAK-KUCEBA, I. NOWAK, W., (2005) „Modyfikacja popiołów lotnych w mezoporowate materiały” VII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna, Materiały Konferencyjne, str. 309-318,
- MAJCHRZAK-KUCEBA, I. NOWAK, W., (2005) „Modyfikacja popiołów lotnych w mezoporowate materiały” VII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna, Materiały Konferencyjne, str. 309-318,
- MAJCHRZAK-KUCEBA, I., NOWAK, W., (2008) 9thInternational Conference on Circulating Fluidized Beds in conjunction with the 4th International VGB Workshop Operating Experience with Fluidized Bed Firing Systems”, “Synthesis and characterization of mesoporous materials from CFB-fly ash”, Materiały Konferencyjne Hamburg, 2008 str. 875-880
- MAJCHRZAK-KUCEBA, I., NOWAK, W., (2009), Modyfikacja popiołów lotnych w sorbenty i nanomateriały- doświadczenia laboratoryjne XVI Międzynarodowa Konferencja "Popioły z energetyki", *Popioły z Energetyki*, Zakopane 2009
- MAJCHRZAK-KUCEBA, I., NOWAK, W., (2009), Development of Fly Ash-Based Sorbent To Capture CO₂ From Flue Gas, 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion
- MAJCHRZAK-KUCEBA I., NOWAK W. 2011, Characterization of MCM-41 Mesoporous Materials Derived from Polish Fly Ashes, 2011, International journal of mineral processing, 101(2011), pp. 100-111
- MAJCHRZAK-KUCEBA, I., NOWAK, W., MATYSIAK, A., (2007) „Mezoporowate materiały z popiołów lotnych do separacji dwutlenku węgla ze spalin” XIV Międzynarodowa Konferencja

- Popioły z Energetyki, *Popioły z Energetyki*, Międzyzdroje 2007,
- MAJCHRZAK-KUCĘBA, I. NOWAK, W., SIL-IBEK, P. KUCHARSKA, B., (2005) „Mezoporowate sita molekularne z popiołów lotnych” – Fluidalne Spalanie Paliw w Energetyce, Materiały Konferencyjne, Politechnika Częstochowska, str. 171-179,
- MAJCHRZAK-KUCĘBA, I., NOWAK, W., ŚCIUBIDŁO, A., (2008) Sorbenty na bazie popiołów lotnych do wychwytywania CO₂ po procesie spalania, *EuroCoalAsh*, Materiały Konferencyjne, Warszawa 2008,
- MAJCHRZAK-KUCĘBA, I., ŚCIUBIDŁO, A., NOWAK, W., (2009), Studies on the properties of mesoporous materials derived from polish fly ashes, 26th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Materiały Konferencyjne, Pittsburgh, 20-23 September 2009
- NOWAK, W., MAJCHRZAK-KUCĘBA I. (2009), Sorbenty z popiołów lotnych dla energetyki, XVI Międzynarodowa Konferencja Popioły z energetyki, *Popioły z Energetyki*, Materiały Konferencyjne, Zakopane 2009
- ŚCIUBIDŁO, A., MAJCHRZAK-KUCĘBA, I., NOWAK, W., (2008), Zagospodarowanie popiołów lotnych z polskich elektrowni i elektrociepłowni poprzez modyfikację popiołów w materiały mezoporowate, *EuroCoalAsh*
- XU, X., C. SONG, B. G. MILLER, AND A. W. SCARONI, (2005), “Adsorption Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas of Natural Gas-Fired Boiler by a Novel Nanoporous “Molecular Basket” Adsorbent,” *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, 2005, pp. 1457-1472.
- XU, X, SONG, C., WINCEK, R., ANDRESEN, J.M., MILLER, B.G., SCARONI, A.W. (2003), Separation of CO₂ from power plant flue gas using a novel CO₂ "molecular basket" adsorbent. *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 48, pp. 162-163
- YOU K.S. , AHN, J.W. AHN, W.S. (2008) Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottom ash, *Microporous and Mesoporous Materials* Volume 111, Issues 1-3, 2008, pp.455-462.

WPLYW TEMPERATURY KALCYNACJI ZEOLITU MODYFIKOWANEGO JONAMI ŻELAZA NA JEGO STABILNOŚĆ CHEMICZNĄ

INFLUENCE OF THE CALCINATION TEMPERATURE OF IRON MODIFIED ZEOLITE ON ITS CHEMICAL STABILITY

Renata Świdowska-Dąbrowska^a, Rafał Schmidt^b, Robert Nowak^c

^a Politechnika Koszalińska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Wody i Ścieków, email: renata.swidowska-dabrowska@tu.koszalin.pl,

^c Politechnika Koszalińska, email: robert.nowak@tu.koszalin.pl,

^b Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Koszalinie,
email: rslab@poczta.internetdsl.pl

ABSTRACT

In the research the Slovak natural zeolite (clinoptilolite) was applied, which was transformed into hydrogen form with HCl, and then modified with ions of Fe (II) by co-precipitation method. The prepared zeolite was calcinated at temperatures from 250 to 650°C. The evaluation of the physico-chemical properties of zeolites fractions obtained at different temperatures was based on chemical composition of natural and modified zeolite, electrokinetic potential and determined point of zero charge (pHPZC) and also elution test results as a function of pH. The texture of the surface of modified zeolite was also analyzed on the basis of scanning images. Studies have shown a significant effect of calcination temperature of the zeolite on its chemical stability. With increasing calcination temperature of investigated zeolites changes in the nature of their surfaces, external textures and the degree of leaching of iron ions were observed. Zeolite calcinated at 450°C showed the biggest chemical stability.

Keywords: : heterogenous catalyst, modification of zeolite, calcination, elution test.

1. Wprowadzenie

Zeolity naturalne są to krystaliczne, uwodnione glinokrzemiany, podobne pod względem składu chemicznego do materiałów ilastych, różniące się jednak krystalicznością i porowatością. Zbudowane są z tetraedrów AlO_4 i SiO_4 , które tworzą uporządkowaną trójwymiarową sieć krystalograficzną. W centrum tetraedrów znajdują się atomy krzemu lub glinu, naroża stanowią atomy tlenu, łączące je w poliedry, które są podstawowymi jednostkami budowy sieci przestrzennej zeolitów. Wewnątrz poliedrów i między nimi powstają uszeregowane, jednolite

przestrzenie, tworzące obszerne komory przyjmujące kształt wielościanów o średnicach od około 300 do 1200 pm (Ziółek Nowak 1999). Ze względu na budowę tetraedrałną zeolity posiadają niestechiometrycznie rozłożony ładunek. Nierównomierny rozkład jonów tworzy centra aktywne. Centra te przyciągają przeciwny i nadają zeolitom charakter jonowymienny, adsorpcyjny katalityczny. Aktywność zeolitów w dużym stopniu zależy od struktury zeolitu, rozkładu i wielkości komór, kanałów, a także od rodzaju i ilości ruchomych kationów, kompensujących uje-

mny ładunek sieci zeolitu. Badania wykazały, że mają one istotny wpływ na kwasowość, porowatość oraz termiczną stabilność zeolitu. Wymiana w zeolicie kationów na wielowartościowe znacząco zwiększyła jego termiczną i hydrotermiczną stabilność (Ruren et al. 2007).

W ostatnich latach prowadzone są badania nad możliwością zastosowania naturalnych zeolitów w procesach katalitycznych w ochronie środowiska, m.in. do oczyszczania wody i ścieków. Właściwości katalityczne i adsorpcyjne zeolitów naturalnych można zwiększać poprzez modyfikację ich powierzchni. Do najczęściej stosowanych procesów należą: wymiana jonowa, obróbka termiczna, działanie kwasami lub zasadami, roztworami soli lub enkapsulacji. Powyższe metody zwiększają również odporność termiczną, chemiczną zeolitu oraz umożliwiają podwyższenie zawartości czystego zeolitu w wyniku rozpuszczenia lub destrukcji innych materiałów niezeolitowych. Badania (Chen and Sun 2008) wykazały, że aktywność katalityczna zeolitów i ich trwałość chemiczna ściśle zależą od zastosowanej metody ich modyfikacji oraz temperatury kalcynacji. Zaobserwowano znaczące zmniejszenie aktywności katalitycznej zeolitu FeZSM-5 po kalcynacji w temp. 550°C, wynikające z dealuminacji zeolitu. w przypadku zeolitu ZSM-5 o strukturze hierarchicznej zmiany struktury były jeszcze większe, ilość miejsc kwasowych Brönsteda zmniejszyła się o połowę. Natomiast prowadzenie kalcynacji w dwóch etapach, najpierw w środowisku azotu, a następnie w powietrzu, pozwoliło na ograniczenie ilości atomów Al opuszczających sieć zeolitu do 25% (Serrano et al. 2012).

Natomiast modyfikacja zeolitu ZSM-5 jonami Fe(III), w porównaniu z jego formą wodorową, zmniejszyła kwasowość zeolitu i jego porowatość, co mogło być

spowodowane blokowaniem porów przez Fe (Divakar et al. 2011).

Rodzaj i ilość centrów aktywnych w zeolicie zależy m.in. od stosunku molowego Si/Al w jego strukturze. Glin sieciowy tworzy centra kwasowe Brönsteda, natomiast Al pozasieciowy, którego ilość wzrasta podczas dealuminacji, odpowiedzialny jest za kwasowość typu Lewisa. Przewaga w zeolicie centrów tego typu ułatwia utlenianie cząsteczek większych od rozmiarów jego porów. Ponadto badania wykazały, że dealuminacja zeolitu zwiększa jego hydrofobowość, a tym samym efektywność adsorpcji i utleniania związków apolarnych (Chen et al. 2008). Również modyfikacja zeolitów syntetycznych metodą wymiany jonowej za pomocą soli Fe, znacząco zwiększyła skuteczność utleniania substancji organicznych (Daković et al. 2010). Wysoka temperatura kalcynacji zeolitów może powodować powstawanie nierozpuszczalnych cząsteczek tlenków metali wewnątrz struktury krystalicznej i na powierzchni zeolitu o bardzo małej reaktywności katalitycznej, zwłaszcza jeżeli prowadzono proces kalcynacji po modyfikacji zeolitu w procesie wymiany jonowej (Khemthong et al. 2010). Rodzaj powstających tlenków żelaza oraz ich rozmieszczenie na powierzchni zeolitów zależy przede wszystkim od warunków prowadzenia procesu modyfikacji. Równocześnie mogą występować obok siebie różne formy żelaza: jony Fe(II) i Fe(III), okso- i hydrokso-kompleksy, formy polimeryczne tlenków oraz tlenki żelaza (II) i (III). W procesie wymiany jonowej, część jonów Fe może zostać przyłączona przez centra aktywne, kompensując tym samym ujemny ładunek matrycy zeolitu. Badania wykazały, że mogą wówczas tworzyć się aktywne formy $[\text{HO-Fe-O-Fe-OH}]^{2+}$, zawierające dwa atomy żelaza. Zwiększenie ilości Fe w zeolicie może nastąpić w wyniku adsorpcji

obojętnych form żelaza na powierzchni zeolitu (Doula 2009).

Powstawanie form żelaza zależy również od struktury zeolitu, jego kwasowości i stężenia żelaza lub stosunku Fe/Al (Weitkamp 2000).

W pracy przedstawiono właściwości fizykochemiczne zeolitu naturalnego modyfikowanego jonami żelaza (II) metodą współstrącenia, a następnie poddanego procesowi kalcynacji w różnym zakresie temperatury.

2. Materiały i metody

W badaniach zastosowano słowacki zeolit naturalny o granulacji 0,40-0,75mm, zawierający w swoim składzie 84% klinoptylolitu, 8% krystobalitu, po 4% skaleń i illitu oraz śladowe ilości kwarcu i minerałów węglanowych. Zeolit naturalny (ZN) przeprowadzono w formę wodorową za pomocą 5% HCl, którym trzykrotnie zalewano zeolit w proporcji 3:1 i wytrząsano przez 2 godziny. Otrzymany zeolit w formie wodorowej (ZH) poddano następnie modyfikacji jonami żelaza (II) metodą współstrącenia. W tym celu zeolit mieszano w 0,05 mol/l FeSO_4 przez 4 godziny, przy pH = 3 w temperaturze 50°C, a następnie podwyższano odczyn roztworu do pH 9,0 za pomocą 25% $\text{NH}_3(\text{aq})$ i mieszano jeszcze przez 1 godzinę. Następnie zeolit przemywano wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 105°C. Procedurę powtarzano trzykrotnie, zwiększając w każdym cyklu zawartość żelaza w zeolicie.

Zeolit pokryty tlenkami żelaza (III) (ZFe) wyprażano przez 2 godziny w piecu muflowym, przyjmując temperaturę kalcynacji od 250 do 650°C.

Oznaczenia analityczne jonów: Fe, Mn, Ca, Mg, Al, K i Na oraz Al i Si wykonywano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej firmy Varian Spectr AA 20 plus i Solar S4 firmy Thermo Jarrell

Franklin USA.

Potencjał elektrokinetyczny cząstek zeolitu (w zawiesinie wodnej drobno zmielonego zeolitu o stężeniu 0,1 g/l) zmierzono techniką fazowej analizy laserowego światła rozproszonego w dzetametrze ZetaPals firmy Brookhaven.

Punkt ładunku zerowego zeolitów ZH i ZFe wyznaczono metodą Ahmeda, polegającą na określeniu pH początkowego roztworu 0,1 m KNO_3 , przy którym nie następowała zmiana odczynu po 2 godzinach kontaktu z badanym zeolitem (20 g/l). Próbkę mieszano w kolbach stożkowych na wytrząsarce (120 obr/min), odczyn roztworu regulowano za pomocą 0,1 m NaOH lub 0,1 m HNO_3 .

Strukturę powierzchni zeolitu badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM 5500 LV.

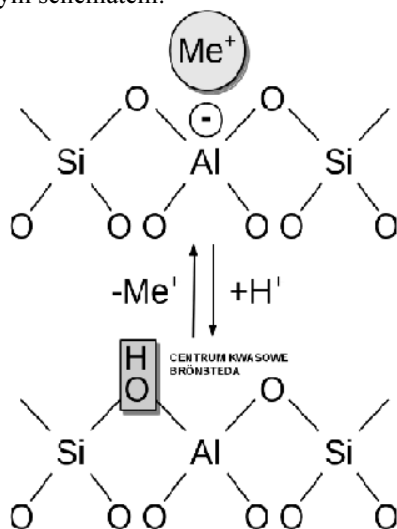
Rozmywalność zeolitu określano w badaniach statycznych, polegających na mieszaniu wodnej zawiesiny zeolitu (10 g/l) o początkowym pH 3, 6 i 9, przez 24 godziny. Korekty pH roztworu dokonywano za pomocą 0,1 mol/l NaOH lub 0,1 mol/l HCl. Zmiennymi wynikowymi były pH roztworu, jego przewodność właściwa oraz potencjał redoks, a także stężenie żelaza w zdekantowanym roztworze po 24 godzinach wytrząsania.

3. Dyskusja wyników

Charakterystykę chemiczną badanych zeolitów przedstawiono w tabeli 1.

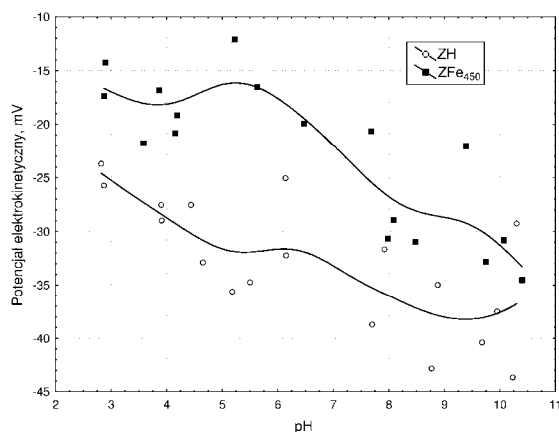
Zeolit naturalny (ZN) należy do średniokrzemowych, wyznaczony stosunek molowy Si/Al wynosi 5,6. Ujemny ładunek tetraedrów glinowo tlenowych kompensowany jest przez kationy pozasieciowe, przy czym jony Na^+ i K^+ przeważają nad jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} . Część tych kationów zostało usuniętych w procesie wymiany jonowej z kwasem solnym (ZH). Wprowadzone na ich miejsce protony H^+ wiążą się z tlenem sieciowym zeolitu

z utworzeniem grupy OH. Następuje wzrost ilości centrów kwasowych Brønsteda w zeolicie ZH, zgodnie z poniższym schematem:



Utworzone grupy OH zmieniły charakter powierzchni zeolitu, co potwierdziły pomiary potencjału elektrokinetycznego badanych zeolitów – rys.1 - oraz wartość wyznaczonego punktu ładunku zerowego (pH_{pzc}) – rys.2. Potencjał elektrokinetyczny

zeolitu naturalnego malał wraz ze wzrostem pH, przy pH 3 jego wartość wynosiła ok. -15 mV a przy pH 10 około -30 mV (Świdarska-Dąbrowska 2011). Przeprowadzenie zeolitu ZN w formę wodorową (ZH) skutkowało obniżeniem wartości potencjału dzeta ZH w całym badanym zakresie zmian pH. Otrzymane wartości były stabilne i wahały się od -25 do ok. -40 mV przy pH 10 (rys.1). Jest to związane z migracją protonów z matrycy zeolitu do roztworu, równocześnie obniżając jego odczyn i tylko częściowo kompensując ładunek elektrojemny matrycy zeolitu. Przy odpowiednio dużym nadmiarze OH^- jony te nie będą zobojętniane ze względu na zbyt małą ilość protonów w matrycy zeolitu. Zachwiana zostaje równowaga reakcji: $OH^- + H^+ = H_2O$, przeważają jony OH^- . Zeolit traci właściwości buforujące, świadczą o tym nieznaczne zmiany potencjału dzeta przy pH ok. 10. Natomiast w odczynie kwaśnym protony nie migrują do roztworu, ponieważ wykazują większe powinowactwo do zeolitu.



Rys.1. Wpływ pH zawiesiny zeolitu w formie wodorowej (ZH) i modyfikowanego jonami Fe (ZFe) na wartość potencjału elektrokinetycznego.

Tabela 1. Skład chemiczny zeolitu naturalnego, zeolitu w formie wodorowej oraz po modyfikacji jonami żelaza metodą współstrącania.

Próbka zeolitu	Zawartość w %						
	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
ZN	1,44	1,39	0,32	9,88	64,86	2,93	2,49
ZH	0,16	0,55	0,25	10,75	69,65	1,57	2,06
ZFe	6,51	0,49	0,58	8,98	58,79	0,59	2,16

Następuje coraz większe upakowanie protonów w sieci zeolitu oraz na jego powierzchni. W efekcie powstaje nadmiar ładunku dodatniego.

Opisane zależności potwierdzają pomiary punktu ładunku zerowego (PZC – *point zero of charge*). Punkt ten określa pH, w którym stężenie powierzchniowe grup dodatnio naładowanych [MOH₂⁺] będzie równe stężeniu grup ujemnie naładowanych [MO⁻]. Wówczas ładunek powierzchniowy jest równy zero. Powierzchnia jest elektroujemna, gdy pH roztworu jest większe od pH_{PZC}, a elektrododatnia, gdy pH < pH_{PZC} (Dakovic et al. 2011). Wyznaczone dla zeolitu w formie wodorowej pH_{PZC} wynosi ok. 2, co oznacza, że przy pH < 2 protony gromadzą się na powierzchni zeolitu nadając jej charakter elektrododatni. Natomiast przy pH > 2 powierzchnia ZH jest elektroujemna.

Inne zależności zaobserwowano dla zeolitu modyfikowanego jonami Fe(II) – ZFe.

W ciałach stałych, szczególnie pokrytych tlenkami, jonami potencjałotwórczymi są jony H⁺ i OH⁻. Wynika z tego, że na potencjał powierzchni można wpływać przez zmianę pH roztworu, w którym znajduje się ciało stałe. Ponieważ zeolit ZFe pokryty jest tlenkami żelaza (III), w szczególności Fe₃O₄ (czyli II i III), dlatego w strukturze powierzchniowej występują lokalne nieskompensowane ładunki elektryczne, pochodzące od nie w pełni skoordynowanych jonów Feⁿ⁺ i O²⁻. W reakcji z wodą tworzą się grupy po-

wierzchniowe Fe-OH, w których jony wodorowe migrują do roztworu. Powoduje to powstanie na powierzchni tlenku żelaza ujemnego ładunku, który przeciwdziała dalszej dyfuzji jonów do roztworu. Ustala się stan równowagi, któremu odpowiadają określone wartości ładunku i potencjału powierzchniowego oraz pH roztworu.

Dla ZFe jest to pH_{PZC} = 7 – rys.2. Oznacza to, że przy pH ok. 7 zachodzi równowaga pomiędzy protonami migrującymi do roztworu a ładunkiem (-), pochodzącym od grupy Fe-O⁻. Potencjał elektrokinetyczny dzeta wynosi ok. -15 mV. Ponadto ładunek ten utrzymywany jest w zakresie zmian pH od 3 do 7. Jest to zgodne z badaniami pH_{PZC}, ponieważ w tym zakresie pH powierzchnia zeolitu charakteryzuje się nadmiarem ładunku elektrododatniego.

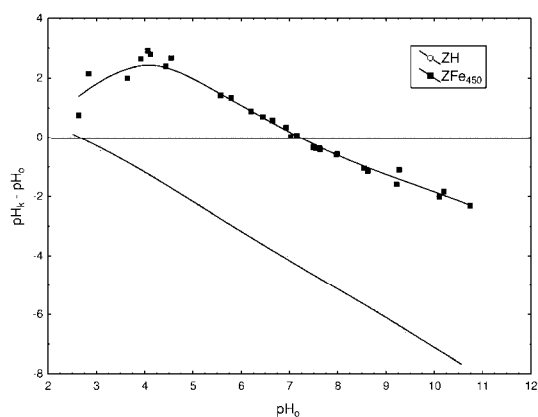
Wzrost pH z 7 na 11 powoduje gwałtowną zmianę powierzchni elektrododatniej na elektroujemną i skok potencjału dzeta do wartości - 35 mV. Przy niższym pH (< 4) może zachodzić proces typu: Fe-OH + H⁺ = Fe-OH₂⁺, czyli wysycanie miejsc elektroujemnych i zmianę na elektrododatnie.

Potencjał dzeta cząstek ZFe, mierzony na granicy fazy adsorpcyjnej i dyfuzyjnej, ma przy tym pH wartość ujemną. Wynika to z częściowej kompensacji dodatniego ładunku powierzchniowego cząstki przez ujemne jony warstwy adsorpcyjnej. Do zmiany wartości potencjału dzeta na dodatnią konieczny jest duży nadmiar proto-

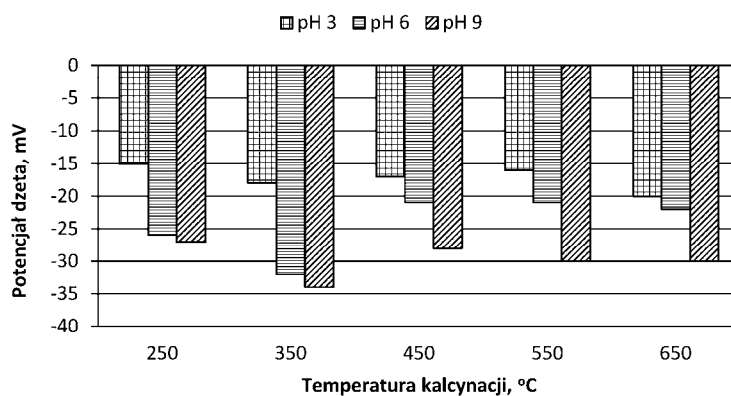
nów, umożliwiającą rozpuszczanie tlenków żelaza i przechodzenie Fe w hydroksokompleksy. Pomiary potencjału elektrokinetycznego wykonano dla cząstek ZFe poddanej prażeniu w temperaturach od 250 do 650°C (rys.3).

Najniższe wartości potencjału dzeta uzyskano dla zeolitu aktywowanego w temperaturze 350°C (ZFe₃₅₀). Przy wyższych temperaturach (powyżej 500°C) prażenia potencjał dzeta był mniejszy. Może to wynikać z zachodzącego procesu

dehydroksylacji, której mogą ulegać zarówno grupy OH związane z kationem Fe, jak i OH sieciowe, a ich efektem mogą być tworzące się kationy mostkowe $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$ oraz defekty sieciowe typu centrów Lewisa (Ziółek i Nowak 1999). Jednocześnie następuje zmniejszenie ilości miejsc kwasowych typu Brönsteda. Zjawisko to potwierdzają wyniki badań rozmywalności zeolitu, przeprowadzone dla wszystkich temperatur (rys.4.).



Rys. 2. Wyznaczanie punktu ładunku zerowego (pH_{pzc}) dla zeolitu w formie wodorowej (ZH) i modyfikowanego jonami Fe (ZFe).

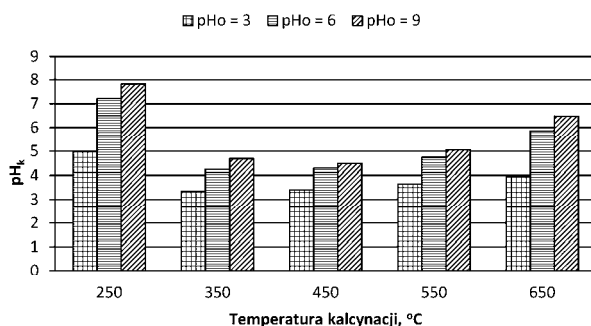


Rys. 3. Wpływ temperatury kalcynacji zeolitu modyfikowanego jonami Fe na wartość potencjału elektrokinetycznego przy różnym pH zawiesiny zeolitu.

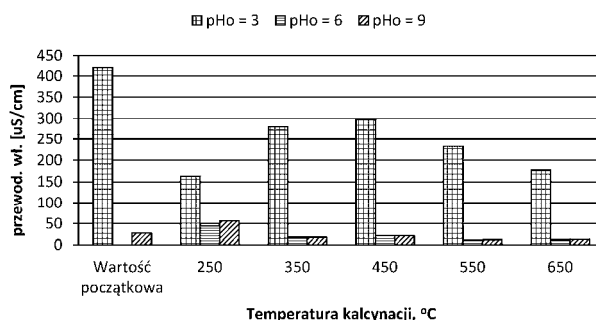
Największe właściwości buforujące wykazywał zeolit aktywowany w temperaturze 450°C, po 24 godzinach kontaktu zeolitu z roztworem o pH początkowym od 3 do 9, pH oscylowało w granicach od 3,4 do 4,5. w pozostałych przypadkach różnice między pH początkowym i końcowym były mniej znaczące. Zeolit ZFe₄₅₀ charakteryzuje się największą kwasowością. w temperaturze powyżej 550°C, może zachodzić już proces dealuminacji, polegający na przechodzeniu Al z matrycy zeolitu do przestrzeni pozasieciowych, których skutkiem może być spadek krystaliczności (Elaiopoulos et al. 2010). Wraz ze wzrostem właściwości buforujących badanych zeolitów wzrastała również przewodność właściwa roztworu po 24 godzinach kontaktu (rys.5). Jest to zwią-

zane z pH, możliwą migracją protonów do roztworu (najwyższą wartość przewodności właściwej roztworu uzyskano w obecności ZFe₄₅₀), a także rodzajem związków żelaza obecnych w roztworze.

Zeolit (ZH) poddany został modyfikacji jonami Fe(II) metodą współstrącania, polegającej na utlenieniu obecnych w roztworze jonów żelaza (II) do Fe(III) wytrąceniu w środowisku alkalicznym kompleksu Fe₂O₃(H₂O)_n oraz w mniejszym stopniu hydroksotlenku żelaza (III) FeO·OH. Powstające kompleksy przechodzą podczas prażenia zeolitu w temp. 250°C w czerwono-brunatną formę α-Fe₂O₃ oraz Fe₃O₄ (II i III). Wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji zaobserwowano pogłębienie się barwy ziaren zeolitu



Rys. 4. Wpływ temperatury kalcynacji zeolitu modyfikowanego jonami Fe na wartość pH roztworu po 24 godzinach kontaktu. Dawka zeolitu 10 g/l.

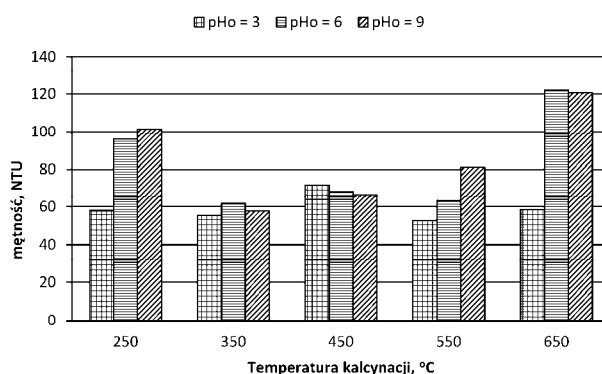


Rys. 5. Wpływ temperatury kalcynacji zeolitu modyfikowanego jonami Fe na wartość przewodności właściwej roztworu po 24 godzinach kontaktu. Dawka zeolitu 10 g/l.

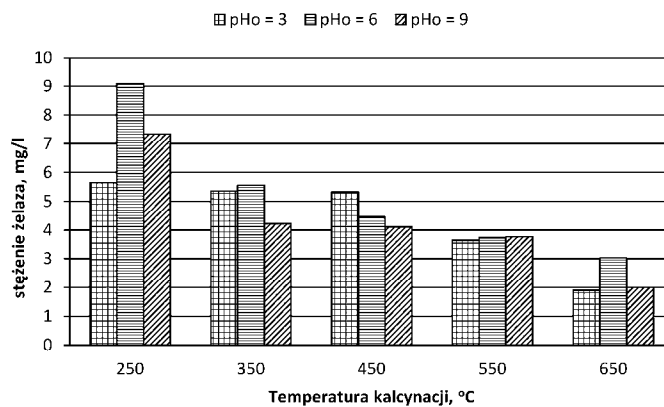
Podczas badań rozmywalności tlenki żelaza, pokrywające powierzchnię zeolitu, mogą przechodzić do roztworu w postaci kompleksów żelaza (III), których ładunek zależy od pH roztworu. w odczynie kwaśnym będą przeważały jony elektrododatnie typu FeOH^{2+} i $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ oraz zdysocjowane akwajony żelaza. Ze wzrostem odczynu roztworu zachodzi dalsza hydrolyza jonów Fe i mogą powstawać kompleksy strącalne oraz kompleksy o charakterze elektroujemnym $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Potwierdzają to również wyniki pomiarów potencjału dzeta badanych zeolitów w roztworze wodnym, przedstawione na rys. 3. Ponadto zeolit podczas mieszania może ulegać ścieraniu, którego pośrednią miarą może być mętność zdekantowanego osadu roztworu (rys.6). Najniższą mętność roztworu zanotowano dla zeolitu prażonego w temperaturze 450°C, bez względu na wartość pH początkowego roztworu. Może to świadczyć o największej stabilności mechanicznej tego zeolitu. Przy interpretacji wyników należy uwzględnić większą rozpuszczalność żelaza w odczynie kwaśnym, które w tej formie nie wpływa na mętność roztworu. W pozostałych przypadkach wzrost mętności może wynikać z obecności koloidalnej zawiesiny startych

z powierzchni tlenków żelaza (III) lub wytrąconych przy wyższym odczynie roztworu związków żelaza.

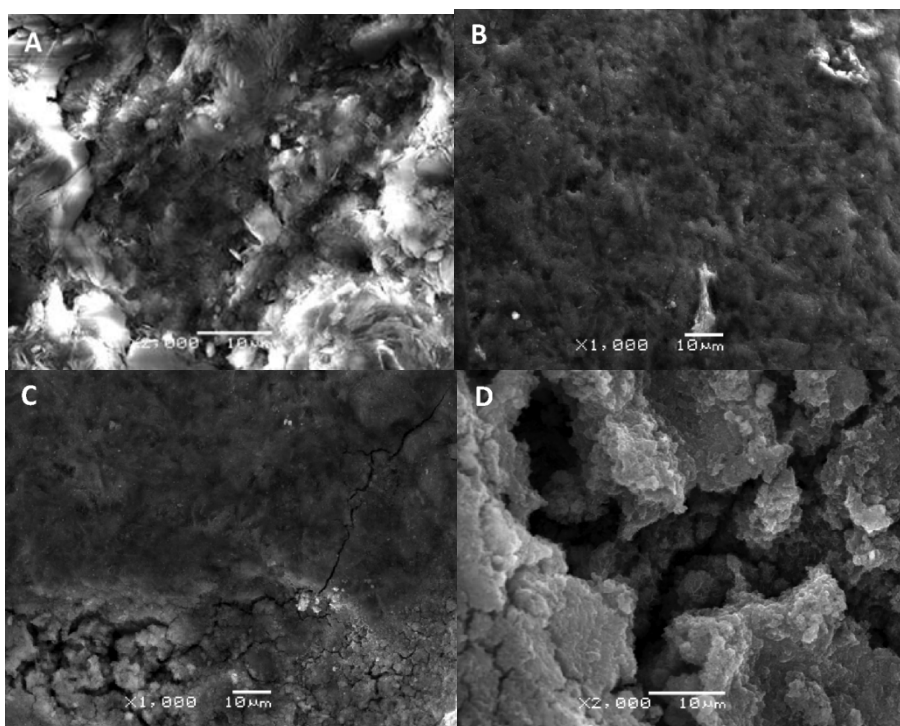
Pomiary stężenia żelaza w roztworze po 24 godzinach kontaktu wykazały istotny wpływ temperatury kalcynacji, która wpływa na formy występowania związków żelaza, pokrywających powierzchnię zeolitu, na jego stabilność chemiczną (rys.7). Wraz ze wzrostem temperatury spadało stężenie żelaza (mierzonego łącznie dla form rozpuszczonych i trudno rozpuszczalnych) w roztworze, niezależnie od pH początkowego roztworu. Najmniej stabilną powłokę tworzyły hydroksotlenki żelaza (III) w temperaturze 250°C. Natomiast powstające w wyższych temperaturach tlenki Fe (III) charakteryzowały się większą trwałością i w mniejszym stopniu przechodziły do roztworu, zarówno jako rozpuszczalne kompleksy, jak nierozpuszczalne związki. W najwyższej badanej temperaturze kalcynacji (650°C) dodatkowo efekt był pogłębiany przez wyższe pH końcowe roztworu, które sprzyjało wytrącaniu trudno rozpuszczalnych związków żelaza (III) i były oddzielane od roztworu w procesie sedymentacji, poprzedzającej dekantację roztworu.



Rys. 6. Wpływ temperatury kalcynacji zeolitu modyfikowanego jonami Fe na mętność roztworu po 24 godzinach kontaktu. Dawka zeolitu 10 g/l.



Rys. 7. Wpływ temperatury kalcynacji zeolitu modyfikowanego jonami Fe na stężenie żelaza w roztworze po 24 godzinach kontaktu. Dawka zeolitu 10 g/l.



Rys. 8. Obrazy skaningowe zeolitu modyfikowanego: a – zeolit w formie wodorowej; B - zeolit modyfikowany jonami Fe przed prażeniem; C - zeolit modyfikowany jonami Fe po prażeniu w temp. 250°C; D - zeolit modyfikowany jonami Fe po prażeniu w temp. 550°C.

Potwierdzeniem zmian tekstury zewnętrznej zeolitu są jego obrazy skaningowe, wykonane na różnych etapach jego modyfikacji (rys.8)

Zeolit ZH charakteryzował się jasnoszarą barwą i strukturą porowatą. Widoczne są na zdjęciu kryształy klinoptylolitu, głównego składnika ZN, o budowie płytowej – rys.8A. Podczas modyfikacji, ziarna zeolitu zostały pokryte warstwą czerwono-brunatnych tlenków żelaza (III). Powierzchnia ziaren stała się bardziej wyrównana (rys. 8B). Można również sądzić, że porowatość zeolitu zmalała. Potwierdzają to badania Divakara i in., którzy zaobserwowali po modyfikacji zeolitu jonami Fe(III) zmniejszenie powierzchni właściwej zeolitu, prawdopodobnie na skutek blokowania porów przez cząsteczki Fe i utrudniających tym samym dostęp innych jonów do kanałów i komór zeolitu. Jednocześnie stwierdzono spadek kwasowości zeolitu po modyfikacji, wynikający z silnego powinowactwa Fe do centrów kwasowych zeolitu (Divakar et al. 2011).

Natomiast po procesie kalcynacji ZFe pojawiły się liczne spękania na powierzchni ziaren, których ilość i wielkość rosła wraz z temperaturą aktywacji. W największych porach rzędu 5-10 μm powstały krystality (rys. 8D).

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań na modyfikowanych zeolitach można sformułować następujące wnioski:

- Zastosowana metoda modyfikacji zeolitu jonami żelaza (II) jest prostą, efektywną metodą impregnacji zeolitu. Powierzchnię ziaren pokrywały czerwono-brunatne tlenki żelaza (III), stanowiące ok. 5% masy zeolitu.
- Temperatura kalcynacji zeolitu modyfikowanego jonami Fe ma istotny wpływ na charakter powierzchni zeoli-

tu, jego teksturę zewnętrzną oraz stabilność mechaniczną i chemiczną.

- Potencjał elektrokinetyczny zeolitu zmalał po modyfikacji jego powierzchni jonami żelaza (II) w całym badanym zakresie zmian pH, niezależnie od temperatury kalcynacji.
- Badania rozmywalności zeolitu modyfikowanego ZFe wykazały, że największą stabilnością mechaniczną, chemiczną charakteryzuje się zeolit prażony w temperaturze 450°C.
- Stężenie żelaza w roztworze zależy od temperatury kalcynacji i związanym z nią rodzajem tworzących się na zeolicie powłok, a także od pH końcowego roztworu. Zaobserwowano zmniejszenie stężenia żelaza w roztworze wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji ZFe. Największa wymywalność zachodzi w odczynie kwaśnym.
- Badania tekstury zeolitu modyfikowanego pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały obecność licznych spękań na jego powierzchni po procesie kalcynacji, a w największych jego porach o wielkości 5-10 μm powstały krystality.

Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr N523 559138.

Literatura

- CHEN A., MA X., SUN H. 2008. Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites, *J. of Hazardous Materials* 156: 568-575.
- DAKOVIĆ A., KRAGOVIĆ M., ROTTINGHAUS G.E., SEKULIĆ Ž., MILIĆEVIĆ S., MILONJIĆ S.K., ZARIĆ S., 2010. Influence of natural zeolitic tuff and organozeolites surface charge on sorption of ionizable fumonisin B₁.

- Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 76: 272–278.
- DIVAKAR D., ROMERO-SÁEZ M., PEDRAAYO B., ARANZABAL A., GONZÁLEZ-MARCOS J-A., GONZÁLEZ-VELASCO J.R. 2011. Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites. *Catalysis Today* 176: 357–360.
- DOULA M.K., 2009. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. *Water Research* 43: 3659-3672.
- ELAIOPOULOS K., PERRAKI TH., GRIGOROPOULOU E., 2010. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂ –porosimetry analysis, *Microporous and Mesoporous Materials* 134: 29–43.
- KHEMTHONG P., KLYSUBUN W., PRAYOONPOKARACH S., WITTA-YAKUN J. 2010. Reducibility of cobalt species impregnated on NaY and HY zeolites, *Materials Chemistry and Physics* 121: 131–137.
- RUREN X., WENQIN .P., JIHONG Y., QISHENG H. AND JIESHENG CH. 2007. Chemistry of Zeolites and Related Porous Material – Synthesis and Structure. John Wiley & Sons, (Asia) Pte Ltd.
- SARBAK Z. 2009. Nieorganiczne materiały nanoporowate. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań.
- SERRANO D.P., GARCIA R.A., LINARES M., GIL B., 2012. Influence of the calcination treatment on the catalytic properties of hierarchical ZSM-5. *Catalysis Today* 179: 91-101.
- ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA R., SCHMIDT R., SIKORA A., 2011. Właściwości fizykochemiczne zeolitu modyfikowanego jonami żelaza, *Inżynieria Ekologiczna* 24: 195-204.
- WEITKAMP J., 2000. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* 131, 175–188.
- ZIÓLEK M., NOWAK I. 1999. Kataliza heterogeniczna - wybrane zagadnienia. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań

WYSTĘPOWANIE WALENCYJNYCH FORM CHROMU W POWIETRZU MIEJSKIM

OCCURRENCE OF CHROMIUM VALENCY FORMS IN URBAN AIR

Ryszard Świetlik*, Artur Molik*, Monika Łożyńska**, Marzena Trojanowska*,
Jan Siwiec*

*Politechnika Radomska im. Kazimierza Pułaskiego, 26-600 Radom, Chrobrego 27,
email: r.swietlik@pr.radom.pl

**Politechnika Warszawska, Warszawa, Pl. Politechniki 1

ABSTRACT

Chromium in the environment occurs in two valency forms which differ in chemical properties and action on living organisms. Cr(III) is regarded as an essential microelement, whereas Cr(VI) is included by the International Agency for Cancer Research in a group of compounds with an epidemiologically proven carcinogenic action. Chromium(VI) compounds are emitted to the atmosphere primarily from industrial sources: metallurgy and galvanizing plants, coal power plants, waste incineration plants, cement plants and welding processes. The interest in speciation of chromium(III/VI) has increased with a wider introduction into the anthroposphere of materials and raw materials containing Cr(VI) or the materials which, due to processing, become a source of emission of Cr(VI) compounds.

This paper presents the results of chromium(III/VI) speciation in urban aerosol and an evaluation of its variability in various city zones, such as an old housing area, a housing estate and an industrial area.

It has been shown that speciation of atmospheric chromium is shaped primarily by the efficiency of local Cr(III) emission. In the industrial area where a mean concentration of Cr(III) reaches 45 ng/m³, chromium(VI) occurs as only 12% of total chromium. In the city centre (old housing) where total chromium concentration is relatively low, the share of chromium(VI) reaches almost 70%.

Keywords: speciation of chromium, chromium(III), chromium(VI), urban air.

1. Wprowadzenie

Obecność chromu w powietrzu atmosferycznym (ok. 5 tys. Mg) jest wypadkową jego emisji ze źródeł naturalnych, antropogenicznych oraz depozycji na powierzchni oceanów i lądów. Ocenia się, że globalna emisja chromu tylko pyłem eolicznym wynosi 160 tys. Mg. Ekshalacje wulkaniczne są odpowiedzialne za emisję ok. 9 tys. Mg/rok. Zdecydowanie mniejsze ilości chromu są wprowadzane

do powietrza poprzez lądowe emisje biogeniczne, oceaniczne emisje solne oraz pożary lasów. Światowa emisja antropogenicznego chromu do atmosfery jest oceniana na 16 tys. Mg/rok. Największy udział mają procesy przetwórcze – 44%, mniejszy produkcja chromu – 31% oraz spalanie paliw – 25%. Depozycja atmosferyczna chromu do oceanów jest oceniana na 49 tys. Mg/rok, natomiast opad na

obszar łądów na około 140 tys. Mg/rok (Rauch i Pacyna 2009). w Europie antropogeniczną emisję chromu do powietrza w 2000 roku oszacowano na 2,7 tys. Mg. w zależności od scenariusza ograniczania emisji metali ciężkich prognozowano jej spadek od 20% do 40% do 2010 roku (Pacyna i in. 2007). W analogicznym okresie w Chinach emisja chromu do powietrza, związana tylko ze spalaniem węgla, wzrosła z 4,5 tys. Mg/rok do 8,5 tys. Mg/rok (Tian i in. 2012).

W Polsce od wielu lat obserwuje się spadek antropogenicznej emisji chromu do powietrza, z 281 Mg/rok w 1980 roku do 43 Mg/rok w 2009 roku (Hławiczka 2008; Raport IOŚ 2011). Decydujący udział mają procesy spalania paliw, poza przemysłem – 44,4%, w przemyśle – 16,9%, w sektorze produkcji i transformacji energii – 16,4%, i transport drogowy (spalanie paliw) – 5%. Udział procesów przemysłowych jest oceniany na 17,3% (Raport IOŚ 2011). Poziom emisji chromu na terenie kraju jest stosunkowo mało zróżnicowany. Znaczna emisja chromu (22,3 Mg/rok) ma miejsce na obszarze województwa śląskiego, wyraźnie niższa emisja chromu znamionuje województwa: małopolskie (7 Mg/rok) i mazowieckie (4,5 Mg/rok). Na pozostałym obszarze kraju emisja chromu utrzymuje się na poziomie od 0,6 Mg/rok do 2,5 Mg/rok (Hławiczka 2008).

Chrom w aerozolu atmosferycznym występuje w dwóch stanach walencyjnych różniących się znacznie toksycznością i zachowaniem w środowisku. Cr(VI) jest zaliczany do czynników mających niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka.

Badania epidemiologiczne wykazały związek pomiędzy ekspozycją na chrom(VI) a rakiem płuc. Chrom(III) jest uznawany za biopierwiastek, warunkuje prawidłowe działanie tarczycy, spełnia istotną funkcję w metabolizmie białek,

jest aktywnym składnikiem czynnika tolerancji glukozy. Chrom wprowadzany do organizmu człowieka z wdychanym powietrzem kumuluje się w płucach (28 - 898 $\mu\text{g}/\text{kg}$) (Gałuszka i Cieślak-Golonka 1999; Raithel i in. 1987).

Do najważniejszych przemysłowych źródeł emisji chromu(VI) należy zaliczyć huty produkujące stal chromową, chromownie galwaniczne, elektrownie węglowe, spalarnie odpadów komunalnych, cementownie i spawalnie (Werner i in. 2007). Procesy naturalne to przede wszystkim pożary lasów i wypalanie traw (Panichev i in. 2008).

Stężenie chromu w powietrzu atmosferycznym na obszarach niezanieczyszczonych utrzymuje się na stosunkowo niskim poziomie 1-40 ng/m^3 (Paxbaum 1991), średnie stężenie Cr(VI) jest niższe – 0,5 ng/m^3 (Seinfeld i in. 2006). Na terenach zurbanizowanych, szczególnie w pobliżu źródeł emisji stężenie chromu może osiągać znacznie większe wartości, np. 20 ng/m^3 w otoczeniu odlewni (Raithel i in. 1987), 20 ng/m^3 - 70 ng/m^3 w strefie bezpośredniego oddziaływania huty żelazochromu (Mandiwana i in. 2006), a nawet kilka $\mu\text{g}/\text{m}^3$ w powietrzu na stanowiskach pracy w hali spawalniczej (Niemela i in. 2001). Podobne wartości stężenia chromu rejestrowane są również w Polsce: ng/m^3 – teren zalesiony (GIOS 2007), w Karkonoszach 3 ng/m^3 - 35 ng/m^3 (Zwoździak i Zwoździak 1989), w miastach Śląska – 30 ng/m^3 (Nowak i Kwapuliński 1991), w Polsce centralnej (Łódź) – 5 ng/m^3 (Bem i in. 2003), w otoczeniu elektrowni węglowej 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Nowak i Kwapuliński 1991). Zanieczyszczenie powietrza chromem jest również oceniane za pomocą biowskaźników. W Warszawie w okresie 1992 – 2004 najwyższe zarejestrowane stężenie chromu w próbkach eksponowanego mchu zmalało z 21 mg/kg do 7 mg/kg , co dobrze koresponduje z oceną

dynamiki spadku krajowej emisji chromu (Hławiczka 2008). W miastach posiadających zakłady metalurgiczne lub metalowe stężenie chromu utrzymywało się na poziomie 10 – 14 mg/kg, w miastach o innej infrastrukturze poziom chromu był niższy 2 - 3 mg/kg (Dmuchowski i Sołtykiewicz 2006). Średnie stężenie chromu w mchach rosnących naturalnie na terenie Polski było niższe – 0,9 mg/kg (średnia europejska 2,2 mg/kg) (Harmens i in. 2007). Chrom(VI) w krajowym powietrzu atmosferycznym nie był do tej pory oznaczany, według wiedzy autorów jedyną pracą poświęconą temu zagadnieniu jest nasz artykuł „Specjacja chromu(III/VI) w aerozolu miejskim” opublikowany w czasopiśmie Atmospheric Environment (Świetlik i in. 2011).

2. Obszar badań

Region radomski jest interesującym miejscem do przeprowadzenia badań występowania walencyjnych form chromu w powietrzu atmosferycznym. Potencjalne zanieczyszczenie powietrza chromem może być wynikiem tak bieżącej jak byłej działalności przemysłu garbarskiego (np. nierekultywowane tereny składowisk odpadów i wylewisk ścieków garbarskich – „chromium hot spots” (Świetlik i Trojanowska 2004)), a w Radomiu również emisji pyłów z zakładów metalowych oraz z indywidualnych pieców grzewczych dwóch ciepłowni miejskich. Sieć ciepłownicza zapewnia ogrzewanie 54,2% powierzchni, piece i kotły węglowe – 24,2%. Zapylenie powietrza na terenie Radomia od kilku lat utrzymuje się na stałym poziomie, w 2008 r. średnie stężenie PM_{10} wynosiło $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, stężenie $PM_{2,5}$ - $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WIOŚ 2009). Opad atmosferyczny chromu w okolicy Radomia został oceniony na $0,6\text{-}1 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{rok}$ (Królak i Golec 1999).

3. Materiały i metody

Próbki aerozolu pobierano w trzech punktach Radomia, różniących się istotnie sposobem zagospodarowania powierzchni (rys. 1):

P-1: Rondo NSZ (droga E-77, zabudowa rozproszona, obszar otwarty).

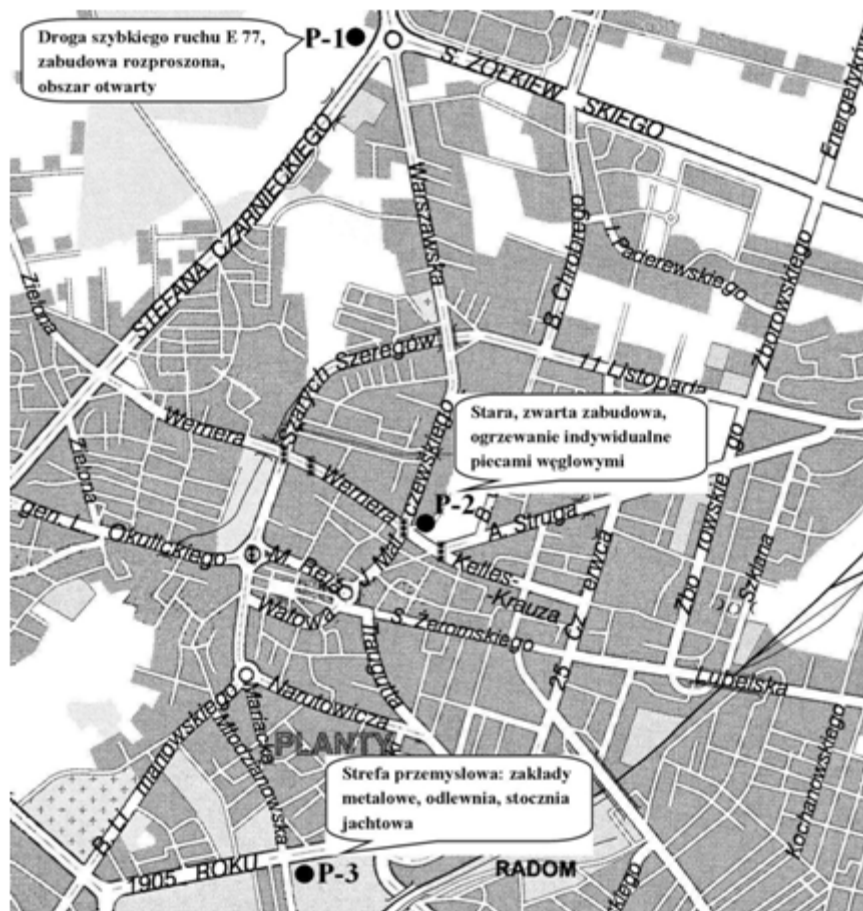
P-2: ulica Kelles-Krauza (stara zwarta zabudowa, ogrzewanie indywidualne piecami węglowymi).

P-3: ulica 1905 Roku (strefa przemysłowa: zakłady metalowe, małe odlewnie, stocznia jachtowa).

Próbki aerozolu pobierano za pomocą próbnika Model TFIA-2 STAPLEX. Filtry kwarcowe z zebrany pyłem dzielono na cztery części, dwie z przeznaczeniem na oznaczenie chromu ogólnego, pozostałe wykorzystywano do oznaczenia chromu(VI). Chrom ogólny oznaczano za pomocą spektrometru Perkin-Elmer 3100 AAS wyposażonego w piec grafitowy HGA 600 po uprzednim zmineralizowaniu próbki w piecu mikrofalowym ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). Chrom(VI) ekstrahowano z próbki aerozolu według procedury opisanej w normie EPA 3060A (US EPA 1996). Oznaczenie Cr(VI) przeprowadzono metodą katodowej voltamperometrii inwersyjnej wykorzystującej adsorpcję kompleksu Cr(III)-DTPA (Trace Analyzer Model 394, EG&G Princeton Applied Research Electrochemical). Szczegółowy tok postępowania analitycznego opisano w pracy (Świetlik i in. 2011).

4. Wyniki i dyskusja wyników

Próbki aerozolu miejskiego reprezentują kilka źródeł lokalnej emisji metali: P-1 emisja komunikacyjna; P-2 emisja grzewcza + emisja komunikacyjna, oraz P-3 emisja przemysłowa. Udział emisji ze spalania węgla próbowano ocenić porównując stężenie TSP w próbkach pobranych podczas bezwietrznej pogody w okresie



Rys. 1. Punkty pobierania próbek: P-1 – Rondo NSZ, P-2 – ul. Kelles-Krauz i P-3 – ul. 1905 Roku. Średnie stężenie TSP w okresie letnim było prawie 50% niższe niż w okresie grzewczym. Wynik ten jest zapewne przeszacowany, ponieważ w miesiącach letnich spada ogólna aktywność miasta, a zatem również komunikacyjna.

grzewczym i okresie letnim. Na obszarze o zwartej zabudowie i znacznym udziale indywidualnego ogrzewania węglem, średnie stężenie TSP w okresie letnim było prawie 50% niższe niż w okresie grzewczym. Wynik ten jest zapewne przeszacowany, ponieważ w miesiącach letnich spada ogólna aktywność miasta, a zatem również komunikacyjna.

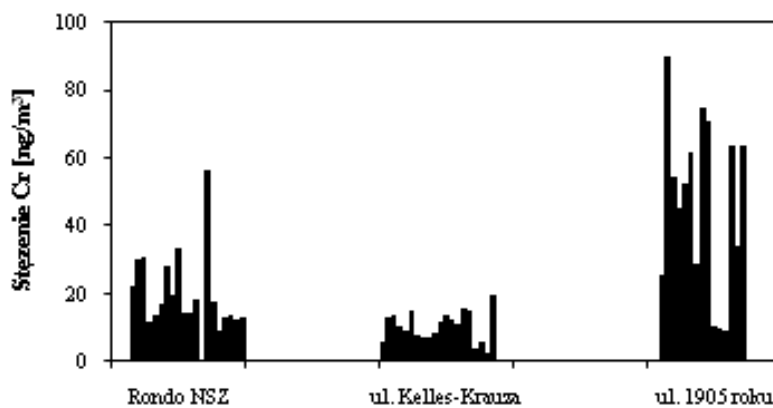
Stężenie chromu w powietrzu atmosferycznym Radomia zmieniało się w sto-

sunkowo szerokich granicach, od $2,1 \text{ ng/m}^3$ do $90,2 \text{ ng/m}^3$ (rys. 2). Średni poziom atmosferycznego chromu $23,8 \text{ ng/m}^3$ nie odbiega od wartości stężeń chromu ostatnio opublikowanych dla innych miast ($2,7 - 27 \text{ ng/m}^3$) (Talebi 2003; Zereini in. 2005; Fernandez i in. 2000; Karar i in. 2006; Utsunomiya i in. 2004; Richter i in. 2007; Khlystov i Ma 2006; Nusko Heumann 1997; Li i in. 2002), tab. 1.

W poszczególnych częściach Radomia

obserwuje się pewne zróżnicowanie stężenia chromu, niskie stężenie $10,3 \text{ ng/m}^3$ w centrum miasta, wyższe na obszarze znacznej koncentracji ruchu samocho-

wego $20,4 \text{ ng/m}^3$ i wysokie $46,2 \text{ ng/m}^3$ w strefie przemysłowej miasta (tab. 1).

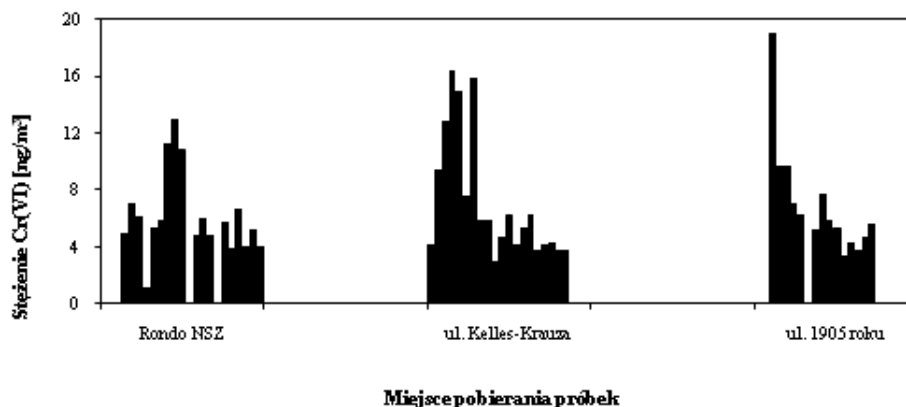


Miejscopobierania próbek

Rys.2. Stężenie chromu ogólnego w powietrzu atmosferycznym miasta Radomia.

Tabela 1. Stężenie chromu ogólnego i chromu(VI) w powietrzu atmosferycznym [ng/m^3].

Miejsce	Cr-ogólny			Cr(VI)			Źródło
	średnia	mediana	SD	średnia	mediana	SD	
Radom, P-1	20,4	17,0	2,1	6,2	5,6	0,7	Badania własne
Radom, P-2	10,3	10,6	1,0	7,1	5,6	1,0	Badania własne
Radom, P-3	46,2	52,2	6,6	7,0	5,7	1,1	Badania własne
Radom, P-1/2/3	23,8	14,2	2,8	6,8	5,7	0,5	Badania własne
Isfahan (Iran)		27			7		(Talebi 2003)
Frankfurt (Niemcy)		16,3					(Zereini i in. 2005)
Sevilla (Hiszpania)		7,1					(Fernandez i in. 2000)
Kalkuta (Indie)		6,9					(Karar i in. 2006)
Łódź (Polska)		5,0					(Bem i in. 2003)
Detroit (USA)		2,7					(Utsunomiya i in. 2004)
Santiago (Chile)					5		(Richter i in.2007)
Wilmington (USA)					0,5		(Khlystow i Ma 2006)
Regensburg (Niemcy)					1		(Nusko i in.1997)
Region Sydney (Australia)					0,2-1,3		(Li i in. 2009)



Rys. 3. Stężenie chromu(VI) w powietrzu atmosferycznym miasta Radomia.

Uwzględniając zmienność zarejestrowanych stężeń chromu, określoną poprzez ich odchylenie standardowe, a także biorąc pod uwagę medianę jako oszacowanie wartości średniej wolnej od wpływu wyników skrajnych (incydentalnych, a tym samym nie odzwierciedlających uwarunkowań środowiskowych charakterystycznych dla danego obszaru) to różnice pomiędzy średnimi stężeniami chromu w powietrzu w strefach Radomia o odmiennym sposobie zagospodarowania można uznać za istotne statystycznie.

Wyróżnia się wysoki poziom chromu w powietrzu strefy przemysłowej. W tej części Radomia udział chromu pochodzącego ze spalania węgla do celów grzewczych, emisji komunikacyjnych nie przekracza 30%-50% Cr-tot. (zależnie od przyjętego oszacowania średniego stężenia chromu).

Zbliżone wyniki uzyskali Dmuhowski Sołtykiewicz, którzy wykorzystali do oceny zanieczyszczenia powietrza chromem woreczki z mchem *Sphagnum fallax* (Dmuhowski i Sołtykiewicz 2006). Na obszarze aglomeracji warszawskiej znacznie podwyższony poziom chromu odno-

towano w rejonie huty Lucchini. Wysoki poziom chromu w strefie przemysłowej nie jest wynikiem znacznego zapylenia, lecz większej zawartości chromu w materiale pyłu: 0,38 mg/g (P-3) wobec 0,16 mg/g (P-1) i 0,11 mg/g (P-2)

Inną charakterystykę ma rozkład stężenia Cr(VI) w powietrzu miasta Radomia (rys. 3). Nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic w zanieczyszczeniu powietrza Cr(VI) we wszystkich trzech strefach: $6,2 \pm 0,7 \text{ ng/m}^3$ (P-1), $7,1 \pm 1,0 \text{ ng/m}^3$ (P-2) i $7,0 \pm 1,1 \text{ ng/m}^3$ (P-3). Rejestrowane pojedynczo znacznie podwyższone wartości stężenia Cr(VI) należy uznać za zdarzenia incydentalne o niejasnej przyczynie. w literaturze można spotkać zbliżone wartości stężeń Cr(VI): 0,2 - 7 ng/m³ (tab. 1). Średnie stężenie Cr(VI) w powietrzu na obszarze Radomia $6,8 \text{ ng/m}^3$ nie przekracza Inhalation Reference Concentration (RfC) dla Cr(VI) wynoszącego 8 ng/m^3 (US EPA 2009). W naszych badaniach 15% próbek wykazywało stężenie Cr(VI) przekraczające wartość RfC-Cr(VI).

Stały poziom Cr(VI) w powietrzu na całym obszarze miasta, raczej eliminuje

możliwość występowania lokalnych źródeł emisji tej formy chromu. Nie stwierdzono pozytywnych korelacji pomiędzy stężeniem Cr(VI) a działalnością przemysłową, intensywnością ruchu samochodowego oraz sezonowością ogrzewania. Można więc przyjąć, że Cr(VI) jest zanieczyszczeniem napływającym do Radomia z masami powietrza. Za potencjalne źródło Cr(VI) można uznać dużą elektrownie węglową (3000 MW) położoną 30 km na wschód od Radomia jak i liczne tereny wokół miasta zanieczyszczone chromem pochodzącym ze ścieków i odpadów garbarskich.

Stałe stężenie Cr(VI) w powietrzu prowadzi do sytuacji w której specjacja atmosferycznego chromu jest w głównej mierze kształtowana poprzez wydajność lokalnych źródeł emisji chromu(III). W strefie przemysłowej, gdzie średnie stężenie Cr(III) osiąga $39,2 \text{ ng/m}^3$, Cr(VI) stanowi jedynie 15% chromu całkowitego. w śródmieściu (P-2) charakteryzującym się najniższym średnim stężeniem Cr(III) – $3,2 \text{ ng/m}^3$, udział Cr(VI) zbliża się do 70%. w aerozolu miejskim przy trasie komunikacyjnej, udział Cr(VI) był niższy, 30% (P-1).

W pracach innych autorów najczęściej podawany jest niższy udział Cr(VI): 1 - 25% (Talebi 2003; Metze i in. 2004; Krystek i Ritsema 2007; Bell i Hipfer 1997). Można też spotkać prace sygnalizujące znacznie wyższy procent Cr(VI), np. średnio 75%, co autorzy tej pracy wyjaśniają poprzez możliwość utlenienia chromu(III) już w atmosferze (Nusko i Heumann 1997). w naszym przypadku, z uwagi na brak korelacji pomiędzy specjacją Cr(III/VI) a wilgotnością i temperaturą powietrza oraz nastłonecznieniem (zimowy i letni sezon próbkowania), trudno jest znaleźć uzasadnienie dla tej tezy.

5. Podsumowanie i wnioski

Stężenie chromu w powietrzu atmosferycznym na obszarze Radomia zmienia się w szerokich granicach, od $2,1 \text{ ng/m}^3$ do $90,2 \text{ ng/m}^3$. Średnie stężenie w nieprzemysłowej strefie miasta wynosi $15,2 \text{ ng/m}^3$ i jest trzykrotnie niższe niż poziom chromu w powietrzu w strefie przemysłowej – $46,2 \text{ ng/m}^3$. To wysokie stężenie chromu jest jedynie w niewielkim stopniu wynikiem większego zapylenia powietrza, podstawową przyczyną jest odmienny skład chemiczny emitowanych pyłów przemysłowych, charakteryzujących się kilkukrotnie większym stężeniem Cr w porównaniu do pyłów pochodzących z ruchu samochodowego oraz ciepłowniczego spalania paliw.

O ile lokalne źródła emisji mają duży wpływ na stężenie atmosferycznego chromu(III) to stały poziom Cr(VI) w powietrzu atmosferycznym na obszarze miasta odzwierciedla brak wydajnych lokalnych źródeł emisji tej formy chromu. Zanieczyszczenie powietrza Cr(VI) jest prawdopodobnie wynikiem aktywności źródeł emisji dalekiego zasięgu, chociaż nie można wykluczyć udziału pyłów glebowych z terenów zanieczyszczonych chromem przez przemysł garbarski.

Ponieważ atmosferyczny chrom(VI) ma bezpośredni wpływ na zdrowie ludzi, jakość środowiska, dalsze badania nad ustaleniem źródeł chromu(VI) i jego losu w środowisku regionu radomskiego są kontynuowane.

Podziękowania

Pracę zrealizowano w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2011/01/B/ST10/06757/

Literatura

BELL, R.W., HIPFER, J.C. 1997. Airborne hexavalent chromium in southwestern Ontario. *Journal of the Air*

- and Waste Management Association* 47(8): 905-910.
- BEM, H., GALLORINI, M., RIZZIO, E., KRZEMIŃSKA, M. 2003. Comparative studies on the concentrations of some elements in the urban air particulate matter in Lodz City of Poland and Milan, Italy. *Environment International* 29: 423-428.
- DMUCHOWSKI, W., SOŁTYKIEWICZ, E. 2006. Assessment of Air Pollution with Chromium in Warsaw in the years 1992-2004. *Ecological Chemistry and Engineering* 13: 179 -187.
- FERNANDEZ, A.J., TERNERO, M., BARRAGAN, F.J., JIMENEZ, J.C. 2000. An approach to characterization of sources of urban air borne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere – Global Change Science* 2: 123-136.
- GAŁUSZKA, G., CIEŚLAK-GOLONKA, M. 1999. Wokół problemu biologicznego znaczenia chromu. *Wiadomości Chemiczne* 53: 376-399.
- GIOS 2008. Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP i GAW/WMO. Raport syntetyczny 2007. Warszawa 2008. Dostępny na stronie: http://www.gios.gov.pl/-/zalaczniki/artykuly/rap_syn2007.pdf
- HARMENS, H., NORRIS, D.A., KOERBE, G.R., BUSE, A., STEINNES, E., RÜHLING, Å. 2007. Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. *Atmospheric Environment* 41: 6673-6687.
- HŁAWICZKA S. 2008. Krajowa emisja kadmu, ołowiu, arsenu, niklu, chromu, miedzi i cynku z obszaru Polski do atmosfery w latach 1980-2005. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 42: 137-147.
- KARAR, K., GUPTA, A. K., KUMAR, A., BISWAS, A. K. 2006. Characterization and identification of the sources of chromium, zinc, lead, cadmium, nickel, manganese and iron in PM₁₀ particulates at the two sites of Kolkata, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 120: 347-360.
- KHLYSTOV, A., MA, Y. 2006. An on-line instrument for mobile measurements of the spatial variability of hexavalent and trivalent chromium in urban air. *Atmospheric Environment* 40: 8088-8093.
- KRÓLAK, E., GOLEC, M. 1999. Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi wokół elektrowni w Kozienicach. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 33: 135-139.
- KRYSTEK, P., RITSEMA, R. 2007. Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment. *International Journal of Mass Spectrometry* 265: 23-29.
- LI, Y., PRADHAN, N.K., FOLEY, R., LOW, G.K.C. 2002. Selective determination of airborne hexavalent chromium using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 57: 1143-1153.
- MANDIWANA, K.L., PANICHEV, N., RESANE, T. 2006. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium in atmospheric aerosols. *Journal of Hazardous Materials* B136: 379-382.
- METZE D., HERZOG H., GOSCINIAK B., GLADTKE D., JAKUBOWSKI, N. 2004. Determination of Cr(VI) in ambient airborne particulate matter by a species-preserving scrubber-sampling technique. *Anal. Bioanal. Chem* 378: 123-128.

- NIEMELÄ, R., KOSKELA, H., ENGSTRÖM, K., 2001. Stratification of welding fumes and grinding particles in a large factory hall equipped with displacement ventilation. *The Annals of Occupational Hygiene* 45(6): 467-471.
- NOWAK, B., KWAPULIŃSKI, J. 1991. Występowanie wybranych metali w pyłe zawieszonym wokół Elektrowni "Łagisza". *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 21: 38-42.
- NUSKO, R., HEUMANN, K.G. 1997. Cr(III)/Cr(VI) speciation in aerosol particles by extractive separation and thermal ionization isotope dilution mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 357: 1050-1055.
- PACYNA, E.G., PACYNA, J.M., HŁAWICZKA, S., PANASIUK, D., NITTER, S., PREGGER, T., PFEIFFER, H., FRIEDRICH, R. 2007. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* 41: 8557-8566.
- PANICHEV, N., MABASA, W., NGOBENI, P., MANDIWANA, K., PANICHEVA, S. 2008. The oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in the environment by atmospheric oxygen during the bush fires. *Journal of Hazardous Materials* 153: 937-941.
- PUXBAUM, H. 1991. Metal compounds in the atmosphere, in: Merian E. (red.), *Metals and Their Compounds in the Environment*, VCH, Weinheim.
- RAITHEL, H.J., EBNER, G., SCHALLER, K.H. 1987. Problems in establishing norm values for nickel and chromium concentrations in human pulmonary tissue. *American Journal of Industrial Medicine* 12: 55-70.
- Raport IOŚ. 2011. Krajowa inwentaryzacja emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2008-2009. w układzie klasyfikacji SNAP i NFR, Warszawa.
- RAUCH, J. N., PACYNA, J. M. 2009. Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles, *Global Biogeochem. Cycles* 23, GB2001, doi:10.1029/2008GB003376.
- RICHTER, P., GRINO, P., AHUMADA, I., GIORDANO A. 2007. Total element concentration and chemical fractionation in airborne particulate matter from Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 41: 6729-6738.
- SEINFELD, J.H., PANDIS, S N. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics – from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- ŚWIETLIK, R., MOLIK, A., MOLENDĄ, M., TROJANOWSKA, M., SIWIEC, J. 2011. Chromium(III/VI) speciation in urban aerosol. *Atmospheric Environment* 45: 1364-1368.
- ŚWIETLIK, R., TROJANOWSKA, M. 2004. Fractionation of chromium in soil heavily polluted by tannery wastes. Case study of the Radom Region (Poland). *Polish Journal of Environmental Studies* 13: 19-29.
- TALEBI, S.M. 2003. Determination of total and hexavalent chromium concentrations in the atmosphere of the city of Isfahan. *Environmental Research* 92: 54-56.
- TIAN, H., CHENG, K., WANG, Y., ZHAO, D., LU, L., JIA, W., HAO, J. 2012. Temporal and spatial variation characteristics of atmospheric emissions of Cd, Cr, and Pb from coal in China. *Atmospheric Environment* 50: 157-163.
- US EPA 1996, Method 3060A, Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium, SW-846 Update III Revision 1.

- US EPA 2009. Office of Air Quality Planning and Standards.
<http://www.epa.gov/ttn/atw/hapindex.htm>
- UTSUNOMIYA, S., JENSEN, K., KEELER, G., EWING, R. C. 2004. Direct Identification of trace metals in fine and ultrafine particles in the Detroit urban atmosphere. *Environmental Science and Technology* 38(8): 2289-2297.
- WERNER, M. L., NICO, P. S., MARCUS, M. A., ANASTASIO C. 2007. Use of Micro-XANES to speciate chromium in airborne fine particles in the Sacramento Valley. *Environmental Science and Technology* 41: 4919-4924.
- WIOŚ 2009.
<http://wios.warszawa.pl/portal/pl/>
- 17/270/Wstepna_Ocena_Zanieczyszczeni_a_Powietrza_Pylem_PM25_w_wojewodztwie_mazowieckim.html.
- ZEREINI, F., ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., WISEMAN, C., FELD-MANN, I., BOHLEN, A., MÜLLER, J., LIEBL, K., PÜTTMANN W. 2005. Concentration and distribution of heavy metals in urban airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany. *Environmental Science and Technology* 39: 2983-2989.
- ZWOŹDZIAK, J.W., ZWOŹDZIAK, A.B. 1989. Zanieczyszczenie atmosfery pyłami lotnymi na terenie Karkonoszy. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 5: 127-129.

ANALIZA STRAT WODY W PODSYSTEMIE DYSTRYBUCJI WODY MIASTA RZESZOWA

ANALYSIS OF WATER LOSSES IN RZESZOW WATER DISTRIBUTION SUBSYSTEM

Barbara Tchórzewska-Cieślak, Krzysztof Boryczko, Janusz Rak

Politechnika Rzeszowska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Zaopatrzenia w Wodę i Odprowadzania Ścieków, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, e-mail: cbarbara@prz.edu.pl, kb@prz.edu.pl, rakjan@prz.edu.pl

ABSTRACT

The aim of this paper is to analyze the loss of water in the water distribution subsystem for the city of Rzeszów in the years 2005 – 2011. Analysis was performed by using the indicators and determining the size of the loss of water and on the basis of data obtained from the Municipal Water and Sewage Companies in Rzeszów. Basic water loss indexes were established, as well as indexes proposed by The International Water Association.

Keywords: water supply system, water distribution subsystem, water.

1. Wprowadzenie

Jedną z najważniejszych funkcji w systemie zbiorowego zaopatrzenia w wodę (SZZW) pełni sieć wodociągowa, która służy do rozprowadzania wody do odbiorców. Jej prawidłowe funkcjonowanie, łącznie z pozostałymi podsystemami tworzącymi wodociąg decyduje o uzyskaniu końcowego efektu pracy całego systemu (Pawełek 2001; Tchórzewska-Cieślak 2012). Miernikiem sprawności działania sieci wodociągowej jest wielkość strat wody (Kotowski 1994; Liserra 2010).

Najczęstszą przyczyną strat wody w podsystemie dystrybucji wody (PsDyW) są awarie sieci wodociągowej (Bajer 2005). Metody badania sieci wodociągowych w celu oceny jej stanu technicznego, metody poszukiwania przecieków w PsDyW, rewitalizacji przewodów są tematami wielu prac krajowych (Kuś 1996; Głód 2000; Berger 2003; Siwoń 2003; Piechurski 2004; Siwoń 2004; Ło-

motowski 2005; Dąbrowski 2006; Hotłoś 2010) i zagranicznych (Festa 2009; Tabesh 2009; Liserra 2010; Petkovic 2011; Cassa 2010). Wśród prac, w których analizowano straty wody w SZZW wymienić należy (Kotowski 1994; Hotłoś 2003; Rak 2003; Bakalarczyk 2009; Liserra 2010).

W pracy przedstawiono zalecane przez International Water Association (IWA) wskaźniki strat wody: RLB – wskaźnik jednostkowy strat rzeczywistych; ILI – wskaźnik przecieków infrastruktury, NRW – wskaźnik objętości wody niedochodowej. Wartości wskaźników strat wody PsDyW Rzeszowa przedstawiono na tle wartości wskaźników strat wody w innych miastach Polski i świata.

W pracy przedstawiono analizę strat wody w PsDyW miasta Rzeszowa. Dane uzyskano od Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji (MPWiK) w Rzeszowie z określeniem wskaźnika

RLB, ILI, NRWB, jednostkowych strat wody, procentowego wskaźnika objętości wody niesprzedanej.

2. Straty wody w SZZW

2.1. Podstawowe wskaźniki charakteryzujące straty wody w SZZW

W tab. 1 zestawiono wielkości i wskaźniki dla określenia strat wody w SZZW. Jednostkowe objętości wody podane w tabeli 1: q_{DS} , q_{Sp} , q_{SpGD} , q_{NSp} , q_{STR} , można wyznaczyć na podstawie ogólnego wzoru (Dohnalik 2004):

$$q = \frac{V \cdot 1000}{M \cdot 365} [dm^3 / M \cdot d] \quad (1)$$

gdzie:

V – objętość wody, odpowiednio do rodzaju wskaźnika [m^3 /rok],

M – liczba mieszkańców korzystająca z wodociągu [-].

Współczynnik intensywności obciążenia sieci jako jedyny ze współczynników techniczno-ekonomicznych, opisuje zdolność produkcyjną i wykorzystanie wodociągu. Definicję tej wielkości przedstawia wzór (Dohnalik 2000):

$$q_{OS} = \frac{V_{DS}}{L \cdot 365} [m^3 / d \cdot km] \quad (2)$$

gdzie:

V_{DS} – objętość wody dostarczonej do sieci [m^3 /rok],

L – całkowita długość przewodów sieci wodociągowej.

Tabela 1. Wielkości i wskaźniki dla oceny strat wody.

Nazwa wielkości lub wskaźnika	Oznaczenie	Miano
Objętość wody dostarczonej do sieci	V_{DS}	m^3
Objętość wody sprzedanej	V_{Sp}	m^3
Objętość wody sprzedanej dla gospodarstw domowych	V_{SpGD}	m^3
Objętość wody dostarczonej do sieci i zużytej na potrzeby własne	V_{TS}	m^3
Objętość wody niesprzedanej	V_{NSp}	m^3
Objętość straty wody	V_{STR}	m^3
Liczba mieszkańców korzystająca z wodociągu przypadająca na 1km długości sieci	M	M/km
Gęstość połączeń	D_C	podł/km
Jednostkowa objętość dostarczonej wody	q_{DS}	$dm^3/M \times d$
Jednostkowa sprzedaż wody ogółem	q_{Sp}	$dm^3/M \times d$
Jednostkowa sprzedaż wody w gospodarstwach domowych	q_{SpGD}	$dm^3/M \times d$
Jednostkowa ilość wody niesprzedanej	q_{NSp}	$dm^3/M \times d$
Jednostkowa objętość strat wody	q_{STR}	$dm^3/M \times d$
Współczynnik intensywności obciążenia sieci	q_{OS}	$m^3/d \times km$
Jednostkowy wskaźnik strat wody	q_{Si}	$dm^3/h \times km$
Jednostkowy wskaźnik strat na 1 mieszkańca	q_{SiM}	$dm^3/h \times M$
Jednostkowy wskaźnik strat na 1 połączenie domowe	$q_{is\ podł}$	$dm^3/h \times km$
Obliczeniowy, procentowy wskaźnik objętości wody niesprzedanej	W_{NSp}	%
Obliczeniowy, procentowy, jednostkowy wskaźnik objętości strat wody	PWS	%

Jednostkowy wskaźnik strat wody na jednostkę długości i na jednego mieszkańca wyznacza się na podstawie wzoru (Dohnalik 2000):

$$q_{Sj} = \frac{V_{STR}}{365 \cdot 24 \cdot L} [m^3 / h \cdot km] \quad (3)$$

gdzie:

V_{STR} – objętość strat wody - suma strat rzeczywistych i pozornych [m^3/rok],

L – całkowita długość przewodów sieci wodociągowej.

Najpowszechniejszym sposobem, niezależnie od całkowitej ilości wody niesprzedanej w sieciach (podawanej m^3/d), jest przedstawienie tego wskaźnika procentowego objętości wody niesprzedanej, w odniesieniu do objętości wody wtłoczonej do sieci (Dohnalik 2000):

$$W_{NSp} = \frac{V_{DS} - V_{Sp}}{V_{DS}} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

gdzie:

V_{DS} – objętość wody wtłoczonej do sieci [m^3/rok],

V_{Sp} – objętość wody dostarczonej odbiorcom, zużytej i zafakturowanej [m^3/rok].

Procentowy wskaźnik strat wody pozwala określić wielkość strat wody, dzięki porównaniu wody straconej i wtłoczonej:

$$PWS = \frac{V_{STR}}{V_{DS}} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

gdzie:

V_{STR} – objętość strat wody - suma strat rzeczywistych i pozornych [m^3/rok],

V_{DS} – objętość wody wtłoczonej do sieci [m^3/rok].

Straty pozorne mają wpływ na liczbę wybilans objętości wody dostarczonej do sieci i sprzedanej odbiorcom, czyli na wielkość wskaźnika strat wody. Wysokość strat pozornych zależy między innymi od niejednoczesności odczytu przyrządów pomiarowych ilości wody w miejscu dostawy u odbiorców i do sieci. Szacuje się, że podczas bilansowania objętości wody

w skali roku, czynnik ten nie powinien przekraczać $\pm 1\%$. Przybliżoną wysokość strat pozornych można policzyć posługując się błędami pomiarów w obu tych miejscach. Dla wodomierzy, w zależności od warunków pomiarowych i jakości instalacji, przyjmują się błędy w podstawowym zakresie pomiarowym $\pm 2\div 5\%$ (Dohnalik 2000).

Ilość wody ujmowanej i dostarczanej mierzona jest za pomocą wodomierzy. Jeżeli na ujęciu wodomierz pracuje w sposób ciągły w nominalnym zakresie pomiarowym, przyjmują się błąd nieprzekraczający $\pm 2\%$, natomiast jeżeli u odbiorcy pracuje w sposób nieciągły, wartość błędu zakłada się $\pm 5\%$ przy przepływie minimalnym. Jednocześnie objętość wody dostarczonej do sieci i zużytej na potrzeby własne wodociągu nie korygowano (Dohnalik 2000).

Biorąc pod uwagę dokładność pomiarów, wskaźnik strat wody, można określić wzorem (Dohnalik 2000):

$$PWS_o = \frac{(V_{DS} \pm \Delta_{DS}) - (V_{Sp} \pm \Delta_{Sp}) - V_{TS}}{(V_{DS} \pm \Delta_{DS})} \quad (6)$$

V_{DS} - objętość wody wtłoczonej do sieci [m^3/rok],

V_{Sp} - objętość wody dostarczonej odbiorcom, zużytej i zafakturowanej [m^3/rok],

V_{TS} - objętość wody dostarczonej do sieci i zużytej na potrzeby własne wodociągu [m^3/rok],

Δ_{DS}, Δ_{Sp} – założone wartości dopuszczalnych błędów pomiaru i sprzedaży wody wynikające z dokładności wodomierzy.

2.2 Wskaźniki strat wody wg The International Water Association

W pracy (Lambert 2002) zaproponowano sposób ujednoczonego podejścia do bilansu wodnego w SZZW oraz ujednoczone wskaźniki dla porównań międzynarodowych sytuacji eksploatacyjnej w sy-

stemach dystrybucji w zakresie strat wody. Zaproponowane wskaźniki to:

- RLB (ang. Rela Loss Basic) – wskaźnik jednostkowych strat rzeczywistych,
- ILI (ang. Infrastructure Leakage Index) – wskaźnik przecieków infrastruktury,
- NRW (ang. Non-Revenue Water Basic) – wskaźnik objętości wody niedochodowej.

Wskaźnik jednostkowych strat rzeczywistych RLB wymaga na początku określenia dobowych wielkości strat rzeczywistych zgodnie z bilansem wodnym, wiedzą o liczbie podłączeń domowych. Wskazane jest używanie dwóch wersji tego wskaźnika, zależnego od gęstości podłączeń domowych przypadających na kilometr długości sieci (Lambert A. O. 2002):

- jeżeli liczba podłączeń (DC - Density of Service Connection) < 20 podł./km – zastosowanie wskaźnika strat rzeczywistych odniesionego do długości przewodu sieci (bez podłączeń domowych):

$$RLB_1 = \frac{V_{STR}}{L_{M+R} \cdot 365} [m^3 / km \cdot d] \quad (7)$$

gdzie:

V_{STR} – objętość strat wody - suma strat rzeczywistych i pozornych [m^3 /rok],

L_{M+R} – długość sieci wodociągowej (bez podłączeń domowych),

- jeżeli $DC \geq 20$ podł./km – zastosowanie jednostkowego wskaźnika strat rzeczywistych przypadającego na jedno podłączenie domowe [dm^3 /podł.]:

$$RLB_2 = \frac{V_{STR} \cdot 1000}{n \cdot 365} [dm^3 / pod.] \quad (8)$$

gdzie:

V_{STR} – objętość strat wody - suma strat rzeczywistych i pozornych [m^3 /rok],

n – liczba podłączeń domowych [szt.].

Wskaźnik przecieków infrastruktury ILI ukazuje krotność rzeczywistych strat do minimalnych wysokości wycieków mają-

cych miejsce w dobrze utrzymanej sieci wodociągowej, biorąc pod uwagę ciśnienie operacyjne panujące w sieci. Zatem został on zdefiniowany za pomocą wzoru (Lambert 2002):

$$ILI = \frac{V_{STrok}}{UARL} \quad (9)$$

gdzie:

V_{STrok} – objętość rocznych rzeczywistych strat wody [m^3 /rok].

Mianownik tego ułamka (UARL) jest wynikiem sumy następujących składników:

- przecieków nieuniknionych na przewodach sieci wodociągowej (przewody magistralne, rozdzielcze – bez podłączeń) – 18 litrów/kilometr/dobę/m ciśnienia,
- przecieków nieuniknionych na podłączeniach (do granicy nieruchomości) – 0,8 litrów/podłączenie/dobę/m ciśnienia,
- przecieków nieuniknionych na podłączeniach domowych (od granicy nieruchomości do wodomierza głównego) – 25 litrów/podłączenie/dobę/m ciśnienia.

Zakładając, że ilość strat wody równa jest ilości UARL oraz zredukujemy wydobycie wody o różnicę między rzeczywistą wielkością strat a wyliczonymi stratami nieuniknionymi, to otrzyma się wielkość określaną jako skorygowany nieunikniony procentowy wskaźnik strat. Poniżej ten określić można jako dopuszczalny i przyjmując jako cel działań prowadzących w stronę zmniejszenia strat (Hotłoś 2010).

Straty nieuniknione można policzyć za pomocą wzoru (Lambert 2002):

$$UARL = (18 \cdot A + 0,8 \cdot B + 25 \cdot C) \cdot P [dm^3 / d] \quad (10)$$

gdzie:

A – długość sieci przesyłowej i rozdzie-

Tabela. 2 Bilans zużycia wody w Rzeszowie [m³].

Wskaźnik	Rok						
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Woda dostarczona do sieci – V _{DS} [m ³]	12488658	12621969	12879562	12967002	12539547	13041107	13120817
Woda dostarczona do sieci i zużyta na potrzeby własne – V _{TS} [m ³]	1321381	1374711	1495793	1525964	1329615	1651988	1566097
Woda sprzedana – V _{Sp} [m ³]	9603237	9639561	9709020	9478922	9409374	9413191	9610883
Woda sprzedana gospodarstwom domowym – V _{SpGD} [m ³]	7452456	6951736	7167430	7094977	7072548	7066952	7096594
Woda sprzedana odbiorcom niedomowym – V _{NDP} [m ³]	2150781	2687825	2541590	2383945	2336826	2346239	2514289
Straty wody - V _{STR} [m ³]	1564041	1607697	1674749	1962116	1800558	1975928	1943837

Średniodobowa produkcja wody uzdatnionej wynosi około 34,6 tys. m³/d i w pełni pokrywa zapotrzebowanie odbiorców na wodę.

Sieć wodociągowa o łącznej długości około 878 km stanowią:

- sieć magistralna – 49,8 km,
- sieć rozdzielcza – 504,1 km,
- podłączenia domowe – 324,4 km.

Sieć magistralna jest wykonana z przewodów żeliwnych i stalowych. Sieć rozdzielczą zbudowano z przewodów żeliwnych, stalowych oraz z PE i PVC. Podłączenia domowe wykonane są głównie ze stali ocynkowanej, żeliwa, PE, PVC. Na rysunku 1 przedstawiono schemat rzeszowskiego SZZW.

3.2 Bilans zużycia wody w Rzeszowie

Bilans wody prowadzony jest w na po-

dstawie zapisów comiesięcznych charakterystycznych objętości. Wielkości te sumowane są jako bilanse roczne. Bilans zużycia wody w Rzeszowie przedstawiono w tabeli 2 (Najdecka 2011; Wrózek 2012).

3.3. Wyznaczenie procentowego wskaźnika objętości wody niesprzedanej

Wartość tego wskaźnika, dla roku 2010, wyznaczono na podstawie wzoru (4) i wynosi on:

$$W_{NSp} = \frac{13041107 - 9413191}{13041107} \cdot 100\% = 27,82\%$$

gdzie:

$$V_{Sp} = 9413191 \text{ m}^3/\text{rok},$$

$$V_{DS} = 13\,041\,107 \text{ m}^3/\text{rok}.$$

W tabeli 3 przedstawiono wartości tego wskaźnika w latach 2005÷2011.

Tabela. 3 Wysokość procentowego wskaźnika objętości wody niesprzedanej

Rok	W_{Nsp} [%]
2005	23,10
2006	23,63
2007	24,62
2008	26,90
2009	24,96
2010	27,82
2011	26,75

3.4. Wyznaczenie wskaźników jednostkowych strat rzeczywistych

Wyliczono go jako jednostkowy wskaźnik strat rzeczywistych w odniesieniu do długości przewodów (bez podłączeń domowych), ponieważ gęstość podłączeń domowych w latach 2005÷2011 jest mniejsza niż 20 podł./km. Obliczono go na podstawie wzoru (7). Przykładowo, dla roku 2010:

$$RLB_1 = \frac{1975928}{540,3 \cdot 365} = 10,02 \text{ m}^3 / \text{km} \cdot \text{d}$$

gdzie:

$$V_{STR} = 1\,975\,928 \text{ m}^3/\text{rok},$$

$$L_{M+R} = 540,3 \text{ km}.$$

Analogicznie wyznaczono wskaźnik RLB_1 dla pozostałych lat oraz wskaźnik RLB_2 , a wyniki umieszczono w tabeli 4.

Tabela. 4 Wskaźnik RLB dla Rzeszowa.

Rok	RLB_1 [m ³ /km×d]	RLB_2 [dm ³ /podł.×d]
2005	10,73	330
2006	10,15	339
2007	9,31	354
2008	10,81	414
2009	9,53	380
2010	10,02	417
2011	9,6	410

3.5. Obliczenie wskaźnik przecieków infrastruktury

Jest to stosunek objętości rocznych strat wody do objętości rocznych nieunik-

nionych strat rzeczywistych (ang. UARL).

Zgodnie ze wzorem (10) wyliczono:

$$UARL = (18 \times 540,3 + 0,8 \times 12975 + 25 \times 323,8) \times 50 = 1410020 \text{ dm}^3/\text{d} = 514657,3 \text{ m}^3/\text{rok}$$

gdzie:

$$A = 540,3 \text{ km},$$

$$B = 12975 \text{ szt.},$$

$$C = 323,80 \text{ km},$$

$$P = 50 \text{ mH}_2\text{O}$$

Na podstawie (9) obliczono:

$$ILI = 1975928 / 514657,3 = 3,84$$

gdzie:

$$V_{STR} = 1\,975\,928 \text{ m}^3/\text{rok}$$

W tabeli 5 przedstawiono wskaźniki UARL, ILI oraz procentowy udział strat rzeczywistych nieuniknionych UARL w ogólnej objętości rocznych strat wody V_{STR} dla SZZW Rzeszowa.

W tab. 6 przedstawiono zestawienie średnich wartości wskaźników strat wody dla SZZW Rzeszowa w analizowanym okresie 2005÷2011.

Tabela. 5 Wskaźniki UARL, ILI w latach 2005÷2011 w Rzeszowie.

Rok	UARL [m ³ /rok]	ILI [-]	% UARL w V_{STR} [%]
2005	1167056	3,67	27,24
2006	1237367	3,56	28,09
2007	1344245	3,41	29,30
2008	1369255	3,93	25,47
2009	1388485	3,55	28,15
2010	1410020	3,84	26,05
2011	1423010	3,74	26,72

Tabela. 6 Zestawienie średnich wartości wskaźników strat wody dla SZZW Rzeszowa.

Wskaźnik	
NRWB	25,17%
RLB_2	378 m ³ /podł.×d
ILI	3,67
UARL	1334205 m ³ /rok
% UARL w V_{STR}	27,29 %

3.6. Wartości wybranych wskaźników z innych SZZW

W celu uzyskania dokładniejszego obrazu sytuacji eksploatacyjnej systemu dystrybucji wody w Rzeszowie dokonano porównań wskaźników zużycia i strat wody z innymi systemami dystrybucji wody w Polsce. Badane miasta Polski pogrupowano w zależności od liczby mieszkańców (tab. 7).

Na podstawie tab. 7 stwierdzono, że, wskaźnik jednostkowych strat wody dla SZZW Rzeszowa jest o $9 \text{ dm}^3/\text{M}\times\text{d}$ niższy w porównaniu z innymi miastami Polski o podobnej liczbie mieszkańców.

Dla 17 miast Polski średnia wartość wskaźnika RLB_2 wynosi $533 \text{ dm}^3/\text{podł.}\times\text{d}$, a średnia wartość NRW 15,4 % (Dohnalik 2000).

Wartości NRW - wskaźnika objętości wody niedochodowej notowanych w niektórych krajach mieszczą się w granicach (dane z pracy (Lambert 2002)):

- Włochy: (30 ÷ 40) %,
- Finlandia: (12 ÷ 25) %,
- Francja: (10 ÷ 30) %,
- Portugalia: (18 ÷ 58) %,
- USA: (5 ÷ 37) %.

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyciągnięto następujące wnioski:

- Pomimo wzrostu liczby mieszkańców korzystających z wodociągu, nie zaobserwowano wzrostu ilości sprzedawanej wody; jednostkowe objętości wody dostarczanej i sprzedawanej z roku na rok maleją, zaś strat rosną.
- Wskaźnik strat wody co roku rośnie: wynosił 12,52% w roku 2005 i 15,15% w roku 2010; wskaźnik strat w porównaniu z innymi europejskimi państwami (Niemcy, Austria, Dania) odbiega od ich standardów (10%).

Tabela 7. Zestawienie współczynnika intensywności obciążenia sieci, jednostkowych wskaźników dostawy, sprzedaży, strat wody dla 189 polskich miast (sporządzono na podstawie pracy (Dohnalik 2000)) oraz dla SZZW Rzeszowa.

Liczba mieszkańców miasta	Liczba miast objętych badaniami	q_{os}	q_{Ds}	q_{Sp}	q_{Nsp}
0 ÷ 90 000	152	32,85	192	162	30
90 000 ÷ 260 000	27	80,52	263	214	55
260 000 <	10	123,55	283	238	45
Wartości wskaźników dla SZZW Rzeszowa		40,61	185	138	46

- Średnia wartość procentowego wskaźnika objętości wody niesprzedanej w latach 2005÷2011 wynosiła 25,17%.
- Objętości rocznych nieuniknionych strat rzeczywistych (UARL) w badanym okresie rosła.
- Sieć wodociągowa Rzeszowa jest systematycznie odnawiana i w kolejnych latach można spodziewać się poprawy stanu technicznego PsDyW, a co za tym idzie spadku wielkości strat wody.
- Zaproponowane przez IWA wartości kryterialne dla wskaźnika ILI powinny być zweryfikowane przez krajowych ekspertów, po analizie większej liczby SZZW w kraju.
- Wartość RLB_2 dla wodociągu w Rzeszowie równa $378 \text{ dm}^3/\text{podł.}\times\text{d}$, jest zdecydowanie mniejsza od średniej wartości wskaźnika dla innych miast w kraju tj. $533 \text{ dm}^3/\text{podł.}\times\text{d}$. Wartość współczynnika wody niedochodowej NRW rzeszowskiego SZZW równa jest 25,17 %, co jest wartością ok. 10%

wyższą dla niż innych 17 wybranych miast Polski.

- W trosce o ochronę dyspozycyjnych zasobów wodnych należy prowadzić wszelkie działania zamierzające do ograniczenia strat wody w systemach dystrybucji, których główną przyczyną są awarie sieci; spośród wielu czynników największy wpływ na rzeczywiste straty wody ma niewłaściwy stan techniczny sieci przewodów oraz wysokość ciśnienia panującego w sieci i jego wahania w cyklu dobowym; parametry ciśnienia wpływają zarówno na awaryjność, jak i na natężenie wypływu wody z uszkodzonych elementów, niezależnie od przyczyny wywołującej uszkodzenia.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu rozwojowego Numer NR14 0006 10 nt. „Opracowanie kompleksowej metody oceny niezawodności i bezpieczeństwa dostawy wody do odbiorców” w latach 2010-2013.

Literatura

- BAJER J., PRZEBINDA A. 2005. Czynniki wpływające na czas usuwania awarii przewodów wodociągowych i ich uzbrojenia. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*. 11: 20-22.
- BAKALARCZYK 2009. Straty wody w przedsiębiorstwach wodno-kanalizacyjnych na podstawie doświadczeń członków Izby Gospodarczej "Wodociągi Polskie". *Konferencja Straty wody w systemach wodociągowych*. Poznań.
- BERGER M., WAYS M. 2003. *Poszukiwanie przecieków sieci wodociągowych - Poradnik*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki. Warszawa.
- CASSA A. M., VAN ZYL J. E. AND LAUBSCHER R. F. 2010. A numerical investigation into the effect of pressure on holes and cracks in water supply pipes. *Urban Water Journal*. 7: 109-120
- DĄBROWSKI W., 2006. O współczesnych metodach zarządzania rewitalizacją sieci wodociągowych. *Forum Eksploatatora*. 1: 26-30.
- DOHNALIK P., 2000. *Straty wody w miejskich sieciach wodociągowych*. Wydawnictwo Polskiej Fundacji Ochrony Zasobów Wodnych. Bydgoszcz.
- DOHNALIK P., JĘDRZEJEWSKI Z. 2004. *Efektywna eksploatacja wodociągów, ograniczenie strat wody*. Wydawnictwo LEMTECH. Kraków.
- FESTA G., VERDE D. & MAGINI R. 2009 *Rehabilitation of a water distribution system with diffused water losses*. C. A. Brebbia and V. Popov. Wit Press. Southampton. 125: 259-268.
- GLÓD K., BAJER J. 2000. Nowoczesne metody wykrywania nieszczelności sieci wodociągowych rozwijane w Wielkiej Brytanii. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*. 6: 224-228.
- HOTŁOŚ H. 2010. Variations in Water Loss Observed in Some Water Distribution Systems Over the Period of 1990-2008. *Ochrona Środowiska*. 32: 21-25.
- HOTŁOŚ H. 2003. Analiza strat wody w systemach wodociągowych. *Ochrona Środowiska*. 1: 17-24.
- KOTOWSKI A. HOTŁOŚ H. 1994. Ocena wielkości strat wody w sieciach wodociągowych wybranych miast. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*. 8: 254-257.
- KUŚ K. 1996. *Podstawy kwalifikowania sieci wodociągowej do wymiany. Modernizacja komunalnych wodociągów i kanalizacji - aspekty finansowe, organizacyjne i techniczne*. Zarząd Główny PZiTS. Warszawa. 119-129.

- LAMBERT A. O. 2002. International report on water losses management and techniques. *Water Science & Technology: Water Supply*. 2.
- LISERRA T., ARTINA S., BRAGALLI C. AND LENZI C. 2010. *Water loss dynamic control by Automatic Meter Readings in water distribution network*. J. Boxall and C. Maksimovic. Crc Press-Taylor & Francis Group. Boca Raton.
- ŁOMOTOWSKI J., SIWOŃ Z. 2005. *Metodyka badań eksploatacyjnych przewodów sieci wodociągowych*. 32. Wydawnictwo LIBER DUO COLOR. Lublin.
- NAJDECKA J. 2011. Analiza przyczynowo-skutkowa strat wody w systemie wodociągowym. *Praca dyplomowa. Politechnika Rzeszowska – Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska*.
- PAWELEK J., WOJDYNA M. 2001. Analiza uszkodzeń przewodów rozdzielczych w dużym systemie wodociągowym. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*. 2: 49-54.
- PETKOVIC S., GREGORIC E., SLEPCEVIC V., BLAGOJEVIC S., GAJIC B., KLJUJEV I., ŽARKOVIĆ B., DJUROVIC N. AND DRASKOVIC R. 2011. Contamination of local water supply systems in suburban Belgrade. *Urban Water Journal*. 8: 79-92.
- PIECHURSKI F., KUŚ K. 2004. Znaczenie wskaźników awaryjności i strat wody w ocenie pracy sieci wodociągowej. *Konferencja "Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód"*. Wydawnictwo PZiTS O/Wielkopolski. Poznań. 603-617.
- RAK J., TCHÓRZEWSKA-CIEŚLAK B. 2003. Intensywność uszkodzeń sieci wodociągowych w miastach województwa podkarpackiego. *Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, seria: Nauki Techniczne*. 1: 123-129.
- SIWOŃ Z. 2003. Wybrane zagadnienia bieżącej eksploatacji miejskich sieci wodociągowych. *Konferencja: Nowe materiały i urządzenia w wodociągach i kanalizacji*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej. Kielce-Cedzyna. 11-24.
- SIWOŃ Z., CIEŻAK J., CIEŻAK W. 2004. Praktyczne aspekty badań strat wody w sieciach wodociągowych. *Ochrona Środowiska*. 4: 25-30.
- TABESH M., YEKTA A. H. A. AND BURROWS R. 2009. An Integrated Model to Evaluate Losses in Water Distribution Systems. *Water Resources Management*. 23: 477-492.
- TCHÓRZEWSKA CIEŚLAK B., BORYCZKO K., EID M. 2012. *Failure scenarios in water supply system by means of fault tree analysis*. G. A. Bérengruer Ch., Guedes Soares C., Taylor & Francis Group, London, 2492-2499.
- WRÓŻEK K. 2012. Analiza strat wody w rzeszowskim systemie zaopatrzenia w wodę. *Praca dyplomowa. Politechnika Rzeszowska – Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska*

ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ - PIĘKNA IDEA, MRZONKA CZY KONIECZNOŚĆ?

SUSTAINABLE DEVELOPMENT - A BEAUTIFUL IDEA, A FANTASY OR A NECESSITY?

Grzegorz Wielgościński

Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska
ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, e-mail: wielgos@wipos.p.lodz.pl

ABSTRACT

The idea of sustainable development, is based on the promotion of such development, which should meet the needs of the present generation without compromising the needs of both the possibilities of future generations. For many years, sustainable development was treated as a beautiful idea that the economic reality has little in common. Emerging problems in recent years with the acquisition of energy and certain raw materials made it necessary to rethink the rules of doing business. Surprisingly, in the early twenty-first century, it became clear that implementation of the principles of sustainable development is no longer a hobby, or fixed idea of the environmental movement, but it becomes a necessity. The paper presents a source of interest in the idea of sustainable development and the prospect of inevitable disaster resource that threatens the Earth in case of continuation of current management principles. In principle, the paper is an incentive to discuss the future model of economic relations, resource exploitation and environmental protection.

Keywords: sustainable development, resources depletion, peak natural resources, research tasks.

1. Wstęp

Współczesna ochrona środowiska jest nierozdzielnie związana z rozwojem przemysłu. Rewolucja przemysłowa w Anglii, która zaczęła się w połowie XVIII wieku swoje apogeum osiągnęła około 100 lat później. Oprócz ogromnego wzrostu gospodarczego, przemian gospodarczych i społecznych, migracji ludności przyniosła ona dodatkowo znaczące zanieczyszczenie środowiska. Już od starożytności, a namacalnie już od połowy XIV wieku wiadomo było, że koncentracja ludności w miastach wymusza konieczność rozwiązania problemu zaopatrzenia mieszkańców w czystą wodę, odprawienie ścieków oraz usuwania odpa-

dów. Pojawienie się przemysłu zwielokrotniło te problemy. Równocześnie negatywne zjawiska industrializacji pojawiły się także w innych krajach, intensywnie rozwijających swój przemysł: w Niemczech, Holandii, Belgii i Francji. W krótkim czasie okazało się, że środowisko nie jest w stanie przyjąć zmasowanych zrzutów ścieków, emisji gazowych i pyłowych oraz odpadów powstających w wyniku prowadzonych procesów produkcyjnych w pojawiających się w postępie geometrycznym nowych fabrykach. Wymusiło to powstanie pierwszych regulacji prawnych dotyczących korzystania z zasobów środowiska.

Przykładowo już w 1845 roku w Anglii wprowadzono przepisy regulujące zagadnienia związane z transportem kolejowym - nakazano obniżenie emisji dymu z lokomotywy (*Railway Clauses Consolidated Act*), a w 1847 roku ograniczenie emisji z fabryk (*The Improvement Clauses Act*). Dalej, w 1863 roku nakazano aż 95 % redukcję emisji z fabryk produkujących chlor metodą Leblanca (*Alkali Act* oraz *Works Regulation Act*), a w 1866 roku uregulowano po raz pierwszy czystość rzek oraz emisję z wędzarni (*The Sanitary Act*). Dziesięć lat później (w 1876 roku) ustanowiono prawo o ochronie rzek przed zanieczyszczeniem (*Rivers Pollution Prevention Act*), które było wynikiem kłopotów z zapewnieniem czystej wody w rzekach dla potrzeb komunalnych oraz dla realizacji niektórych procesów technologicznych. w 1906 roku znowelizowano *Alkali Act* zaostrzając ograniczenia w zakresie emisji zanieczyszczeń.

Na kontynencie, w 1875 roku Holandia, jako pierwszy kraj w Europie uchwaliła ustawę o kompleksowym ograniczeniu wpływu zanieczyszczeń przemysłowych na otoczenie, zaś w 1901 roku nowe prawo urbanistyczne o planowaniu przestrzennym dla miast powyżej 10 tysięcy mieszkańców. Jednym z pierwszych aktów prawnych uchwalonych przez Sejm Rzeczypospolitej Polskiej po odzyskaniu niepodległości była „Zasadnicza Ustawa Sanitarna”, przyjęta w 1919 roku i regulująca wiele spraw, również z zakresu ochrony środowiska.

Rosnące problemy na styku człowiek - środowisko spowodowały, że w grudniu 1967 roku, podczas XXIII Sesji Zgromadzenia Ogólnego Narodów Zjednoczonych zobowiązano Sekretarza Generalnego ONZ do przygotowania raportu na ten temat. Raport ten ujrzał światło dzienne rok później (26 maja 1969 roku) - był zatytułowany „Problemy ludzkiego śro-

dowiska” (ang. *The problems of human environment*) i został wyrażony w rezolucji Zgromadzenia Ogólnego ONZ nr 2390. Dokument ten po raz pierwszy w historii prezentował opinii publicznej dane wskazujące na skalę zniszczenia środowiska naturalnego i niekorzystne konsekwencje z tego wynikające oraz wzywał wszystkie kraje do racjonalnego korzystania z zasobów Ziemi i do wysiłków na rzecz ochrony ekosystemu. Zawierał on wykaz zagrożeń istotnych dla całej ludzkości i wzywał do współpracy w rozwiązywaniu ich przez całą społeczność międzynarodową. W ten sposób po raz pierwszy na forum międzynarodowym pojawiła się kwestia globalnych problemów ochrony przyrody i środowiska naturalnego.

Najważniejsze zagadnienia poruszane w tym raporcie:

- brak powiązania wysoko rozwiniętej techniki i technologii z wymogami środowiska,
- postępujące niszczenie ziem uprawnych,
- bezplanowy rozwój stref miejskich,
- zmniejszanie się powierzchni wolnych, otwartych terenów,
- znikanie wielu form życia zwierzęcego i roślinnego, istotne zmniejszenie bioróżnorodności,
- zatrucie i zanieczyszczenie poszczególnych elementów środowiska
- konieczności skutecznej ochrony takich elementów środowiska jak gleba, woda i powietrze.

Raport ten uświadomił globalne zagrożenie i stał się impulsem do rozpoczęcia w większości krajów cywilizowanego świata działań chroniących środowisko. Wstrząsnął on światową opinią publiczną i spowodował przekształcenie się słabych ruchów ochrony przyrody w prężny ruch ekologiczny.

Konsekwencją raportu U Thanta było

zwołanie pierwszej światowej konferencji ONZ na temat ochrony środowiska pod hasłem „*Mamy tylko jedną Ziemię*” w czerwcu 1972 w Sztokholmie. Jej efektem było między innymi powołanie agendy ONZ pod nazwą Program Narodów Zjednoczonych do spraw ochrony środowiska (United Nations Environment Programme - UNEP), której celem miało być między innymi opracowanie wszechświatowego prawa ochrony środowiska.

Obrady konferencji ONZ w Sztokholmie zbiegły się z publikacją przez Klub Rzymski książki zatytułowanej „*Granice Wzrostu*” (ang. *Limits to Growth*). Klub Rzymski - to międzynarodowa organizacja założona w 1968 roku, zrzeszająca naukowców, polityków i biznesmenów, zajmująca się badaniem globalnych problemów świata, w tym również związanych z zagrożeniami środowiska i publikowaniem wyników tych badań. Jest powszechnie uznany za protoplastę ruchów proekologicznych na Zachodzie.

Podstawowym założeniem autorów publikacji była obserwacja, że parametry związane ze zużyciem zasobów przez ludzkość charakteryzują się wzrostem wykładniczym, a dostępne zasoby pozostają stałe. Oznacza to, że nieuniknione jest osiągnięcie sytuacji, w której dalszy wzrost będzie niemożliwy ze względu na brak zasobów. Twórcy pracy analizowali pięć trendów: wzrost tempa industrializacji, szybki wzrost zaludnienia, powszechne niedożywienie (zwłaszcza w krajach tzw. trzeciego świata), wyczerpywanie się zasobów nieodnawialnych pogarszający się stan środowiska. Na podstawie tych parametrów zbudowali matematyczny model świata i doszli do wniosku, że jeśli trendy wzrostowe światowej populacji, industrializacji, zanieczyszczenia, produkcji żywności i zużycia zasobów zostaną utrzymane to w ciągu najbliższych stu lat osiągnięte zostaną granice wzrostu naszej

planety, a najbardziej prawdopodobnym skutkiem będzie gwałtowny i niekontrolowany spadek zarówno liczebności populacji, jak i produkcji przemysłowej (*Meadows, 1973*). Wnioski te są zbieżne z wnioskami opublikowanej w 1798 roku pracy Thomasa Malthusa dotyczącej statystycznej teorii zasobów, w której autor również przewiduje podobną katastrofę (*Malthus 1925*).

W 1983 roku Sekretarz Generalny ONZ Javier Perez de Cuellar powołał Światową Komisję ds. Środowiska i Rozwoju (ang. *The World Commission on Environment and Development*), zwaną też „Komisją Brundtland”, od nazwiska jej przewodniczącej - byłej premier Norwegii Gro Harlem Bruntland. Komisja ta opublikowała w kwietniu 1987 roku raport „*Nasza Wspólna Przyszłość*” (ang. *Our Common Future*), w którym po raz pierwszy użyto określenia „zrównoważony rozwój”.

Raport ostrzega, że cywilizacja osiągnęła poziom dobrobytu możliwy do utrzymania, jednakże pod warunkiem odpowiedniego gospodarowania. Model zrównoważonej, przyjaznej środowisku gospodarki zakłada odpowiednio i świadomie ukształtowane relacje pomiędzy wzrostem gospodarczym, dbałością o środowisko (nie tylko przyrodnicze, ale także sztuczne - wytworzone przez człowieka) oraz zdrowiem człowieka. Idea zrównoważonego rozwoju dąży do sprawiedliwości społecznej poprzez m.in. ekonomiczną i środowiskową efektywność przedsięwzięć zapewnioną między innymi przez ścisły rachunek kosztów produkcji, rozciągający się również w bardzo złożony sposób na zasoby zewnętrzne. Idea zrównoważonego rozwoju opiera się na promowaniu takiego rozwoju, który powinien zaspokajać potrzeby dzisiejszego pokolenia, nie zagrażając zarazem możliwościom zaspokojenia potrzeb przyszłych

pokoleń. Działalność Komisji przyczyniła się do zwołania w czerwcu 1992 w Rio de Janeiro Konferencji Narodów Zjednoczonych na temat: „Środowisko i Rozwój („Szczyt Ziemi”).

Przez wiele lat zrównoważony rozwój traktowany był jako piękna idea, która z rzeczywistością gospodarczą ma niewiele wspólnego. Pojawiające się jednak w ostatnich latach kłopoty z pozyskiwaniem nośników energii oraz niektórych surowców spowodowały konieczność przewartościowania zasad prowadzenia działalności gospodarczej. Nieoczekiwanie, na początku XXI wieku okazało się, że wdrażanie zasad zrównoważonego rozwoju nie jest już hobby czy *idee fixe* ruchów ekologicznych, ale staje się koniecznością. Podstawową przyczyną takiego stanu rzeczy staje się powolne, aczkolwiek systematyczne i nie-uchronne wyczerpywanie się surowców naturalnych, w tym przede wszystkim paliw kopalnych.

2. Energia

Według danych statystycznych światowe udokumentowane zasoby ropy naftowej szacowane są aktualnie na około 40-50 lat, gazu ziemnego na ok. 60-70 lat, zaś węgla na ponad 250 lat (*BP 2011*). Pewnym pocieszeniem może być informacja, że polskie zasoby węgla wystarczą na co najmniej 700 lat. Dane o wielkości tych zasobów pokazano w tabeli nr 1 (*Bocheński 2008, Mokrzycki 2008*).

Można dyskutować, czy przedstawione w tabeli 1 zasoby szacunkowe okażą się dostępne w nadchodzących latach, fakt jest jeden - nie są niewyczerpywalne. Do końca lat osiemdziesiątych rocznie odkrywano więcej złóż ropy naftowej niż wynosiło bieżące wydobycie, jednak od 1990 roku różnica pomiędzy nowymi odkryciami, a konsumpcją stale się powiększa (na niekorzyść nowych odkryć), niewielkim pocieszeniem jest odkrycie w 2008 roku w Brazylii ogromnych złóż ropy (złoże Carioca na głębokości ponad 5 000 m szacowane na około 33 Gigabaryłki). Wydaje się, że szczyt wydobycia ropy naftowej mamy już za sobą i jej dostępność będzie systematycznie malała. Podobnie wygląda sprawa z gazem ziemnym. Ogromne spożycie powoduje systematyczne wyczerpywanie tradycyjnych złóż (np. niektóre złoża na Morzu Północnym zostały już praktycznie wyczerpane). Tutaj jednak ciągle odkrywano nowe złoża (np. a Arktyce) i potencjalnie ogromne zasoby gazu zgromadzone są w postaci tzw. gazu łupkowego.

Trwająca od kilkunastu lat kampania dotycząca globalnego ocieplenia klimatu za podstawowego sprawcę zmian klimatycznych uważa dwutlenek węgla pochodzący z procesów spalania.

Nie dyskutując tu, czy raczej mają zwolennicy tej teorii, czy też jej przeciwnicy, z punktu widzenia światowych zasobów nośników energii ma ona pełne uzasadnienie.

Tabela 1. Rezerwy i zasoby energii pierwotnej (dane z 2001 roku wg Bocheńskiego).

Źródło energii	Rezerwy udokumentowane		Zasoby szacunkowe	
	Gtoe	ilość lat	Gtoe	ilość lat
1. Paliwa kopalne	778	-	-	-
- ropa naftowa	143	41	~ 200	125
- gaz ziemny	138	64	~ 400	210
- węgiel	506	251	~ 700	360
2. Energia jądrowa	55	82	~ 300	> 10 000

Kampania przeciwko ociepleniu klimatu oraz emisji tzw. gazów cieplarnianych spowodowała ogromne zainteresowanie i wręcz wymogła konkretne działania na rzecz pozyskiwania energii z alternatywnych, odnawialnych źródeł

Do odnawialnych źródeł energii powszechnie zalicza się przede wszystkim:

- energię wiatru,
- energię słoneczną,
- energię wód płynących,
- energię prądów i pływów morskich,
- energię geotermalną,

a także energię pozyskaną z biomasy oraz odpadów. Te ostatnie dwie kategorie budzą pewne wątpliwości, gdyż są one źródłem emisji ditlenku węgla, a próby uzasadnienia „zeroemisyjności” CO₂ spalania biomasy stanowią przykład raczej tzw. kreatywnej księgowości niż rzeczywistego ograniczania emisji dwutlenku węgla. Pomimo tych kontrowersji zarówno biomasa jak i odpady z całą pewnością mogą być źródłem energii odnawialnej, gdyż „produkcja” tego nośnika energii odbywa się w sposób ciągły, z dającą się obserwować prędkością. Nie podejmując dalszej dyskusji nad słusznością traktowania procesów energetycznego spalania biomasy jako „zero emisyjnego” w odniesieniu do CO₂, wykorzystanie odnawialnych źródeł energii z całą pewnością przynosi istotny efekt w postaci zmniejszenia presji na korzystanie z kopalnych, konwencjonalnych nośników energii, takich jak gaz, ropa czy węgiel.

Istotnym problemem, który pojawia się w tym miejscu jest sprawa dostępności odnawialnych źródeł energii oraz możliwości praktycznego wykorzystania energii. Postęp naukowo-techniczny sprawia, że dostępność i efektywność pozyskiwania energii z odnawialnych źródeł systematycznie rośnie (głównie w zakresie wy-

korzystania energii słonecznej oraz energii wiatru), jednak największym problemem będzie w przyszłości pozyskiwanie ciekłych nośników energii (napęd samochodów, samolotów itp.) Znane od ponad wieku technologie zgazowywania paliw stałych i dalszej przeróbki otrzymanego gazu syntezowego na paliwa ciekłe (np. synteza Fischera-Tropscha) są dziś przedmiotem intensywnych badań na całym świecie, przede wszystkim w kontekście zwiększenia wydajności oraz obniżenia kosztów.

Wydaje się więc, że istnieje szansa ucieczki z pułapki energetycznej i niedopuszczenia do katastrofy wieszczonej ponad 200 lat temu przez Malthusa (*Malthus 1925*).

3. Surowce

Najświeższe doniesienia literaturowe wskazują na to, że oprócz pułapki energetycznej czeka nas jeszcze pułapka surowcowa. Najnowsze dane pokazują, że światowe zasoby niektórych metali lub ich rud, a także innych ważnych pierwiastków drastycznie się skurczyły (tabela 2).

Szczególną rolę zajmuje tu informacja o gwałtownie topniejących złożach fosforytów i apatytów. Szczyt światowego wydobycia przewidywany jest na lata 2030-2032, a potem wydobycie będzie maleć i znacząco zmniejszy się podaż tego pierwiastka. Oznaczać to będzie krach dla światowego rolnictwa, silnie uzależnionego od nawozów sztucznych, w tym nawozów fosforowych. Wyczerpywanie się złóż niektórych metali, takich jak chrom, cynk, nikiel, miedź czy kadm spowoduje również drastyczny spadek produkcji w sektorze metalurgicznym. Ostatnio dotarły również informacje o kolejnych pierwiastkach, których światowa „konsumpcja” (sektor elektroniczny) w ostatnich latach gwałtownie wzrosła, a których

Tabela 2. Światowe zasoby niektórych metali lub ich rud, a także innych ważnych pierwiastków (wg Stenzel i inni, 2011).

Lp.	Pierwiastek	Wystarczalność zasobów [lat]
1	Bar (Baryt)	35
2	Chrom	16
3	Cynk	21
4	Cyrkon	33
5	Fluor (Fluoryt)	43
6	Fosfor (Apatyty, Fosforyty)	50-300
7	Glin (Aluminium, Boksyt)	133
8	Kadm	30
9	Miedź	39
10	Nikiel	49
11	Ołów	20
12	Potas	288
13	Wapń (Kaolin)	210
14	Wolfram	48

zasoby również nie są nieograniczone. Dotyczy to całej grupy pierwiastków ziem rzadkich (lantanowców) tj. ceru, dysprozu, europu, gadolinu, iterbu, lutetu, neodymu, i innych, których roczne zużycie wzrosło blisko 15-krotnie w ciągu ostatniej dekady i których podstawowym dostawcą na globalny rynek (w 95-97%) są Chiny. Przy dalszym takim tempie wzrostu konsumpcji udokumentowane światowe zasoby lantanowców starczą na około 70 lat (*Ecological Footprint 2010*).

4. Działania zapobiegawcze

W 1998 roku w Szwajcarii na Politechnice w Zurychu (ETH) powstała inicjatywa zwana „2000 Watt Society” (*Mechal 1998*). Twórcy tej inicjatywy dokonali prostego obliczenia: podzielili roczną produkcję (i konsumpcję) energii elektrycznej na świecie przez ilość mieszkańców naszej planety. Uzyskali wynik średni - około 2000W na mieszkańca. Porównali z tą wartością konsumpcję energii w wielu krajach świata uzyskując wartości od 18000W dla Islandii, przez

12000W dla Stanów Zjednoczonych, 6000W dla większości najbardziej rozwiniętych krajów Unii Europejskiej, 5000W dla Szwajcarii, 1 000W dla Indii, Pakistanu, Peru i Urugwaju, aż do ok. 200W dla Bangladeszu i Etiopii. Wskaźnik ten dla Polski (za rok 2008) wynosi ok. 3300W. W publikacji z 1998 roku poświęconej temu problemowi autorzy zasugerowali, że wszystkie kraje świata powinny podjąć działania zmniejszające swoją konsumpcję energii do średnioświatowego poziomu około 2000W, co pozwoli na rozwój krajów najbiedniejszych, a także oddalić widmo katastrofy energetycznej. Jak sami to określili zaproponowali światu wizję gospodarki połowy XXI wieku, gdyż właśnie rok 2050 uznali za moment, w którym, na bazie danych szwajcarskich będzie możliwe uzyskanie znaczącego obniżenia poziomu konsumpcji energii. Przyjęto, że odbywać się to będzie przede wszystkim poprzez poprawę efektywności wykorzystania energii:

- budynki: zmniejszenie zapotrzebowania budynków na energię z aktualnych

ok. 190 kWh/m² do 10-20 kWh/m² (standard tzw. „domu pasywnego”) (Mwasha 2011),

- przemysł: zmniejszenie energochłonności produkcji o średnio około 65% w stosunku do stanu aktualnego; wzrost produkcji o ok. 50% w ciągu najbliższych 50 lat (Chen 2011),
- transport: rozwój nowoczesnych zbiorowych środków transportu i zmniejszenie zapotrzebowania na energię o ok. 65% (Piguet, 2011),
- nowe materiały, energooszczędność, recykling: rozwój recyklingu i ponownego użycia energochłonnych surowców odpadowych, w tym przede wszystkim metali, papieru, szkła, asfaltu i tworzyw sztucznych, zastępowanie tradycyjnie stosowanych materiałów wymagających dużych nakładów energii do wytworzenia nowymi materiałami lub nowymi technologiami, bardziej efektywne wykorzystanie materiałów i surowców, zintensyfikowane wykorzystania produktów, pojazdów, maszyn itp. (Ahmad 2012), a także poprzez coraz szersze wykorzystywanie odnawialnych źródeł energii, eliminujące tradycyjne źródła na paliwa kopalne oraz powszechne wprowadzenie kogeneracji, nawet w największych obiektach energetycznych.

Wprowadzenie opisanych powyżej zasad powinno pozwolić na zmniejszenie udziału energii pochodzącej z paliw kopalnych z obecnego poziomu ok. 60% do 35% w roku 2050 oraz ogólnego zmniejszenia zapotrzebowania na energię o około 25%. Zdaniem twórców inicjatywy osiągnięcie poziomu konsumpcji energii w Szwajcarii na poziomie 2 000 W na energię około 25%. Zdaniem twórców inicjatywy osiągnięcie poziomu konsumpcji energii w Szwajcarii na poziomie

2000W na mieszkańca będzie możliwe około roku 2150.

Podobne działania podjęli w ostatnim czasie również Niemcy. Zgodnie z raportem (Faulstich 2011) przygotowanym w roku 2011 przez zespół ekspertów na zlecenie Niemieckiego Ministerstwa Badań i Rozwoju do roku 2030 udział energii odnawialnej w bilansie energetycznym Niemiec ma przekroczyć 50%. Podobne inicjatywy pojawiają się również w innych, najbogatszych i najbardziej uprzemysłowionych krajach Europy: Austrii, Szwecji, Danii, Holandii, Belgii czy Francji.

5. Kierunki badań

Wydaje się, że widmo nieuniknionej katastrofy energetycznej i surowcowej powoduje, że w ostatnich latach podjęte zostały liczne działania na rzecz opracowania i wdrożenia nowych technologii, które pozwolą na utrzymanie dzisiejszego poziomu życia i wzrostu gospodarczego w okresie malejącej podaży surowców, nośników energii.

W zakresie technologii pozyskiwania energii ogromny nacisk położony został na technologie zgazowania paliw stałych węgla, biomasy czy odpadów oraz technologie przetwarzania powstałego gazu syntezowego na ciekłe frakcje węglowodorów w wyniku zmodyfikowanej syntezy Fischera-Tropscha. Pojawiły się w tym obszarze nowe technologie np. plazmowego zgazowania odpadów i biomasy, które jednak ciągle znajdują się na etapie badań i powiększania skali. Stało się to sygnałem dla wielu środowisk do wieszczenia niechybnego upadku konwencjonalnych metod odzyskiwania energii z odpadów i zachęt w kierunku jak najszybszego zastosowania tych do końca jeszcze niesprawdzonych technologii do rozwiązania bieżących problemów w zakresie gospodarki odpadami komunalnymi

w Polsce. Najnowsze doniesienia mówią jednak o licznych problemach, jakie stwarzają te technologie (np. zgazowanie plazmowe), wysokich wymaganiach, jeżeli chodzi o wartość opałow materialu podawanego zgazowania oraz bardzo wysokich kosztach jednostkowych. Z całą odpowiedzialnością należy więc dziś stwierdzić, że technologie te mają szansę stać się technologiami jutra, jednak w chwili obecnej są one całkowicie nieopłacalne ekonomicznie, a także nie osiągnęły jeszcze stopnia rozwoju pozwalającego na ich bezpieczne i efektywne stosowanie i wymagają jeszcze wielu lat badań. Podobnie wygląda sprawa z wykorzystaniem procesu pirolizy materialów stałych (odpadów, biomasy) i pozyskiwaniem tą drogą gazowych węglowodorów z przeznaczeniem do dalszego przerobu lub przetworzenia na energię cieplną i elektryczną. Żadna z istniejących technologii jak dotąd nie uzyskała stopnia rozwoju pozwalającego na jej bezpieczne i efektywne stosowanie w skali przemysłowej. Jest więc otwarty ogromny obszar badań nad efektywnymi technologiami pozyskiwania paliw ciekłych z paliw stałych i jak najbardziej efektywnym odzyskiwaniem energii zawartej w odpadach oraz biomase, które z natury swojej są paliwem odnawialnym. Obszar ten jest w sposób oczywisty uzupełniony o badania nad niskoemisyjnymi procesami spalania, ograniczaniem emisji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych a także nad metodami bezpiecznego dla środowiska wykorzystania stałych produktów spalania.

W zakresie pozyskiwania surowców w ostatnim roku pojawiły się trzy bardzo ciekawe informacje. Pierwsza z nich, podana w grudniu 2011 roku, to fakt, iż w żużlach i popiołach z procesu termicznego przekształcania odpadów we wszystkich (ponad 400) spalarniach w Europie zawarte jest ponad 200000 Mg alumi-

nium, które może (i powinno) być odzyskane. Druga informacja - zawartość cynku w żużlach i popiołach z procesu termicznego przekształcania odpadów jest niejednokrotnie zbliżona do zawartości tego pierwiastka w rudach cynku. Trzecia informacja - zawartość fosforu w popiołach z procesu spalania osadów ściekowych jest bardzo wysoka i popioły te mogą w przyszłości stanowić istotne źródło fosforu dla produkcji nawozów sztucznych (*Wzorek 2006*). Informacje te otwierają więc kolejny ogromny obszar badań nad odzyskiem niektórych pierwiastków z żużli i popiołów po termicznym przekształcaniu odpadów. Zagadnieniom tym poświęcona była specjalna konferencja zorganizowana we wrześniu ubiegłego roku w Kopenhadze, na której zaprezentowano potencjał surowcowy, jaki stanowią żużle i popioły oraz przedstawiono wyniki pierwszych prac badawczych nad technologiami odzysku. Wydaje się więc, że jest to kierunek wybitnie przyszłościowy, choć być może jeszcze dziś nieopłacalny ekonomicznie.

Szkoda tylko, że pokazane powyżej przyszłościowe obszary badań nie znalazły się (poza produkcją biopaliw) w katalogu działań innowacyjnych określonych w dokumencie zatytułowanym „Foresight Technologiczny Przemysłu - Insight 2030” opracowanym w 2011 na zlecenie Ministerstwa Gospodarki (*Foresight 2011*).

7. Posumowanie

Wobec wydaje się prawie nieuchronnej katastrofy energetycznej i surowcowej idea zrównoważonego rozwoju wydaje się pewnym remedium. Oczywistym jest, że kontynuowanie obecnych zasad gospodarowania prowadzi prostą drogą do upadku naszej cywilizacji, przewidywanej już pod koniec XVIII wieku przez Malthusa, w dającym się niestety przewidzieć hory-

zombie czasowym. Podstawowa zasada zrównoważonego rozwoju tj. takiego rozwoju, który powinien zaspokajać potrzeby dzisiejszego pokolenia, nie zagrażając zarazem możliwościom zaspokojenia potrzeb przyszłych pokoleń zmusza nas do zmiany systemu myślenia oraz systemu gospodarowania. Wydaje się to całkiem realne, choć z pewnością niełatwe w realizacji.

Wyzwania, przed jakimi stoimy otwierają przed środowiskiem specjalistów z zakresu inżynierii środowiska szerokie perspektywy działań. w pierwszej kolejności należy tu wymienić absolutnie konieczną akcję edukacyjną uświadamiającą społeczeństwu i decydującym konieczność podjęcia konkretnych działań. W drugiej kolejności otwierają się ogromne perspektywy badawcze w dwóch ogromnych obszarach badań - w zakresie technologii pozyskiwania energii, w tym paliw ciekłych oraz w zakresie odzysku surowców i energii z materiałów odpadów (Pereira 2012).

Przyjęta przez Unię Europejską polityka w najbliższych latach wyraźnie promować będzie ideę „społeczeństwa recyklingu”, w który to obszar doskonale wpisują się przedstawione powyżej kierunki badawcze (Promowanie 2005).

Jest więc dziś czas na podjęcie poważnej dyskusji nad przyszłym modelem stosunków gospodarczych, eksploatacji zasobów oraz ochrony środowiska naturalnego a także kierunków rozwoju i badań prowadzonych w obszarze szeroko rozumianej inżynierii środowiska.

Literatura

- AHMAD W., SOSKOLNE C. L., ACHMED T., 2012 Strategic thinking on sustainability: challenges and sectoral roles., *Environmental Development and Sustainability*, 14, 67–83;
- BOCHEŃSKI C., BOCHEŃSKA A., 2008, Ocena zasobów ropy naftowej perspektywy jej substytucji biopaliwami., *MOTROL*, 10, 23-30;
- BP Statistical Review of World Energy, *British Petroleum*, June 2011;
- CHEN Y., CHEN C. Y., HSIEH T., 2011 Exploration of sustainable development by applying green economy indicators. *Environmental Monitoring Assessment*, 182, 279–289;
- Ecological Footprint Atlas 2010.*, Global Footprint Network, Oakland, 2010;
- FAULSTICH M., 2011, Wege zur 100 % erneubaren Stromversorgung, *Sachverständigenrat für Umweltfragen*
- Foresight Technologiczny Przemysłu - *Insight 2030.*, Polska Izba Gospodarcza Zaawansowanych Technologii, Warszawa 2011;
- MALTHUS T. - *Prawo ludności.* - Warszawa 1925.
- MARECHAL F., FAVRAT D., JOCHEM E. 2005, Energy in the perspective of the sustainable development: The 2000 w society challenge, *Resources, Conservation and Recycling*, 44 (3), 245-262;
- MEADOWS D. H., MEADOWS D. L., RANDERS J., Behrens W. B., *Granice wzrostu*, Warszawa 1973, PWE;
- MOKRZYCKI E., NEY R., SIEMEK J. 2008 Światowe zasoby surowców energetycznych - wnioski dla Polski. *Rynek Energii*, 6;
- MWASHA A., WILLIAMS R. G.; IWARO J. 2011 Modeling the performance of residential building envelope: The role of sustainable energy performance indicators. *Energy & Buildings*, 43 (9), 2108-2117;
- PEREIRA T., 2012, The transition to a sustainable society: a new social contact, *Environmental Development and Sustainability*, 14, 273-281;

- FIGUET P., BLUNIER P., LEPAGE M. L., MAYER M. A., OUZILLOU O. 2011, a new energy and natural resources investigation method: Geneva case studies, *Cities*, 28, 567–575;
- Promowanie zrównoważonego wykorzystania zasobów: Strategia tematyczna w sprawie zapobiegania powstawaniu odpadów i ich recyklingu. - *Komunikat Komisji dla Rady, Parlamentu Europejskiego, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów* - COM(2005) 666, Bruksela, 21.12.2005;
- STENZEL F., MOCKER M., LÖH I., FAULSTICH M. Resource efficiency of bottom ash. *Conference "From ashes to metals - Bottom ash from waste to energy plants as a material resource"*, Copenhagen, 6th September 2011;
- WZOREK Z., LENIK E., GORAZDA K., WILKOSZ A. 2006, Popioły ze spalania odpadów z przemysłu mięsnego i osadów ściekowych jako źródło fosforu., *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 3, 83-90;

ZASTOSOWANIE DITLENKU WODORU DO USUWANIA WWA ZE ŚCIEKÓW KOKSOWNICZYCH

THE USE OF HYDROGEN DIOXIDE TO REMOVE PAHS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER

Maria Włodarczyk-Makuła, Agnieszka Turek

Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska,
email: mwm@is.pcz.czest.pl, agnieszkaturek2@interia.pl

ABSTRACT

Investigations of carcinogenic PAH removal from industrial wastewater using hydrogen dioxide. H_2O_2 to water dosed in amounts of 50 mg/l, 100 mg/l, 300 mg/l, 600 mg/l, 900 mg/l, 1000 mg/l and 2000 mg/l. In the wastewater before and after oxidation was determined also (in addition to PAHs), total organic content (COD, TOC), pH, nitrate nitrogen, ammonium nitrogen, total nitrogen. Quantitative and qualitative analysis of PAHs was performed using GC-MS system. The initial total content of 16 PAHs (EPA) in coke wastewater was 97 mg/l, including the carcinogenic compounds accounted for 53%. After oxidation of the greatest deficit of eight PAHs, reaching 84%, was recorded at a dosage of oxidant of 900 mg/l.

Key words: oxidation, H_2O_2 , PAHs, GC-MS, industrial wastewater.

1. Wprowadzenie

Wykazano w badaniach i opisano w literaturze, że ścieki pochodzące z przeróbki paliw (koksownicze, petrochemiczne) są najbardziej obciążone zanieczyszczeniami organicznymi (Zhao i wsp. 2006; Bartulewicz i wsp. 1997). Obecność WWA w ściekach koksowniczych potwierdzają doniesienia literaturowe (Mielczarek i wsp. 2011) i badania własne (Włodarczyk-Makuła 2007, 2011; Smol i wsp. 2012). Bartkiewicz (2006) podaje, że zawartość związków organicznych wyrażonych jako utlenialność może sięgać 1000 mg/dm³ a stężenie azotu ogólnego i fenoli lotnych może być odpowiednio w granicach: od 980 do 6500 i od 260 do 3000 mg/dm³.

Spośród 16 związków aromatycznych z listy EPA, osiem wykazuje działanie rakotwórcze lub/i mutagenne oraz teratogenne. Toksyczność tych związków zale-

ży głównie od budowy oraz od warunków środowiskowych. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości 8 węglowodorów wymienianych w literaturze jako rakotwórcze.

Badania toksykologiczne wykazały, że WWA same w sobie nie są rakotwórcze, lecz dopiero ich pochodne, które powstają w środowisku lub w organizmach wyniku przemian metabolicznych (Brown i wsp. 2003). Pochodne WWA mogą powstawać w wyniku reakcji z innymi składnikami matrycy (fluorowcowanie, nitrowanie, sulfonowanie, alkilowanie, acylowanie) (Kupryszewski 1997). Węglowodory ulegają także reakcjom utleniania i fotochemicznej degradacji. Produktami utleniania węglowodorów mogą być diole, chinony i aldehydy. Dlatego przykładowo, benzo(a)piren może występować w postaci pochodnych takich jak benzo(a)piren-1,6-

dion, oraz benzo(a)piren-3,6-dion (Brown i wsp. 2003; Jamróz i wsp. 2002).

Tabela 1. Wybrane właściwości 8 WWA.

WWA	l.pierść	Rozpuszczalność w wodzie w temp. 25°C, µg/l	Kancerogenność/mutagenność ¹⁾
BaA	4	14	+ / ++
Ch	4	2	+ / ++
BbF	5	1,2	+++ / ++
BkF	5	0,55	+ / ++
BaP	5	3,8	++++ / +++
DahA	5	0,50	++ / ++
IP	6	62	+ / +
BghiP	6	0,26	+++ / ++

¹⁾ – aktywność, + słaba, ++ średnia, +++ silna, ++++ bardzo silna

W polskich aktach prawnych dotyczących warunków wprowadzania ścieków oczyszczonych do odbiorników nie podaje się dopuszczalnych wartości WWA. Jednak według obecnie obowiązujących Rozporządzeń Ministra

Środowiska z 2006 r. oraz 2009 r. WWA można zaliczyć do substancji, które ze względu na właściwości rakotwórcze, mutagenne powinny być eliminowane ze ścieków (Dz. U Nr 137, 2006; Dz. U Nr 27, 2009). WWA są natomiast wymienione w Rozporządzeniu dotyczącym klasyfikacji wód powierzchniowych i podziemnych oraz prowadzeniu ich monitoring (Dz. U Nr 81, 2009). Ponieważ wykazano obecność WWA w oczyszczonych ściekach, dlatego ważne jest opracowanie procesów doczyszczania ścieków pozwalających na skuteczne ich usuwanie. Do oczyszczania ścieków przemysłowych coraz częściej stosuje się zaawansowane metody utleniania zanieczyszczeń organicznych - AOP (Advanced Oxidation Process). Metody te polegają na wytworzeniu rodnika hydroksylowego, który pozwala na rozkład związków organicznych do CO₂ i H₂O. Najczęściej stosowa-

nymi czynnikami wywołującymi generowanie rodników hydroksylowych są ditlenek wodoru, nadmanganian, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki lub metody skojarzone polegające na łącznym działaniu reagenta chemicznego z naświetlaniem lub nadźwiękawianiem (Wąsowski i wsp. 2002; Brown i wsp. 2003; Dugay i wsp. 2002; Marttinnens i wsp. 2003; Xia i wsp. 2009). Celem badań opisanych w pracy było określenie skuteczności usuwania kancerogennych WWA (benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3,c,d)-piren, dibenzo(a,h)-antracen, benzo(g,h,i)-perylene) ze ścieków koksowniczych z wykorzystaniem ditlenku wodoru. Sprawdzono także zmiany wartości ogólnych wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT, OWO podczas procesu.

2. Metodyka badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych powstających podczas oczyszczania gazu koksowniczego. W praktyce ścieki te kierowane są do zakładowej oczyszczalni biologicznej. Próbkę ścieków pobrano jako chwilowe i wstępnie scharakteryzowano oznaczając podstawowe wskaźniki takie jak pH, ChZT, OWO, N_{ogólny}, N-NO₃⁻, N-NH₄⁺. Oznaczono stężenia 16 WWA w tym 8 związków kancerogennych (BaA, Ch, BkF, BbF, BaP, DahA, BghiP, IP) uznając je jako początkowe.

Badania technologiczne polegały na wprowadzeniu do pobranych próbek ścieków przyjętych ilości 30% roztworu ditlenku wodoru. Dawka reagenta wynosiła odpowiednio: 50 mg/l, 100 mg/l, 300 mg/l, 600 mg/l, 900 mg/l, 1000 mg/l, 2000 mg/l. Próbkę wymieszano i pozostawiono w warunkach laboratoryjnych przez okres 60 minut. Po tym czasie oznaczono WWA

oraz powtórzono analizę wskaźników fizyczno - chemicznych w ściekach.

Metodyka analityczna WWA

Analiza WWA obejmowała wstępne przygotowanie próbek oraz ilościowe oznaczenie chromatograficzne. Wstępnym etapem była ekstrakcja substancji organicznych ze ścieków. Do 500 ml ścieków dodawano rozpuszczalniki: metanol, cykloheksan, dichlorometan w stosunku objętościowym 20:5:1. Następnie poddano wytrząsaniu przez 60 minut utrzymując stałą amplitudę. Ekstrakty oddzielono od próbki ścieków poprzez odwirowanie. Następnie ekstrakty oczyszczano w warunkach próżniowych (SPE) na kolumnkach wypełnionych żelem krzemionkowym (kondycjonowanie wypełnienia prowadzono mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu v/v 1:5 trzykrotnie w ilości 3 ml). Otrzymany ekstrakt zatężono do objętości 2 ml w strumieniu azotu. Końcowym etapem było oznaczenie ilościowe i jakościowe, które prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym (GC-MS-QP2010 PLUS SHIMADZU). Analizę przeprowadzono na kolumnie ZB-5 ms o długości 30 m i średnicy 0,25 mm. Jako gazu nośnego używano hel, którego przepływ ustalono na 1,08 ml/min. Objętość zastrzyku wynosiła 1 μ l, split 1:5. Początkowa temperatura pieca ustalona na poziomie 140°C utrzymywana była przez 1 min. Następnie wzrastała do 240°C z szybkością 15°C/min., po czym z prędkością 4°C/min. do 275°C i ostatecznie z przyrostem 10°C/min. do 320°C. Końcowa temperatura utrzymywana była przez 5 min. Uzyskane chromatogramy były analizowane za pomocą SIM. Oznaczenie jakościowe i ilościowe wykonano w oparciu o wzorzec zewnętrzny 16 WWA o stężeniu 200 ng/ml. Zmiany stężenia WWA określono na podstawie

analizy ścieków przed i po procesie utlenienia. Oznaczenia prowadzono w dwóch powtórzeniach. Do określenia istotności zmian stężenia WWA wykorzystano test t-Studenta. Przyjęto przedział ufności wynoszący 0,95, stopień swobody 2. Dla wyników wykonywanych w dwóch powtórzeniach teoretyczna wartość t_d wyniosła 4,303 (Zgirski i wsp. 1998).

3. Wyniki badań i dyskusja

Badania wstępne

Wstępnym etapem prowadzonych badań było wykonanie podstawowych oznaczeń wskaźników chemicznych dla ścieków koksowniczych przed i po procesie utleniania (tabela 2).

Pobrane ścieki charakteryzowały się dużym obciążeniem związkami organicznymi, co potwierdzają wartości wskaźników ChZT i OWO. Po procesie utleniania pozostały na tym samym poziomie tzn. wartość ChZT ścieków zmniejszyła się jedynie od 3% do 5% w odniesieniu do początkowej. Obliczenia statystyczne wykazały, że wprowadzenie utleniacza, lecz dopiero w dawce większej od 600 mg/l, był statystycznie istotny. Wartość OWO ulegała niewielkim wahaniom pozostając na poziomie wartości oznaczonej jako początkowa w ściekach. Obliczenia statystyczne wykazały, że wprowadzenie tlenu wodoru nie miało istotnego wpływu na zmiany tego wskaźnika. Po przeprowadzeniu procesu istotne różnice wystąpiły przy stężeniu azotu amonowego i ogólnego. Można przypuszczać, że pod wpływem H₂O₂ nastąpiła zmiana stopnia utlenienia azotu z +IV lub +III na -III.

Zmiany ilościowe WWA

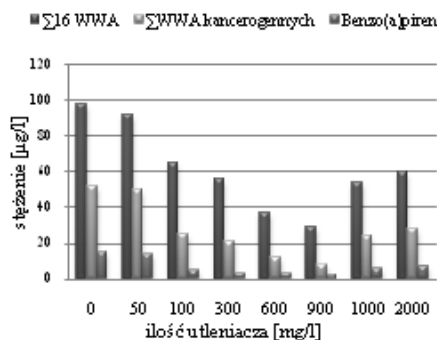
Stężenie początkowe 16 WWA w ściekach koksowniczych wynosiło 97 μ g/l. Stężenie związków kancerogennych wynosiło średnio 52 μ g/l, co stanowiło 53% sumarycznej ilości 16 WWA. Stężenie

benzo(a)pirenu stanowiło 15% sumarycznego stężenia 16 WWA, a 28% sumarycznej ilości rakotwórczych węglowodorów (rysunek. 1).

Wprowadzenie utleniacza do ścieków w ilości 50 mg/l nie wywołało znaczących zmian w usuwaniu węglowodorów (16 WWA- 5,4%, 8 WWA - 3,7%). Gdy natomiast ilość ditlenku wodoru wynosiła 600 mg/l odnotowano usunięcie 16 WWA na poziomie 62% (37 µg/l), a ośmiu węglowodorów - na poziomie 77% (12 µg/l). Większa skuteczność redukcji WWA osiągnięto dodając utleniacz w ilości 900 mg/l. Wtedy końcowe stężenia oraz procentowe usunięcie 16 WWA i 8 WWA wynosiły odpowiednio 29µg/l (70%) i 8,2µg/l (84%).

Wyniki zmian stężenia poszczególnych ośmiu rakotwórczych węglowodorów w ściekach koksowniczych w zależności od ilości dodawanego utleniacza przedstawiono na rysunku 2.

W ściekach przed procesem utleniania dominującymi związkami w grupie kancerogenów były: benzo(a)piren stanowiący 28% (15 µg/l) i chryzen 21% (11µg/l).



Rys. 1. Zmiany stężeń 16 WWA i węglowodorów kancerogennych (w tym BaP) w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania

Przy zastosowaniu utleniacza w ilości 600 mg/l i 900 mg/l zawartość procentowa pierwszego z nich (BaP) pozostała na poziomie 28%-30%, a chryzenu - 32%. Udział procentowy pozostałych związków w mieszaninie nie ulegał znaczącym zmianom podczas badań technologicznych. Procentowe usunięcie poszczególnych węglowodorów przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 2. Wybrane wskaźniki fizyczno-chemiczne ścieków koksowniczych.

Oznaczenie	Jednostka	Dawka utleniacza (H ₂ O ₂) [mg/ l]					
		0	50	100	300	600	900
pH	-	8,9	8,9	8,9	8,7	8,6	8,6
NO ₃ ⁻	mg /l	0,51	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
NH ₄ ⁺	mg /l	444	568	575	570	577	552
N _{og}	mg /l	838	850	846	868	1010	976
ChZT	mg/l	5204	4977	5042	4963	5038	5019
OWO	mg /l	1360	1355	1350	1365	1260	1365

Tabela 3. Procent usunięcia WWA w zależności od dawki utleniacza.

WWA	Dawka utleniacza (H ₂ O ₂) [mg/l]						
	50	100	300	600	900	1000	2000
Benzo(a)antracen	+ 32 ¹⁾	15	18	70	81	24	28
Chryzen	19	27	45	63	76	42	41
Benzo(b)fluoranten	+3,5 ¹⁾	57	67	94	96	53	48
Benzo(k)fluoranten	7	67	47	84	94	55	46
Benzo(a)piren	6	66	76	77	83	61	49
Indeno(1,2,3,c,d)piren	11	61	80	83	90	75	50
Dibenzo(a,h)antracen	21	75	73	80	87	78	77
Benzo(g,h,i)perylene	12	79	73	78	80	78	50
∑8 kancerogennych ²⁾	3,7	51	59	77	84	53	45

¹⁾- stężenie większe od początkowego

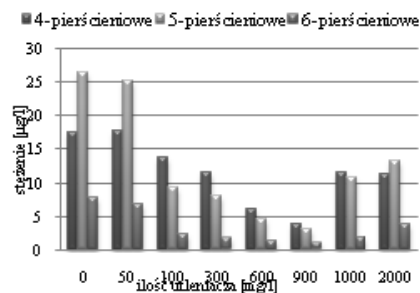
²⁾- procenta usunięcia obliczono przyjmując stężenie początkowe ∑8 WWA jako 100%.

Największe ubytki stężenia wszystkich badanych WWA w odniesieniu do sumarycznego stężenia ośmiu węglowodorów (kancerogennych) uzyskano przy zastosowaniu ditlenku wodoru w ilości 600 mg/l i 900 mg/l. Wtedy efektywność usunięcia benzo(a)pirenu była odpowiednio na poziomie 77% i 83%, a końcowe stężenie tego węglowodoru nie przekraczało 3,5 μg/l. Największy, ponad 90%, stopień usunięcia odnotowano w przypadku węglowodorów należących do benzofluorantenów (BbF i BkF) oraz indeno (1,2,3,c,d)pirenu. Z obliczeń statystycznych wynika, że wprowadzenie ditlenku wodoru w dawce 900 mg/l była statystycznie istotna dla zmian stężenia WWA.

Zmiany 8 WWA z podziałem na ilości pierścieni przedstawiono na rysunku 3.

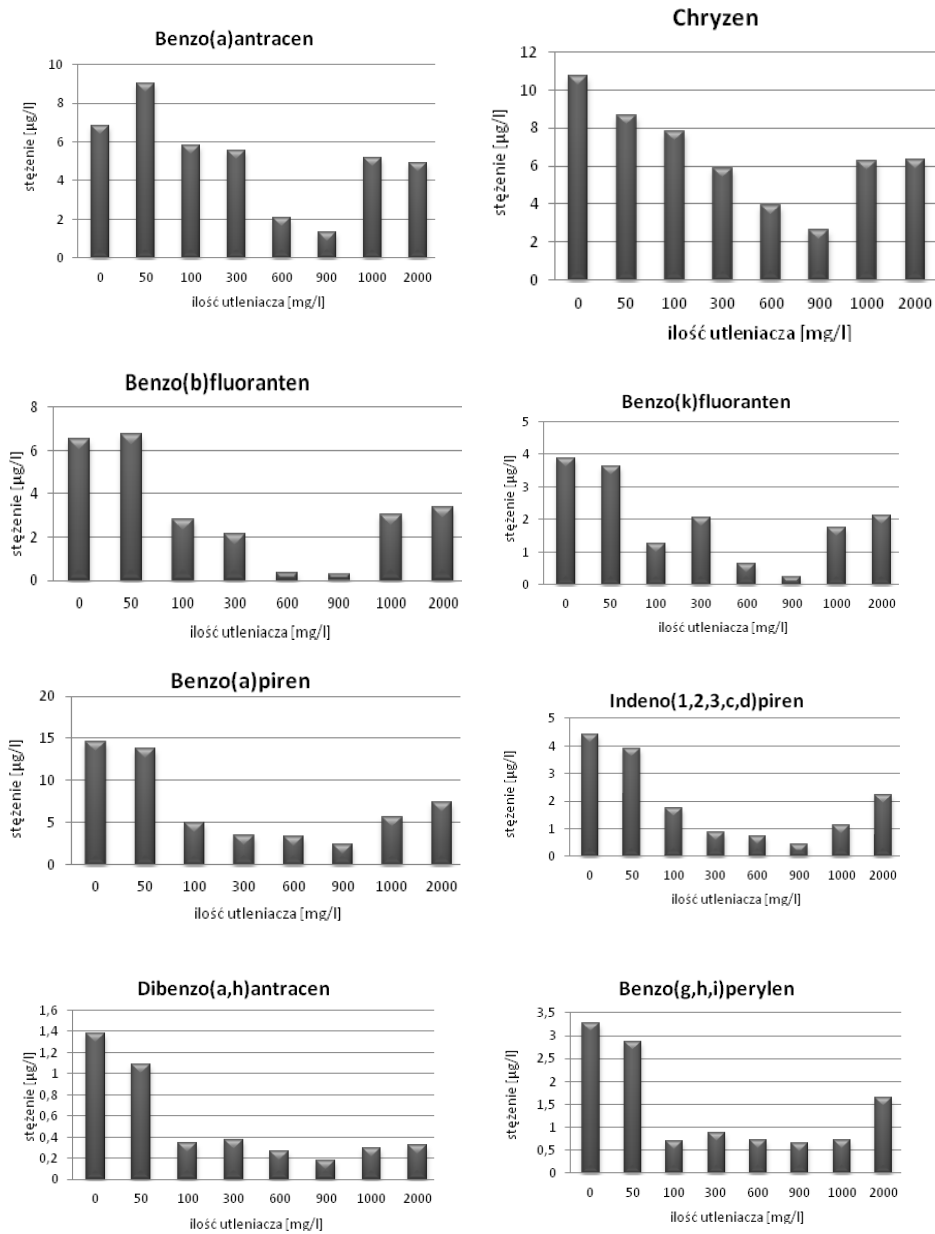
Sumaryczne stężenie 4-pierścieniowych węglowodorów (benzo(a)antracen, chryzen) w ściekach wynosiło 18 μg/l. Największy (78%) ubytek tych związków osiągnięto przy dawce 900 mgH₂O₂/l, a stężenie końcowe nie przekraczało 4 μg/l. Początkowe stężenie 5-pierścieniowych węglowodorów w pobranych

ściekach wynosiło 26 μg/l stanowiąc 27% sumy 16 WWA. Ilość utleniacza wynosząca 50 mg/l nie wpłynęła na zmiany stężenia badanych węglowodorów aromatycznych (4%). W miarę zwiększania ilości ditlenku wodoru do 900 mgH₂O₂/l stopień redukcji wzrastał od 50% do 88%.



Rys. 3. Zmiany sumarycznego stężenia 4-, 5- i 6-pierścieniowych WWA w ściekach podczas utleniania.

Początkowe stężenie węglowodorów 6-pierścieniowych w pobranych ściekach wynosiło 7,7 μg/l. Stężenia badanych związków zmieniały się w sposób zróżnicowany.



Rys. 2. Zmiany stężeń 8 WWA w ściekach koksowniczych w zależności od ilości dodanego utleniacza.

Tabela 4. Wartości rozkładu t – Studenta ($t_d = 4,303$) dla grup WWA.

WWA	Dawka utleniacza (H ₂ O ₂) [mg/ l]						
	50	100	300	600	900	1000	2000
Suma 16 WWA	1,2	2,0	13	4,8	4,6	12	1,1
Suma 8 WWA	1,6	6,0	7,8	12	5,6	16	2,6
4- pierscieniowy	3,2	11	1,4	62	5,7	28	3,0
5 – pierścieniowy	0,84	5,4	25	9,3	7,3	84	2,5
6 – pierścieniowy	1,2	5,9	10	8,6	7,8	12	2,8

Przy niskiej dawce ditlenku wodoru ubytek stężeń tych WWA był rzędu 12%, a przy wyższych (50 mg/l, 100 mg/l, 300 mg/l, 600 mg/l, 900 mg/l, 1000 mg/l) wahał się od 68% do 86%. Największa ilość (2000mg/l) utleniacza nie poprawiła skuteczności usunięcia tych węglowodorów, gdyż spadek stężenia nie przekraczał 50%. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że optymalna dawka utleniacza wynosiła 900 mg/l. Uzyskano wtedy 86%-e obniżenie stężeń większości badanych węglowodorów. (Indeno(1,2,3,c,d)piren -90%, a benzo-(g,h,i)perylen - 80%).

Obliczenia statystyczne wykazały, że zmiany sumarycznego stężenia 16 WWA były istotne przy dawkach utleniacza od 300 mg/l do 1000 mg/l (wyznaczona wartość t_d była większa od wartości krytycznej) (tabela 4.).

W odniesieniu do sumy 8 WWA oraz 5- i 6-pierścieniowych węglowodorów zanotowano istotną statystyczną zależność pomiędzy stężeniem początkowym a ilością dodawanego utleniacza w zakresie od 100 mg/l do 1000 mg/l. Redukcja węglowodorów 4-pierścieniowych była istotna przy dawkach utleniacza 100 mg/l, 600 mg/l, 900 mg/l oraz 1000 mg/l. Po

wprowadzeniu ditlenku wodoru do ścieków koksowniczych odnotowano ubytki stężenia badanych węglowodorów, natomiast ogólne wskaźniki zanieczyszczeń organicznych (ChZT, OWO) pozostały na tym samym poziomie. Najprawdopodobniej jest to wynikiem powstawania pochodnych analizowanych związków. Wstępna identyfikacja tych pochodnych wskazała na obecność w ściekach indeno(2,1,-c)pirydyny, dibenzopyrolu oraz indeno(1,2,-b)pirydyny. Jednoznaczne potwierdzenie ich występowania wymaga jednak dalszych badań i szczegółowej interpretacji otrzymanych chromatogramów.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Wysokie wartości ChZT i OWO potwierdziły, że ścieki koksownicze były wysoko obciążone związkami organicznymi.
- Sumaryczne stężenie 16 WWA w ściekach koksowniczych wynosiło 97 µg/l, a związki kancerogenne stanowiły 53%.
- Badania wykazały, że zastosowanie ditlenku wodoru ma wpływ na zmiany

stężenia kancerogennych węglowodorów.

- Efektywność usunięcia WWA ze ścieków po wprowadzeniu ditlenku wodoru (w przyjętych dawkach) była w granicach:
- od 0% do 78% dla 4-pierścieniowych,
- od 4,4% do 88% dla 5-pierścieniowych,
- od 12% do 86% dla 6-pierścieniowych,
- od 6% do 83% dla benzo(a)pirenu.
- Dla sumarycznej ilości kancerogennych WWA, skuteczność usuwania była największa (84%) przy zastosowaniu ditlenku wodoru w dawce wynoszącej 900 mg H₂O₂/l.

Pracę wykonano w ramach BS-PB-402-301/2011

Literatura

- BARTKIEWICZ B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, PWN, Warszawa 2006.
- BARTULEWICZ E., BARTULEWICZ J., GAWŁOWSKI J., Oznaczenie WWA w wodzie i ściekach; Materiały Konferencyjne Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach, PZH, Warszawa 1997, s 95-109
- BROWN G.S., BARTON L.L., THOMSON B.M., 2003, Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons, *Waste Management*, Nr 23, s. 737-740.
- DUGAY A., HERRENKNECHT C., CZOK M., GUYON F., PAGES N., 2002, New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis, *Journal of Chromatography*, Nr 958, s. 1-7.
- Dz. U Nr 137, poz. 984, 2006, Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
- Dz. U Nr 27, poz. 169, 2009 Rozporządzenie Ministra Środowiska zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
- Dz. U Nr 81. poz. 685, 2009, Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych.
- JAMRÓZ T., LEDAKOWICZ S., MILLER J., SENCIO B., 2002, Toksyczność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i produktów ich rozkładu, *Inżynieria i aparatura chemiczna*, Nr 3, s. 45-46.
- MARTTINNENS K., KETTUNEN R. H., RINTALA J. A., 2003, Occurrence and removal of organic pollutants in sewage and landfill leachates, *The Science of the Total Environ.*, Nr 301, s. 1-3.
- KUPRYSZEWSKI G., *Wstęp do chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1997
- MIELCZAREK K., BOHDZIEWICZ J., KWARCIĄK-KOZŁOWSKA A., 2011, Porównanie efektywności oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych z zastosowaniem procesów koagulacji oraz pogłębionego utleniania, *Inżynieria Ekologiczna*, Nr 4, s. 184-194.
- MARZENA SMOL M., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., 2012, Wstępne usuwanie WWA ze ścieków koksowniczych, *LAB Laboratorium Aparatura Badania*, Vol.17 Nr. 1, s 28-31.

- WĄSOWSKI J., PIOTROWSKA A., 2002, Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębianego utlenienia, *Ochrona Środowiska*, Vol. 2, Nr 85, s. 27-32.
- WŁODARCZYK-MAKUŁA M., Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Monografie Nr 126, Częstochowa 2007.
- WŁODARCZYK-MAKUŁA M., 2011, Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania, *Rocznik Ochrona*.

WPLYW MOCY PROCESORÓW ULTRADŹWIĘKOWYCH NA ODWADNIANIE OSADÓW ŚCIEKOWYCH

EFFECT OF ULTRASOUND POWER ON THE SEWAGE SLUDGE DEWATERING

Paweł Wolski

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska,
e-mail: pwolski@is.pcz.czest.pl

ABSTRACT

The several methods of final waste disposal in Poland the dominant mode is storage (according to gus in 2008 was deposited in landfills 86.7% of municipal waste). According to the directive of the EU on 1 January 2013 cannot be disposed of sewage sludge in a landfill. This forces the need to seek more efficient methods for their final development, not treating sewage sludge as a typical waste

Sludge management is carried out at each sewage treatment plant, consuming around 50% of the cost of construction and operation. Their disposal includes a range of processes to primarily reduce the volume of sediment, which is achieved by exposing them to the final drainage. To increase the ability to water donate the sludge is subjected to conditioning. Among the numerous methods supporting the donation of water for power ultrasonic field is used that does not produce secondary and additional pollution of the environment. Sonication of sludge is carried out using ultrasonic processors of different power.

The study used sludge from wastewater treatment existentially-economic, treated with UD field using three ultrasonic processors of different power: 1500 W, 750 W, 180 w sonication of sludge was carried out under static conditions using 60% amplitude and 80%, corresponding to a specific wavelength for each of the processors. Sludge were exposed to different exposure times (2, 4, 6, 8, 10 minutes) and at different volume attempts (0.25, 0.5, 1 dm³). The capillary suction time (CSK) and compaction curves were determined.

With three ultrasonic processors for each of them experienced an increase in the proportion of deposits CSK studied with increasing sonication time and CPU power. The disintegration of the ultrasonic field caused the increasing the capacity of sedimentation test of sludge, affecting the fragmentation of the structure of sludge, and thus better "packing" of particles and release of free water.

Keywords: sewage sludge, conditioning, ultrasonic field, dewatering.

1. Wprowadzenie

Osady ściekowe w wyniku wprowadzania nowych technologii oczyszczania zwiększają swoje ilości na każdej oczyszczalni ścieków. W postaci surowej zaliczane są do substancji niebezpiecznych, dlatego zgodnie z normami obowiązującymi w naszym kraju powinny być poddawane odzyskowi, a następnie odpowiednio zagospodarowane (Podedworna2008)

Podstawowym procesem zmniejszania objętości osadów jest ich odwadnianie.

W celu zwiększenia zdolności osadów do oddawania wody stosuje się ich kondycjonowanie. Kondycjonowanie może odbywać się za pomocą różnych metod, między innymi wykorzystujących działanie pola ultradźwiękowego (Feng 2009). Sonifikacja osadów ściekowych zmienia

strukturę oraz właściwości osadów, powoduje zakłócenie równowagi układu oraz wywołuje dyspersję cząstek, co sprzyja zwiększeniu zdolności do odwadniania (Bień 2007, Li 2009, Feng 2009).

Dezintegracja polem ultradźwiękowym możliwa jest dzięki zastosowaniu specjalistycznych urządzeń zwanych procesorami ultradźwiękowymi. Wieloletnie badania nad wpływem fal ultradźwiękowych wykazywały w wielu przypadkach poprawę efektów odwadniania, co wpływa na zmniejszenie kosztów końcowego zagospodarowania osadów (Bień 1997, Yuan 2011, Cilek 2009).

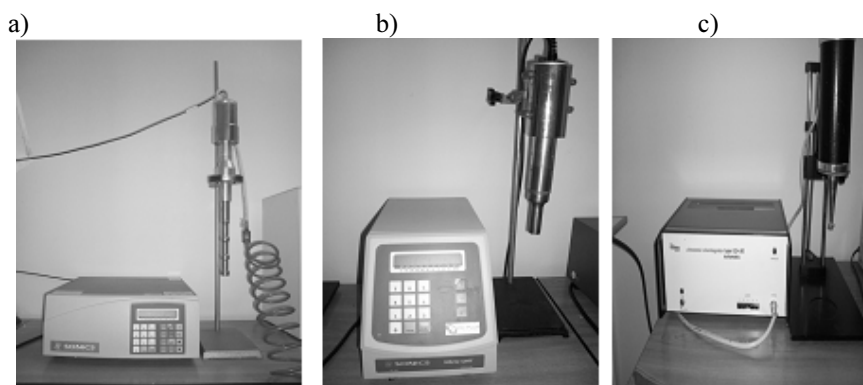
Dezintegracja polem ultradźwiękowym coraz częściej wykorzystywana jest jako jedna z wielu metod wspomagających odwadnianie, ponieważ zastosowanie jej nie powoduje wytwarzania wtórnych oraz dodatkowych zanieczyszczeń pochodzących z osadów ściekowych (Bień 2008).

Celem badań było porównanie działania procesorów ultradźwiękowych na końcowe odwadnianie osadów ściekowych poddanych sonifikacji przy różnych amplitudach, czasach i objętościach nadźwiękawianych prób.

Materiały i metody

Substratem badań były osady ściekowe pochodzące z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków o średnim dobowym przepływie 40000 m³/d. Badania przeprowadzono na osadzie nadmiernym pobranym z osadników wtórnych.

Analizie poddano osady ściekowe niekondycjonowane oraz kondycjonowane polem ultradźwiękowym. Do nadźwiękawiania prób zastosowano trzy procesory ultradźwiękowe: procesor ultradźwiękowy VCX 1500 (moc 1500 W, częstotliwość 20 kHz, amplituda 100%, odpowiadająca długości fali równej 39,42 μm), VC 750 (moc 750 W, częstotliwość 20 kHz, amplituda 100% odpowiadająca długości fali równej 61 μm) oraz UD – 20 (moc 180 W, częstotliwość 22 ± 1,65 kHz, amplituda 100% odpowiadająca długości fali równej 16 μm) (rys.1). Osady ściekowe poddano działaniu pola ultradźwiękowego przy różnych kombinacjach: zmiana amplitudy (0%, 60%, 80%), zmiana czasu nadźwiękawiania (0, 2, 4, 6, 8, 10 minut) oraz zmiana objętości sonifikowanych prób (0,25 dm³, 0,5 dm³, 1 dm³). W celu określenia wpływu działania pola ultradźwiękowego na zdolność osadów w ich odwadnianiu oznaczano czas ssania kapilarnego (CSK) oraz wyznaczano krzywe zagęszczania.



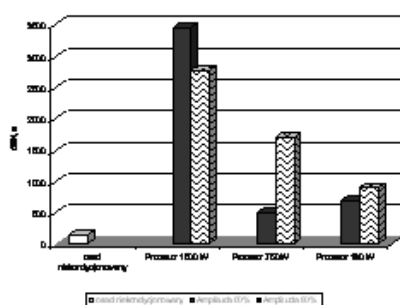
Rys. 1. Procesory ultradźwiękowe: a) VCX 1500; b) VCX 750; c) UD 20.

3. Rezultaty

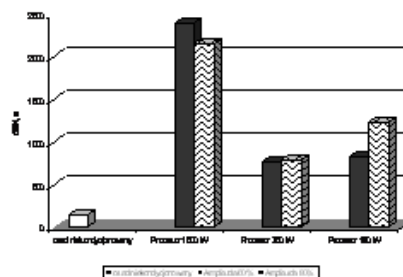
3.1. Czas ssania kapilarnego

Przeprowadzone badania wykazały wydłużenie czasu ssania kapilarnego osadów ściekowych poddanych działaniu pola UD w odniesieniu do osadów niekondycjonowanych (rysunek 2, 3). CSK osadów ściekowych sonifikowanych procesorem o mocy 750 W, jak również procesorem 180 w zwiększał się przy użyciu większej długości fali i wynosił odpowiednio 500,4 s i 1702,2 s (dla 750 W) oraz 686,3 s, 894,4 s (dla 180 W). Najwyższe wartości CSK odnotowano dla osadów kondycjonowanych procesorem o najwyższej mocy - 3463 s (1500 W, amplituda 60%), natomiast przy długości fali 80% wartość ta była niższa i wynosiła 2774 s.

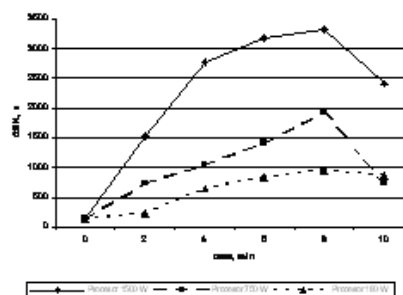
Wydłużenie czasu działania fali pola UD do 10 minut na badane osady ściekowe również wpłynęło na otrzymanie wyższych wartości CSK w odniesieniu do osadów niekondycjonowanych. Czasy ssania kapilarnego nadźwiękawanymi osadów były niższe w porównaniu z czasami osadów preparowanych przez okres 5 min. Również i w tym przypadku osady kondycjonowane procesorem 750 W, jak 180 w posiadały wartość CSK wyższe przy wyższej długości fali.



Rys. 2. Wpływ mocy procesora na CSK osadów ściekowych (czas UD 5 min).



Rys. 3. Wpływ mocy procesora na CSK osadów ściekowych (czas UD 10 min).



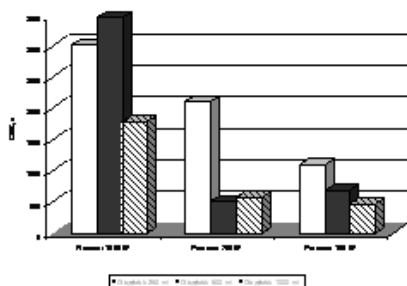
Rys. 4. Wpływ czasu działania polem UD na CSK osadów ściekowych.

Na rysunku 4 przedstawiono wpływ czasu nadźwiękowania polem UD na wartości CSK badanych osadów. Przeprowadzone badania wykazały wzrost wartości CSK wraz ze wzrostem czasu działania pola UD dla każdego z użytych dezintegratorów. Po 8 minucie nadźwiękowania zaobserwowano spadek wartości czasu ssania kapilarnego. Wartości CSK osadów były proporcjonalne wraz ze wzrostem mocy użytego dezintegratora

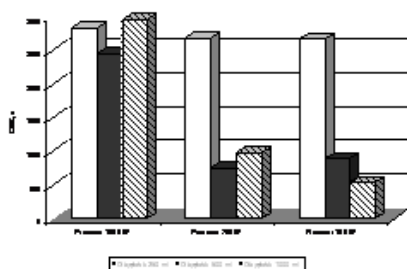
Z przeprowadzonych obserwacji stwierdzono że osady kondycjonowane przy najmniejszej objętości prób (250 ml) posiadały najwyższe wartości CSK. Osady kondycjonowane procesorem 1500 W (czas 5 minut) najwyższą wartość CSK odnotowały przy objętości 500ml (3463s),

natomiast najniższą (1785 s) przy objętości 1000 ml. Zarówno dla procesora 750 W jak i 180 W najwyższa wartość CSK zanotowana została przy objętości 250 ml, która wynosiła odpowiednio 2105 s oraz 1094 s.

Dla osadów poddanych działaniu pola UD przez okres 10 minut stwierdzono wysokie wartości czasu ssania kapilarnego dla wszystkich trzech zastosowanych procesorów przy objętości próby 250 ml. Dla procesora 1500 W najwyższa wartość wyniosła 2962 s przy objętości 1000 ml, jednakże dla dwóch pozostałych procesorów wartości CSK przy tej objętości były znacznie niższe (poniżej 1000 s). Najniższą wartość CSK odnotowano dla osadów nadźwiękowanych procesorem 180 W przy objętości 1000 ml (rys. 6).



Rys. 5. CSK osadów ściekowych poddanych 5 minutowej sonifikacji przy różnych objętościach prób.



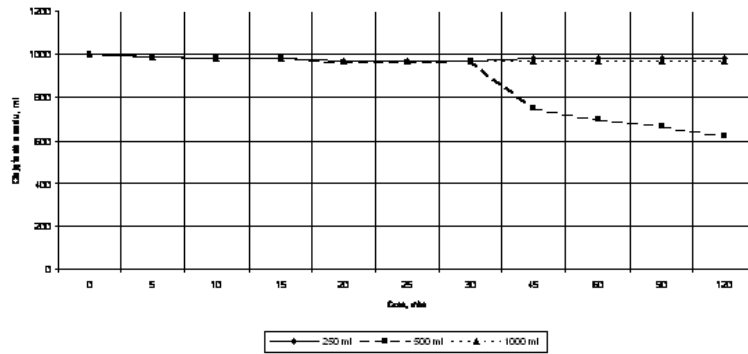
Rysunek 6. CSK osadów ściekowych poddanych 10 minutowej sonifikacji przy różnych objętościach prób

3.2. Zagęszczanie

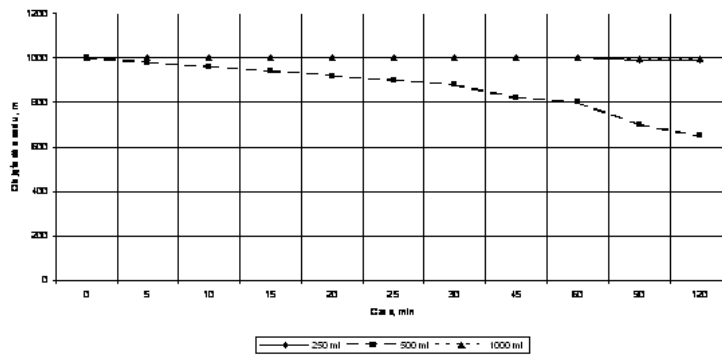
Poddanie osadów ściekowych działaniu pola ultradźwiękowego wpłynęło na zwiększenie efektywności ich zagęszczania. Zmiany takie odnotowano dla osadów kondycjonowanych dezintegratorami o wszystkich badanych mocach. Wpływ długości fali i czasu działania pola UD na zagęszczanie osadów przy użyciu dezintegratora o mocy 1500 W przedstawiono na rysunku 7. Osady poddane dłuższemu działaniu pola UD (10 min) lepiej ulegały zagęszczeniu. Wyraźne zmiany polepszenia sedymentacji odnotowano po 30 minutach zagęszczania, gdzie dla każdej z badanych prób efekt ten był zauważalny. Najlepiej zagęszczaniu ulegały osady przy amplitudzie 60% i czasie działania 10 min, gdzie po 120 min objętość osadu wynosiła 620 ml.

Podobne zależności odnotowano dla pozostałych użytych dezintegratorów (rys. 8, 9). Również dla procesorów o mocy 750 i 180 W osady po 10 minutach sonifikacji i amplitudzie 60 % efektywniej ulegały zagęszczaniu dla każdej z badanej prób. We wszystkich przypadkach zaobserwowano zwiększenie zagęszczania osadów wraz z upływem czasu.

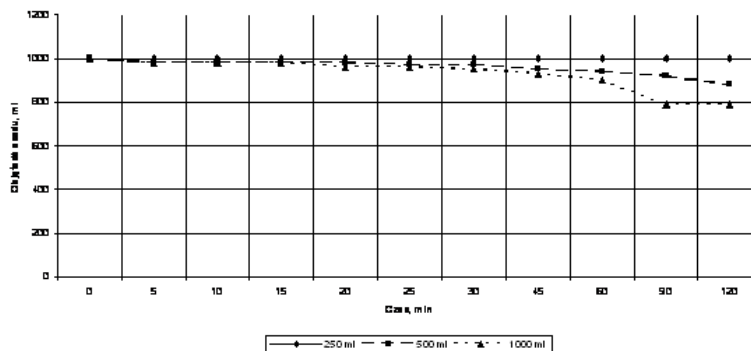
Na podstawie analizy wyników badań wpływu działania pola ultradźwiękowego przy różnych objętościach prób, odnotowano najlepsze efekty zagęszczania przy objętości 500 ml. Zmiany takie stwierdzono dla procesorów o mocy 1500 oraz 750 W (rys. 10, 11). Osady po 10 min dezintegracji a następnie zagęszczaniu przez 120 min posiadały objętość 620 ml (dla procesora 1500 W) oraz 650 ml (dla procesora 750 W). Analizując krzywe zagęszczania osadów poddanych 10 min sonifikacji przy różnych objętościach próbek przy użyciu procesora 180 W (rys. 12) zaobserwowano, że osady o objętości 250 ml nieznacznie sedymentowały i po 120 minut ich objętość wynosiła 990 ml.



Rys. 10. Krzywe zagęszczania osadów ściekowych poddanych 10 minutowemu działaniu pola UD przy różnych objętościach prób (procesor 1500 W)



Rys. 11. Krzywe zagęszczania osadów ściekowych poddanych 10 minutowemu działaniu pola UD przy różnych objętościach prób (procesor 750 W).



Rys. 12. Krzywe zagęszczania osadów ściekowych poddanych 10 minutowemu działaniu pola UD przy różnych objętościach prób (procesor 180 W)

Najlepiej ulegały zagęszczeniu osady przy objętości 1000 ml, uzyskując po 120 min sedimentacji wartość 790.

4. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały wpływ pola ultradźwiękowego na zmianę wartości czasu ssania kapilarnego oraz przebieg krzywych zagęszczania. Wykorzystując trzy procesory ultradźwiękowe odnotowano zwiększenie wartości CSK badanych osadów ściekowych proporcjonalnie wraz ze wzrostem mocy procesora i długości fali. Dezintegracja osadów powodowała rozdrobnienie ich cząstek zatykając tym samym pory w bibule filtracyjnej. Wzrost wartości CSK następował do 8 minuty sonifikacji osadów, gdzie następnie dla każdego z użytych procesorów wartość omawianego parametru spadała. Najwyższe wartości czasu ssania kapilarnego odnotowano dla procesora VCX 1500 natomiast najniższe dla procesora o najmniejszej mocy (UD – 20).

Dezintegracja polem ultradźwiękowym spowodowała zwiększenie zdolności sedimentacyjnych badanych osadów ściekowych. Działanie pola ultradźwiękowego spowodowało rozdrobnienie struktury osadów, a tym samym lepsze „upakowanie” cząstek oraz uwolnienie wody wolnej (Wolski 2011). Poprawę właściwości sedimentacyjnych osadów ściekowych zauważono po 10 minutach nadźwiękowania. Analizując objętości badanych osadów do ich zdolności zagęszczania przy mniejszych objętościach osady lepiej się zagęszczały. Najlepszy efekt sedimentacji odnotowano dla objętości 500 ml.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski końcowe:

- Kondycjonowanie osadów ściekowych polem ultradźwiękowym wpływa na wydłużenie czasu ssania kapilarnego

proporcjonalnie do wzrostu długości fali, czasu nadźwiękowania oraz mocy procesora;

- Czas ssania kapilarnego osadów ściekowych był wyższy wraz ze zmniejszeniem objętości kondycjonowanych prób. Dyspersja cząstek powodowała zatykanie pór w bibule filtracyjnej, a w konsekwencji wydłużenie wartości CSK;
- Osady ściekowe poddawane dłuższym czasom działaniu pola UD lepiej się zagęszczały, co było wynikiem dyspersji kłaczków badanych osadów ściekowych. Niższa amplituda oraz dłuższy czas działania pola UD korzystniej wpływały na efekt sedimentacji osadów ściekowych.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy – BG 401/402/10

Literatura

- BIEŃ J. B., 2007, *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
- BIEŃ J., B., 2008, *Ultradźwięki w gospodarce osadowej. Nowe spojrzenie na osady ściekowe odnawialne źródła energii*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 19 – 32.
- BIEŃ J. B., WOLNY L., 1997, *Zmiany niektórych parametrów osadów ściekowych preparowanych polem ultradźwiękowym*, Międzynarodowa Konferencja Naukowo- Techniczna, Osady ściekowe odpad czy surowiec?, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 36 – 43.
- CILEK E. C., OZGEN S., 2009, Effect of ultrasound on separation selectivity and efficiency of flotation, *Minerals Engineering* 22, 1209–1217.

- FENG X., DENG J., LEI H., BAI T., FAN Q., LI Z., 2009, Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning, *Bioresource Technology* 100, 1074–1081.
- FENG X., LEI H., DENG J., YU Q., LI H., 2009, Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically, *Chemical Engineering and Processing* 48, 187–194.
- LI H., JIN Y., RASOOL B. M., WANG Z., NIE Y., 2009, Effects of ultrasonic disintegration on sludge microbial activity and dewaterability, *Journal of Hazardous Materials* 161, 1421–1426.
- PODEDWORNA J., UMIEJEWSKA K., 2008, *Technologia osadów ściekowych*, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- WOLSKI P., WOLNY L., 2011, Wpływ dezintegracji i fermentacji na podatność osadów ściekowych do odwadniania, *Rocznik Ochrony Środowiska*, t. 13, cz.2, 1697 – 1706.
- YUAN H. P., CHENG H. B., CHEN S. P., ZHU N. W., ZHO Z. Y., 2011, New sludge pretreatment method to improve dewaterability of waste activated sludge, *Bioresource Technology* 102, 5659–5664.

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA GLONÓW DO BIOLOGICZNEJ SEKWESTRACJI CO₂

POTENTIAL APPLICATIONS OF ALGAE FOR BIOLOGICAL SEQUESTRATION OF CO₂

Magdalena Zabochnicka-Świątek, January Bień

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa, e-mail: mzabochnicka@is.pcz.czyst.pl

ABSTRACTS

Plants naturally capture and use carbon dioxide as a part of the photosynthetic process. Biofixation of carbon dioxide using microalgae has many advantages. There is a possibility of producing algal biomass to use as a feedstock of the future (feed, food, fertilizer, plastics, etc). There is an established market for products derived from algae.

Many algal species have tolerance to high concentrations of CO₂ and direct use of flue gas reduces the cost of pretreatment. The algal growth was accompanied by a consumption of CO₂.

The main aim of the present research was the potential application of microalgae for biological sequestration of CO₂.

Keywords: algae, factors influenced CO₂ sequestration, biological sequestration of CO₂.

1. Wprowadzenie

Dytlenek węgla jest gazem cieplarnianym, którego ilość w atmosferze stale się zwiększa. Aby ją zredukować stosuje się wiele metod, mających na celu pochłanianie i magazynowanie CO₂. Do metod tych należy biologiczna sekwestracja CO₂, opierająca się na wykorzystaniu procesów metabolicznych glonów.

Algi są mikroorganizmami eukariotycznymi zużywającymi CO₂ podczas fotosyntezy. Szybko rosną, skutecznie pochłaniając przy tym spore ilości dwutlenku węgla. Wyhodowana biomasa posiada wiele zastosowań m. in. w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, czy energetycznym. Sam proces wychwytu CO₂ przy użyciu mikroglonów można połączyć z innymi procesami z zakresu ochrony środowiska, takimi jak oczyszczanie ścieków, bądź usuwanie metali z wody (Markou Gregoriakis 2011)

Hodowla musi być prowadzona w specjalnych warunkach, a parametry wzrostu (temperatura, pH, ilość światła, stężenie CO₂ i O₂ w otoczeniu, obecność substancji toksycznych itp.) ściśle kontrolowane. Szybki przyrost biomasy wiąże się ze skuteczniejszym pochłanianiem CO₂. Wyróżnia się dwa systemy hodowli glonów: otwarty oraz zamknięty. Pierwszy typ to zbiorniki, umiejscowione na wolnym powietrzu, w których wzrost mikroorganizmów odbywa się dość swobodnie. Drugi to specjalnej konstrukcji fotobioreaktory o bardziej rygorystycznych wymaganiach. W celu zoptymalizowania biowychwytu CO₂, należy dobrać odpowiedni system hodowli, ustalić parametry hodowli alg oraz zastosować odpowiednią metodę zbioru biomasy (np. sedimentacja, koagulacja, flotacja, flokulacja, filtracja, odwirowanie, ultradźwięki, separacja

magnetyczna). Ponadto należy dobrać odpowiednie optimum rozwojowe, dzięki któremu zostanie osiągnięty zamierzony cel, czyli efektywne pochłanianie CO₂ połączone z otrzymaniem dodatkowych korzyści jak np. produkcja biopaliw z biomasy alg (Bień i in. 2008; Lehr i Posten, 2009; Krzemieniewski i in. 2009).

Celem pracy była ocena możliwości biologicznej sekwestracji CO₂ przez mikroglony. W pracy przedstawiono zagadnienia związane z biologiczną sekwestracją CO₂ i optymalizacją procesu usuwania CO₂, poprzez kontrolę parametrów fizycznych – chemicznych, dobór odpowiedniej metody hodowli oraz zbioru glonów. Omówiono przykładowe koszty niektórych procesów stosowanych podczas biowychwytu CO₂.

2. CO₂ w atmosferze

Poziom węgla atmosferycznego jest tematem niezmiernie niepokojącym w ciągu ostatnich lat, pomimo iż jego ilość jest znacznie mniejsza od ilości węgla nagromadzonego w ziemi, morzach i oceanach. Dzieje się tak, ponieważ atmosfera jest bardzo delikatną warstwą mającą wpływ na życie obecne na całej planecie oraz oddziałującą na wszystkie jej sfery. W historii geologicznej Ziemi poziom ditlenku węgla w atmosferze wielokrotnie się zmieniał. Każdego roku do atmosfery wprowadzane jest 168 Gt CO₂. Ilość ta pochodzi z następujących źródeł emisji:

- 160 Gt – naturalna emisja CO₂,
- 8 Gt – antropogeniczna emisja CO₂.

Ziemia rocznie może zaabsorbować 164 Gt CO₂, podczas gdy jego emisja wynosi 168 Gt. Wynika z tego, że ilość CO₂ obecnego w atmosferze co roku zwiększa się o 4 Gt. Przyczyną tego jest działalność człowieka, zaburzająca naturalną równowagę (głównie transport i przemysł np. elektrownie, cementownie, huty, fabryki

petrochemiczne). Według Międzynarodowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (IPCC) ilość CO₂ w atmosferze przed erą przemysłową wynosiła 600 Gt. Aktualnie ilość CO₂ jest na poziomie 800 Gt. Poziom ten niepokojąco zwiększ się w wyniku stale rosnącej antropogenicznej emisji. W 2050 roku może osiągnąć wartość krytyczną (około 1000 Gt), mającą katastrofalne skutki dla Ziemi (Amor 1997).

Podczas tworzenia Protokołu z Kioto wiele uwagi poświęcono redukcji emisji CO₂. Protokół zakłada między innymi wykorzystanie źródeł energii odnawialnej w większym stopniu niż dotychczas oraz wprowadzenie tzw. limitów emisyjnych. Postępowanie takie może zmniejszyć problem nadmiernej emisji CO₂, jednak nie rozwiązuje go całkowicie. Wyjściem z sytuacji może być sekwestracja dwutlenku węgla (CCS), czyli jego bezpośrednie wychwytywanie ze spalin i składowanie (Amor 1997; Mathews 2008).

Sekwestrację CO₂ można przeprowadzać na wiele sposobów. Wyróżnia się następujące metody CCS (Stewart i Hessami 2005):

- metody chemiczne:
 - procesy absorpcji MEA,
 - technologie membranowe,
- metody fizyczne:
 - sita molekularne,
 - procesy adsorpcji PTSA,
- metody geologiczne:
 - magazynowanie w formach geologicznych,
 - magazynowanie w oceanach,
 - wstrzykiwanie do złóż ropy naftowej i gazu ziemnego w celu zwiększenia ich wydobywania,
 - wstrzykiwanie do pokładów węgla, gdzie CO₂ może być adsorbowany,
- metody biologiczne:
 - asymilacja CO₂ przez mikroorganizmy

(bakterie i mikroglony).

Biorąc pod uwagę użyteczność CO₂ (pochodzącego ze spalania paliw) dla mechanizmów sekwestracji można zaklasyfikować go do 3 grup (Mathews 2008):

węgiel pozytywny – pochodzi ze spalania paliw kopalnych; daje dodatni bilans CO₂ w atmosferze,

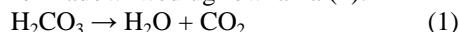
węgiel neutralny – pochodzi ze spalania biopaliw; ilość CO₂ emitowana do atmosfery jest równa jego ilości związanej przez roślinę podczas okresu wzrostu, jednak do bilansu należy dodać ilość CO₂ emitowaną podczas procesów produkcji oraz transportu biomasy,

węgiel negatywny – również pochodzi ze spalania biopaliw, jednak ilość CO₂ emitowanego do atmosfery jest mniejsza niż związanej przez rośliny, ponieważ część węgla trafia do gleby jako biowęgiel, co daje ujemny bilans CO₂ w atmosferze.

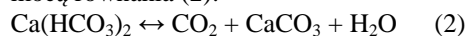
3. Formy CO₂ w wodzie

Ditlenek węgla obecny w wodzie pochodzi przede wszystkim z rozpuszczania CO₂ atmosferycznego, rozpuszczania skał węglanowych, rozkładu związków organicznych oraz procesów metabolicznych organizmów żywych. Może on występować w wielu formach, zarówno wolnej jako CO₂, jak też związanej w postaci

jonów HCO₃⁻ i CO₃²⁻. Większość ditlenku węgla rozpuszczonego w wodzie ma formę gazową, natomiast tylko ok. 1% to H₂CO₃, ponieważ kwas węglowy ulega rozkładowi według równania (1):

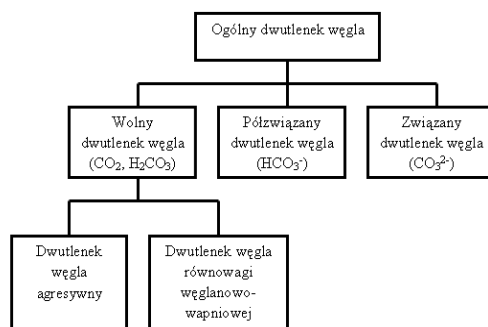


Pomiędzy wolnym CO₂, a jego związanymi formami ustala się pewien stan równowagi, który można przedstawić za pomocą równania (2):



Nadmiar wolnego CO₂ to tzw. agresywny dwutlenek węgla. Obniża on wartość pH nawet poniżej 5 nadając wodzie kwaśny odczyn oraz zaburza stan równowagi. Skutkuje to przesunięciem reakcji (2) w prawą stronę powodując rozpuszczanie się CaCO₃. Odwrotna sytuacja ma miejsce, gdy wolny CO₂ jest odprowadzony z wody. Następuje przesunięcie reakcji (2) w lewą stronę i wytrącanie się węglanu wapnia (Janosz-Rajczyk 2008; Heidrich 2008). Formy występowania dwutlenku węgla w wodzie zostały przedstawione na rysunku 1.

Występowanie poszczególnych form CO₂ w wodzie oraz jego rozpuszczanie się w niej jest zależne od wielu czynników, takich jak temperatura, odczyn pH, mineralizacja wody, ciśnienie cząstkowego CO₂ nad powierzchnią wody.



Rys. 1. Formy CO₂ w wodzie (Janosz-Rajczyk 2005).

Występowanie poszczególnych form CO₂ w wodzie oraz jego rozpuszczanie się w niej jest zależne od wielu czynników, takich jak temperatura, odczyn pH, mineralizacja wody, ciśnienie cząstkowego CO₂ nad powierzchnią wody. Znaczny wpływ na rozpuszczalność CO₂ wywierają: CaCO₃, MgCO₃, FeCO₃ oraz MnCO₃. Dytlenek węgla podczas procesu rozpuszczania się wchodzi z nimi w reakcję, czego skutkiem jest wzrost jego stężenia, wzrost mineralizacji i pH wody (Ciężkowski 2002). Przykłady stężeń różnych form CO₂ powstałych z rozpuszczenia gazowego dwutlenku węgla przedstawiono w ta-beli 1.

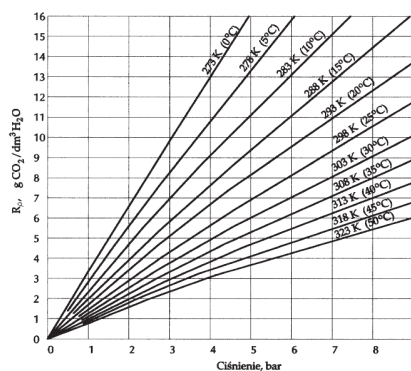
Tabela 1. Stężenia różnych form CO₂ w wodzie powstałych z rozpuszczenia gazowego dwutlenku węgla w temperaturze 25°C (Ciężkowski 2002).

Jon lub forma ditlenku węgla	Ciśnienie cząstkowe ditlenku węgla	
	10 ⁰ bar = 1 bar	10 ^{-3,43} bar = 0,00037 bar
[H ⁺]	10 ^{-3,9}	10 ^{-5,6}
[H ₂ CO ₃]	10 ^{-1,5}	10 ^{-4,93}
[HCO ₃ ⁻]	10 ^{-3,9}	10 ^{-5,63}
[CO ₃ ²⁻]	10 ^{-10,3}	10 ^{-10,33}
[OH ⁻]	10 ^{-10,1}	10 ^{-8,4}
[ΣCO ₂]=[H ₂ CO ₃]+[HCO ₃ ⁻]+[CO ₃ ²⁻]	10 ^{-1,50} mol/dm ³ (≈1395 mg/dm ³)	10 ^{-4,85} (≈0,62 mg/dm ³)

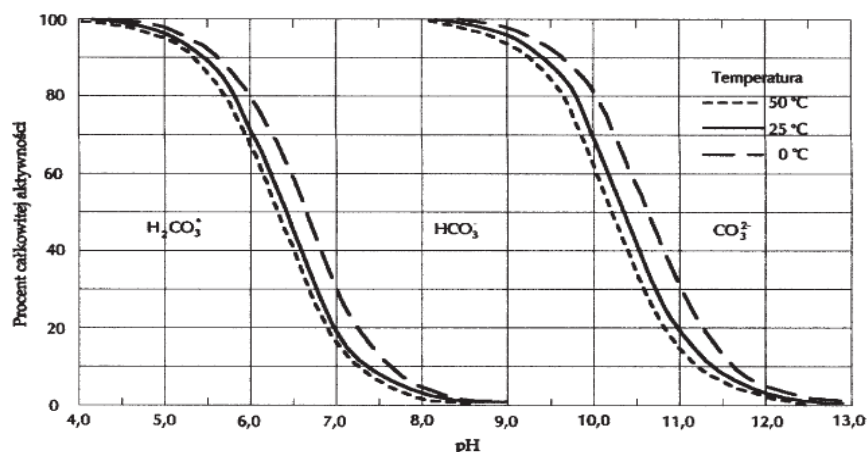
Wraz ze zmianą ciśnienia cząstkowego CO₂ następuje w wodzie zmiana stężeń poszczególnych form CO₂. Woda destylowana (której pH jest równe 7,0), wystawiona na działanie powietrza atmosferycznego o ciśnieniu cząstkowym 0,00037 bar, zmieni pH do wartości 5,6. Natomiast ta sama woda przy ciśnieniu CO₂ równym

1 bar zmieni pH do wartości 3,9. Powodem tych zmian jest rozpuszczanie się w wodzie CO₂, w wyniku czego ustala się nowy stan równowagi chemicznej (Ciężkowski 2002). Zależność formy ditlenku węgla od pH przedstawia rysunek 2.

Występowanie w wodzie poszczególnych form CO₂ oraz ich wzajemne proporcje zależne są od pH wody. Na rysunku 4 przedstawiona jest procentowa zawartość tych form przy różnych wartościach pH oraz ich stosunek względem siebie. Można zauważyć, że ditlenek węgla w określonych warunkach, może występować w wodzie tylko w jednej formie. Wyłącznie jako kwas węglowy przy pH mniejszym niż 4,5 (w takich warunkach CO₂ praktycznie nie reaguje z wodą, dlatego pozostaje w formie H₂CO₃), jony wodorowęglanowe przy pH równym 8,5 lub jako węglany kiedy pH przekracza 12,3. W przypadku zmiany temperatury występują nieznaczne odchylenia od tych wartości (Ciężkowski 2002; Put i in. 2011). Rozpuszczalność CO₂ w wodzie dla różnych wartości ciśnienia i temperatury zobrazowano na rysunek 3.



Rys. 3. Rozpuszczalność CO₂ w wodzie dla różnych wartości temperatury i ciśnienia (Ciężkowski 2002).



Rys. 2. Występowanie w wodzie CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3^* w zależności od pH (Ciężkowski 2002)

Przy rosnącej temperaturze spada tempo rozpuszczania się w wodzie CO_2 . Aby utrzymać rozpuszczalność na tym samym poziomie, wraz ze wzrostem temperatury należy zwiększać ciśnienie CO_2 nad powierzchnią wody. W temperaturze 0°C oraz przy ciśnieniu równym 5 bar rozpuszczalność CO_2 wynosi $16 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$. Do uzyskania podobnego efektu w temperaturze 15°C trzeba zwiększyć ciśnienie CO_2 do 9 bar. Dalszy wzrost temperatury powoduje coraz bardziej drastyczny spadek rozpuszczalności wymagający użycia coraz większego ciśnienia do utrzymania tej samej ilości ditlenku węgla w wodzie (Ciężkowski 2002).

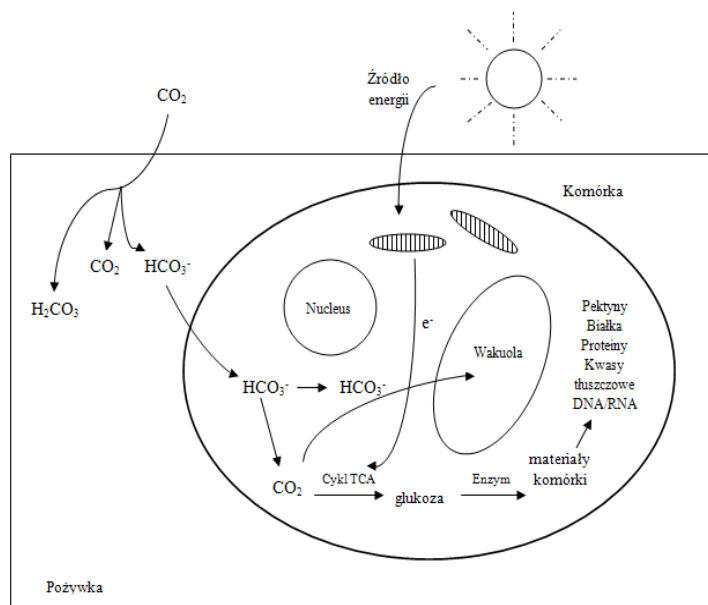
4. Glony wykorzystywane do wychwytu CO_2

Do wychwytu CO_2 zdolne są wszystkie organizmy mogące przeprowadzać proces fotosyntezy, podczas którego ditlenek węgla jest wiązany i zużywany do celów energetycznych. Zjawisko to może zostać wykorzystane w ochronie środowiska do obniżenia emisji zanieczyszczeń gazowych do atmosfery lub wychwytu zanieczyszczeń już w niej obecnych. Aby

było to możliwe należy użyć do hodowli organizmy szybko rosnące oraz wy-

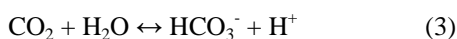
trzy-mać na zmieniające się warunki środowiskowe. Organizmami takimi są algi, które w odpowiednich warunkach mogą podwoić swoją masę w ciągu 24 h. Glony mogą oczyszczać ścieki i unieszkodliwiać trudno rozkładalne substancje, jednak największą ich zaletą jest bardzo skuteczny wychwyt CO_2 (Krzemieniewski i in. 2009; Raven 2003). Uproszczony schemat metabolizmu komórki samożytnej przedstawia rysunek 4.

Ditlenek węgla przedostający się do medium, w którym rozwijają się mikroalgi, występuje w różnych formach (np. jako CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^-). Najbardziej dostępną formą CO_2 dla glonów są wodorowęglany. Po przeniknięciu do komórki, dzięki energii dostarczonej z zewnątrz, są przekształcane do glukozy podczas cyklu TCA, która w wyniku dalszych reakcji enzymatycznych jest wbudowywana w materiały komórkowe. Nadmiar niewykorzystanych wodorowęglanów jest magazynowana w wakuoli (Wijanarko i in. 2006).

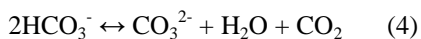


Rys. 4. Schemat metabolizmu komórki samożywej (Wijanarko i in 2006).

Za przekształcenie HCO_3^- do CO_2 odpowiada enzym o nazwie anhidraza węglanowa. Odbywa się to zgodnie z reakcją (3) (Markou 2011):



Podczas rozpuszczania się CO_2 w wodzie powstaje układ buforowy wodorowęglanowo – węglanowy, który bardzo powszechnie występuje w wodzie. Może on stanowić źródło CO_2 w procesie fotosyntezy. Nieorganiczne formy węgla ulegają przekształceniu do ditlenku węgla według następujących reakcji (Markou 2011):



Najczęściej uprawiane są gatunki glonów, które po wyhodowaniu nadają się do późniejszego wykorzystania, posiadają bowiem określoną wartość handlową. Oznacza to, że zyski z produkcji mogą pokryć część lub całość kosztów prowadzonego wychwytu CO_2 . Algi mają wiele zastosowań biotechnologicznych. Są wykorzystywane między innymi w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, paliwowym, kosmetycznym. Najbardziej popularnymi gatunkami glonów są: *Chlorella*, *Spirulina* oraz *Dunaliella* (Ono Quello 2001; Ho i in. 2011).

Zakres tolerancji wybranych parametrów fizyczno – chemicznych dla przykładowych gatunków glonów przedstawiono w tabeli 2.

Każdy gatunek alg charakteryzuje się innym zakresem tolerancji wobec poszczególnych parametrów fizyczno – chemicznych. Niektóre jak np. *Galdieria sp.* jest bardzo odporny na działanie

wysokiej temperatury oraz wysokie stężenie CO₂ w otoczeniu, ale wrażliwy na pH środowiska. Inne gatunki z kolei zachowują się odwrotnie. W procesie biologicznej sekwestracji CO₂ istotny jest wybór odpowiedniego gatunku. Ważne

jest, żeby wyróżniał się jak najszerszym zakresem tolerancji, dla możliwie jak największej liczby czynników zewnętrznych. Ułatwi to jego hodowlę oraz sam proces pochłaniania CO₂.

Gatunek	Temp. (°C)	pH	Stężenie CO ₂ w otoczeniu (%)	Czas podwojenia biomasy(h)
<i>Chlorococcum sp.</i>	15– 27	4- 9	do 70	8
<i>Chlorella sp.</i>	15– 45	3–7	do 60	2,5- 8
<i>Euglena gracilis</i>	23– 27	3,5	do 100	24
<i>Galdieria sp.</i>	do 50	1- 4	do 100	13
<i>Viridiella sp.</i>	15– 42	2- 6	do 5	2,9
<i>Synechococcus lividus</i>	40- 55	do 8,2	do 70	8

Każdy gatunek alg charakteryzuje się innym zakresem tolerancji wobec poszczególnych parametrów fizyczno – chemicznych. Niektóre jak np. *Galdieria sp.* jest bardzo odporny na działanie wysokiej temperatury oraz wysokie stężenie CO₂ w otoczeniu, ale wrażliwy na pH środowiska. Inne gatunki z kolei zachowują się odwrotnie. W procesie biologicznej sekwestracji CO₂ istotny jest wybór odpowiedniego gatunku. Ważne jest, żeby wyróżniał się jak najszerszym zakresem tolerancji, dla możliwie jak największej liczby czynników zewnętrznych. Ułatwi to jego hodowlę oraz sam proces pochłaniania CO₂.

Do najczęściej badanych i wykorzystywanych glonów należy alga z grupy jednokomórkowych zielenic: *Chlorella vulgaris*. Cechuje ją tolerancja wysokiej temperatury oraz znacznie zwiększonego poziomu CO₂ w otoczeniu. Dzięki temu idealnie nadaje się do hodowli. Oprócz szerokiego zakresu tolerancji czynników środowiskowych dodatkowym atutem glonów z gatunku *Chlorella vulgaris* jest to, że potrafi produkować duże ilości lipidów (*Chlorella vulgaris* posiada wartość kaloryczną około 29 kJ/g). Znajduje

zatem zastosowanie nie tylko w systemach CCS, ale również w produkcji bioolejów i biopaliw. Uprawa tego gatunku przyczynia się więc do osiągnięcia wielu korzyści jednocześnie (Fulke 2010).

5. Optymalizacja wychwytu CO₂

5.1. Wpływ parametrów fizyczno – chemicznych na wychwyt CO₂ przez glony

Skuteczność wychwytu CO₂ ma odzwierciedlenie w przyroście biomasy alg. Mikroorganizmy hodowane w stabilnych i optymalnych warunkach, będą się dobrze i szybko rozwijały, co pozytywnie wpłynie na proces sekwestracji CO₂. Wynika z tego, że proces wychwytu CO₂ można optymalizować kontrolując parametry fizyczne i chemiczne odpowiedzialne za wzrost mikroorganizmów. Do czynników tych należą m. in. (Zeng 2011):

- twardość wody,
- temperatura,
- pH,
- ilość światła,
- stężenie CO₂ i O₂,
- proces mieszania.

Twardość wody

Obecne w wodzie rozpuszczone sole wapnia i magnezu wywołują tzw. twardość wody. Najczęściej występują one pod postacią wodorowęglanów, jak również chlorków, siarczanów, krzemianów, azotanów i azotynów. Istnieje kilka rodzajów twardości. W zależności od tego jaka sól jest rozpuszczona w wodzie można wyróżnić (Janosz-Rajczyk 2005):

- twardość węglanowa (T_{w_w}) – inaczej przemijająca, wywołana obecnością węglanów, wodorowęglanów oraz wodorotlenków wapnia i magnezu,
- twardość niewęglanowa (T_{w_n}) – trwała twardość wody wywołana zawartością siarczanów, chlorków, krzemianów azotanów wapnia i magnezu,
- twardość ogólna ($T_{w_{og}}$) – całkowita twardość wody, czyli suma twardości węglanowej i niewęglanowej.

Twarda woda może być problemem podczas prowadzenia niektórych procesów technologicznych w przemyśle. Natomiast jeśli chodzi o rozwój organizmów nie jest nadmiernie szkodliwa. Algi mogą się rozwijać nawet w bardzo twardej wodzie. Niektóre gatunki posiadają zdolność pozyskiwania CO_2 z węglanów. Mogą one wykorzystywać do wzrostu komórki związku takie, jak $NaHCO_3$, Na_2CO_3 (Sivasubramanian i in. 2012).

Sivasubramanian i in. (2012) badali wpływ glonów na twardość ogólną w wodzie i ściekach przemysłowych. Do 2 próbek wody o twardości ogólnej powyżej 1000 mg/dm^3 zaszczerpiono glon *Chlorella conglomerate*. Po 7 dniach przeanalizowano zawartość twardości ogólnej, wapnia i magnezu w badanej wodzie stwierdzono, redukcję ilości glonów.

Z przeprowadzonego badania wynika, że glony poprzez prowadzenie procesów życiowych, zużywają CO_2 obecny w wodzie w postaci węglanów, powodując tym

samym obniżenie twardości ogólnej wody. W przypadku *Chlorella conglomerate* twardość została obniżona do 25 %. Wynika z tego że węglany mogą być skutecznie wykorzystywane przez algi jako źródło CO_2 (Sivasubramanian i in. 2012).

Huertas i in. (2000) zaproponowali, aby CO_2 z zakładów przemysłowych związać chemicznie do postaci węglanów, które później zostaną użyte jako źródło węgla do zasilania upraw mikroalg. Dodatkową zaletą jest to, że tylko ograniczona liczba gatunków glonów może rozwijać się przy wysokim stężeniu soli węglanowych, co zapewni ochronę przed zanieczyszczeniem hodowli dzikimi gatunkami alg (Ono i Quello 2001; Wang i in. 2008).

Temperatura

Jest to znaczący czynnik, regulujący fizjologię mikroorganizmów. W przypadku uprawy glonów bardzo ważne jest, aby tolerowały one w miarę wysoką temperaturę. Ma to znaczenie nie tylko technologiczne, ale również ekonomiczne. Hodowane glony można będzie zasilać CO_2 z gazów spalinowych pochodzących z zakładów przemysłowych. Dzięki tolerowaniu przez algi podwyższonej temperatury, nie będzie potrzeby studzenia tych gazów. Zostaną przez to obniżone koszty, a hodowla może znajdować się w bezpośrednim sąsiedztwie zakładu wytwarzającego zanieczyszczenia. Optimum temperaturowe dla większości alg używanych do sekwestracji CO_2 to $20 - 30^\circ C$, chociaż istnieje kilka gatunków jednokomórkowych glonów z rodziny *Chlorella* mogących rozwijać się w temperaturze powyżej $42^\circ C$ (Ono i Quello 2001; Wang i in. 2008).

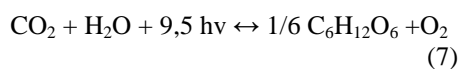
pH

Nadmierne wahania wartości pH negatywnie wpływają na procesy życiowe glonów. Jego skoki mogą spowolnić lub

całkowicie zatrzymać rozwój hodowanych organizmów. Są gatunki alg świetnie rozwijające się w środowisku kwaśnym lub zasadowym, jednak większość gatunków najlepiej rozwija się przy pH neutralnym. Podwyższony poziom CO_2 lub SO_x w wodzie obniża wartość pH. CO_2 jest wykorzystywany przez glony podczas fotosyntezy, dlatego jego nadmiar nie jest tak szkodliwy, jak podniesione stężenie SO_x na stałe obniżające pH (nawet do wartości 2,6) (Zeng i in. 2011; Kumar i in. 2011).

Światło

Głównym źródłem energii dla glonów jest światło (naturalne lub sztuczne). To dzięki niemu samożywne mikroorganizmy wytwarzają w procesie fotosyntezy związki pokarmowe. Przebieg procesu fotosyntezy przedstawia równanie (9) Zeng i in. 2011):



Niedobór światła spowalnia metabolizm glonów, natomiast jego nadmiar wywołuje tzw. fotoinhibicję, czyli uszkodzenie mechanizmów odpowiedzialnych za fotosyntezę. Natężenie światła (I_s) w prowadzonej hodowli jest różne, w zależności od grubości i gęstości warstwy glonów. Część światła jest pochłaniana i rozpraszana, dlatego ważny jest projekt fotobioreaktora oraz proces mieszania rozwijającej się kultury glonów. Optymalne natężenie światła wynosi od 30 do 45 W/m^2 (Zen g i in. 2011; Kumar i in. 20011).

Światło słoneczne wydaje się być najodpowiedniejszym źródłem energii do zasilania upraw glonów. Charakteryzuje się wysoką intensywnością (w południe może ona osiągnąć wartość 1100 W/m^2), zawiera pełne spektrum energii oraz jest

ogólnodostępne, przez co jego wykorzystanie może przyczynić się do obniżenia kosztów eksploatacyjnych. Jednak problemem są wahania natężenia światła w zależności od pory dnia oraz regionu. Nowym, innowacyjnym źródłem światła, mogącym rozwiązać ten problem, są diody LED. Są niewielkie, przez co mogą się zmieścić wewnątrz fotobioreaktora, zapewniając równomierne oświetlenie. Poza tym charakteryzują się wysoką wytrzymałością, niskim wydzielaniem ciepła oraz niskim zużyciem energii. Długość fali może być odpowiednio dostosowana do potrzeb fotosyntezy (np. światło czerwone korzystnie wpływa na przyrost biomasy niektórych gatunków alg). Aby zapewnić hodowanym mikroorganizmom jak najlepsze warunki rozwojowe, można posłużyć się zintegrowanym systemem oświetlenia. Metoda ta polega na zastosowaniu oświetlenia naturalnego, które w razie potrzeby jest uzupełniane oświetleniem sztucznym. System opiera się na stałym monitoringu natężenia światła słonecznego. W przypadku zmniejszenia wartości zadanej natężenia świetlnego (w nocy lub w podczas niekorzystnych warunków pogodowych), automatycznie uruchamia się sztuczny system oświetlenia multi - LED. W celu zmniejszenia zużycia energii elektrycznej przez system diod LED do ich zasilania można wykorzystać panele słoneczne lub energię wiatrową. Zastosowanie systemu multi - LED, zamiast klasycznych świetlówek może zmniejszyć zużycie energii elektrycznej o 50% (Chen 2011).

Stężenie CO_2

Jedną z zalet mikroalg jest to, że do prowadzenia procesów życiowych mogą wykorzystywać CO_2 pochodzący z różnych źródeł, do których zalicza się (Wang i in. 2008):

- CO_2 atmosferyczny,

- CO₂ z przemysłowych gazów spaliny-
wych,
- CO₂ w formie rozpuszczalnych wodo-
rowęglanów i węglanów (NaHCO₃,
Na₂CO₃).

Głony hodowane na wolnym powie-
trzu mają kontakt wyłącznie z CO₂ atmosferycznym, którego ilość waha się w granicach zaledwie 0,03–0,06%. Komórki takie mogą rozwijać się zatem zbyt wolno. Bogatym źródłem węgla dla mikroalg mogą być gazy spalinyowe, zawierające około 15% CO₂. Ich odpowiednie dostarczenie do uprawy może wpłynąć na zwiększenie stopnia biowychwytu CO₂ oraz przyspieszenie wzrostu glonów. Do hodowli takiej należy wykorzystać mikroorganizmy tolerujące wysoki poziom CO₂ oraz przeciętne poziomy SO_x i NO_x (do 150 ppm) w otoczeniu. Organizmami takimi są m. in. *Chlorococcum littorale* (do 40 % CO₂) oraz *Scenedesmus obliquus* i *Chlorella kessleri* (do 18% CO₂) (Ono i Quello 2001; Wang i in. 2008).

Akumulacja O₂

Nadmiar tlenu, który powstaje w procesie fotosyntezy, może gromadzić się w reaktorze działając toksycznie na algi. Może on powodować zjawisko tzw. foto – bielenia oraz spowalniać fotosyntezę. W celu wyeliminowania tego problemu system do hodowli glonów musi być wyposażony w skuteczny mechanizm odgazowania. W przypadku niektórych typów reaktorów jest to trudne ze względów konstrukcyjnych lub ekonomicznych (np. reaktor rurowy) (Kumar in. 2011).

Proces mieszania

Jest to ważny parametr wpływający na wydajność wychwytu CO₂. Niewłaściwy proces mieszania lub jego brak utrudnia transfer masy między mikroorganizmami, a otoczeniem, powoduje osiadanie biomasy i tworzenie się tzw. martwych stref do których nie dociera światło i su-bstancje

odżywcze. Następstwem tego jest tworzenie się w zawiesinie strefy anaerobowej oraz akumulacja związków toksycznych, co wpływa negatywnie na żywotność hodowanych glonów. Aby temu zapobiec stosuje się przepompownie lub mieszanie mechaniczne (Kumar i in. 2010).

6. Systemy hodowlane.

Głony można hodować w dwóch systemach otwartym i zamkniętym (Borowitcka 1999; Ugwu i in. 2008). Wybór rodzaju systemu hodowlanego jest uzależniony od rodzaju szczepu, wymaganej technologii hodowli i oczekiwanego produktu końcowego. Fotobioreaktory zamknięte można z powodzeniem wykorzystać w celu uzyskania produktów o wysokiej jakości, które mają być produkowane jedynie w małych ilościach (Nilsen 2006). Sposób uprawy glonów wpływa na efektywność usuwania CO₂.

Uprawa glonów w systemach otwartych jest zagrożona ryzykiem kontaminacji oraz dużymi stratami związanymi z parowaniem w porównaniu z systemami zamkniętymi, gdzie takie ryzyko nie ma miejsca (Hayes 1979).

Porównanie różnych systemów produkcji przedstawiono w tabeli 3.

Hodowle w systemach otwartych prowadzone są w zbiornikach sztucznych bądź naturalnych np. jeziora. W celu poprawy wentylacji w zbiornikach instalowane są pompy napowietrzające powietrzem wzbogacone dwutlenkiem węgla. Źródłem światła w tych systemach jest promieniowanie słoneczne (Zabochnicka-Świątek i in. 2010).

Zaletą otwartych systemów hodowli glonów jest łatwość ich czyszczenia, także stosunkowa opłacalność ekonomiczna: są tanie w budowie i eksploatacji. Wadami tego systemu jest niska produktywność

Tabela 3. Porównanie różnych systemów produkcji (Nilsen 2006).

Parametr	Stawy otwarte	Fotobioreaktory
Wymagana przestrzeń	Duża	Niewielka
Strata wody	Bardzo duża, może spowodować wytrącenie soli	Niska
Strata CO ₂	Wysoka, zależy od głębokości stawu	Niska
Koncentracja tlenu	Zazwyczaj niska ze względu na powtarzające się spontaniczne wygazowanie	Zebrany w zamkniętych systemach tlen wymaga zastosowania urządzeń do wymiany gazu. (O ₂ musi zostać usunięty, aby zapobiec zahamowaniu fotosyntezy oraz zjawisku fotooksydacji)
Temperatura	Wysoko zróżnicowana, możliwa jest pewna kontrola dzięki głębokości stawu	Chłodzenie jest często wymagane (poprzez rozpylanie wody na fotobioreaktorze lub zanurzaniu tub w kąpielach chłodzących)
Ścinanie	Niskie (delikatne mieszanie)	Wysokie (szybkie oraz wzburzone przepływy są wymagane dla dobrego wymieszania; pompowanie poprzez urządzenia wymiany gazowej)
Czyszczenie	Nie dotyczy	Wymagane (zarastanie ścian redukuje intensywność światła); czyszczenie powoduje otarcia przyspieszające zużycie fotobioreaktorów
Ryzyko skażenia	Wysokie (ograniczając ilość gatunków które mogą być hodowane)	Niskie
Koncentracja biomasy	Niska, pomiędzy 0,1 i 0,5 g/l	Wysoka, pomiędzy 2 i 8 g/l
Kontrola nad procesem oraz możliwość reprodukcji	Ograniczona (prędkość strumienia, mieszanie, temperatura tylko za pomocą głębokości stawu)	Możliwa z pewną tolerancją
Zależność od pogody	Wysoka (natężenie światła, temperatura, opady deszczu)	Średnia (natężenie światła, wymagane chłodzenie)
Start	6-8 tygodni	2 – 4 tygodni

Koszty finansowe	Wysokie ~ 100,000 USD za hektar	Bardzo wysokie ~ 1,000,000 USD za hektar
Koszty operacyjne.	Niskie (koło łopatkowe, dodawanie CO ₂)	Bardzo wysokie (dodawanie CO ₂ , kontrola pH, usuwanie tlenu, chłodzenie, czyszczenie, zarządzanie)
Koszty zbioru	Wysokie, zależne od gatunku	Niższe, ze względu na wysoką koncentrację biomasy i większą kontrolę nad gatunkami oraz warunkami hodowli
Obecne zastosowanie komercyjne	5000t biomasy rocznie	Ograniczone dla procesów z wykorzystywaniem glonów do spożycia i w kosmetykach

trudność w utrzymaniu hodowli przez dłuższy czas, ograniczona kontrola warunków panujący w urządzeniu. Ponadto, zbiorniki otwarte zajmują duże obszary powierzchni (Ugwu 2008).

Hodowla w systemach zamkniętych prowadzona jest w fotobioreaktorach (ang. Photobioreactors - PBR). Fotobioreaktory są to urządzenia zbudowane z materiału, który jest przepuszczalny dla promieni świetlnych, najczęściej jest nim szkło lub tworzywo sztuczne. Ograniczeniem stosowania są nieodpowiednie warunki klimatyczne np. niedostateczne nasłonecznienie, niskie temperatury miesięcy zimowych, a także niezbyt długi okres wegetacyjny. Zaletą tego systemu jest również to, że jest on bardziej sterylny, czyli trudniej o zanieczyszczenie hodowli innymi organizmami (Ugwu 2008). Wadą ich są wyższe niż w przypadku systemów otwartych koszty eksploatacyjne.

Aby zapewnić odpowiednie warunki hodowli glonów do fotobioreaktora muszą być doprowadzane składniki odżywcze tzn. azot, fosfor, żelazo i węgiel (Shawn 1998). Źródłem światła może być, podobnie jak w stawach, naturalne promieniowanie słoneczne lub gdy natężenie światła jest niewystarczające sztuczne naświetlenie. Można stosować żarówki lub diody LED (ugwu i in 2008). Sztuczne światło

umieszcza się wewnątrz lub na zewnątrz fotobioreaktora. Stosuje się naświetlanie ciągłe bądź z przerwami nocnymi. Bardzo ważne jest także zapewnienie odpowiedniej temperatury. Przykładem projektu pozwalającego na kontrolę temperatury jest zbudowanie urządzenia o podwójnych ścianach i pomiędzy nimi zastosowanie układu grzewczo-chłodniczego. Innym sposobem jest umieszczenie fotobioreaktora w pomieszczeniu o odpowiedniej temperaturze np. w szklarni z chłodzarkami i grzejnikami. Na tej podstawie można stwierdzić, że efektywną i obiecującą metodą jest hodowla mikroglonów w systemach zamkniętych (Hayes 1979). Przy czym, tego typu rozwiązanie może znaleźć zastosowanie w przypadku mniejszych hodowli ze względu na wysokie koszty (Ugwu i in. 2008).

Optymalna temperatura hodowli glonów wynosi 16 do 27°C, jednak niektóre gatunki wymagają innych temperatur (Stewart i Hessami 2005). Temperatura, intensywność i czas oświetlenia powinny być monitorowane i utrzymywane na poziomie odpowiednim dla danego gatunku. Hodowla musi mieć zapewniony dostęp do światła, a także do dwutlenku węgla i pierwiastków biogennych, a pH powinno zawierać się pomiędzy 7,0- 9,0. Najczęściej do wychwytu CO₂ wykorzystuje się

zielenice (*Chlorella* i *Scenedesmus*) (Gumiński 1990).

7. Metody zbioru glonów

Po zakończeniu procesu pochłaniania CO₂ przez glony, wyhodowana biomasa nadaje się do dalszego wykorzystania. Sekwestracja jest skuteczna tylko wtedy, gdy wychwycony CO₂ nie przedostanie się z powrotem do atmosfery. Węgiel biologicznie związany przez algi może być wykorzystany na wiele sposobów (np. jako biowęgiel, pożywka dla gleb, komponent do wytwarzania polimerów łączonych z materiałami budowlanymi lub biopaliwo zastępujące paliwa konwencjonalne). Jednak aby możliwe było dalsze wykorzystanie glonów, najpierw trzeba je zebrać i odpowiednio przygotować do procesów dalszej przeróbki. Jest kilka metod zbioru alg, wśród których wyróżnia się (Carlsson i in. 2007; Packer 2009):

- koagulację,
- flokulację,
- flotację,
- wirowanie,
- filtrację membranową,
- mikrofiltrację,
- separację magnetyczną,
- oddzielanie ultradźwiękowe.

Najprostszym i najtańszym sposobem jest koagulacja. Metoda ta polega na dodaniu do zawiesiny glonów substancji chemicznych. Są to przeważnie wielowartościowe kationy lub kationowe polimery. Neutralizują one ujemne ładunki komórek glonów, powodują ich zlepianie się w większe aglomeraty oraz sedymentację. Dobry koagulant powinien być nietoksyczny, skuteczny przy niskim stężeniu oraz niedrogi. Jako koagulanty często wykorzystuje się sole wielowartościowych metali takie jak np. FeCl₃, Al₂(SO₄)₃, Fe₂(SO₄)₃, które charakteryzują się wysoką skutecznością. Wybór środka chemicznego w dużej mierze uzależniony

jest od rodzaju hodowanych alg oraz od środowiska wodnego, w którym są hodowane. Koagulacja jest bardziej efektywna w przypadku organizmów wielokomórkowych. Jednokomórkowe algi wymagają użycia większej dawki koagulantów, za czym idzie podniesienie kosztów zbioru. Dodatkowo utrudnieniem dla procesu koagulacji jest O₂ powstający podczas fotosyntezy. Może on utrudniać proces sedymentacji glonowych aglomeratów dając skutek odwrotny do zamierzonego (Krzemieniewski i in. 2009; Ho in. 2011).

Rodzajem koagulacji jest też elektrokoagulacja. Zasada jej działania opiera się na wykorzystaniu zjawiska elektrolizy. Gao i in. (2010) posłużyli się tą metodą do separacji *Microcystis aeruginosa*. W kolumnie polietylenowej, w której znajdowały się rozcieńczone zdeminieralizowaną wodą komórki alg, umieszczono dwie aluminiowe elektrody o powierzchni 60 cm². Komórki mieszało przy użyciu mieszadła magnetycznego. Na zawieszoną oddziaływało prądem o napięciu 30 V natężeniu 3 A, emitowanym przez zasilacz. Eksperyment odbywał się w temperaturze pokojowej przy pH równym 7. Po upływie 45 min, zawieszoną odstawiono na 20 min. Po utworzeniu aglomeratów na powierzchni wody, zebrano je i zagęszczono poprzez wirowanie. Skuteczność metody, przy użyciu aluminiowych elektrod, wynosiła prawie 100 %.

Flokulacja, podobnie jak koagulacja, polega na łączeniu się pojedynczych komórek glonów w skupiska, co poprawia ich sedymentację. Jest kilka sposobów przeprowadzania procesu flokulacji. Jednym z nich, jak ma to miejsce w przypadku koagulacji, jest dodanie do wody środków chemicznych np.: Zn²⁺, Al³⁺ lub Fe³⁺. Metoda ta nie jest jednak tania i wymaga późniejszego usunięcia kationów z wody przed rozpoczęciem ponownej hodowli. Inna metoda wywoła-

nia zjawiska flokulacji to bardzo gwałtowna zmiana parametrów fizyczno – chemicznych takich jak np. pH, czy temperatura. Ta metoda z kolei może przebiegać w sposób niekontrolowany oraz zmienić skład komórek glonów. Ostatnim rodzajem flokulacji jest tzw. bio – flokulacja, w której do zagęszczania biomasy wykorzystuje się bakterie i okrzemki. Zastosowanie innych mikroorganizmów wymaga zasilenia hodowli dodatkowymi substancjami odżywczymi wspomagającymi ich rozwój, ale eliminuje stosowanie jakichkolwiek innych substancji chemicznych (Salim in. 2011).

Mikroorganizmy dodane do hodowanych alg wytwarzają dodatnio naładowane polimery, które są zdolne do częściowego lub całkowitego wiązania komórek glonów. Polimery związane częściowo z jedną komórką, wolną częścią mogą związać się z inną, co powoduje powstawanie pewnego rodzaju sieci, która łączy algi w coraz większe skupiska, ułatwiając ich sedymentację (Salim i in. 2011).

Kolejna metoda zbioru glonów to tzw. flotacja. Jest ona szeroko stosowana w licznych procesach technologicznych, między innymi podczas oczyszczania ścieków. W przypadku separacji glonów flotacja działa na tej samej zasadzie. Do wody, w której rozwijają się algi wprowadzany jest gaz pod ciśnieniem w postaci zdyspergowanych pęcherzyków. Posiadają one wymiary od 20 do 100 μm (zazwyczaj około 40 μm). Wprowadzony gaz, uchodząc do atmosfery, wynosi na powierzchnię wody komórki glonów, gdzie są izolowane i zbierane. Najczęściej wykorzystywanym gazem roboczym jest powietrze ze względu na jego niski koszt oraz brak toksyczności dla środowiska. Jest to prosta i atrakcyjna metoda, ponieważ nie wymaga używania dodatkowych substancji chemicznych.

W przypadku flotacji zastosowanej do separacji glonów w zbiorniku o pojemności 3785 l, przy 70 % skuteczności, zapotrzebowanie na energię wynosi 3150 kWh/d (Krzemieniewski i in. 2009; Ho i in. 2011; Wang i in. 2008; Bosma i in. 2003).

Odwirowanie charakteryzuje się bardzo wysoką skutecznością. Do hydrocyklonu doprowadzana jest woda, w której zawieszono są komórki mikroorganizmów. Siła odśrodkowa powoduje oddzielenie biomasy od wody. Wydajność procesu można regulować za pomocą prędkości wirówki oraz intensywnością przepływu. Jednak odwirowanie pochłania znaczne ilości energii, przez co metoda ta jest jedną z kosztowniejszych. Z tego powodu również rzadko wykorzystywaną. Używa się jej głównie do wytwarzania wysokowartościowych produktów z alg. Koszty operacyjne stosowania wirówek wynoszą około 30 \$ US za uzyskanie tony suchej masy, natomiast koszty energetyczne to w przybliżeniu 2080 kWh/d (Ho i in. 2011; Sturm i Lamer 2011; Bosma i in. 2003).

Do separacji glonów stosowana jest też filtracja, która doskonale sprawdza się przy algach o większych rozmiarach jak np. nitkowata *Spirulina platensis*. Natomiast w przypadku małych gatunków typu *Chlorella* lub *Dunaliella*, filtracja jest metodą mało praktyczną. Dlatego do separacji alg wykorzystuje się również mikrosita i filtrację membranową. Mikrosita są to niskociśnieniowe, bębnowe urządzenia o orientacji poziomej, nie wymagające dużej powierzchni. Zasilane są od wewnątrz oczyszczoną wodą. Pierwszy raz mikrosita używane były już w latach 40 XX w., do wstępnego oczyszczania wody. Aktualnie są powszechnie stosowane na całym świecie (Krzemieniewski i in. 2009; Wang i in. 2008).

Wicaksana i in. (2012) wykorzystali metodę mikrofiltracji do separacji glonu *Chlorella sorokiniana*. Posłużono się nieorganiczną membraną o rozmiarze porów 0,2 μm i przepuszczalności wody 20 – 21 $\text{L/m}^2 \text{ h kPa}$. Membrana została przyklejona między dwoma arkuszami papieru poligraficznego i umieszczona w kanale przepływowym. Biomasa pompowana do modułu membranowego, gdzie następowała separacja mikroorganizmów. Ciecz retencyjną zwracano do zbiornika z zawiesziną.

Mikrofiltracja prowadzona była przy prędkościach przepływu 0,1 m/s, 0,18 m/s i 0,24 m/s. Cały proces monitorowano komputerowo, przy użyciu mikroskopu, kamery i wagi precyzyjnej. Skuteczność oddzielenia komórek glonów od zawiesziny była bardzo wysoka, niemal stuprocentowa.

Separacja magnetyczna jest prostą, szybką metodą zbioru mikroglonów. Na razie jest ona stosowana wyłącznie w skali laboratoryjnej. Polega na dodaniu do roztworu wodnego, w którym rozwijają się algi nanocząsteczek Fe_3O_4 oraz oddziaływaniu na nie polem magnetycznym. Xu i in. (2011) badali tę metodę zbioru na przykładzie alg: *Chlorella ellipsoidea* i *Botryococcus braunii*. Do wyhodowanych mikroorganizmów, znajdujących się w kolbach o pojemności 250 ml dodano nanocząsteczki Fe_3O_4 , następnie całość mieszano przez 1 min, w temperaturze 25°C. Po umieszczeniu w kolbie magnezu, komórki glonów zostały oddzielone od zawiesziny w ciągu 2 min. Skuteczność magnetycznej separacji dla *B. braunii* i *C. ellipsoidea* przekroczyła 98%. Po zakończeniu procesu, cząsteczki Fe_3O_4 są rozpuszczane przy pomocy HCl oddzielane od komórek glonów przez mikrofiltrację. Po oddzieleniu są regenerowane i ponownie wykorzystywane. Skuteczność odzysku nanocząsteczek

przekracza 95%. Można je ponownie wykorzystać około pięciu razy, osiągając zawsze podobną skuteczność.

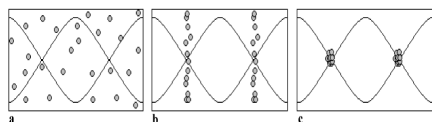
Ostatnia z metod polega na oddzieleniu glonów od wody przy pomocy ultradźwięków. Jest ona stosunkowo nowa. Opiera się na oddziaływaniu na zawieszinę glonów falami akustycznymi o określonej częstotliwości. W wyniku tej operacji komórki zlepiają się w większe skupiska, co poprawia sedymentację. Metoda ta przypomina nieco koagulację z tą różnicą, że zamiast środków chemicznych stosowane są ultradźwięki. Duży wpływ na proces (jego sprawność może przekraczać 90%) ma koncentracja biomasy oraz intensywność przepływu. Mikroorganizmy są kierowane do specjalnej komory, składającej się z przetwornika i reflektora. Wielkość komory jest tak dobrana, żeby wewnątrz niej emitowane ultradźwięki tworzyły falę stojącą. Powoduje to powstanie pól maksymalnej i minimalnej energii, która oddziałuje na komórki alg. Gromadzą się one w tzw. „węzłach”, czyli polach o minimalnej energii potencjalnej. W tym miejscu występuje między nimi zjawisko interakcji i tworzenie się aglomeratów. Następstwem tego jest zwiększone oddziaływanie siły grawitacji na skupiska komórek, które pod jej wpływem opadają po wyłączeniu pola akustycznego (Bosma i in 2003).

Zasadę oddziaływania ultradźwięków na komórki mikroglonów przedstawia rysunek 5.

Zebrana i wstępnie zagęszczona biomasa musi zostać odwodniona do określonej zawartości części stałych. Procentowa zawartość suchej masy może być różna, w zależności od późniejszego przeznaczenia glonów. Do odwadniania wykorzystuje się m. in.: prasy taśmowe, odparowanie.

Oprócz wymienionych metod stosowane są też wirówki opisane wcześniej. Za pomocą wirówek i pras taśmowych

można odvodnić biomasę do zawartości 30 % suchej masy, natomiast stosując odparowanie, aż do 90 %.



Rys. 5. Zbiór glonów przy pomocy ultradźwięków; a- nieaktywne pole ultradźwiękowe, b- aktywne pole ultradźwiękowe, gromadzenie się komórek w płaszczyznach węzłowych, c- tworzenie się aglomeratów w węzłach pola ultradźwiękowego (Bosma i in. 2003).

Użycie taśmy filtracyjnej o szerokości 250 cm, charakteryzuje się zapotrzebowaniem energetycznym około 5,7 kW/m. Wykorzystanie odparowania wiąże się z potrzebą zewnętrznego dostarczenia energii. Do ogrzania instalacji można posłużyć się biogazem z fermentacji beztlenowej lub procesem kogeneracji. Całkowita energia wymagana do ogrzania niecałych 50 000 L biomasy, przy 70% wydajności procesu to około 42 000 kWh/d. Jeżeli 70% energii pary wodnej byłoby odzyskiwane, wówczas zapotrzebowanie to spadnie do 12 600 kWh/d. Parowanie jest skuteczną, ale najbardziej kosztowną metodą odwadniania glonów. W związku z tym stosowanie jej nie jest ekonomicznie opłacalne (Sturm i Lamer 2011).

System wykorzystywany przez firmę Cyanotech polega na suszeniu glonów strumieniem azotu i dwutlenku węgla przy niskiej koncentracji tlenu. Przyczynia się to do wyeliminowania zjawiska utleniania się kwasów tłuszczowych i karotenów, co ma miejsce przy używaniu zwykłych suszarek. Do procesu stosuje się zimną wodę oceaniczną, ochładzającą powietrze (Spolaore i in. 2006).

Według Xu i in. (2011) zbiór i odwadnianie alg pochłania aż 84,9% całkowitej

energii wykorzystywanej w procesie przetwarzania glonów. Aby poprawić wydajność zbioru i zmniejszyć ogólne zapotrzebowanie na energię, należy stosować nowe techniki odwadniania, charakteryzujące się niskim zapotrzebowaniem na energię. Można również posłużyć się procesami przetwórstwa glonów w fazie mokrej (np. produkcja biopaliw), pomijając niektóre etapy odwadniania. Obydwa sposoby wymagają jednak pewnych nakładów energetycznych (Xu i in. 2011).

Celem zastosowania każdej z metod, zarówno suchej jak i mokrej, jest produkcja oleju napędowego z biomasy. Analizując powyższe schematy można dojść do wniosku, że w obydwu przypadkach do zbioru i wstępnego odwodnienia glonów wykorzystuje się podobne metody (flokulacja, odwirowanie oraz odwadnianie mechaniczne), o takim samym zapotrzebowaniu na energię. Sucha ekstrakcja wymaga dodatkowego zastosowania termicznego suszenia, co znacznie zwiększa zużycie energii (o 1647 MJ). W przypadku mokrej ekstrakcji nie są stosowane wspomagające metody odwadniania. Dodatkowo CO₂ i część ciepła z procesu gazyfikacji są recykulowane z powrotem do stawów hodowlanych. Proces odwadniania w metodzie mokrej zużywa tylko 12 % całkowitej energii, w przeciwieństwie do metody suchej, w której potrzeba 2,8 razy więcej energii. Pomimo tego, sumaryczny bilans energetyczny całego łańcucha technologicznego tak jednej, jak i drugiej metody jest porównywalny (Xu i in. 2011).

Zastosowanie konkretnej metody zbioru glonów uzależnione jest od dalszego przeznaczenia biomasy oraz od sposobu hodowli. Czasami wykluczone jest używanie środków chemicznych do procesu separacji alg. Ma to miejsce np. kiedy biomasa jest wykorzystywana w branży

spożywczej. W takim wypadku metody wymagające użycia substancji chemicznych są zastępowane innymi. Natomiast w szeregu różnych innych przypadków związki chemiczne są powszechnie stosowane. Systemy otwarte charakteryzują się większym rozproszeniem komórek glonów niż ma to miejsce w fotobioreaktorach, przez co ich zbiór jest znacznie trudniejszy i wymaga większych nakładów pracy (Krzemieniewski i in. 2009).

Coraz większym zainteresowaniem cieszy się proces unieruchamiania glonów przy pomocy substancji takich jak karagan lub alginian. Powodują one zagęszczenie i zawieszenie mikroorganizmów, które tworzą tzw. biofilm. Imobilizacja może przyczynić się do zwiększenia ilości węglowodorów oraz lipidów w komórkach glonów. Poza tym powstały biofilm może znacznie ułatwić proces zbioru i odwadniania alg, dzięki zwiększonej koncentracji biomasy. Ciągłe jest to jednak metoda wykorzystywana głównie w laboratoriach ze względu na koszty (Christenson i Sims 2011; de Bashan i in. 2004).

8. Koszty biowychwytu CO₂

Przeprowadzanie procesu wychwytu CO₂ wiąże się z określonymi kosztami, dlatego aspekt ekonomiczny odgrywa znaczącą rolę w hodowli glonów. Koszty pojawiają się na wszystkich etapach uprawy. Są różne w zależności od skali przedsięwzięcia oraz zastosowanych technologii. Aby je jak najbardziej zminimalizować ciągle prowadzone są badania nad fizjologią mikroglonów oraz sposobami ich hodowli. Często inwestują w nie spółki naftowe oraz prywatni przedsiębiorcy, ponieważ algi mają duży potencjał energetyczny i mogą być wykorzystane jako paliwo przyszłości. To właśnie nowe zastosowania glonów oraz łączenie różnych procesów technologicznych może

przyczynić się do obniżenia kosztów sekwestracji CO₂ i osiągnięcia niewymiernych korzyści (Norsker 2011).

Wielkość nakładów finansowych zależy przede wszystkim od stosowanego typu hodowli. Otwarte systemy są tańsze w utrzymaniu, ale zajmują większą powierzchnię. Wynajem lub wykup gruntów pod uprawę znacznie zwiększa koszty. Do tego glony rosną w małym zagęszczeniu przez co ich zbiór wymaga większych nakładów pracy. Pomimo tego uprawa alg w systemach otwartych jest tańsza niż w fotobioreaktorach. Zamknięte systemy zużywają duże nakłady energii elektrycznej, która potrzebna jest do utrzymania stabilnych warunków takich jak naświetlenie, mieszanie, czy systemy odgazowania. Według niektórych naukowców utrzymanie fotobioreaktora jest kosztowniejsze niż utrzymanie systemu otwartego, ponieważ reaktory wymagają nawet 10 razy większych nakładów finansowych Carlsson i in. 2007; Packer 2009). Ogólne porównanie kosztów systemów otwartych i fotobioreaktorów znajduje się w tabeli 4.

Tabela 4. Porównanie kosztów systemów otwartych i fotobioreaktorów (Carlsson 2007).

Rodzaj kosztów	Systemy otwarte	Systemy zamknięte
Koszty kapitałowe	Wysokie (100 000 US \$/ha)	Bardzo wysokie (1 000 000 US \$/ha)
Koszty eksploatacyjne	Niskie	Bardzo wysokie
Koszty zbioru	Wysokie	Niskie (duża koncentracja biomasy)

Holtermann i in. (2011) przeprowadzili ocenę ekonomiczną hodowli glonów w fotobioreaktorach PBR, w której wyprodukowana biomasa posłuży do celów energetycznych (np. produkcja

wodoru lub biopaliw). W analizie wzięto pod uwagę wszystkie możliwe koszty, przychody oraz zagrożenia inwestycyjne. Projekty tego typu prowadzone na skalę przemysłową, są inwestycjami długoterminowymi, w których występuje wiele niepewnych i trudnych do przewidzenia elementów jak np. rozwój rynków energii oraz wahania cen. Posłużono się tzw. metodą NPV, czyli wartością bieżącą netto wytwarzanych produktów handlowych. Dzięki wykorzystaniu NPV można wstępnie określić, czy inwestycja jaką jest hodowla glonów w systemach zamkniętych będzie opłacalna.

Wskaźnik NPV oblicza się według następującego wzoru (8) (Holterman i Madlener 2011):

$$NPV = -Inv_0 + \sum_{t=1}^T \frac{1}{(1+i)^t} \{ \sum_j [(p_{j,t} - c_{j,t})Y_{j,t}] - C_t \} \quad (8)$$

gdzie:

NPV – wartość bieżąca netto,
 Inv_0 – wkład inwestycyjny przy starcie projektu,
 i – stopa procentowa,
 j – otrzymany produkt,
 p – cena produktu j ,
 c – koszty zmienne,
 C – koszty stałe,
 T – przypuszczalna żywotność produktu j ,
 t – czas,
 Y – ilość otrzymanego produktu j .

Ilość otrzymanych produktów (wodoru i biomasy) zależy przede wszystkim od czynników takich jak (Holterman i Madlener 2011):

- rozmiar reaktora (powierzchnia w m^2),
- lokalizacja reaktora (ilość promieniowania słonecznego w $MWh/m^2/rok$),
- cechy technologiczne reaktora (wydajność i w %),

- dostępności wody, CO_2 i składników odżywczych.

Reaktor PBR powinien być tak ulokowany, aby dostęp do wody, światła oraz składników odżywczych był jak najlepszy. Wszystkie czynniki środowiskowe mające wpływ na proces wychwytu CO_2 przez glony, powinny być dostępne w miejscu ich uprawy, co wyeliminuje dodatkowe koszty związane z transportem substratów (woda, nutriety) i produktów (biomasa, wodór). Najkorzystniejszą lokalizacją będzie miejsce o wysokiej intensywności promieniowania i dobrym dostępie do wody. Światło słoneczne jest dobrem ogólnodostępnym, w związku z tym parametr ten nie jest wliczany do kosztów. Podobnie miałyby to miejsce w przypadku używania do hodowli wody morskiej, jednak jeszcze nie można przewidzieć, czy wykorzystanie glonów słonowodnych będzie opłacalne. Jeżeli chodzi o wodę słodką, jej cena jest uzależniona od danego regionu. W przypadku lokalizacji hodowli w miejscu, w którym nie ma infrastruktury wodnej, szacowany koszt dostawy wody wynosi od 0,3 do 0,6 € za m^3 (dla uprawy o rocznym zapotrzebowaniu na wodę 10 000 – 20000 m^3) (Holterman i Madlener 2011).

Sucha biomasa w 96 % składa się z węgla, tlenu i wodoru. Pozostałe 4 % to substancje odżywcze, które komórki glonów wykorzystują do prowadzenia procesów życiowych i które należy im dostarczyć. W tym celu wykorzystuje się specjalne nawozy zawierające m. in. N, K, Ca, P, Mg, S. Cena takiego nawozu to około 195 € za tonę (Holterman i Madlener 2011).

Koszty inwestycyjne są proporcjonalne do wielkości systemu. Każdy ich wzrost na pierwszych etapach realizacji projektu obniża wartość bieżącą netto. Ceny budowy reaktorów PBR są różne, w zależności od jego typu oraz wielkości.

Przykładowo holenderska firma Alga-eLink N. V., oferuje kompletne, modułowe systemy do uprawy glonów o powierzchni 300 i 1200 m². Całkowite koszty inwestycji wynoszą 144 000 € dla reaktora o powierzchni 300 m² oraz 194 000 € dla reaktora o powierzchni 1200 m². Holtermann in. (2011) oszacował, że roczne koszty eksploatacji i utrzymania fotobioreaktorów PBR wynoszą około 2% kosztów inwestycyjnych.

Porównanie kosztów jednostkowej produkcji biomasy w stawie typu toru wyścigowego, reaktorze rurowym i reaktorze płaskim dla 1 ha i 100 ha przedstawia tabela 6.

Wyniki zebrane w powyższej tabeli, przedstawiają szczegółową analizę całkowitych kosztów produkcji, kilograma mokrej biomasy w 3 typach hodowli. Odnoszą się do uprawy glonów w skali 1 ha oraz 100 ha.

Tabela 6. Porównanie jednostkowych kosztów produkcji biomasy w stawie typu toru wyścigowego, reaktorze rurowym i reaktorze płaskim dla 1 ha i 100 ha (Norsker i in. 2011).

Rodzaj	Staw typu toru wyścigowego		fotobioreaktor rurowy		fotobioreaktor płaski	
	€/kg		€/kg		€/kg	
	1 ha	100 ha	1 ha	100 ha	1 ha	100 ha
Główne wyposażenie (łącznie z energią)						
Wypełnienie PCV	49,33	40,45	-	-	-	-
Wirówka	135,68	63,57	46,91	13,50	41,15	10,22
Przygotowanie medium hodowlanego	85,11	48,86	30,13	10,10	19,95	7,62
Zapasyowy zbiornik do zbioru biomasy	25,11	18,84	6,28	3,89	4,09	2,94
Pompa cyrkulacyjna	-	-	120,80	120,39	-	-
Struktura stalowa	-	-	-	-	11,73	11,73
Mieszalnik	7,69	7,71	12,74	678	314,22	309,97
Inne koszty kapitałowe						
Koszty instalacyjne	41,84	22,94	47,84	29,11	44,19	29,46
Koszty aparaturowe	27,89	15,29	15,95	9,70	14,73	9,82
Orurowanie	83,68	45,88	47,84	29,11	44,19	29,46
Elementy budowlane	83,68	45,88	47,84	29,11	44,19	29,46
Koszty zmienne (bez kosztów za energię)						
Części polietylenowe	-	-	12,76	12,76	9,76	9,76
Pożywka	44,00	44,00	44,00	44,00	44,00	44,00
CO ₂	33,67	33,67	33,67	3,67	33,67	33,67
Filtry używane w medium hodowlanym	44,42	44,42	18,39	18,39	13,88	13,88
Robocizna	579,55	12,56	289,78	6,28	188,58	4,09
Wynagrodzenia	144,89	3,14	72,44	1,57	47,15	1,02
Utrzymanie	42,91	23,53	49,07	29,86	45,32	30,22
Koszty zakupu roślin	342,35	19,85	93,39	17,09	128,65	18,87
SUMA	1772	495	990	415	1049	596

Zarówno w przypadku systemu otwartego, typu toru wyścigowego, jak też pozostałych dwóch fotobioreaktorów, bardziej opłacalna okazuje się hodowla alg na powierzchni 100 ha. Jest tak, ponieważ uprawa glonów na większą skalę wiąże się z otrzymaniem większej ilości plonów, przez co część kosztów zwraca się.

Analizując sumę jednostkowych kosztów produkcji w poszczególnych typach hodowli można dojść do wniosku, że najbardziej ekonomiczny jest fotobioreaktor rurowy o powierzchni 100 ha. W jego przypadku cena produkcji kilograma mokrej biomasy wynosi 4,15 €. Ze względu na bardzo wysokie koszty pracy, najwyższa cena została osiągnięta w stawach typu toru wyścigowego o powierzchni 1 ha (17,72 €/kg) (Norsker i in. 2011).

Aby zintensyfikować proces wychwytu CO₂ oraz osiągnąć przy tym jak największą korzyść prowadzi się również badania nad fizjologią glonów. W obecnych czasach naukowcy coraz częściej posługują się genetyką. Chcą usprawnić proces hodowli alg oraz zwiększyć ilość i poprawić jakość produktów z nich otrzymywanych (np. olej z mikroalg). Inżynierią genetyczną można posłużyć się m. in. do (Frąc i in. 2009):

- usprawnienia procesu fotosyntezy, przyspieszenia rozmnażania się glonów, zwiększenia ilości lipidów w komórkach alg,
- zmniejszenie zjawiska fotoinhibicji i wrażliwości na fotoutlenianie,
- zwiększenie tolerancji temperaturowej glonów.

Odpowiednio dobrana technika podaży gazu wpływa na ilość przyswojonego CO₂ (Zabochnicka-Świątek 2012).

Podsumowanie

Każdego roku ilość CO₂ w atmosferze zwiększa się, czego przyczyną jest emisja antropogeniczna. Stanowi to poważny

problem ze względu na negatywne oddziaływanie CO₂ na całą planetę (efekt cieplarniany) oraz ograniczone możliwości jego adsorbowania przez Ziemię. W celu poprawy aktualnej sytuacji stosuje się metody pochłaniania CO₂ (sekwestrację CO₂).

Ditlenek węgla obecny w wodzie, pochodzi z różnych źródeł m. in. z rozpuszczenia się w niej atmosferycznego CO₂. Może też przybierać wiele form, takich jak HCO₃⁻, CO₃²⁻, H₂CO₃. Występowanie i dostępność dla alg każdej z nich uzależniona jest od wielu czynników, takich jak np. pH, temperatura, czy ciśnienie.

Jako jedną z metod sekwestracji stosuje się biologiczne pochłanianie CO₂ wykorzystujące mikroglony, rozwijające się w środowisku wodnym. Mikroorganizmy te wykazują szeroką tolerancję wobec oddziaływania na nie parametrów fizyczno – chemicznych warunkujących ich wzrost. Poza tym charakteryzują się wysoką efektywnością pochłaniania CO₂, szybkim tempem wzrostu i szeroką gamą zastosowań wytworzonej biomasy.

Na biologiczny proces wychwytu CO₂ mają wpływ parametry fizyczno – chemiczne takie jak twardość wody, temperatura, pH, ilość światła, czy stężenie CO₂ i O₂. Zarówno ich nadmiar, jak i niedobór wpływa negatywnie na komórki glonów i cały proces. Spośród wielu gatunków alg, do sekwestracji CO₂ stosuje się te, o najszerszym zakresie tolerancji tych parametrów.

Do hodowli mikroorganizmów wykorzystuje się stawy otwarte, bądź fotobioreaktory. Otwarty system hodowli może być wykorzystywany jedynie w niektórych regionach geograficznych. Jest to tania metoda, ale stawy zajmują dużą powierzchnię i charakteryzują się niską koncentracją biomasy.

Natomiast fotobioreaktory są znacznie bardziej skuteczne.

Wymagają jednak dostarczenia większej ilości energii.

Ponieważ proces wychwytu CO₂ musi być skuteczny, a wszystkie jego etapy muszą przebiegać płynnie, ważnym zagadnieniem jest dobór odpowiedniej metody zbioru biomasy. Spośród wielu obecnie dostępnych metod, najbardziej energochłonną metodą jest odwirowanie, zaś jedną z najskuteczniejszych mikrofiltracja. Obecnie w wielu ośrodkach naukowych trwają prace nad minimalizacją nakładów energetycznych, zużywanych podczas odwadniania.

Wielu naukowców prowadzi badania nad wzrostem i fizjologią mikroglonów przy różnej koncentracji CO₂, uzyskując różny stopień usuwania CO₂. Badania były prowadzone na różnych gatunkach alg, co świadczy o tym, że każdy gatunek charakteryzuje się nieco odmiennymi optymalnymi warunkami wzrostu i różną wrażliwością na parametry fizyczno - chemiczne. Różną wydajność wychwytu CO₂ można też zaobserwować w obrębie jednego gatunku, hodowanego w odmiennych warunkach fizyczno - chemicznych.

Sekwestracja CO₂ musi być opłacalna zarówno ekonomicznie, jak też ekologicznie. Zbyt duże nakłady pracy i energii znacznie podnoszą koszty, przez co hodowla nie jest finansowo opłacalna. Natomiast za duże zużycie energii powoduje emisję do atmosfery większej ilości CO₂, niż wychwyciły uprawiane algi.

Odpowiedni dobór metody uprawy, parametrów fizyczno - chemicznych oraz metod zbioru glonów i ich dalszego wykorzystania wpływa na ilość usuniętego CO₂. Bardzo ważny jest odpowiedni sposób podawania glonom CO₂. Lepiej przyswajalna dla mikroglonów jest

gazowa forma CO₂, jednak dodatkowo można zasilać uprawę wodorowęglanami. Temperatura, pH i pozostałe parametry fizyczno - chemiczne powinny być w optymalnym zakresie. Aby proces był opłacalny i efektywny, wyżej wymienione parametry, metodę hodowli i zbioru glonów należy dobrać indywidualnie do zastosowanego gatunku. Skuteczne usuwanie CO₂ jest możliwe tylko wtedy, gdy mikroglony hodowane są w optymalnych warunkach. Biologiczna sekwestracja CO₂ jest metodą, która w przyszłości może okazać się rewolucyjna, przynosząc korzyści nie tylko dla środowiska naturalnego, ale również dla wielu gałęzi gospodarki światowej.

Podziękowania

Źródło finansowania BS/PB-401-301/11 zad.6. W powstaniu niniejszej pracy pomógł Bartłomiej Bańka.

Literatura

- ARMOR J. N., 1997, Catalytic solutions to reduce pollutants, *Catalysis Today*, 38: 163 – 167.
- DE BASHAN L. E., HERNANDEZ J-P., MOREY T., BASHAN Y., 2004, Microalgae growth - promoting bacteria as "helpers" for microalgae: a novel approach for removing ammonium and phosphorus from municipal wastewater, *Water Research*, 38: 466 – 474.
- BIEŃ J., ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK M., SŁAWIK L., 2010, Możliwości wykorzystania glonów z biomasy zeutrofizowanych zbiorników wodnych jako surowca do produkcji biopaliw, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 13 (3): 197-209.
- BOROWITZKA M. A., 1999, Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters, *Journal of Biotechnology*, 70: 313 – 321.
- BOSMA R., VAN SPRONSEN W. A., TRAMPER J., WIJFFELS R. H.,

- 2003, Ultrasound, a new separation technique to harvest microalgae, *Journal of Applied Phycology*, 15: 143 - 153.
- CARLSSON A. S., VAN BEILEN J. B., MÖLLER R., CLAYTON D., 2007, Micro- and Macro – algae: utility for industrial applications, CPL Press Science Publishers, 2007.
- CHEN C-Y., YEH K-L., AISYAH R., LEE D-J., CHANG J-S., 2011, Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review, *Bioresource Technology*, 102: 71 – 81.
- CHRISTENSON L., SIMS R., 2011, Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts, *Biotechnology Advances*, 29: 686 – 702.
- CIEŻKOWSKI W. (red.), 2002, Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce, Poradnik metodyczny, Ministerstwo Środowiska, Departament Geologii i Koncesji Geologicznych, Warszawa, 2002.
- FRĄC M., JEZIERSKA – TYS S., TYS J., 2009, Algi – energia jutra (biomasa, biodiesel), *Acta Agrophysica*, 13: 627 – 638.
- FULKE A. B., MUDLIAR S. N., YADAV R., SHEKH A., SRINIVASAN N., RAMANAN R., KRISHNAMURTHI K., DEVI S. S., CHAKRABARTI T., 2010, Bio – mitigation of CO₂ calcite formation and simultaneous biodiesel precursors production using *Chlorella sp.*, *Bioresource Technology*, 101 (21): 8473-8476.
- GAO S., YANG J., TIAN J., MA F., TU G., DU M., 2010, Electro-coagulation–flotation process for algae removal, *Journal of Hazardous Materials*, 177: 336 – 343.
- GUMIŃSKI S., 1990, Fizjologia glonów i sinic, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1990.
- HAYES D., 1979, Przebłyłski nadziei, przejście do ery ponaftowej, Wyd. Państwowe Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 1979.
- HEIDRICH Z. (red.), 2004, Gospodarka wodno – ściekowa, 1 (5): 9–21.
- HO S-H., CHEN C-Y., LEE D-J., CHANG J-S., 2011, Perspectives on microalgal CO₂ - emission mitigation systems - A review, *Biotechnology Advances*, 29: 189 – 198.
- HOLTERMANN T., MADLENER R., 2011, Assessment of the technological development and economic potential of photobioreactors, *Applied Energy*, 88: 1906 – 1919.
- HUERTAS E., ESPIE GS., COLMAN B., LUBIAN L.M. 2000, Light-dependent bicarbonate uptake and CO₂ efflux in the marine microalga *Nannochloropsis gaditana*, *Planta* 211: 43-49.
- JANOSZ - RAJCZYK M. (red.), 2005, Ćwiczenia laboratoryjne z technologii wody, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2005.
- KRZEMIENIEWSKI M., DĘBOWSKI M., ZIELIŃSKI M., 2009, Glony jako alternatywa dla lądowych roślin energetycznych, *Czysta Energia*, 9:1-6.
- KUMAR A., ERGAS S., YUAN X., SAHU A., ZHANG Q., DEWULF J., MALCATA F. X., VAN LANGE-NHOVE H., 2010, Enhanced CO₂ fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and future directions, *Trends in Biotechnology*, 28: 371 – 380.
- KUMAR K., DASGUPTA C. N., NAYAK B., LINDBLAD P., DAS D., 2011, Development of suitable photobioreactors for CO₂ sequestration addressing global warming using green

- algae and cyanobacteria, *Bioresource Technology*, 102: 4945 – 4953.
- LEHR F., POSTEN C., 2009, Closed photo – bioreactors as tools for biofuel production, *Current Opinion in Biotechnology*, 20: 280 – 285.
- MARKOU G., GEORGAKAKIS D., 2011, Cultivation of filamentous cyanobacteria (blue-green algae) in agro-industrial wastes and wastewaters: A review, *Applied Energy*, 88: 3389 – 3401.
- MATHEWS J. A., 2008, Carbon – negative biofuels, *Energy Policy*, 36: 940 – 945.
- ONO E., CUELLO J. L., 2001, Selection of optimal microalgae species for CO₂ sequestration, *New Phytologist*, 1 – 7.
- NILSEN J. B., 2006, Production of Microalga-based Products; A map of available production methods for micro algae and market opportunities for algae-based products as a basis for establishing commercial operations, *Nordic Innovation Centre*, 27 – 28.
- NORSKER N-H., BARBOSA M. J., VERMUE M. H., WIJFFELS R. H., 2011, Microalgal production – A close look at the economics, *Biotechnology Advances*, 29: 24 – 27.
- PACKER M., 2009, Algal capture of carbon dioxide; biomass generation as a tool for greenhouse gas mitigation with reference to New Zealand energy strategy and policy, *Energy Policy*, 37: 3428 – 3437.
- PUTT R., SINGH M., CHINNASAMY S., DAS K. C., 2011, An efficient system for carbonation of high-rate algae pond water to enhance CO₂ mass transfer, *Bioresource Technology*, 102: 3240 – 3245.
- RAVEN J. A. 2003, Inorganic carbon concentrating mechanisms in relation to the biology of Alga, *Photosynthesis Research*, 77: 155–171.
- SALIM S., BOSMA R., VERMUE M. H., 2011, Harvesting of microalgae by bio – flocculation, *Journal of Applied Phycology*, 23: 849 – 855.
- SANTHANAM N., 2011, The Comprehensive Guide for Algae – based Carbon Capture.
- SHAWN C., 1998, Co pizczy w stawie? *Świat nauki*, 5: 84-85.
- SIVASUBRAMANIAN V., SUBRAMANIAN V., MUTHUKUMARAN M., MURALI R., 2012, Algal technology for effective reduction of total hardness in wastewater and industrial effluents, *Phykos*, 42: 51 – 58.
- SPOLAORE P., JOANNIS – CASSAN C., DURAN E., ISAMBERT A., 2006, Commercial Applications of Microalgae, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101: 87 – 96.
- STEWART C., HESSAMI M-A., 2005, A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration - the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach, *Energy Conversion and Management*, 46: 403 – 420.
- STURM B. S. M., LAMER S. L., 2011, An energy evaluation of coupling nutrient removal from wastewater with algal biomass production, *Applied Energy*, 88: 3499 – 3506.
- UGWU C. U., AOYAGI H., UCHIYAMA H., 2008, Photobioreactors for mass cultivation of algae, *Bioresource Technology*, 99(10): 4021-4028.
- WANG B., LI Y., WU N., LAN C. Q., 2008, CO₂ bio – mitigation using microalgae, *Appl Microbiol Biotechnol*, 79 (5): 707-718.
- WICAKSANA F., FANE A. G., PONGPAIROJ P., FIELD R., 2012, Microfiltration of algae (*Chlorella*

- sorokiniana*): Critical flux, fouling and transmission, *Journal of Membrane Science*, 387 – 388: 83 – 92.
- WIJANARKO A., DIANURSANTI, GOZAN M., ANDIKA S. M. K., WIDIASTUTI P., HERMANSYAH H., WITARTO A. B., ASAMI K., SOEMANTOJO R. W., OCHTAGUCHI K., KOO S-S, 2006, Enhancement of Carbon Dioxide Fixation by Alteration of Illumination during *Chlorella vulgaris* – Buitenzorg's Growth, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 11: 484 – 488.
- XU L., BRILMAN D. W. F., WITHAG J. A. M., BREM G., KERSTEN S., 2011, Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: Energy balance analysis, *Bioresource Technology*, 102: 5113 – 5122.
- XU L., GUO C., WANG F., ZHENG S., LIU C-Z., 2011, A simple and rapid harvesting method for microalgae by in situ magnetic separation, *Bioresource Technology*, 102: 10047 – 10051.
- ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK M., 2012, Effect of air and CO₂ supply on growth of microalgae *Chlorella vulgaris*. Proceedings of The 37th International Technical Conference on Clean Coal and Fuel Systems, 03-07.06.2012, Clearwater, Florida, USA, 183-189.
- ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK M., BIEŃ J., Ligienza A., 2010, Wykorzystanie biomasy mikroalg do produkcji biopaliw płynnych, w: Konferencja „Debata o przyszłości energetyki” maj 2010, Wysowa Zdrój, 4-7.05.2010.
- ZENG X., DANQUAH M. K., CHEN X. D., LU Y., 2011, Microalgae bioengineering: From CO₂ fixation to biofuel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 3252 – 3260.

KOGENERACJA JAKO PODSTAWA GOSPODARKI CIEPLNO-ENERGETYCZNEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

ENERGY MANAGEMENT IN WASTE WATER TREATMENT PLANT BASED ON COMBINED HEAT AND POWER GENERATION

Ewa Zaborowska

Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska
e-mail: ezab@pg.gda.pl

ABSTRACT

Energy-intensive processes like waste water and sewage sludge treatment considerably affect economic and ecological result of WWTPs activity. The energy supplying and consuming systems in these objects become more and more complicated in order to satisfy technological requirements, environmental protection standards and to reduce operating costs. The paper presents energy management in the selected WWTP based on combined heat and power plants fed by biogas and natural gas. The results comprise energy production and consumption measurements obtained during seven years of operation. A period with sewage sludge drying process shows a significant reconstruction of energy balance.

Keywords: cogeneration, combined heat and power, biogas, energy management, energy balance.

1. Wprowadzenie

Średnie zapotrzebowanie na energię elektryczną oczyszczalni ścieków w różnych krajach europejskich wynosi 0,36-0,64 kWh_e/m³ (Hernandez-Sancho et al. 2011). Wartości uzyskiwane w poszczególnych obiektach zależą m.in. od wielkości oczyszczalni, stosowanej technologii, charakterystyki dopływu i odpływu. Zapotrzebowanie na energię rośnie wraz ze wzrostem ilości ścieków i ładunku zanieczyszczeń, a także z uwagi na coraz bardziej rygorystyczne regulacje prawne w zakresie ochrony zasobów wodnych. Obecnie obserwuje się zmianę tradycyjnego podejścia do projektowania, sterowania procesami i oceny oczyszczalni, polegającą na uwzględnianiu w analizie nie tylko parametrów technologicznych

związanych z jakością wody i efektywnością usuwania zanieczyszczeń, ale całego obszaru działania oraz związanych z nim procesów odbywających się wewnątrz i na zewnątrz oczyszczalni (Vassallo et al. 2009, Bani Shahabadi et al. 2010, Flores-Alsina et al. 2011). Gospodarowanie energią stanowi ważny aspekt oceny efektywności działania oczyszczalni ścieków, związany z kosztami eksploatacyjnymi, zużyciem zasobów oraz emisją gazów cieplarnianych. Koszty energii mają wpływ nie tylko na bieżący rachunek ekonomiczny, ale i na przyszłe zastosowanie w praktyce przemysłowej zasad zrównoważonego rozwoju, obejmujących oszczędność paliw kopalnych i zmniejszenie negatywnego oddziaływa-

nia na środowisko (Descoins et al. 2012). Przedmiotem poszukiwań są rozwiązania, które będą stanowiły kompromis pomiędzy jakością odpływu, kosztami, kryteriami prawnymi i środowiskowymi (Flores-Alsina et al. 2011).

Skojarzone wytwarzanie nośników energii jest procesem termodynamicznej konwersji energii chemicznej paliw pierwotnych do postaci nośników użytecznych: ciepła i energii elektrycznej. W obiektach, w których przez cały rok występuje zapotrzebowanie na oba nośniki, kogeneracja umożliwia oszczędzanie energii (Skorek, Kalina 2005, Konstantakos et al. 2012). Warunki sprzyjające zastosowaniu kogeneracji stwarza dostęp do taniego, niekonwencjonalnego paliwa oraz polityczne i ekonomiczne mechanizmy wspierania takich inwestycji przez państwo. W oczyszczalniach ścieków coraz częstsze zastosowanie znajdują jednostki kogeneracyjne (CHP) zbudowane w oparciu o silniki tłokowe i wyposażone w generator. System wymienników ciepła umożliwia odzysk ciepła pochodzącego z chłodzenia płaszcza silnika, miski olejowej, mieszanki doładowanej oraz spalin. Układy te współpracują z instalacjami, w których temperatura czynnika grzejącego nie przekracza 90-100°C (Martens 1998, Skorek, Kalina 2005).

Celem zastosowania kogeneracji biogazowej jest poprawa bilansu energetycznego i ekonomicznego oczyszczalni ścieków poprzez produkcję własnej energii odnawialnej oraz zmniejszenie zapotrzebowania na dostarczane z zewnątrz nośniki energii konwencjonalnej, przede wszystkim energii elektrycznej. Wykorzystanie biogazu prowadzi do redukcji zużycia paliw kopalnych i emisji gazów cieplarnianych oraz znaczącego pokrycia potrzeb energetycznych oczyszczalni (Bani Shahabadi et al. 2010). Zastosowanie zespołów kogeneracyjnych zasilanych

gazem ziemnym stanowi jeden ze sposobów zaspokojenia zapotrzebowania na nośniki energii suszarni osadów ściekowych oraz uzupełnienia produkcji własnej energii elektrycznej przez urządzenia zasilane biogazem.

Tradycyjne metody zagospodarowania osadów ściekowych polegające na magazynowaniu na składowiskach odpadów, wykorzystaniu do celów rolniczych lub rekultywacji terenów nie rozwiązują problemu wciąż rosnącej ilości osadów i potencjalnego zagrożenia biologicznego. Termiczną utylizację (spalanie) osadów poprzedza energochłonny proces suszenia. Wprowadzenie go do technologii oczyszczalni powoduje zasadniczą zmianę bilansu energetycznego.

Niniejsza publikacja stanowi element wielowymiarowej analizy, obejmujący energetyczne aspekty działania oczyszczalni ścieków. Celem publikacji jest prezentacja wyników eksploatacyjnych w zakresie gospodarki ciepłno-energetycznej, której podstawę stanowi kogeneracja. Zostały w niej porównane okresy pracy bez suszarni i z suszarnią osadów ściekowych. Przedstawiono możliwości pokrycia zapotrzebowania na energię ze źródeł skojarzonych zasilanych biogazem i gazem ziemnym.

2. Charakterystyka obiektu

Komunalna oczyszczalnia ścieków w Grudziądzu została uruchomiona w 2002 r. jako obiekt przeznaczony do obsługi stutysięcznego miasta, przy przewidywanym strumieniu objętości ścieków wynoszącym 26000 m³_{ss}/d i ładunku zanieczyszczeń odpowiadającym 200 tys. RLM. W latach 2005-2011 średni roczny strumień objętości ścieków zmieniał się w przedziale 16800-19500 m³_{ss}/d, a ładunek zanieczyszczeń wynosił 113-195 tys. RLM.

Dopływające ścieki są oczyszczone mechanicznie, a następnie metodą osadu czynnego. Stabilizacja wstępnych i nadmiernych osadów ściekowych jest prowadzona w dwóch wydzielonych, zamkniętych komorach fermentacyjnych o pojemności 2200 m³. Komory fermentacyjne są wyposażone w mieszałki dwu-śmigłowe oraz zewnętrzny obieg cyrkulacyjny przez wymienniki ciepła o konstrukcji spiralnej. Do 2009 r. odwodnione na prasach osady przefermentowane były w całości zagospodarowywane rolniczo.

Złożony system ciepłno-energetyczny oczyszczalni obejmuje zasoby i źródła wewnętrzne oraz zewnętrzne. Podstawowym źródłem energii są dwa biogazowe zespoły kogeneracyjne (2x165 kW_e), wspomagane przez dwa kotły biogazowe oraz sprężarkowe pompy ciepła pozyskujące ciepło odpadowe ścieków oczyszczonych. Dwupaliwowe palniki kotłów pozwalają na rezerwowe zasilanie olejem opałowym. Zewnętrzna sieć elektroenergetyczna uzupełnia zapotrzebowanie oczyszczalni na energię elektryczną. Ciepło jest wykorzystywane do celów technologicznych (ogrzewanie fermentujących osadów ściekowych) oraz bytowych (ogrzewanie i wentylacja budynków oraz przygotowanie ciepłej wody użytkowej). Modernizacja obiektu polegająca na wybudowaniu taśmowej suszarni osadów ściekowych spowodowała zmiany w systemie zaopatrzenia w energię elektryczną i ciepło. Po okresie rozruchu suszarnia rozpoczęła pracę w 2009 r. wraz z dwoma nowymi zespołami kogeneracyjnymi (200 kW_e i 345 kW_e) oraz kotłem na gaz ziemny. Osady w pełni wysuszone znajdują zastosowanie jako paliwo w cementowni.

Zestawienie znamionowej mocy elektrycznej i cieplnej źródeł energii zainstalowanych aktualnie w oczyszczalni podano w tab. 1.

3. Metody pomiarowe

Oczyszczalnia w Grudziądzu została wyposażona w aparaturę pomiarową umożliwiającą ciągły (z wybranym krokiem czasowym) monitoring parametrów procesów i wielkości związanych z gospodarką ściekową, osadową i ciepłno-energetyczną.

Tabela. 1. Znamionowa moc elektryczna N i moc cieplna Q własnych źródeł energii.

Źródło energii	N [kW _e]	Q [kW _t]
CHP na biogaz	330	528
Kotły biogazowo-olejowe	-	570
Pompy ciepła (8/45°C)	-	165
CHP na gaz ziemny	545	766
Kocioł na gaz ziemny	-	895

Przy źródłach ciepła i odbiornikach zainstalowano ciepłomierze ultradźwiękowe. Pomiar temperatury są wykonywane głównie w oparciu o czujniki typu rezystancyjnego. Przepływomierze ultradźwiękowe i elektromagnetyczne umożliwiają pomiar objętości ścieków i osadów ściekowych. Do pomiaru objętości biogazu są wykorzystywane termiczne przepływomierze masowe. Przedstawione w dalszej części wyniki zostały opracowane na podstawie wartości sumarycznych lub średnich dobowych. Badania połowe zostały uzupełnione badaniami laboratoryjnymi w zakresie jakości ścieków oraz zawartości suchej masy i substancji organicznej w osadach surowych i przefermentowanych. Skład biogazu uzyskano na podstawie pomiarów wykonywanych za pomocą przenośnego analizatora gazów. w referacie zaprezentowano rezultaty uży-

skane w okresie przed uruchomieniem suszarni osadów (lata 2005-2008) oraz w okresie po uruchomieniu suszarni (lata 2009-2011). Do opracowania wyników wykorzystano badania i analizy wykonane przez autorkę w latach 2005-2006 (Zaborowska 2007) oraz pomiary wykonywane w latach późniejszych.

4. Rezultaty i dyskusja

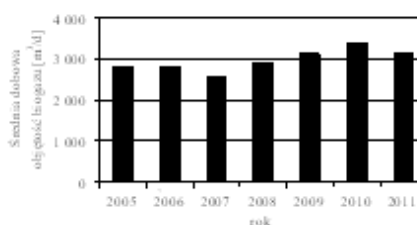
4.1. Biogaz

Energia chemiczna biogazu jest głównym wewnętrznym zasobem energii oczyszczalni ścieków. Produkcja biogazu w wydzielonych, zamkniętych komorach fermentacyjnych (WKF) wymaga utrzymania reżimu temperaturowego w przedziale 35-37°C, optymalnym dla rozwoju bakterii mezofilowych. Na prawidłowy przebieg procesu ma również wpływ odczyn pH, skład substratu, mieszanie, zawartość substancji toksycznych i czas retencji (Dymaczewski et al. 1997, Bień 2002, Skalmowski 2004). z technologicznego punktu widzenia ustabilizowane osady powinny charakteryzować się m.in. możliwie najmniejszą objętością i brakiem zagrożenia dla środowiska (Bień 2002). Cel technologiczny jest zbieżny z celem energetycznym, a ilość i jakość pozyskiwanego biogazu jest uznawana jako wskaźnik prawidłowości przebiegu i skuteczności procesu fermentacji beztlenowej (Chynoweth 1987).

W oczyszczalni w Grudziądzu temperatura fermentacji była utrzymywana w przedziale 35-38°C. Średnie dobowe obciążenie WKF substancją organiczną zmieniało się w latach 2005-2011 w przedziale 1,1-1,6 kg_{smo}/(d · m³_{WKF}). Zgodnie z klasyfikacją Bienia (2002) są to komory klasyczne. Średnia dobowo objętość osadów surowych (wstępnych i nadmiernych zagęszczonych) kierowanych do komór fermentacyjnych wynosiła 140-200 m³_{os}/d. Wraz ze zmianą podaży substra-

tów hydrauliczny czas retencji (określony w odniesieniu do całkowitej objętości WKF) wykazywał wahania od 22 do 32 dób.

W wyniku fermentacji mezofilowej uzyskano średnią dobową objętość biogazu w przedziale 2600-3400 m³_B/d (rys. 1). Wzrost ilości biogazu obserwowany w latach 2008-2011 wiąże się ze wzrostem ilości ścieków i obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń oraz towarzyszącym mu wzrostem ilości osadów ściekowych.

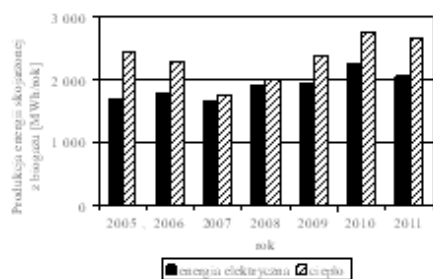


Rys. 1. Średnia dobowo objętość biogazu

Nierównomierność produkcji i zużycia biogazu była wyrównywana przez suchy, membranowy zbiornik magazynowy o pojemności 1000 m³. Niewykorzystana objętość biogazu została spalona przez pochodnię. Średnia wydajność fermentacji mierzona objętością biogazu pozyskanego z substancji organicznej wprowadzanej do WKF wynosiła w badanym okresie 0,46-0,55 m³_B/kg_{smo}. o przydatności biogazu do wykorzystania energetycznego decyduje zawartość gazów palnych. Udział metanu w objętości biogazu wynosił 61-68%, co odpowiada wartości opałowej 21,8-24,2 MJ/m³_B. Zarówno ilość, jak i jakość biogazu odpowiadają typowym wartościom uzyskiwanym w podobnych obiektach opisywanych w literaturze (Dymaczewski et al. 1997, Lewandowski 2001, Bień 2002, Skalmowski et al. 2004, Skorek, Kalina 2005). Śladowe ilości szkodliwego dla urządzeń siarkowodoru były usuwane metodą katalityczną.

4.2. Biogazowe zespoły kogeneracyjne

Produkcja ciepła i energii elektrycznej ze spalania biogazu pochłania rocznie 930-1230 tys. m³ paliwa, przy czym 93-99% podanej objętości jest wykorzystywana przez zespoły kogeneracyjne, a pozostała część przez kotły. Zespoły kogeneracyjne są eksploatowane około 7 - 8 tys. godzin rocznie, z przerwami spowodowanymi przez zabiegi konserwacyjno-serwisowe (wymiana świec, filtrów, oleju przepracowanego) oraz awarie. W 2005 roku został wymieniony uszkodzony silnik jednego z agregatów, natomiast w drugiej jednostce w 2010 r. przeprowadzono remont główny silnika po 51 tys. godzin pracy. W badanym okresie wyprodukowano 1670-2260 MWh/rok energii elektrycznej, przy średniorocznej sprawności 28-30%. Wytwarzanie energii elektrycznej ma charakter priorytetowy i zależy od podaży paliwa. Uzależnienie produkcji energii elektrycznej od ciepła skojarzonego przejawia się w konieczności odbioru ciepła chłodzenia silnika, co warunkuje poprawną pracę urządzenia. Ilość ciepła wytworzonego w poszczególnych latach wynosiła 1760-2750 MWh/rok. Roczną produkcję energii skojarzonej przez jednostki biogazowe pokazano na rys. 2.



Rys. 2. Roczna produkcja energii elektrycznej i ciepła przez zespoły kogeneracyjne zasilane biogazem

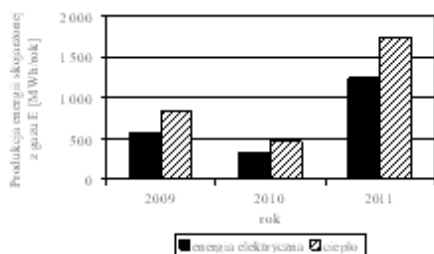
Wartości reprezentujące na rys. 2. produkcję ciepła obejmują ilość ciepła przekazaną przez źródło do instalacji odbiorczych oczyszczalni (ciepło wykorzystane użytecznie). Średnioroczna sprawność wytworzenia ciepła użytecznego wynosiła 30-42%. Niewykorzystana część energii cieplnej została oddana do otoczenia ze spalinami jako straty kominowe oraz za pośrednictwem chłodziń wentylatorowych. Zgodnie z ustawieniami fabrycznymi urządzeń uruchomienie chłodziń następuje, gdy temperatura czynnika obiegowego wracającego do jednostki kogeneracyjnej osiągnie 72°C.

Efektywność wykorzystania energii chemicznej biogazu do sumarycznej produkcji energii skojarzonej zawierała się w przedziale 58-71%. Średnioroczna wartość wskaźnika skojarzenia biogazowych jednostek kogeneracyjnych zawierała się w przedziale 0,69-0,96 i zależała głównie od efektywności wykorzystania ciepła przez instalacje odbiorcze, a także od aktualnej mocy elektrycznej urządzeń. W badaniach przeprowadzonych w warunkach eksploatacyjnych (Zaborowska 2007) określono osiągi zespołów kogeneracyjnych przy czterech różnych stopniach obciążenia mocy elektrycznej. w wyniku porównania eksperymentalnej i rzeczywistej ilości pozyskanego i wykorzystanego ciepła skojarzonego oszacowano, że w poszczególnych latach utracono 8-16% potencjalnej rocznej produkcji ciepła.

4.3. Gazowe zespoły kogeneracyjne

Gazowe zespoły kogeneracyjne są zasilane gazem ziemnym typu E, dla którego przyjęto w obliczeniach wartość opałową równą 35 MJ/m³, odpowiadającą 98% udziału metanu w objętości gazu. Wytwarzanie energii skojarzonej przez te zespoły jest bezpośrednio związane z działaniem i potrzebami suszarni przefermentowanych osadów ściekowych. Jednocześnie

ilość energii elektrycznej wytwarzanej z gazu ziemnego jest traktowana jako uzupełnienie bilansu oczyszczalni, bez generowania nadwyżek energii oddawanej do sieci elektroenergetycznej. w ciągu trzech lat eksploatacji jednostki kogeneracyjne działały ok. 6000 godzin. w latach 2009-2011 produkcja energii elektrycznej wynosiła 320-1250 MWh_e/rok, a produkcja ciepła 460-1750 MWh_t/rok. Wartości te pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Roczna produkcja energii elektrycznej i ciepła przez zespoły kogeneracyjne zasilane gazem ziemnym

Średnia roczna sprawność produkcji energii elektrycznej wynosiła w badanym okresie 35-36%, a sprawność całkowita 85-87%. Średnioroczny wskaźnik skojarzenia zawierał się w przedziale 0,69-0,72 w stosunku do urządzeń spalających biogaz warunki działania, określone przez podaż i jakość paliwa oraz możliwość zbytu ciepła, są bardziej stabilne, czego efektem jest stale wysoka efektywność energetyczna.

4.4. Bilans energii

W latach 2005-2008 głównym odbiorcą ciepła w oczyszczalni była komora fermentacyjna, która pochłaniała 1410-1750 MWh_t/rok, tj. 67-72% całkowitego zapotrzebowania oczyszczalni. Pozostała część ciepła została wykorzystana do ogrzewania budynków i przygotowania ciepłej wody użytkowej. Mieszanie i cyr-

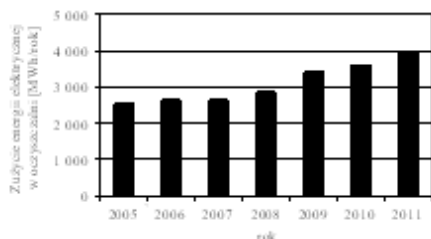
kulacja osadów wymagają ok. 160 MWh_e energii elektrycznej rocznie. Warunkiem racjonalnego gospodarowania energią jest zapewnienie dodatniego bilansu energii WKF, tj. nadmiaru energii wytworzonej z biogazu nad energią wykorzystaną do jego produkcji. w bilansie rocznym energia elektryczna zużyta przez WKF stanowiła 8-10% energii wytworzonej z biogazu przez zespoły kogeneracyjne. Ogrzewanie osadów ściekowych pochłonęło 70-75% rocznej ilości ciepła wytworzonej z biogazu przez jednostki kogeneracyjne i kotły. w odniesieniu do ciepła skojarzonego odpowiada to wartościom w przedziale 72-82%.

W latach 2009-2011 struktura zapotrzebowania na ciepło uległa zmianie wraz z uruchomieniem suszarni przefermentowanych i odwodnionych osadów ściekowych. w tym okresie udział WKF w całkowitym zużyciu ciepła oczyszczalni zmniejszył się do 24-46%. Technologia suszenia zwiększała stopniowo udział w rocznym bilansie oczyszczalni z 33% do 67% i w 2011 r. stała się dominującym odbiorcą ciepła. Zapotrzebowanie na ten cel (1480-5170 MWh_t/rok) zostało pokryte przez jednostki kogeneracyjne i kotły na gaz ziemny oraz niezagospodarowaną nadwyżkę ciepła wytwarzanego z biogazu. Energia elektryczna związana z działaniem suszarni osadów obciążała roczny bilans oczyszczalni w 7-25% (270-1000 MWh_e/rok).

Sumaryczne zużycie energii elektrycznej w oczyszczalni ścieków (bez suszarni) wynosiło w latach 2005-2008 2540-2860 MWh_e/rok. W latach działania suszarni oczyszczalnia zużywała 3420-3940 MWh_e/rok (rys. 4).

Roczne zapotrzebowanie na energię zostało pokryte przez zewnętrzną sieć elektroenergetyczną (ZE) w 32-37% w latach 2005-2008 oraz w 16-28% w latach 2009-2011. Strukturę zaopatrzenia oczyszczalni

ścieków w energię elektryczną pokazano na rys. 5.

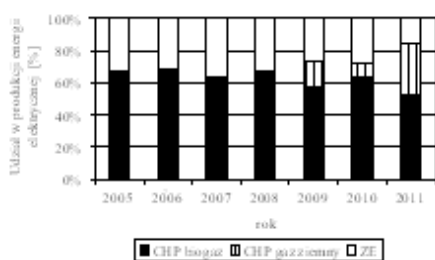


Rys. 4. Roczne zużycie energii elektrycznej w oczyszczalni ścieków

Zużycie ciepła w obiekcie (bez suszarni) wynosiło w latach 2005-2008 2070-2550 MWh/rok. Wraz z suszarnią zapotrzebowanie na ciepło oczyszczalni wzrosło w latach 2009-2011 do 4450-7750 MWh/rok. Odpowiednie wartości pokazano na rys. 6.

Kotły biogazowe i pompy ciepła pełniły rolę drugorzędą pokrywając odpowiednio 1-10% oraz 1-6% rocznego zapotrzebowania na ciepło oczyszczalni.

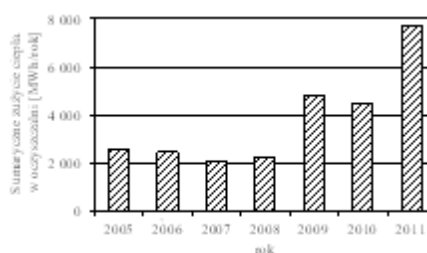
Udział kotła na gaz ziemny, działającego wyłącznie na potrzeby suszarni, w rocznym bilansie ciepła wynosił w latach 2009-2011 21-41%. Strukturę zaopatrzenia oczyszczalni ścieków w ciepło pokazano na rys. 7.



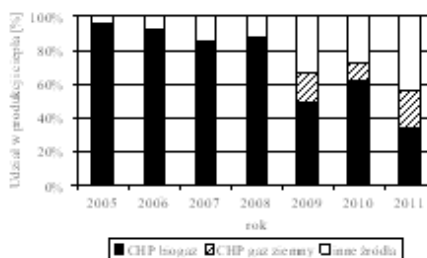
Rys. 5. Struktura zaopatrzenia oczyszczalni ścieków w energię elektryczną

Przedstawione dalej wartości wskaźnikowe zostały odniesione do jednostki

objętości ścieków surowych (m^3_{SS}). Jednostkowe zapotrzebowanie na energię elektryczną oczyszczalni ścieków bez suszarni zmieniło się w latach 2005-2011 w przedziale 0,40-0,47 kWh/ m^3_{SS} i wynosiło średnio 0,44 kWh/ m^3_{SS} .



Rys. 6. Roczne zużycie ciepła w oczyszczalni ścieków



Rys. 7. Struktura zaopatrzenia oczyszczalni ścieków w ciepło

W latach 2009-2011 wskaźnik energochłonności wynosił 0,51-0,56 kWh/ m^3_{SS} . Do wzrostu tego wskaźnika przyczyniło się zarówno uruchomienie suszarni, jak zwiększone obciążenie oczyszczalni. W 2011 r., w którym wysuszono ok. 63% sumarycznej ilości osadów prefermentowanych, jednostkowe zapotrzebowanie na energię elektryczną wzrosło o 34%. Energia elektryczna uzyskana w wyniku kogeneracji biogazowej pozwoliła na zaspokojenie jednostkowego zapotrzebowania oczyszczalni w ilości 0,27-0,32 kWh/ m^3_{SS} . Kogeneracja biogazowa i gazowa łącznie odpowiadały średnio-

rocznej energochłonności w przedziale 0,36-0,47 kWh_e/m³_{SS}.

Jednostkowe zapotrzebowanie oczyszczalni (bez suszarni) na ciepło zmieniało się w latach 2005-2011 w przedziale 0,34-0,42 kWh_t/m³_{SS} i wynosiło średnio 0,38 kWh_t/m³_{SS}. Przy działającej suszarni ciepłochłonność obiektu w latach 2009-2011 wynosiła 0,63-1,11 kWh_t/m³_{SS}. W 2011 r. zanotowano jej wzrost o 200%. W oparciu o kogenerację biogazową jednostkowe zapotrzebowanie na ciepło zostało pokryte w poszczególnych latach w ilości 0,29-0,39 kWh_t/m³_{SS}. Ciepło uzyskane w wyniku kogeneracji biogazowej i gazowej umożliwiło zaspokojenie potrzeb oczyszczalni w przedziale 0,45-0,63 kWh_t/m³_{SS}.

5. Wnioski

Procesy technologiczne związane z oczyszczaniem ścieków i przeróbką osadów ściekowych należą do energochłonnych i mają znaczący wpływ na ekonomiczny wynik całego przedsięwzięcia. Energochłonność oczyszczalni należy rozpatrywać w kontekście stosowanych technologii, wykorzystania własnych zasobów, oszczędności nośników energii oraz oddziaływania na środowisko. w celu sprostania rosnącym wymaganiom systemy energetyczne stają się coraz bardziej skomplikowane, zarówno po stronie źródeł, jak i odbiorników. Wybór optymalnego rozwiązania powinien uwzględniać aspekty technologiczne, energetyczne, ekologiczne i ekonomiczne. Artykuł prezentuje energetyczny aspekt działania wybranej oczyszczalni ścieków, wyposażonej w zespoły kogeneracyjne wykorzystujące paliwa odnawialne i konwencjonalne.

Wieloletnie doświadczenia eksploatacyjne wykazały możliwość zaspokojenia rocznego zapotrzebowania na energię elektryczną badanej oczyszczalni (bez

suszarni) w 63-70%, co odpowiada energochłonności 0,27-0,32 kWh_e/m³_{SS}. Jednoczesne zastosowanie kogeneracji z wykorzystaniem gazu ziemnego w celu suszenia osadów ściekowych zwiększyło udział własnej energii elektrycznej do 84% w skali roku, przy warunkach operacyjnych zakładających produkcję energii na potrzeby oczyszczalni, bez generowania nadwyżek oddawanych do sieci zewnętrznej.

Roczne zapotrzebowanie na ciepło do ogrzewania fermentujących osadów ściekowych, ogrzewania budynków i przygotowania ciepłej wody użytkowej zostało pokryte w 85-95% z kogeneracji biogazowej oraz uzupełnione przez kotły biogazowe i pompy ciepła. Ilość ciepła skojarzonego ze źródeł odnawialnych odpowiada wskaźnikowi zapotrzebowania w przedziale 0,29-0,39 kWh_t/m³_{SS}. Powstające w różnych okresach nadmiarowe ciepło skojarzone zostało wykorzystane przez suszarnię. Znaczący wzrost zapotrzebowania na ciepło do suszenia osadów ściekowych przejawia się zwiększeniem wskaźnika ciepłochłonności oczyszczalni z ok. 0,38 kWh_t/m³_{SS} do 1,11 kWh_t/m³_{SS} w okresie największego, jak dotąd, rocznego obciążenia suszarni. Łączny udział ciepła wytworzonego w kogeneracji biogazowej i gazowej w pokryciu rocznego zapotrzebowania oczyszczalni wynosił 57-72%, co odpowiada wskaźnikowi 0,45-0,63 kWh_t/m³_{SS}.

Informacja na temat finansowania

W latach 2005-2006 badania były finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Informatyzacji jako projekt badawczy promotorski nr 3T10B01227.

Literatura

BANI SHAHABADI M., YERUSHALMI L., HAGHIGHAT F. 2010. Estimation of greenhouse gas generation in wastewater treatment plants – Model

- development and application. *Chemosphere*, 78, 1085–1092.
- BIEŃ J.B. 2002. Osady ściekowe. Teoria i praktyka. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- CHYNOWETH D.P., ISAACSON R. et al. 1987. Anaerobic digestion of biomass. Elsevier Applied Science, London-New York.
- DESCOINS N., DELERIS S., LESTIENNE R., TROUVÉ E., MARÉ-CHAL F. 2012. Energy efficiency in waste water treatments plants: Optimization of activated sludge process coupled with anaerobic digestion. *Energy* 41, 153-164.
- DYMACZEWSKI Z. SOZAŃSKI M.M. et al. 1997. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. PZiTS.
- FLORES-ALSINA X., COROMINAS L., SNIP L., VANROLLEGHEM P.A. 2011. Including greenhouse gas emissions during benchmarking of wastewater treatment plant control strategies. *Water Research*, 45, 4700-4710.
- HERNÁNDEZ-SANCHO F., MOLINOS-SENANTE M., SALA-GARRIDO R. 2011. Energy efficiency in Spanish wastewater treatment plants: a non radial DEA approach. *Science of the Total Environment*, 409, 2693–2699.
- KONSTANTAKOS V., PILAVACHI P.A., POLYZAKIS A., THEOFYLAKTOS C. 2012. a decision support model for combined heat and power economic evaluation. *Applied Thermal Engineering* 42, 129-135.
- LEWANDOWSKI W.M. 2001. Proekologiczne źródła energii odnawialnej. WNT.
- MARTENS A. 1998. The energetic feasibility of CHP compared to the separate production of heat and power. *Applied Thermal Engineering*, 18.
- Poradnik gospodarowania odpadami, zespół autorów pod red. K. Skalmowskiego, Dashofer Holding Ltd. & Wydawnictwo Verlag Dashofer Sp. o.o. 2004.
- SKOREK J., KALINA J. 2005. Gazowe układy kogeneracyjne. WNT.
- VASSALLO P., PAOLI C., FABIANO M. 2009. Energy required for the complete treatment of municipal wastewater. *Ecological engineering*, 35, 687-694.
- ZABOROWSKA E. 2007. Odzysk energii ze ścieków na przykładzie wybranych oczyszczalni komunalnych. Rozprawa doktorska.

WPLYW WYSOKOTEMPERATUROWEJ I WYSOKOCIŚNIENIOWEJ OBRÓBKII WSTĘPNEJ NA EFEKTYWNOŚĆ BIOGAZOWANIA MISCANTUSA CUKROWEGO (MISCANTHUS SACCHARIFLOURS)

INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE PRETREATMENT ON ANAEROBIC DIGESTION OF MISCANTHUS SACCHARIFLOURS

Marcin Zieliński, Anna Grala, Marcin Dębowski, Magda Dudek

Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska, Uniwersytet Warmińsko- Mazurski

ABSTRACT

The object of the study was hightemperature and high pressure pretreatment of miscanthus sacchariflours, assisted with chemical treatment before the anaerobic digestion. the digestion was carried out in a microwave device at 150 ° c under a pressure of 6 bar, after hydration of the plant material to 95%. we analyzed two variants of the pretreatment: The first assumed physical treatments (temperature and pressure). the second variant assumed physical treatment with usage of concentrated phosphoric acid (H_3PO_4) in amount of 40% by weight of the dry matter content. The results indicate the effectiveness of metod. in control sample, in which silage has not undergone any process of conditioning, biogas production was 341 l / kg.vs.s., and the methane content reached at the end of the measurement respirometric 51.6%. The usage of physical treatments yield of biogas stood at 470 l / kg.vs.s. and methane content increased to 53.8%. by adding to the digestion process chemical agent in the form of phosphoric acid allowed to obtain in the respirometric test 521 l / kg.vs.s. biogas with methane content of 54.3%.

Key words: pretreatment, anaerobic digestion, biogas, miscanthus sacchariflours

1. Wprowadzenie

Cena paliw kopalnych na światowych rynkach stale wzrasta, przyczyną takiego stanu rzeczy jest wyczerpywanie surowców konwencjonalnych, zmniejszenie ich dostępności i utrudnione wydobywanie. Aspekty te wraz z zaostrzającymi się wymogami związanymi z emisją gazów cieplarnianych generują potrzebę odkrycia nowych źródeł energii i opracowania technologii ich wydajnego pozyskania. Paliwa kopalne, zwłaszcza ropa naftowa oraz gaz ziemny jeszcze przez dziesiątki lat stanowią podstawę energetyki i przemysłu na świecie, obok nich czołowe miejsce zajmować będzie energia

odnawialna (Robbins i in. 2012). Najstarszym i najszerzej wykorzystywanym źródłem energii odnawialnej jest biomasa. Agencja Paliw Odnawialnych w 2008 roku donosiła że ilość gruntów ornych przekazanych pod produkcję biomasy wzrosła od 17 do 40 razy w porównaniu z ubiegłą dekadą (Renewable Fuels Agency 2008). Dużą trudność sprawia zidentyfikowanie upraw nieżywnościowych, które mogą sprostać wzrastającemu zapotrzebowaniu na biomase. Kolejnym wyzwaniem jest odnalezienie technologii, która pozwoli na efektywne przetwarzanie roślin na gotowe produkty- wodór, metan,

czy etanol (McKendry b 2002). Na procesy termochemicznej konwersji biomasy wpływa jej skład chemiczny, dlatego aby uprawy energetyczne stały się realną alternatywą dla paliw kopalnych należy je wstępnie przetworzyć (Robbins 2012). Substratem do produkcji „paliw II generacji” jest biomasa lignocelulozowa. W celu określenia przydatności poszczególnych roślin do celów energetycznych decydująca jest proporcją pomiędzy zawartością celulozy i ligniny (McKendry a 2002). W ścianach komórkowych roślin celuloza stanowi krystaliczną substancję, powiązaną z hemicelulozą i ligniną. Hemicelulozy składają się z polimerów pentozanów, heksozanów i kwasów glukoronowych, lignina zaś zbudowana jest z kwasów fenolowych. Celuloza występująca w komórkach roślinnych, ze względu na wpływ lignin, które ją otaczają, jest odporna na hydrolizę. Czynnikiem decydującym o przetworzeniu celulozy jest zniszczenie wiązań pomiędzy nimi (Kowalewska-Piontas 2008). Obecność lignin w kompleksie wpływa na twardość materiałów lignocelulozowych i stanowi element łączący pozostałe cukry w zbity i trwały kompleks o wysokiej odporności na działanie większości enzymów i innych substancje (kwasów i zasad) (Kulikowska, Klimkowski, 2008). Od długiego czasu wykonuje się badania mające na celu zmniejszenie stabilności kompleksu lignocelulozowego biomasy przeznaczonej do konwersji do metanu, etanolu oraz wodoru (Hendriks, Zeeman, 2009). Wstępna obróbka ma za zadanie zmianę struktury celulozy oraz zwiększenie podatności materiału na hydrolizę (Mosier i in. 2005). Skomplikowanym zagadnieniem jest ustalenie takich warunków technologicznych procesu obróbki biomasy by była wydajna, opłacalna ekonomicznie i jednocześnie nie stwarzała dodatkowych problemów związanych z produkcją substancji opor-

nych lub hamujących procesu przetwarzania na biopaliwa (Balat 2011). Obróbkę wstępną substratów lignocelulozowych prowadzi się metodami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi. Do najczęściej używanych metod fizycznych zalicza się mechaniczne rozdrobnienie biomasy, które redukuje krystaliczność celulozy. Obróbka termiczna prowadzona w wysokim zakresie temperatur powoduje degradację hemicelulozy i transformację ligniny, ale niesie za sobą ryzyko powstawania inhibitorów procesu fermentacji (Ramos 2003). Obiecujące efekty daje obróbka termiczna wykorzystująca promieniowanie mikrofalowe. Selektywność mikrofal wobec bardziej polarnych substancji, prowadzi do nierównomiernego ogrzewania wnętrza materiału, na skutek czego powstają mikroeksplozje, powodujące degradację kompleksu lignocelulozowego (Hu, Wen 2008). Metody fizykochemiczne traktowania biomasy lignocelulozowej to działanie amoniakiem i dwutlenkiem węgla, metody te nie produkują toksycznych produktów ubocznych. Metoda AFEX (Ammonia Fibre Explosion) dodatkowo usuwa w znacznym stopniu ligninę i hemicelulozę (Balat 2011). Metody chemiczne obróbki biomasy wykorzystują kwasy i alkalia. Obróbka kwasowa najczęściej prowadzona jest przy użyciu kwasu siarkowego, solnego i azotowego, rzadziej ortofosforowego. W celu poprawy strawności biomasy stosuje się obróbkę stężonymi kwasami w warunkach otoczenia lub rozcieńczonymi w wyższych zakresach temperatur (Balat 2011, Benjamin i in. 1984). Obróbka alkaliczna prowadzona w obecności zasady sodowej, potasowej czy wodorotlenku wapnia powoduje spadek krystaliczności celulozy-rozluźnienie wiązań pomiędzy ligniną a polisacharydy, zaburza strukturę ligninę.

Celem prezentowanych badań porównanie skuteczności stosowanych metod

obróbki Miskanta cukrowego (*Miscanthus sacchariflours*) tj. obróbki wysokociśnieniowej i wysokotemperaturowej z obróbką wysokociśnieniową i wysokotemperaturową wspartą działaniem kwasu ortofosforowego.

2. Materiały i metody

Substratem użytym w doświadczeniu była kiszonka Miskantusa cukrowego. Materiał użyty w badaniach został uprzednio rozdrobniony przy pomocy młyna kulowego poziomego cząstek o wielkości < 2 mm. Zawartość suchej masy ogólnej w badanym materiale wynosiła 251,6mg/g suchej masy organicznej 226,7mg/g, suchej masy mineralnej 24,9 mg/g.

2.1. Sposób prowadzenia obróbki wstępnej

Analizowano dwa warianty prowadzenia obróbki wstępnej: pierwszy zakładał obróbkę fizyczną (temperaturową, ciśnieniową). Drugi wariant zakładał obróbkę fizyczną wspartą użyciem stężonego kwasu ortofosforowego (H_3PO_4).

W obu przypadkach substrat lignocelulozowy uwodniono do 95% następnie umieszczano na wytrząsarce laboratoryjnej i wytrząsano przez 30 min. Po upływie 30 minut, Miskantus użyty w I wariantcie kierowany był do mikrofalowego systemu przygotowania próbek, wariant II przewidywał dodanie do mieszaniny odpowiedniej ilości kwasu ortofosforowego o stężeniu 8,5%. Dodatek kwasu ortofosforowego wynosił 40% w stosunku wagowym do zawartości suchej substancji Miskanta cukrowego. Przyjęta ilość H_3PO_4 wynikała z wcześniej prowadzonych badań własnych. Po obróbce chemicznej substrat umieszczony został w bezzmembranowych naczyniach teflonowych Easy Prep przeznaczonych do roztwarzania próbek w warunkach wysokociśnieniowych. Do naczyń wprowadzo-

no 0,5 g suchej substancji Miskanta cukrowego, po czym dodano wody destylowanej, tak aby łączna masa roztworu wynosiła 10 g.

Procedurę roztwarzania roztworu przeprowadzono w mikrofalowym systemie przygotowania próbek. Model MARS 5 firmy CEM. Do ogrzania próbek urządzenie wykorzystuje promieniowanie mikrofalowe o częstotliwości 2,45 GHz. Umieszczona w przepuszczającym mikrofalę naczyniu próbka jest poddawana wewnątrz urządzenia szybkiemu ogrzaniu, co w krótkim czasie powoduje jej roztworzenie lub rozpuszczenie.

Parametry procesu roztwarzania roztworu Miskanta cukrowego:

- Temperatura – 150°C
- Ciśnienie – 5,5 bara
- Natężenie mocy – 800W
- Narost temperatury: 20 min dogrzanie próby do temperatury 150°C, 20 min - 150°C, 20 min schładzanie próby.

Po zakończeniu procesu obróbki wstępnej mieszaninę przesączało się przez sącze i określano efektywność zastosowanej metody w sposób pośredni, analizując zawartość węgla organicznego TOC w przesączu po procesach roztwarzania (analizator TOC-L Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer) oraz stężenie glukozy. Ilość uwolnionej glukozy w roztworze określano metodą z użyciem kwasu 3,5-dinitrosalicylowego. Przeanalizowano również zmiany zawartości węgla w roztwarzanym materiale roślinnym (analizator cząstek elementarnych Thermo Flash 2000). Analogiczne pomiary przeprowadzono dla próby kontrolnej, w której kiszonka Miskanta cukrowego była jedynie uwadniana i wytrząsana.

2.2. Fermentacja metanowa

W dalszej części eksperymentu przetworzoną biomasę kierowano do zestawów respirometrycznych typu Oxi-Top

Control firmy WTW, w których przeprowadzono pomiary ilości produktów metabolizmu oraz podatności stosowanych substratów organicznych na biodegradację. Urządzenia składały się z komór reakcyjnych połączonych szczelnie z urządzeniami pomiarowo - rejestrującymi. Zestawy rejestrowały i analizowały zmiany ciśnienia parcjalnego w komorze pomiarowej wywołane produkcją biogazu w beztlenowych procesach prowadzonych przez mikroorganizmy. Kompletny zestaw pomiarowy, składający się z komory reakcyjnej oraz urządzenia pomiarowo - rejestrującego umieszczono w szafie termostatu o histerezie nie przekraczającej $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Pomiary prowadzono w temperaturze 36°C . Parametry procesu pomiaru produkcji biogazu przedstawia tab. 1.

Produkcję biogazu wyznaczono na podstawie badań respirometrycznych, w zależności od sposobu kondycjonowania substratu i zastosowanego obciążenia osadu ładunkiem związków organicznych. Pomiary ciśnienia dokonywane były przez analizator w odstępach 15 minutowych, pomiary ciśnienia we wnętrzu komory pozwoliły na określenie szybkości procesu. Stosując program Statistica 8.0 wyznaczono stałe szybkości reakcji na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych metodą regresji nieliniowej. Wykorzystano metodę iteracyjną, w której w każdym kroku iteracyjnym funkcję zastępuje się różniczką liniową względem wyznaczonych parametrów. Przy wyznaczonych parametrach jako miarę dopasowania krzywej do danych eksperymentalnych przyjęto współczynnik zgodności ϕ^2 . Współczynnik ten jest stosunkiem sumy kwadratów odchylenia wartości obliczonych na podstawie wyznaczonej funkcji od wartości eksperymentalnych do sumy kwadratów odchylenia wartości eksperymentalnych od wartości średniej. Im wartość współczynnika ϕ^2 niższa tym lepsza

jest zdolność. Przyjęto takie dopasowanie modelu do punktów doświadczalnych, przy którym współczynnik zgodności nie przekraczał 0,2.

Skład powstającego biogazu wyznaczony został za pomocą chromatografu gazowego Agilent 7890A GC z detektorem TCD. System skonfigurowany do wykrywania: tlenu, ditlenku węgla, metanu i azotu.

3. Rezultaty

3.1 Obróbka wstępna

Efektywność zastosowanych metod obróbki wstępnej wyznaczono analizując zawartość cukrów redukujących wyrażonych w stężeniu glukozy w przesączu. W wariancie kontrolnym ilość wydzielonej glukozy wynosiła 23 mg/l. Po zastosowaniu wysokotemperaturowej i wysokociśnieniowej obróbki ilość glukozy wzrosła o 15 razy. Substrat poddany dodatkowym procesom obróbki chemicznej wykazywał 21-krotnie większą ilość $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - 7180 mg/l niż Miskantus cukrowy roztwarzany w wariancie II. Biorąc pod uwagę ilość węgla w roztworze wariant kontrolny - 329,4 mg/l, wariant I spowodował wydzielenie 4 razy większej ilości węgla całkowitego niż substrat kontrolny. w wariancie II wartość ta wzrosła to do 3278,4 mg/l. Ilość ogólnego węgla organicznego w roztworze substratu po obróbce chemicznej wynosiła 3210,8mg/l, podczas gdy w roztworze substratu kontrolnego 323,2 mg/l, a substratu w wariancie I 1429,6 mg/l. Stężenie węgla organicznego wynosiło 6,2, 8,36 i 16,9, odpowiednio dla wariantu kontrolnego, I i II. Zawartość procentowa węgla w roztwarzanym materiale roślinnym dla próby kontrolnej wynosiła 47,5%, w wariancie I ilość węgla zmalała do 47,23%, natomiast w wariancie II do 46,95%.

Uzyskane wyniki w sposób pośredni świadczą o wysokiej efektywności zasto-

sowanych metod obróbki wstępnej. Obróbka chemiczna z zastosowaniem kwasu ortofosforowego spowodowała wydzielanie dużej ilości glukozy co jest wskazaniem wysokiej wydajności procesu kondycjonowania.

3.2. Fermentacja metanowa

Powyższe wykresy (rys.1) przedstawia produkcję i skład biogazu w wariacie kontrolnym, I i II doświadczenia. Produkcja biogazu w i wariacie doświadczenia spowodowała wydzielanie gazu w przeliczeniu na świeżą masę substratu w ilości

105,75 $\text{NI/kg}_{\text{s.m.}}$, uwzględniając zawartość suchej substancji wartość ta wynosiła 422,99 $\text{NI/kg}_{\text{s.m.}}$, przeliczając na suchą masę osadu ilość biogazu wyniosła 469,99 $\text{NI/kg}_{\text{s.m.o.}}$.

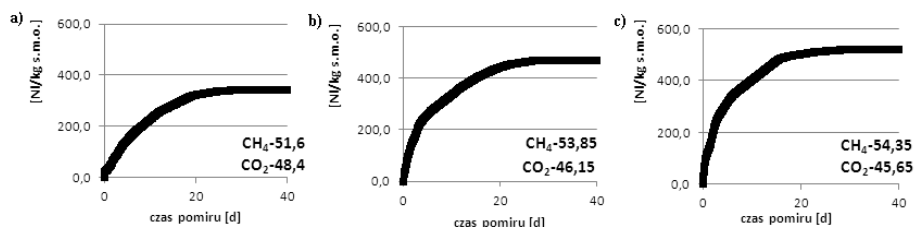
Produkcja gazu w wariacie i porównaniu z substratem kontrolnym była 37,5% większa. W wariacie II eksperymentu ilość gazu w przeliczeniu na świeżą masę substratu, suchą masę substratu oraz suchą masę osadu wynosiła kolejno: 117,5 $\text{NI/kg}_{\text{s.m.}}$, 469,4 $\text{NI/kg}_{\text{s.m.}}$, 521,56 $\text{NI/kg}_{\text{s.m.o.}}$.

Tabela 1. Parametry prowadzenia procesu pomiaru produkcji biogazu.

Lp.	Parametr	Wartość	Jednostka
1.	Czas pomiaru	40	d
2.	Objętość reaktorów pomiarowych	500	ml
3.	Objętość osadu	200	ml
4.	Objętość fazy gazowej	300	ml
5.	Obciążenie początkowe reaktora	5,12	$\text{kg}_{\text{s.m.o.}}/\text{m}^3$
6.	Fermentowana masa substratu świeżego	4,55	g

Tabela 2. Efektywność obróbki wstępnej.

Lp.	Parametr	Jednostka	Wartość		
			Wariant kontrolny	Wariant I	Wariant II
1.	Glukoza	mg/l	23	342	7180
2.	TOC (ogólny węgiel organiczny)	mg/l	323,2	1420,8	3210,8
3.	TC (węgiel całkowity)	mg/l	329,4	1429,6	3278,4
4.	IC (węgiel nieorganiczny)	mg/l	6,2	8,36	16,9
5.	N (azot)	%	1,6	2,12	0,83
6.	C (węgiel)	%	47,5	47,23	46,95



Rys. 1. Produkcja biogazu: a) wariant kontrolny b) wariant I c) wariant II.

Porównując produkcję biogazu w wariacie II z wariantem kontrolnym ilość biogazu wzrosła o 52%. Wynik uzyskany w wariacie II był 9% wyższy niż produkcja gazu w i wariacie badań. Wyliczona szybkość produkcji biogazu dla wariantu kontrolnego wynosiła 0,042l/min, w wariacie I i II wartość ta wzrosła do 0,067 l/min.

Zawartość metanu w produkowanym gazie w wariacie kontrolnym kształtowała się na poziomie 51,6%, w wariacie i wzrosła do 53,85%, w ostatnim wariacie zanotowano wzrost do 54,35%. Czas powstawania 90% biogazu w przypadku wariantu kontrolnego i I to 17 doba eksperymentu, w wariacie II proces fermentacji przebiegał szybciej, analizując wykres produkcji biogazu zaobserwowano że 90% gazu powstało do 14 doby badań.

Biorąc pod uwagę skład biogazu wyliczono ilość wyprodukowanego metanu, wartość ta wynosiła dla wariantu kontrolnego 158,70 CH₄/kg_{s.m.}, w wariacie I wzrosła do 227,78 CH₄/kg_{s.m.}, w wariacie II wynosiła 255,12 CH₄/kg_{s.m.}. Uwzględniając wartość opałowa biogazu ilość wytworzonej energii podczas procesu fermentacji wyniosła w wariacie kontrolnym 5961,6 Ws/g_{s.m.}, w wariacie I 8550,7 Ws/g_{s.m.}, w wariacie II wzrosła do 9581,0 Ws/g_{s.m.}.

4. Dyskusja

Wyniki badań własnych dowodzą że zastosowanie kwasu ortofosforowego do obróbki wstępnej Miskanta cukrowego zwiększyło produkcję biogazu w procesie fermentacji metanowej. Fernández-Cegrí twierdzi że stosowanie metod chemicznych i chemiczno-termicznych niesie za sobą ryzyko powstawania inhibitorów fermentacji. Na drodze hydrolizy pentozanów, zawartych między innymi w odpadach celulozowych, słomie czy otrębach zbożowych, za pomocą kwasów organicz-

nych do pentoz powstaje furfural. Równie niebezpiecznym inhibitorem jest hydroksymetylofurfural (Fernández-Cegrí i in. 2012). Ze względu na redukcję siarczianów i azotanów do siarkowodoru i azotu nie zaleca się stosowania kwasu siarkowego i azotowego do obróbki substratu przeznaczonego do fermentacji metanowej (Hendriks, Zeeman, 2009). Balat twierdzi, że obróbka kwasowa jest korzystniejsza przy produkcji metanu niż etanolu, gdyż bakterie metanogenne są w stanie lepiej przystosować się obecności hamujących produktów powstających podczas przeróbki ligniny (Balat 2011).

Ramos dowodzi, że także wstępna obróbka cieplna niesie za sobą ryzyko powstania związków fenolowych i heterocyklicznych, które mogą być inhibitorami procesów fermentacji, zwłaszcza w środowisku kwaśnym (Ramos 2003). Brownell i in. radzą, by podczas procesu obróbki termicznej unikać temperatur powyżej 250°C (Brownell 1986). Badania własne wykazały że wysokotemperaturowa i wysokociśnieniowa obróbka wstępna prowadzona przy pomocy promieniowania mikrofalowego spowodowała 37% wzrost produkcji biogazu w porównaniu z substratem nie traktowanym promieniowaniem. Autorzy do obróbki wstępnej wykorzystali urządzenie mikrofalowe, proces roztwarzania prowadzono w temperaturze 150 °C pod ciśnieniem 5 barów. Jackowiak i in. prowadzili badania nad optymalizacją procesu wstępnej mikrofalowej obróbki słomy pszennej przed procesem biogazowania. Maksymalną wydajność produkcji metanu uzyskali po obróbce w temperaturze 150°C, wynik był o 28% wyższy w porównaniu z próbą bez obróbki mikrofalowej (Jackowiak i in. 2011). W badaniach własnych prowadzonych w takiej samej temperaturze autorzy uzyskali 37% wzrost ilości biogazu po zastosowaniu promieniowania mikrofalowego,

dodatkowy czynnik wprowadzony do układu, kwas ortofosforowy, podniósł tę wartość o 9%. Hu i Wen wykorzystali mikrofalówkę do roztwarzania prosa różowego. Rozdrobniony materiał badawczy przez 2 godziny inkubowany w roztworze wodorotlenku sodu, został umieszczony w szczelnych naczyniach i ogrzewany przy pomocy promieniowania mikrofalowego. Wstępna obróbka prosa o stężeniu suchej masy 50 g/l, inkubowanego z NaOH w ilości 0,1 g/g s.m., prowadzona w temperaturze 190°C przez 30 min przyczyniła się do powstania 12,9 g glukozy/ 100 g biomasy (Hu, Wen 2008). Przeprowadzony podczas badań własnych proces obróbki wstępnej Miscantusa cukrowego o zawartości suchej masy 25 g/l, traktowanego H₃PO₄, prowadzony w urządzeniu mikrofalowym w temperaturze 150°C spowodował wydzielanie 28,8 g glukozy/100 g biomasy.

Bruni i in. badali wpływ obróbki biologicznej, chemicznej, fizycznej na proces produkcji biogazu z włókien lignocelulozowych wydzielonych z obornika. Obróbka biologiczna nie przyniosła spodziewanych efektów, nie przyczyniła się do większej produkcji metanu, metody fizyczne takie jak zmniejszenie cząstek włókien poprawiły produkcję o 8%, zastosowanie pary wodnej w połączeniu z kwasem ortofosforowym polepszyło produkcję o 8%, natomiast para wodna z NaOH o 38%. Ciekawym rozwiązaniem okazało się być połączenie metody fizyczno-chemicznej z enzymami, enzymy w połączeniu z parą wodną i NaOH spowodowały 69% wzrost wydajności produkcji metanu (Bruni i in. 2010). Przedstawione przez Bruniego i in. wyniki są zbliżone to uzyskanych w badaniach własnych, dodatek kwasu ortofosforowego do obróbki wysokociśnieniowej i wysokotemperaturowej spowodował 9% polepszenie procesu.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań nad procesem biogazowania Miscantusa cukrowego (*Miscanthus sacchariflorus*) wnioskować można iż zastosowanie kwasu fosforowego jako dodatkowego sposobu obróbki wstępnej wpływa na polepszenie procesu fermentacji metanowej. Szczególnie znaczące są wyniki pomiarów respirometrycznych. W próbie kontrolnej, w której kiszonka nie była poddawana żadnym procesom kondycjonowania, produkcja biogazu wynosiła 341 l/kg s.m.o, a zawartość metanu sięgała na koniec pomiaru respirometrycznego 51,6%. Dzięki zastosowaniu obróbki fizycznej (wysoka temperatura i ciśnienie) ilość uzyskanego biogazu kształtowała się na poziomie 470 l/kg s.m.o, a zawartość metanu wzrosła do 53,8%. Wprowadzenie dodatkowo do procesu roztwarzania czynnika chemicznego w postaci kwasu fosforowego pozwoliło na uzyskanie w teście respirometrycznym 521 l/kg s.m.o, biogazu o zawartości metanu 54,3%. Wytworzona w procesie fermentacji ilość energii wzrosła z 5961,6 Ws/g_{s.m.} w układzie kontrolnym do 8550,76 Ws/g_{s.m.} w wariancie, w którym zastosowano obróbkę wysokotemperaturową i wysokociśnieniową, dodatek kwasu ortofosforowego spowodował wzrost ilości energii do 9581,06 Ws/g_{s.m.}

Podziękowania

Przedstawione prace zostały wykonane w ramach realizacji projektu kluczowego pt. Modelowe kompleksy agroenergetyczne jako przykład kogeneracji rozproszonej opartej na lokalnych i odnawialnych źródłach energii, nr POIG.01.01.02-00-016/08, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka

Literatura

- BALAT M. 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic materials. *Eng. Conv. and Manage.* 52: 858–875, 2011.
- BENJAMIN M.M., WOODS S.L., FERGUSON J.F. 1984. Anaerobic toxicity and biodegradability of pulp mill waste constituents. *Water Res.* 18: 601–607.
- BROWNELL H.H., YU E.K.C., SADDLER J.N., 1986. Steam-explosion pretreatment of wood: effect of chip size, *Biotechnol. Bioeng.* 28: 792–80.
- BRUNI E., JENSEN A.P., ANGELIDAKI I. 2010. Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments. *Bioresour. Technol.* 101: 8713-8717.
- FERNÁNDEZ-CEGRÍ V., M.A. DE LA RUBIA, RAPOSO F., BORJA R. 2012. Impact of ultrasonic pretreatment under different operational conditions *Ultrason. Sonochem.* 19: 1003–1010.
- HENDRIKS A., ZEEMAN G. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100: 10-18.
- HU Z., WEN Z. 2008. Enhancing enzymatic digestibility of switchgrass by microwave-assisted. *Biochem. Eng. J.* 38: 369–378.
- JACKOWIAK D., BASSARD D., PAUSS A., RIBEIRO T. 2011. Optimisation of a microwave pretreatment of wheat straw for methane production. *Bioresour. Technol.* 102: 6750–6756.
- KOWALEWSKA-PIONTAS J. 2008. Surowce i materiały w biotechnologii. W: *Biotechnologia żywności* pod red. W. Bednarskiego, WNT, Warszawa: 112-113.
- KULIKOWSKA D., KLIMKOWSKI K. 2008. Produkcja bioetanolu z odpadów lignocelulozowych. *Gaz, Woda i Tech. San.* 2: 24-27.
- MCKENDRY P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 83, 37-46.a
- MCKENDRY P. 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresour. Technol.* 83: 47-54.b
- MOSIER N., WYMAN CH., DALE B., HOLTZA-PLE M., LADISH M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 96: 673-685.
- RAMOS, L.P. 2003. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Química Nova* 26,6, 863–871.
- Renewable Fuels Agency. 2008. The Gallagher review of the indirect effects of biofuels production. *Renewable fuels agency*, <http://www.renewablesagency.gov.uk>
- ROBBINS M.P., EVANS G., 2012. New opportunities for the exploitation of energy crops by thermochemical conversion in Europe. *Prog. in Energy and Combust. Sci.* 38: 138-15.

SEZONOWA ZMIENNOŚĆ STĘŻEŃ PYŁU PM10, PM2.5 ORAZ PM1 WEWNĄTRZ i NA ZEWNĄTRZ WYBRANEJ WROCŁAWSKIEJ SZKOŁY

SEASONAL VARIABILITY IN INDOOR AND OUTDOOR PM10, PM2.5 AND PM1 CONCENTRATIONS IN WROCLAW SCHOOL, POLAND

Anna Zwoździak, Izabela Sówka, Magdalena Fortuna, Jerzy Zwoździak

Zakład Ekologii, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, anna.zwozdziak@pwr.wroc.pl

ABSTRACT

The association between particle mass concentrations and the occurrence of children's health problems became a priority during last decade. As children spend a large part of their time at school, data are needed on air quality. Using low-volume Harvard impactors, PM1, PM2.5 and PM10 samples were simultaneously collected inside school and outside for 24 or 12 hours during winter and summer 2009/2010 in the centre of a city. The mean 24h PM10 concentrations were 69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ indoors and 57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ outdoors in winter, corresponding results for PM2.5 and PM1 were 60 and 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ indoors, and 49 and 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ outdoors. In summer the concentrations were much lower. Using 24h data, we calculated the following indoor/outdoor ratios for summer and winter periods: 2.0 and 1.3 (PM10); 1.0 and 1.2 (PM2.5), 1.0 and 0.8 (PM1). Only indoor and outdoor PM1 levels were strongly associated.

Keywords: indoor air pollution; PM10, PM2.5, PM1; schools.

1. Wprowadzenie

Czy jesteśmy w stanie przypisać pewne zmiany w normalnym funkcjonowaniu układu oddechowego dzieci ekspozycją na zanieczyszczenia w samej szkole? Dużą część czasu w ciągu dnia dzieci spędzają zarówno w szkole, jak w domu. Czytelność obrazu komplikuje dodatkowo zróżnicowana aktywność fizyczna dzieci w ciągu dnia. Ciekawe jest, że badania potwierdziły niezależne reakcje organizmów dzieci na ekspozycją na zanieczyszczenia w domu i w szkole (McConnell i in. 2010, Nitschke i in. 2006), co skłania do prowadzenia oddzielnych badań. Przyczyn może być wiele, m.in. różnice w poziomie stężeń i ich dozie, rodza-

ju zanieczyszczeń, aktywności fizycznej dzieci. Jak podają Wu i in., 2005 i Ligman i in., 1999 stosunek W/Z dla PM2.5 jest wyższy w pomieszczeniach szkolnych niż domowych, co oznacza, że szkoły mają większy udział w dobowej ekspozycji dzieci na pył drobny niż domy.

W szkole dzieci są narażone na oddziaływanie zanieczyszczeń ze źródeł obecnych w samej szkole, jak i na zewnątrz szkoły. Stwierdzono wyższą zachorowalność dzieci uczęszczających do szkół usytuowanych w pobliżu przemysłowych źródeł emisji (m.in. Mirabelli i in., 2006a). Jednak dla większości miejskich szkół motoryzacja jest głównym

emitorem zanieczyszczeń. Wiele badań potwierdziło związek między stężeniem zanieczyszczeń komunikacyjnych a różnymi dolegliwościami związanymi z zaburzeniami oddychania u dzieci (Fusco i in., 2001; Janssen i in., 2003, Buthb-umrung i in., 2008). Poznanie czynników odpowiedzialnych za zwiększone stężenia pyłów w powietrzu wewnętrznym szkoły pozwoli na opracowanie efektywnych sposobów ograniczania ich emisji lub eliminowania źródeł.

2. Materiały i metody

Pomiary prowadzono w cyklach tygodniowych co miesiąc w czasie trwania roku szkolnego 2009/2010. Ze względu na konieczność zebrania reprezentatywnej ilości prób do analizy statystycznej, wyniki zinterpretowano dla dwóch sezonów, tj. zimowego, obejmującego pomiary z grudnia 2009, stycznia, lutego i marca 2010 roku i umownie nazwanego letniego, obejmującego miesiące: kwiecień, maj/czerwiec i wrzesień. Pomiary przeprowadzono w budynku Gimnazjum N° 13 we Wrocławiu (główny korytarz na I piętrze) i na zewnątrz budynku (dach szkoły). Do poboru próbek pyłu zawieszonego PM1, PM2,5 i PM10 zostały wykorzystane impaktory typu Harvard (MS&T Area Samplers, Air Diagnostics and Engineer-

ing, Inc., Harrison, ME, USA). Przepływ powietrza wymuszały ultra-ciche bezolejowe pompy próżniowe (Air Diagnostics and Engineering, air sampling pump, model SP-280E). Jako podłoża zastosowano membrany teflonowe (Anderson Teflon Membrane Filters, 37 mm średnica filtru, 2 μm średnica porów). Natężenie przepływu przy poborze cząstek $< 1.0\mu\text{m}$ wynosiło $23 \text{ dm}^3\text{min}^{-1}$, natomiast w przypadku cząstek $< \text{od } 2.5 \mu\text{m}$ i $10 \mu\text{m} - 10 \text{ dm}^3\text{min}^{-1}$. Objętość pompowanego powietrza była kontrolowana przepływomierzem typu Ataris. Czas poboru wynosił 12h lub 24 h.

3. Wyniki badań

W tabeli 1 zestawiono wyniki średnich dobowych stężeń pyłów PM1, PM2,5 i PM10 wewnątrz i na zewnątrz szkoły dla dwóch badawczych okresów: zimy i lata.

Średnie dobowe stężenia PM1, PM2,5, PM10 wewnątrz szkoły wynosiły zimą: 21, 60 i $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$, podczas gdy w tym samym czasie na zewnątrz wynosiły: 26, 49 i $57 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Latem rejestrowano znacznie niższe stężenia zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz.

Tabela 1. Podsumowanie wyników dobowych stężeń pyłów PM1, PM2,5 i PM10 wewnątrz i na zewnątrz szkoły dla dwóch badawczych okresów. Wartości wyrażone są w $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	Wewnątrz				Zewnątrz			
	Średnia	odch.std.	min	max	Średnia	odch.std.	min	max
Zima								
PM1	21	5	13	33	26	8	16	41
PM2.5	60	22	18	87	49	16	24	68
PM10	69	22	22	93	57	17	26	89
Lato								
PM1	9	4	4	12	9	3	4	13
PM2.5	13	4	9	19	16	9	8	22
PM10	43	18	13	68	25	10	12	47

W tym sezonie odnotowano także mniejszą zmienność stężeń niż w sezonie zimowym; odchylenie standardowe w powietrzu zewnętrznym w sezonie letnim wynosiło 3, 9 i 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, odpowiednio dla PM1, PM2,5 i PM10 (zimowym – 8, 16 i 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), natomiast w powietrzu wewnętrznym 4,4, i 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (zimowym – 5,22 i 22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Zanieczyszczenia powietrza wewnętrznego może być bardzo różne, zależnie od istniejących źródeł emisji pyłów w pomieszczeniach oraz wentylacji pomieszczeń. W skrajnych przypadkach poziomy stężenie pyłów PM10 i PM2,5 mogą osiągać wartości dochodzące do kilkuset $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Colbeck i in., 2010). Hulín i in., 2010 zaprezentowali wyniki badań przeprowadzonych we Francji w Clermont-Ferrand, a będących próbą powiązania zanieczyszczenia powietrza wewnętrznego z ryzykiem zachorowalności dzieci na astmę. w okresach badań stężenia pyłu PM2,5 wewnątrz pomieszczeń zmieniały się w granicach od 3,3 do 265,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ zimą i odpowiednio latem: 5,0 \pm 80,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. z kolei zmierzone stężenia PM10 w 79 klasach w szkołach Monachium (w czasie trwania lekcji) w okresie zimy mieściły się w zakresie od 16 do 313 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i latem od 3 do 81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, w przypadku PM2,5, odpowiednio: 18 \pm 178 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i 5 \pm 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Fromme i in., 2007). W innych badaniach Fromme in., 2008, w ciągu 6-tygodniowej sesji pomiarowej (październik – listopad 2006) stężenie PM2,5 w 2 klasach w ciągu dnia zmieniało się w granicach od 19 do 106 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast PM10 od 58 do 210 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. W naszych badaniach, w okresie zimy rejestrowano stężenia w ciągu dnia w zakresie od 59 do 143 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i od 94 do 146 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, odpowiednio dla PM2,5 i PM10. Stężenia średniodobowe były średnio o połowę niższe (tabela 1). Po-

dobne zależności zanotował m.in. Janssen, 1999. W trzech szkołach Holandii stężenia PM10 były dwukrotnie wyższe w okresie zajęć szkolnych niż średnie 24 godzinne. Z kolei Stranger i in., 2008 wykazał w pilotowych badaniach przeprowadzonych w pomieszczeniach klasowych w Belgii, że 12 godzinne stężenie w ciągu dnia przewyższało o 40% stężenie średnie dobowe.

4. Dyskusja wyników

Przyglądając się danym zamieszczonym w tabeli 1 wynika, że stężenia PM2,5 i PM10 były wyraźnie wyższe zimą wewnątrz szkoły niż na zewnątrz, z kolei latem tylko stężenia PM10 były wyższe w powietrzu wewnętrznym. W przypadku stężeń pyłów PM1 stwierdzono porównywalne poziomy latem wewnątrz i na zewnątrz i nieznacznie wyższe zimą w powietrzu zewnętrznym. Wyniki sugerują istnienie wewnątrz szkoły źródeł emisji pyłów w zakresie średnic od 1 do 10 μm . Wystarczy bowiem porównać średnie stężenia pyłów w zakresie od 1 do 2,5 μm i od 2,5 do 10 μm wewnątrz i na zewnątrz szkoły i jasno wynika, że zimą w szkole generowany jest aerozol o średnicach w zakresie od 1 do 2,5 μm (średnie stężenie wewnątrz szkoły ok. 39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, na zewnątrz ok. 23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), natomiast latem w zakresie od 2,5 do 10 μm (średnie stężenie wewnątrz szkoły ok. 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, na zewnątrz ok. 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Inaczej mówiąc, analiza stężeń pyłów PM10-PM2,5 i PM2,5-PM1 wykazała, że przeciętnie zimą powietrze wewnętrzne szkoły jest wzbogacone we frakcję drobną w stosunku do powietrza na zewnątrz, natomiast latem we frakcję grubą. Wynika to również z faktu, że zimą stężenie tej frakcji, tj. PM2,5-PM1 jest znacznie wyższe niż latem w powietrzu zewnętrznym (odpowiednio, 26 i 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Wyniki nasze są zgodne z wcześniejszymi badaniami

Blondeau i in., 2005. Autorzy zaobserwowali, że koncentracje najdrobniejszych frakcji pyłu (oznaczano rozkład liczbowy cząstek w 15 przedziałach rozmiarów, od 0,3 do 15 μm) w powietrzu wewnętrznym szkół (8 obiektów) były porównywalne z odpowiednimi w powietrzu na zewnątrz; z kolei zależności dla grubszych frakcji nie były tak jednoznaczne. Nieco inne badania przedstawione przez Almeida i in., 2011 wykazały brak powiązania między stężeniami pyłu PM_{2,5} wewnątrz i na zewnątrz 3 szkół w Portugalii. Stwierdzono natomiast wyraźnie wyższe stężenia frakcji pyłu PM 2,5 - PM 10 w powietrzu wewnętrznym niż na zewnątrz, co wskazywało na istnienie wewnątrz pomieszczeń klasowych źródeł emisji pyłów grubych. Kingham in., 2008 wnioskowali, na podstawie przeprowadzonych badań w szkole w Nowej Zelandii, że aktywność dzieci skutkuje we wtórnym unoszeniu się cząstek grubych wewnątrz budynku. Z kolei Fromme i in., 2008 przytoczyli wyniki analiz mikroskopowych, z których wynika, że pył gruby z pomieszczeń klasowych głównie składa się z materiału pochodzenia skalnego, zwietrzliny materiałów budowlanych i kredy

Dla wyrażenia różnic w stężeniach poszczególnych frakcji pyłów wyliczono stosunki stężeń W/Z (wewnątrz do ze-

wnątrz) dla kolejnych dni pomiarowych, podsumowanie zamieszczono w tabeli 2. Odwołując się do badań modelowych Wallace, 1996, wynika, że teoretyczny stosunek W/Z dla PM_{2,5} w typowym domu, bez wyraźnych źródeł wewnętrznych pyłów, kształtuje się na poziomie 0,4-0,6. Należy podkreślić, że wentylacja jest podstawowym czynnikiem wpływającym na szeroki zakres tego stosunku. Badania przeprowadzone w kilkunastu pomieszczeniach biurowych w Belgii (Horemans i in., 2008) wykazały, że przy braku wentylacji stosunek W/Z wynosił 0,6 dla pyłu zawieszonego, zmniejszył się w pomieszczeniach z mechaniczną wentylacją do 0,47, a w przypadku dodatkowo zainstalowanych urządzeń filtracyjnych do 0,28. W naszych badaniach stosunek ten dla PM_{2,5} (PM₁₀) zmieniał się odpowiednio w granicach od 0,8 do 2,0 (0,8÷2,5) zimą i od 0,7 do 4,0 (1,0÷5,6) latem. W naszych badaniach ten stosunek zmieniał się w granicach od 0,8 do 2,0 zimą i od 0,7 do 4,0 latem.

Potwierdza to obecność źródeł pyłów wewnątrz szkoły i mało wydajny system wentylacji. W odróżnieniu od pyłów PM₁₀ i PM_{2,5}, w przypadku pyłów PM₁ rejestrowano wyższe stężenia w powietrzu zewnętrznym (poza okresem letnim w ciągu dnia).

Tabela 2. Stosunek stężeń poszczególnych frakcji w powietrzu wewnętrznym (W) do jednocześnie mierzonych stężeń na zewnątrz (Z).

W/Z					
Zima			Lato		
PM1	PM2,5	PM10	PM1	PM2,5	PM10
Doba					
0,8 ±0,1	1,2±0,3	1,3±0,5	1,0±0,3	1,0±0,5	2,0±1,0
Dzień					
0,8±0,2	2,0±0,8	2,5±1,7	1,3±0,4	4,1±2,9	5,6±2,9
Noc					
0,9±0,1	0,8±0,1	0,8±0,0	0,8±0,1	0,7±0,1	1,0±0,3

Stosunek W/Z kształtował się średnio na poziomie 0,8 zimą i 1,0 latem i mieścił się w zakresie opisanym w literaturze, tj. 0,14-1,37 dla cząstek o średnicy 0,5 i 1,5 μm (Chen i Zao, 2011). w pracy przeglądowej Chen i Zao, 2011, przytaczają wyniki 77 badań, z tego w ponad połowie stwierdzono stosunek W/Z poniżej 1,0 zarówno dla PM_{2,5} i PM₁₀. Porównywalne wartości W/Z dla PM₁ uzyskała Viana i in., 2011 – 0,78 z pomiarów przeprowadzonych w budynku biurowym w centrum Barcelony. Badania Branisa i in., 2005 przeprowadzone w pomieszczeniu wykładowym Uniwersytetu w Pradze wykazały, że w okresie przebywania studentów stosunek W/Z dla PM₁₀ wyniósł średnio 1,07, natomiast w okresie nocy i weekendów kształtował się na poziomie 0,50-0,60. w naszych badaniach, podobnie jak przytaczane wyniki przez Morawska i in., 2001 i Poupard i in. 2005 stosunek W/Z był wyższy dla frakcji PM₁₀ niż PM_{2,5} PM₁. w szeregu innych pracach zanotowano odwrotne zależności (np. Colbeck i in., 2010; Wang i in., 2006). Istnienie rozbieżności można wyjaśnić różnorodnością warunków, w jakich prowadzono pomiary. Logicznie wydaje się, że cząstki pyłu PM₁₀ podlegają łatwiej procesowi depozycji niż PM_{2,5}, a infiltracja ich powinna być mniej wydajna niż dla PM_{2,5}. Przebieg tych dwóch procesów powinien skutkować wyższym stosunkiem dla PM_{2,5} niż PM₁₀. Jeżeli jednak wewnątrz pomieszczeń istnieją źródła pyłów grubych, to wówczas rejestruje się zależność odwrotną.

Na stosunek W/Z wpływa wiele procesów, np. wcześniej wspomniana wentylacja, infiltracja i penetracja oraz szybkość depozycji zanieczyszczeń. Infiltracja jest niekontrolowanym ruchem powietrza wywołanym nieszczelnościami w obudowie domu. w odróżnieniu, wentylacja jest zamierzonym ruchem powietrza, spowo-

dowanym przez odpowiednie rozwiązania budowlane (grawitacyjna) czy instalacyjne (wymuszona). Zjawiska wentylacji i infiltracji występują jednocześnie w budynkach. Penetracja powietrza oznacza z kolei przedostawanie się zimnego powietrza do wnętrza pomieszczenia np. spod okien czy drzwi, co potocznie kojarzy się z przeciągiem. Zjawiska te można modelować wykorzystując proste równanie zachowania masy w odniesieniu do pomieszczenia o danej objętości. Uzyskuje się wówczas rozwiązanie dla konkretnych obiektów. Aby wyznaczyć współczynniki infiltracji, penetracji i usuwania zanieczyszczeń należałoby przeprowadzić w szkole dodatkowe pomiary, które wykraczają poza zakres obecnych badań.

Wyższe stężenia pyłów wewnątrz szkoły w czasie dnia niż nocą jednoznacznie wskazują na udział aktywności dzieci we wzroście stężeń pyłów, intensywny ruch powoduje unoszenie się osadzonego pyłu na powierzchniach wewnątrz pomieszczeń. Na wzrost stężeń w ciągu dnia mogą wpływać dwa zjawiska: zbyt słaba wentylacja pomieszczeń, która ogranicza transport i usuwanie pyłów z pomieszczeń oraz zbyt mało uważne sprzątanie, stąd cząstki pyłu sedymentującego tylko częściowo są usuwane z pomieszczeń, co przy dużej ilości dzieci w ciągu dnia prowadzi do ciągłej resuspensji pyłu. Natomiast stężenia pyłu PM₁ w powietrzu wewnątrz szkoły i na zewnątrz były porównywalne i podlegały znacznie mniejszym wahaniom między dniem i nocą.

Interesujący wydaje się fakt, dlaczego zimą przeważa pył drobny, a latem gruby? Przyczyn może być wiele, np. większy udział pyłu drobnego w aerozolu atmosferycznym zimą niż latem i odwrotnie latem – grubego niż drobnego; większa w pomieszczeniach fizyczna aktywność dzieci zimą niż latem, latem częściej korzystają z przerw na świeżym powietrzu.

Tabela 3. Podsumowanie regresji liniowej zmiennej zależnej C_w^{PM} od opowiadającej jej zmiennej objaśniającej C_z^{PM} .

PM	Zima					Lato				
	R^2	p	t	β_0	β_1	R^2	p	t	β_0	β_1
PM1	0,85	0,001	5,899	4,51	0,65	0,52	0,003	3,609	2,62	0,68
PM2,5	0,46	0,063	2,274	10,90	0,96	0,02	0,629	0,494	12,96	0,05
PM10	0,03	0,672	0,443	55,87	0,23	0,17	0,143	1,565	27,04	0,73

W jakim stopniu powietrze zewnętrzne może wpływać na jakość powietrza wewnątrz przeanalizowano wykorzystując analizę regresji. Stężenie pyłu wewnątrz szkoły przyjęto jako zmienną zależną (C_w^P), natomiast stężenie na zewnątrz – jako niezależną (C_z^P). Równanie regresji miało przykładowo postać:

$$C_w^{PM1} = \beta_0 + \beta_1 C_z^{PM1} + c$$

gdzie: β - parametry liniowej funkcji regresji, c - składnik losowy

Składnik losowy wyraża wpływ wszystkich czynników, które obok C_z^{PM1} mogą oddziaływać na zmienną objaśnianą C_w^{PM1} . Pozwala on obliczyć dokładność szacunku parametrów liniowej funkcji regresji. Parametry równania można interpretować, podobnie jak w badaniach Haninen i in., 2004, jako: β_0 - stężenie pyłu pochodzące ze źródeł wewnątrz szkoły, β_1 - współczynnik infiltracji.

Wartość statystyki t oraz poziom istotności p (tabela 3), zarówno dla zimy, jak i lata ujawniły, że tylko w przypadku PM1 zależność nie jest przypadkowa i wartość współczynnika β_1 jest istotna przy poziomie $p < 0,005$. w pozostałych przypadkach nie można odrzucić hipotezy zerowej, że $\beta_1 = 0$. Opisową miarą dokładności dopasowania równania regresji jest współczynnik determinacji (R^2). Wyniósł on odpowiednio dla PM1, PM2,5 i PM10: 0,85; 0,46 i 0,03 dla zimy, czyli 85%, 46% i tylko 3% zaobserwowanej w próbie całkowitej zmienności C_w została wyjaśniona regresją względem C_z . Im mniej-

sze R^2 , tym powiązanie jest słabsze i można zatem sądzić, że istnieją inne, niezależne źródła pyłów PM2,5 PM10 wewnątrz szkoły. w lecie uzyskano gorsze dopasowania. Model wyjaśnił tylko 52% zaobserwowanej zmienności w przypadku PM1, a nie wyjaśnił 48% zmienności. Ma to swoje uzasadnienie w wyższym stosunku W/Z latem, szczególnie w ciągu dnia. Wynika z tego, że pomimo podobnych stężeń PM1 wewnątrz i na zewnątrz szkoły (W/Z od 0,8-1,3), wewnątrz istnieją również źródła emisji pyłów PM1, co wykazała analiza regresji. Przykładowo, w badaniach Colbecka i in., 2010 uzyskano bardzo słabą korelację między stężeniami PM1, PM2,5 i PM10 w powietrzu wewnątrz pomieszczenia i na zewnątrz w obszarze wiejskim i znacznie lepszą w miejscu zurbanizowanym. Różnice te wyjaśniono większą aktywnością ludzi na wsi i istnieniem źródeł pyłów wewnątrz pomieszczeń w obszarze wiejskim. Mieszkania w mieście przez większą część dnia były wolne od ludzi. Podobne spostrzeżenia prezentują Geller in., 2002 wskazując na przykładzie badań w 13 domach w Palm Springs, Kalifornia, na słabą korelację między stężeniami PM10 wewnątrz i na zewnątrz domów. Autorzy tłumaczą to istnieniem źródeł pyłów PM10 w pomieszczeniach, jak: sprzątanie, czyszczenie, pylenie wtórne wskutek ruchu ludzi.

Z analizy wynika, że w przypadku pyłu PM1 współczynnik infiltracji był bardzo podobny latem i zimą, odpowiednio

0,65 i 0,68. Współczynniki infiltracji uzyskane przez innych badaczy mieściły się w granicach od 0,3 do 0,82 dla PM_{2,5} i od 0,17 do 0,52 dla PM₁₀ (Chen i Zhao, 2011). Tak duże rozpiętości wynikają ze specyfiki każdego budynku i warunków pomiaru. z badań przeprowadzonych w sześciu szkołach w Sztokholmie (Wichmann i in., 2010) średni stosunek stężeń PM_{2,5} wewnątrz i na zewnątrz szkół wynosił 0,94 (u nas 1,02 zimą i 1,0 latem), natomiast współczynnik infiltracji był na poziomie 0,08 przy R₂=0,04, czyli bardzo podobny do uzyskanego w naszej szkole latem. Zimą, brak wentylacji pomieszczeń, skutkowało wyższym współczynnikiem infiltracji w badanej szkole, tj. 0,96 (R₂=0,46), niemniej jednak względnie niski współczynnik determinacji sugerował również wpływ źródeł wewnętrznych pyłów PM_{2,5}.

5. Wnioski

Nasze wyniki pokazują, że dzieci w szkole są ekspozowane zimą na wysokie stężenia pyłu zarówno PM₁, jak PM_{2,5} PM₁₀. Latem rejestrowano o ponad połowę niższe wartości. w przypadku pyłu PM₁, o poziomie stężeń wewnątrz szkoły decydowało stężenie tej frakcji na zewnątrz szkoły. Chociaż stężenia PM_{2,5} w powietrzu wewnątrz szkoły i na zewnątrz były porównywalne, to jednak istniało słabe powiązanie między stężeniami. Można więc stwierdzić, że zimą stężenie PM_{2,5} wewnątrz szkoły determinowane było częściową infiltracją z zewnątrz (głównie frakcja PM₁ stanowiąca ok. 30% pyłu PM_{2,5} wewnątrz szkoły), a reszta wynikała z istnienia źródeł wewnątrz samej szkoły (frakcja PM₁-PM_{2,5}). Latem powietrze wewnątrz szkoły było wzbogacone przede wszystkim we frakcję PM_{2,5}-PM₁₀. w pracy przedstawiono wstępne wyniki badań, które później rozszerzono o skład chemiczny

i morfologiczny poszczególnych frakcji pyłu.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr N304 067937 pt. „Identyfikacja wpływu zanieczyszczenia powietrza na funkcje układu oddechowego u dzieci w wieku szkolnym”.

Podziękowania dla Pani mgr Izabeli Sulei - Dyrektora Gimnazjum nr 13 we Wrocławiu - za możliwość przeprowadzenia badań naukowych na terenie szkoły.

Literatura

- ALMEIDA S.M., CANHA N., SILVA A., FREITAS M., PEGAS P., ALVES C., EVTYUGINA M., PIO C.A. 2011. Children exposure to atmospheric particles in indoor of Lisbon primary schools. *Atmospheric Environment* 45 : 7594-7599.
- BLONDEAU, P., LORDACHE, V., POUPARD, O., GENIN, D., ALLARD, F. 2005. Relationship between outdoor and indoor air quality in eight French schools. *Indoor Air* 15: 2-12.
- BRANIS M., REZACOVA P., DOMASOVA M. 2005. The effect of outdoor air and indoor human activity on mass concentrations of PM₁₀, PM_{2,5} and PM₁ in a classroom. *Environ. Research* 99: 143-149
- BUTHBUMRUNG, N., MAHIDOL, C., NAVASUMRIT, P., PROMVIJIT, J., HUNSONTI, P., AUTRUP, H., RUCHIRAWAT, M. 2008. Oxidative DNA damage and influence of genetic polymorphisms among urban and rural schoolchildren exposed to benzene. *Chemico-Biological Interactions* 172: 185-194.
- CHEN, C., ZHAO, B. 2011. Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration

- factor and penetration factor. *Atmos. Environ.* 45: 275-288.
- COLBECK I., NASIR Z.A., ALI Z. 2010. Characteristics of indoor/outdoor particulate pollution in urban and rural residential environment of Pakistan. *Indoor Air* 20: 40-51.
- FROMME H., TWARDELL D., DIETRICH S., HEITMANN D., SCHIERL R., LIEBL B., RUDEN H. 2007. Particulate matter in the indoor air of classrooms – exploratory results from Munich and surrounding area. *Atmos. Environ.* 41: 854-866.
- FROMME H., DIEMER, J., DIETRICH, S., CYRYS, J., HEINRICH, J., LANG, W., KIRANOGLU, M., TWARDELLA, D. 2008. Chemical and morphological properties of particulate matter (PM10, PM2.5) in school classrooms and outdoor air. *Atmos. Environ.* 42: 6597-6605.
- FUSCO D., FORASTIERE F., MICHELOZZI P., SPADEA T., OSTRO B., ARCA M., PERUCCI C.A. 2001. Air pollution and hospital admissions for respiratory conditions in Rome, Italy. *The European Respiratory Journal* 17: 1143-1150.
- Geller M., Chang M., Sioutas C., Ostro B., Lipsett M. 2002. Indoor/outdoor relationship and chemical composition of fine and coarse particles in the southern California deserts. *Atmos. Environ.* 36:1099-1110.
- HÄNNINEN, O.O., LEBRET, E., ILAQUA, V., KATSOUYANNI, K., KÜ-NZLI, N., SRAM, R.J., JANTUNEN, M. 2004. Infiltration of ambient PM2.5 and levels of indoor generated non-ETS PM2.5 in residences of four European cities. *Atmos. Environ.* 38: 6411-6423.
- HULIN M., CAILLAUD D., ANNESI-MAESANO I. 2010. Indoor air pollution and childhood asthma: variations between urban and rural areas. *Indoor Air* 20: 502-514.
- JANSSEN N.A.H., HOLK G., BRUNEKREEF B., HARSSEMA H. 1999. Mass concentration and elemental composition of PM10 in classrooms. *Occup. Environ. Med.* 56: 482-487.
- JANSSEN, N.A.H., C., VAN VLIET, P., AARTS, F., MELIEFSTE, K., HARSSEMA, H., FISCHER, P. 2003. The relationship between air pollution from heavy traffic and allergic sensitization, bronchial hyperresponsiveness, and respiratory symptoms in Dutch schoolchildren. *Environmental Health Perspectives* 111: 1512-1518.
- KINGHAM, S., DURAND, M., HARRISON, J., CAVANAGH, J., EPTON, M. 2008. Temporal variations in particulate exposure to wood smoke in a residential school environment. *Atmos. Environ.* 42: 4619-4630.
- LIGMAN, B., CASEY, M., BRAGANZA, E., COY, A., REDDING, Y., WOMBLE, S. 1999. Airborne particulate matter within school environments in the United States., w: *Proceedings of Indoor Air '99*, vol. 4. CRC Ltd 255-260.
- MCCONNELL R., ISLAM T., SHANKARDASS K., JERRETT M., LURMANN F., GILILAND F., GAUDE-RMAN J., AVOL E., KUENZLI N., YAO L., PETERS J., BERHANE K. 2010. Childhood incident asthma and traffic-related air pollution at home and school. *Environmental Health Perspectives*, doi:10.1289/ehp.0901232.
- MIRABELLI M.C., WING S., MARSHALL S.W., WILCOSKY T.C. 2006a. Asthma symptoms among adolescents who attend public schools that are located near confined swine feeding operations. *Pediatrics* 118: 66-75.

- MORAWSKA, L., HE, C., HITCHINS, J., GILBERT, D., PARAPPUKKARAN, S. 2001. The relationship between indoor and outdoor airborne particles in the residential environment. *Atmos. Environ.* 35: 3463-3473.
- NITSCHKE, M., PILOTTO, L.S., ATTEWELL, R.G., SMITH, B.J., PISIA-NELLO, D., MARTIN, J., RUFFIN, R.E., HILLER, J.E. 2006. A cohort study of indoor nitrogen dioxide and house dust mite exposure in asthmatic children. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 48: 462-469.
- POUPARD, O., BLONDEAU, P., IORDACHE, V., ALLARD, F. 2005. Statistical analysis of parameters influencing the relationship between outdoor and indoor air quality in schools. *Atmos. Environ.* 39:2071-2080.
- STRANGER, M., POTGIETER-VERMAAK, S.S., VAN GRIEKEN, R. 2008. Characterization of indoor air quality in primary schools in Antwerp, Belgium. *Indoor Air* 18: 454-463.
- WALLACE, L.A. 1996. Indoor Particles: a review. *Journal of the Air and Waste Management Association* 46: 98-127.
- WANG, X., BI, X., SHENG, G., FU, J. 2006. Hospital indoor PM10/PM2.5 and associated trace elements in Guangzhou, China. *Sci. Total Environ.* 366: 124-135.
- WICHMANN J., LIND T., NILSSON M.A.-M., BELLANDER T. 2010. PM2.5, soot and NO2 indoor/outdoor relationships at homes, pre-schools and schools in Stockholm, Sweden. *Atmos. Environ.* 44: 4536-4544.
- WU, J., LURMANN, F., WINER, A., LU, R., TURCO, R., FUNK, T. 2005. Development of an individual exposure model for application to the Southern California Children's Health Study. *Atmos. Environ.* 39: 259-273.
- VIANA M., DÍEZ S., C. RECHE C. 2011. Indoor and outdoor sources and infiltration processes of PM1 and black carbon in an urban environment. *Atmos. Environ.* 45: 6359-6367.

BIOMASA JAKO SUROWIEC ENERGETYCZNY

BIOMASS AS A SOURCE OF ENERGY

Aneta Czechowska-Kosacka

Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowisk, 20-618 Lublin, ul. Nadbystrzycka 40, A.Czechowska-Kosacka@pollub.pl

ABSTRACTS

The study presents the problem of the use of biomass as a valuable fuel, being one of the non-conventional sources of heat and electrical energy. In Poland only as little as 10% of the total energy consumption comes from renewable resources. Poland's accession to the European Union has made it necessary for the country to increase the share of the energy produced from renewable energy sources in the country's fuel-energy balance. Additionally, it needs to be emphasized that the development of the renewable energy sources, among others the use of biomass, gives a chance for the local communities to achieve energy independence, to continue regional development and to create new workplaces. The use of the renewable energy sources (RES) on the global scale may become the basis for pro-ecological modernization and decentralization of the national energy sector.

Keywords: biomass, energy

1. Wprowadzenie

Ograniczona zdolność przyjmowania przez środowisko naturalne zanieczyszczeń pochodzących ze spalania paliw naturalnych oraz ich wyczerpywanie się stanowią podstawę do podejmowania działań mających na celu współspalanie paliw odnawialnych z paliwami konwencjonalnymi.

We wszystkich rozpatrywanych scenariuszach przewiduje się, że po roku 2020 nastąpić będzie zmniejszenie udziału paliw konwencjonalnych: węgla kamiennego, ropy naftowej i gazu ziemnego (Dyrektywa 2009/28/WE). W ostatnim czasie są coraz częściej wykorzystywane są odnawialne źródła energii (OZE). Główną przyczyną ich rosnącej popularności jest nieszkodliwość OZE dla środowiska i ich niewyczerpywalność. Cechy te w szczególności odróżniają je od źródeł konwencjonalnych, których eksplo-

atacja jest przyczyną niepokojących zmian klimatu oraz których światowe zasoby nieuchronnie wcześniej czy później zostaną całkowicie wyczerpane. Miejsce paliw kopalnianych zajmować będą coraz częściej odnawialne źródła energii, a największe oczekiwania stawiane są przed surowcami z sektora rolniczego. Wykorzystanie biomasy jest więc szansą rozwoju alternatywnych źródeł energii oraz zapoczątkowaniem produkcji rolniczej związanej z wytwarzaniem żywności (Baum, 2007; Kamieński, 2007).

Własności ekologiczne biomasy, która ma średnią wartość opałową, wynikają z małej zawartości popiołu i siarki. Rozwój technologii pozyskiwania energii z odnawialnych źródeł podyktowany prawnymi rozwiązaniami wprowadzonymi w Unii Europejskiej, które zmierzają do zwiększenia udziału energii cieplnej

i elektrycznej ze źródeł odnawialnych do poziomu 15%.

Biomasa w energetyce odnawialnej

Wzrost zapotrzebowania na energię powoduje, że istotnym zagadnieniem jest zapewnienie odpowiedniego potencjału wytwórczego. Deficyt i wzrost cen surowców energetycznych oraz ciągły wzrost zużycia energii spowodował poszukiwanie nowych źródeł energii z zasobów odnawialnych (Bocheński, 2007).

W Polsce wśród OZE największe znaczenie ma biomasa, która może być używana na cele energetyczne w procesach bezpośredniego spalania np. drewno, osady ściekowe, słoma, przetwarzania na paliwa ciekłe np. alkohol, estry oleju rzepakowego, czy gazowe np. biogaz rolniczy, biogaz z oczyszczalni ścieków, gaz składowiskowy (Tabela 1).

Biomasa stanowi trzecie co do wielkości na świecie, naturalne źródło energii.

Zgodnie z definicją Unii Europejskiej biomasa oznacza podatne na biologiczny rozkład produkty oraz ich frakcje, odpady i pozostałości z przemysłu rolnego (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych z nim gałęzi gospodarki, jak również podatne na rozkład biologiczny frakcje odpadów przemysłowych i miejskich (Dyrektywa 2009/28/WE). Natomiast zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 9 grudnia 2004 r. biomasa to stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej, leśnej oraz przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji (Dz. U. Nr 267, poz. 2656).

Tabela. 1. Możliwości energetycznego wykorzystania biomasy (Wojciechowski, 2004).

BIOMASA		
BIOPALIWA STAŁE	BIOPALIWA GAZOWE	BIOPALIWA CIEKŁE
-pozostałości z rolnictwa: słoma zbóż, rzepaku, siano, -drewno opałowe: kora, ścinki, wióry zrębki, trociny, -odpady z produkcji zwierzęcej, -odwodnione osady ściekowe, - rośliny energetyczne trawiaste i drzewiaste,	-biogaz rolniczy z fermentacji gnojowicy i odpadów rolniczych, -gaz drzewny, -gaz składowiskowy z fermentacji odpadów komunalnych, -biogaz z fermentacji osadów ściekowych, -biogaz z fermentacji odpadów przetwórstwa spożywczego,	- biodiesel - olej rzepakowy -etanol, -metanol, -biooleje, -oleje po smażeniu z płacówek zbiorowego żywienia

W Polsce coraz większego znaczenia nabiera wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w szczególności biomasy. Głównymi przesłankami rozwoju odnawialnych źródeł energii są:

- wzrost bezpieczeństwa energetycznego

- redukcja składników spalin powstających przy spalaniu paliw stałych,
- rozwój regionalny, mający na celu osiągnięcie większej spójności pomiędzy poszczególnymi regionami Unii Europejskiej

- rozwój regionalny, mający na celu osiągnięcie większej spójności pomiędzy poszczególnymi regionami Unii Europejskiej,
- tworzenie nowych miejsc pracy.

Sposobem na zahamowanie procesów wytwarzania niekorzystnych składników spalin jest modernizacja energetyki konwencjonalnej oraz stopniowe zmniejszanie zużycia paliw pierwotnych oraz wykorzystanie niekonwencjonalnych odnawialnych źródeł energii: wiatru, wody, biomasy, promieniowania słonecznego i ciepła wnętrza Ziemi (Lewandowski, 2007).

Cechą charakterystyczną odnawialnych źródeł energii jest fakt, że są one niewyczerpywalne, ich zasoby odnawiane są nieustannie w naturalnych procesach oraz ograniczają degradację środowiska przyrodniczego. Zasoby alternatywnych źródeł energii nie są jednakowe w skali globalnej, ale są obecne prawie we wszystkich zakątkach naszej planety (Gradziuk i in., 2002). Na całym świecie obserwowany jest wzrost udziału energii z zasobów odnawialnych poprzez:

- zwiększenie wykorzystania drewna i odpadów z drewna,
- uruchomienie lokalnych ciepłowni i elektrowni zasilanych biogazem,
- uruchomienie lokalnych ciepłowni na słomę,
- wykorzystanie źródeł energii geotermalnej, słonecznej i wiatrowej.

Polska jest krajem potencjalnie zasobnym w biomasę. Wynika to przede wszystkim z uwarunkowań geograficznych oraz przewagi lasów i gruntów użytkowanych rolniczo.

Do najważniejszych źródeł biomasy zaliczamy (Kruczek, Tatarek 2007):

- drewno pochodzące z lasów, sadów specjalnych upraw oraz odpadowe z przemysłu drzewnego,

- ziemniaki i zboża przetwarzane na alkohol etylowy dodawany do benzyn,
- nasiona roślin oleistych przetwarzane na oleje - pędne,
- słoma i inne pozostałości roślinne, stanowiące materiał odpadowy przy produkcji rolniczej,
- odpady z przemysłu rolno-spożywczego,
- gnojowica lub obornik wykorzystywane do fermentacji metanowej,
- organiczne odpady komunalne i przemysłowe.

Krajowe rolnictwo produkuje rocznie ok. 25 mln ton słomy głównie zbożowej i rzepakowej oraz siana. Od 1990 roku sukcesywnie rosną nadwyżki słomy, głównie w gospodarstwach rolnych położonych na terenie Polski północnej i zachodniej. Znaczna część tych nadwyżek jest wypalana na polach powodując zagrożenie dla środowiska.

Lasy stanowią ok. 30% powierzchni kraju. Generalna Dyrekcja Lasów Państwowych szacuje, że całkowity potencjał techniczny drewna z leśnictwa, możliwy do wykorzystania na cele energetyczne wynosił 6,1 mln m³ drewna co jest odpowiednikiem 41,6 PJ energii.

Oprócz wyżej wymienionych sposobów pozyskiwania biomasy istnieją inne metody polegające na uprawie odpowiednich gatunków roślin i drzew. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że uprawa wierzby zapewnia największą wydajność energetyczną z 1ha.

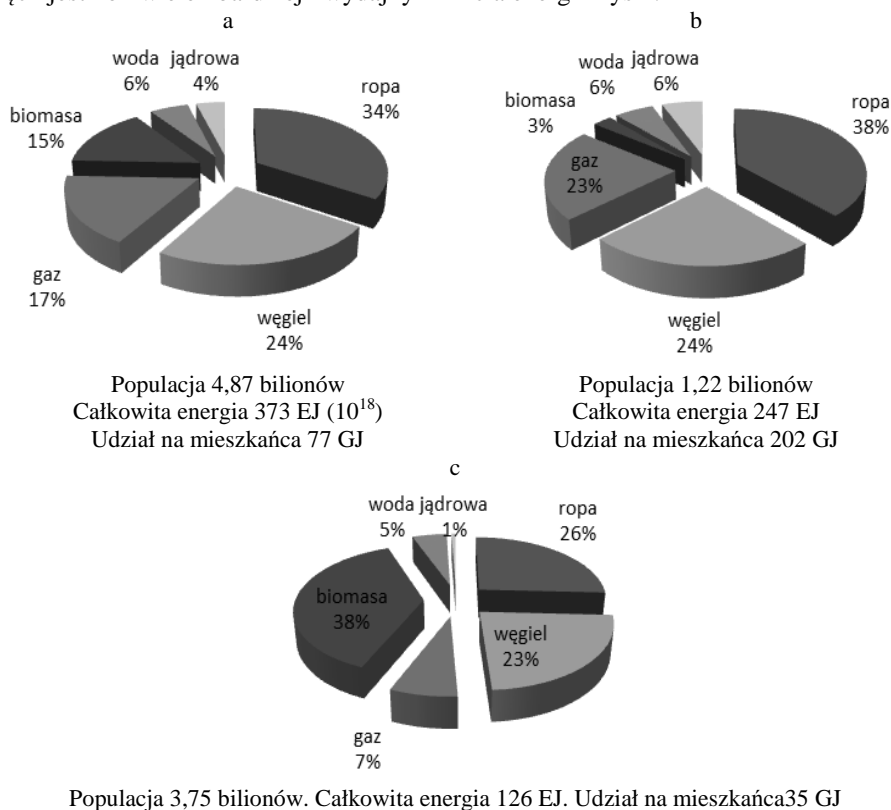
Dane za 2008 rok wskazują, że w Polsce produkcja roślin energetycznych kształtuje się na poziomie ok. 500 tys. ha, co stanowi 3,2% ogółu użytków rolnych. Największy udział w tej produkcji mają rośliny oleiste przeznaczone do produkcji biopaliw.

Rolnictwo i leśnictwo zbierają w Pol-

sce biomasę równoważną pod względem kalorycznym 150 mln ton węgla. Zastępowanie węgla biomasą rozwiązuje ponadto istotny problem, jakim jest odsiarczanie spalin - węgiel zawiera od 0,5%, a biomasa roślin ok. 0,01, a wyjątkowo do 0,1% SO_2 . Wartości opałowe produktów biomasy na tle paliw konwencjonalnych wynoszą: słoma żółta 14,3 MJ/kg, słoma szara 15,2 MJ/kg, drewno odpadowe 13 MJ/kg, etanol 25 MJ/kg, natomiast węgiel kamienny średnio 25 MJ/kg a gaz ziemny 48 MJ/kg. Bilans emisji CO_2 jest zerowy, ponieważ podczas spalania do atmosfery oddawane jest tyle CO_2 , ile wcześniej pobrały z otoczenia. Biomasa więc jest o wiele bardziej wydajnym

surowcem niż węgiel, a ponad to jest stale odnawiana w procesie fotosyntezy. Nie ma również problemu z utylizacją popiołu, który jest znakomitym nawozem (<http://www-netpro.pl>). Problemy mogą jedynie występować w tzw. bezpośrednim spalaniu węgla i biomasy, gdyż w kotłach brak jest odpowiedniej instalacji zapewniającej jednorodną mieszkankę węgla i biomasy.

Istnieje wiele rozbieżności w ocenie ilości energii pozyskiwanej z biomasy. Szacuje się, że stanowi ona 15% światowego zużycia energii. W krajach rozwijających się udział ten jest znacznie większy i stanowi 38% światowego zużycia energii Rys 1.



Rys. 1. Udział surowców energetycznych: a - świat, b - kraje uprzemysłowione, c - kraje rozwijające się (Lewandowski, 2007).

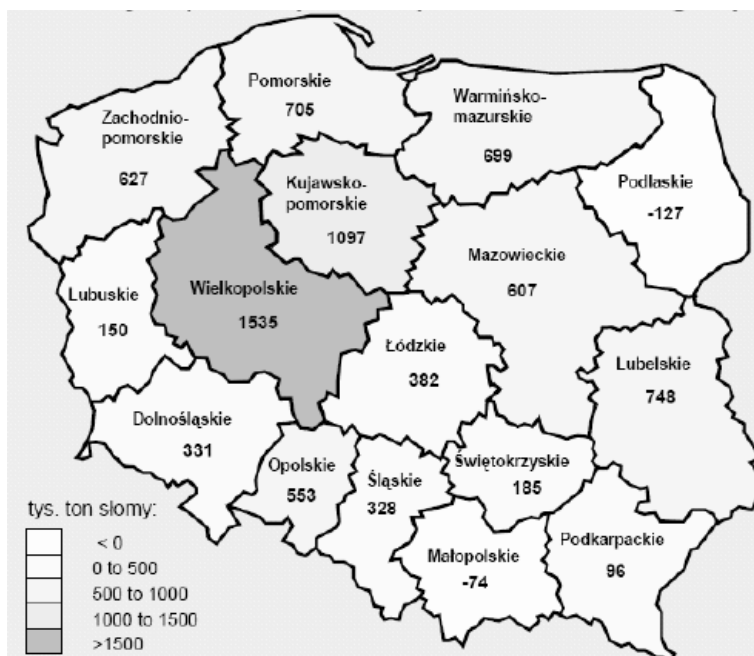
Największą efektywność biomasy jako nośnika odnawialnych źródeł energii można uzyskać wykorzystując je jak najbliżej miejsca założenia plantacji roślinnych, wówczas pomijany będzie koszt transportu biomasy na duże odległości. Wysokie korzyści ekologiczne i ekonomiczne uzyskuje się inwestując w lokalne systemy grzewcze w promieniu do 50 km Rys. 2, 3, 4 (Danfos i in., 1998, Klepacki, Gradziuk, 2007, Zawistowski, 2007).

Kolejny problem stanowi niedostateczne opracowanie zbioru i magazynowania roślin energetycznych (Grzybek, 2007).

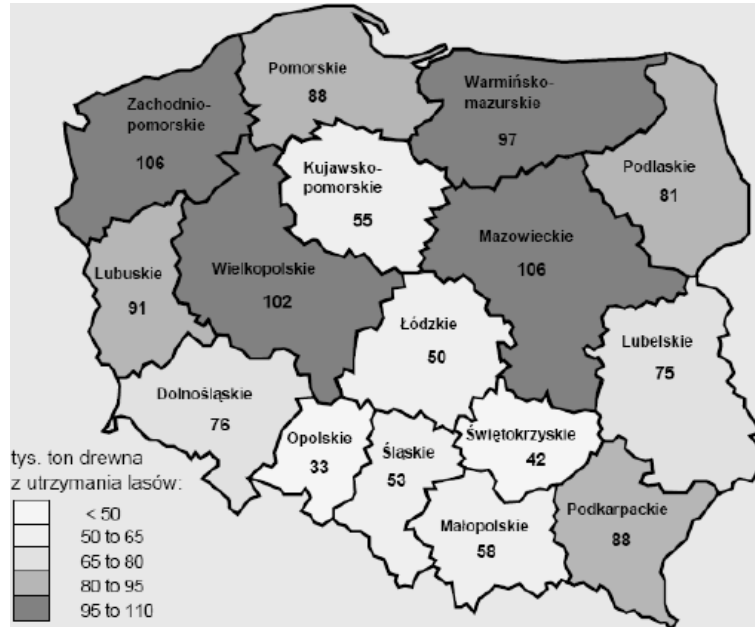
Zwiększona wilgotność biomasy związana jest ściśle z jej transportem i magazynowaniem. Wilgotna biomasa stanowi sprzyjające występowania drobnoustrojów, co w wydatny sposób obniża jej wartość opałową. Przetworzona nieznacznie biomasa zwiększa zużycie energii oraz zmniejsza efektywność roz-

drabniania w procesie przekształcania biomasy w mi-krogranulki. Należy zwrócić również uwagę na fakt, że wartość opałowa jednostki objętościowej jest sześciokrotnie mniejsza od wartości opałowej węgla kamiennego, co zwiększa nakłady na transport.

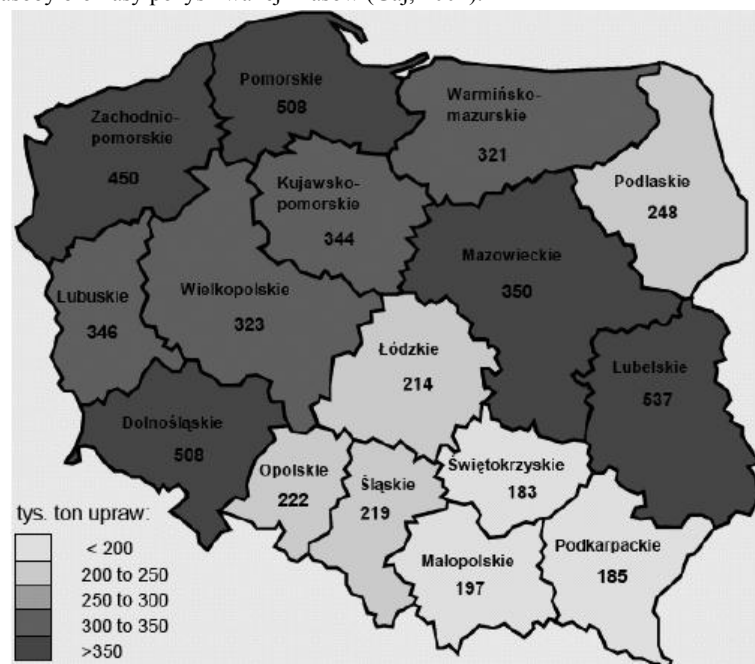
Realizacja zobowiązań Polski dotyczące spełnienia udziału 14% energii odnawialnych źródeł w bilansie energetycznym Polski wymaga niewątpliwie włączenia do tych działań energetyki zawodowej - elektrowni i elektrociepłowni. Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 30 maja 2003 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązku zakupu energii elektrycznej i ciepła z odnawialnych źródeł energii odłoniło brak istniejącego rynku biomasy w Polsce (Grzybek, 2006), a także brak wypracowanych zasad determinujących relacje pomiędzy zakładami energetycznymi a dostawcami biomasy.



Rys. 2. Zasoby słomy na cele energetyczne (Gaj, 2004).



Rys. 3. Zasoby biomasy pozyskiwanej z lasów (Gaj, 2004).



Rys. 4. Zasoby biomasy z upraw energetycznych (Gaj, 2004).

Na rynku biomasy decydującą rolę do grywało jedynie drewno opałowe pozyskiwane podczas wyrębu lasu, z zasobów Lasów Państwowych.

W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się wykorzystaniu paliw ciekłych uzyskiwanych z biomasy - alkoholowi metylowemu i etylowemu pochodzenia roślinnego służącego w wielu krajach jako dodatek do paliw tradycyjnych. Idealnym surowcem do produkcji paliw ciekłych są rośliny uprawiane na terenach skażonych. Poziom rozwoju biogazowni na świecie jest zróżnicowany. Najwięcej biogazowni zlokalizowanych jest na kontynencie azjatyckim (Chiny 6-7 mln, Indie około 1mln, Wietnam i Tajlandia). Zazwyczaj są to bardzo proste pod względem technicznym biogazownie wykonane często tanimi sposobami gospodarskimi w nieizolowanych podziemnych komorach fermentacyjnych. Najbardziej zaawansowane technologicznie biogazownie na świecie powstają w Niemczech i Danii. Biogazownie duńskie produkują około 260 GWh energii elektrycznej rocznie, natomiast w Niemczech działa ponad 1800 biogazowni rolniczych zlokalizowanych na fermach indywidualnych wykorzystujące głównie nawóz i inne odpady organiczne.

Stosowanie biopaliw w warunkach polskich wymaga ciągłej promocji tego rodzaju paliwa. Nowe technologie energetyczne wykorzystujące biomasę są jeszcze na etapie badawczym, ale już można powiedzieć że efekty środowiskowe wykorzystujące biomasę na cele energetyczne znacznie ograniczają emisję ditlenku węgla i tlenków siarki do atmosfery.

Podsumowanie

Wykorzystanie biomasy do celów energetycznych polega na bezpośrednim spalaniu organicznych produktów fotosyntezy takich jak: drewno i jego odpady, słoma, odpady produkcji roślinnej lub

uprawy energetyczne. Niejednokrotnie produkty te podczas przetwarzania ulegają zbrykietowaniu lub zgranulowaniu do postaci znacznie wygodniejszej w użyciu.

Polska posiada duży potencjał biomasy oraz duże możliwości jej wykorzystania jako nośników energii ze źródeł odnawialnych. Biorąc pod uwagę prawodawstwo oraz tendencje panujące na świecie w przyszłości nastąpi wzrost produkcji upraw energetycznych oraz technologii pozyskiwania i przetwarzania biomasy. Chcąc zwiększyć ilość wyprodukowanej biomasy należy uwzględnić możliwość jej importu z Ukrainy lub Rosji, jednak w bilansie energetycznym należy uwzględnić koszt transportu surowca.

Należy również rozważyć zakładanie plantacji roślin wysoce energetycznych na glebach zdegradowanych i odłogowych, przywracając zdegradowanemu środowisku odpowiednią strukturę. Powierzchnia gleb zdegradowanych w Polsce przekracza 10% powierzchni kraju, a same hałdy górnicze zajmują 0,3% tej powierzchni (Kalinowska, 1994).

W związku z niewykorzystaniem w pełni potencjału energetycznego powstającej biomasy należy dążyć do stworzenia odpowiednich warunków sprzyjających jej wykorzystaniu, zwiększając nakłady finansowe na badania i rozwój technologii.

Literatura

- BAUM R, 2007, Wykorzystanie biomasy do celów energetycznych na przykładzie USA. *Materiały Konferencyjne: Biomasa dla elektroenergetyki i ciepłownictwa - szanse i problemy*. Wydawnictwo Wieś Jutra. Sp. z o. o., Warszawa 64-68.
- BOCHEŃSKI I.C., 2007, Parametry jakościowe produktów z biomasy do spalania. *Materiały konferencyjne: Biomasa dla elektroenergetyki i ciepłownictwa*.

- wnictwa - szanse i problemy. Wydawnictwo Wieś Jutra. Sp. z o. o., Warszawa 43-50.
- DANFOS B., LEDIN S., ROSE-NQVGIST H., 1998, *Short-Rotation Willow Coppice Growers Manual*. Swedish Institute of Agricultural Engineering, Jordbrukstekniska Institutet.
- DYREKTYWA 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
- EKONOMICZNE I PRAWNE ASPEKTY wykorzystania odnawialnych źródeł energii w Polsce, Internet, <http://www.netpro.pl>
- GRADZIUK P., GRZYBEK A., KO-WALCZYK K., KOŚCIK B., 2002, *Biopaliwa*, Miesięcznik Wieś Jutra, sp. z o. o., Warszawa.
- GAJ H., 2004, *Potencjały i koszty redukcji emisji CO₂ w technologiach produkcyjnych*, Konferencja "Handel emisjami od strony prawnej, organizacyjnej i technicznej".
- Grzybek A., 2006, Wykorzystanie biomasy w energetyce systemowej, *Wieś Jutra*, 8/9 (97/98), s. 5-7.
- Grzybek A., 2007, Logistyka zaopatrzenia w biomasę średnich i dużych obiektów energetycznych. Materiały konferencyjne: *Biomasa dla elektroenergetyki i ciepłownictwa - szanse i problemy*. Wydawnictwo Wieś Jutra. Sp. z o. o., Warszawa 51-57.
- KALINOWSKA A., 1994, *Ekologia - wybór przyszłości*. Editions "Spotkania", Warszawa.
- KAMIENSKI Z., 2007, Nowe wyzwania Unii Europejskiej, *Czysta energia 2: 7*.
- KLEPACKI B., GRADZIUK P., 2007, *Ekonomika produkcji "zielonej energii"*. Materiały konferencyjne: *Biomasa dla elektroenergetyki i ciepłownictwa - szanse i problemy*. Wydawnictwo Wieś Jutra. Sp. z o. o., Warszawa 33-42.
- KRUCZEK H., TATAREK A., 2007, Wykorzystanie różnego typu biomasy do współspalania w energetyce małej i dużej - zalety i problemy, Materiały konferencyjne: *Biomasa dla elektroenergetyki i ciepłownictwa - szanse i problemy*. Wydawnictwo Wieś Jutra. Sp. z o. o., Warszawa 163-167.
- LEWANDOWSKI W. M., *Proekologiczne odnawialne źródła energii*, Wydawnictwo naukowo techniczne, Warszawa 2007.
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA GOSPODARKI I PRACY z dnia 9 grudnia 2004 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązku zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii (Dz.U. Nr 267, poz. 2656).
- WOJCIECHOWSKI H., 2004, *Układy kogeneracyjne z organicznym obiegiem Rankinea wykorzystujące biomasę*. IV europejskie dni oszczędzania energii, Wrocław.
- ZAWISTOWSKI J., 2007, *Spalanie biomasy o małej podwyższonej wilgotności*. Materiały konferencyjne: *Biomasa dla elektroenergetyki i ciepłownictwa - szanse i problemy*. Wydawnictwo Wieś Jutra. Sp. z o. o., Warszawa 58-63.
- EKONOMICZNE I PRAWNE ASPEKTY wykorzystania odnawialnych źródeł energii w Polsce, Internet, <http://www.netpro.pl>