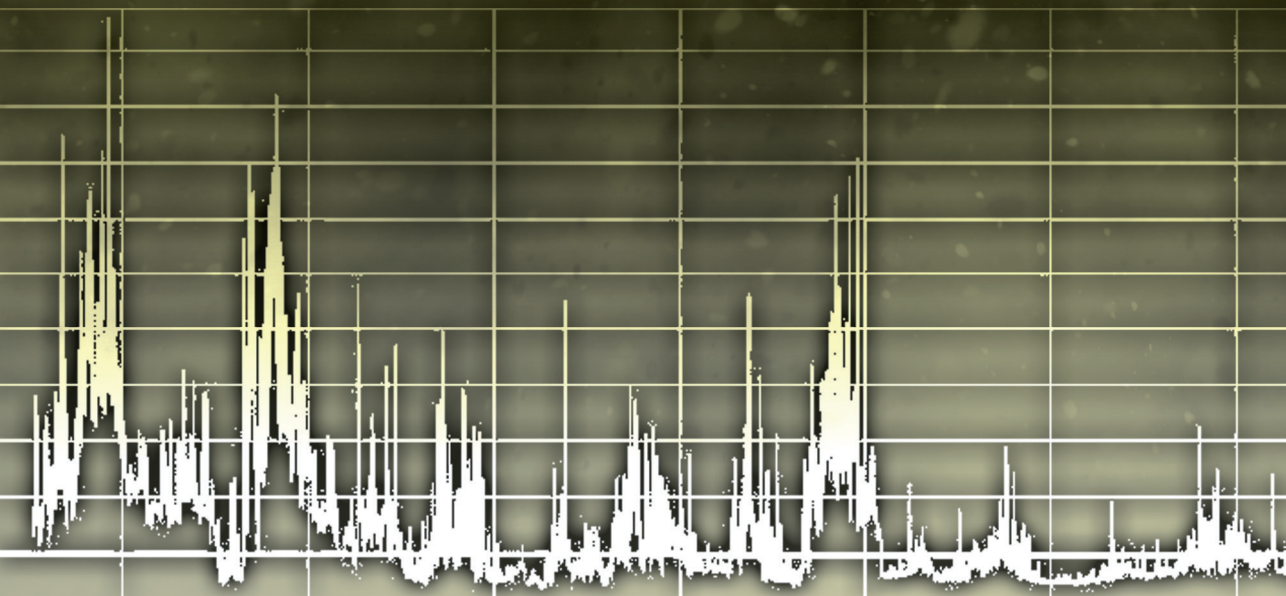


AKTUALNE PROBLEMY W INŻYNIERII I OCHRONIE ATMOSFERY



AKTUALNE PROBLEMY W INŻYNIERII I OCHRONIE ATMOSFERY

Praca zbiorowa pod redakcją
Józefa Kuroпки, Kazimierza Gaja i Izabeli Sówki



Oficina Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2018

Recenzenci

Kazimierz GAJ
Michał GŁOMBA
Józef KUROPKA
Anna MUSIALIK-PIOTROWSKA
Izabela SÓWKA
Andrzej SZCZUREK

Projekt okładki

Marcin ZAWADZKI

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2018

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.edu.pl>

e-mail: oficwyd@pwr.edu.pl

zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-020-8

Druk i oprawa: beta-druk, www.betadruk.pl

SPIS TREŚCI

Przedmowa	5
B. BŁASZCZAK, K. KLEJNOWSKI, B. MATHEWS, N. ZIOŁA, Wpływ typów cyrkulacji atmosfery na stężenie i skład chemiczny PM _{2,5} ze stacji tła pozamiejskiego w Raciborzu	7
M. BOGACKI, R. OLENIACZ, Emisja zanieczyszczeń do powietrza z procesu poszukiwań gazu z łupków	15
R. CICHOWICZ, G. WIELGOSIŃSKI, Analiza zmian wielkości emisji zanieczyszczeń powietrza z emitatorów instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych w Łodzi	25
M. CZAPLIKA, K. KLEJNOWSKI, Markery spalania biomasy w powietrzu	33
J. CZERWIŃSKA, G. WIELGOSIŃSKI, O. NAMIECIŃSKA, R. CICHOWICZ, Wpływ wybranych parametrów na proces suchego odsiarczania spalin	40
K. GAJ, Trwałość, transformacje i mechanizmy degradacji lotnych metylosiloksanów	48
J. GĘBICKI, B. SZULCZYŃSKI, T. KOŁAKOWSKI, Zastosowanie niskokosztowych czujników PM ₁₀ do monitoringu jakości powietrza atmosferycznego	56
T. GORZELNIK, R. OLENIACZ, Analiza zróżnicowania stężeń pyłu zawieszonego PM ₁₀ w świetle wyników pomiarów rozbudowanego systemu monitoringu jakości powietrza w Krakowie	64
M. A. GOSTOMCZYK, A. ŚWIERCZYŃSKI, Badanie eksploatacyjne dopalaczy palnych cząstek spalin z małych pieców i kotłów (walka ze smogiem)	74
A. GRZELKA, M. PAWNUK, I. SÓWKA, U. MILLER, Analiza wybranych materiałów złóż biofiltracyjnych	82
D. KOBUS, I. SÓWKA, A. NYCH, Analiza podwyższonych stężeń ozonu na terenie wybranych polskich miast (Warszawa, Kraków, Wrocław) oraz obszarach podmiejskich w latach 2005–2017	90
A. KRUPA, A. JAWOREK, A. MARCHEWICZ, A. SOBCZYK, T. CZECH, Ograniczenie emisji cząstek stałych z małych kotłów domowych	99
J. KUROPKA, Możliwości ograniczania emisji zanieczyszczeń z zakładów termicznego przekształcania osadów ściekowych	107
D. ŁUSZKIEWICZ, M. JĘDRUSIK, K. BOROVEC, L. PILAŃ, Pomiar stężenia rtęci całkowitej w spalinach	119
A. MARCHEWICZ, A. JAWOREK, A. SOBCZYK, A. KRUPA, T. CZECH, Ł. ŚLIWIŃSKI, A. CHARCHALIS, Ograniczenie emisji cząstek submikronowych i nanocząstek metodą aglomeracji elektrostatycznej	128
U. MILLER, M. PAWNUK, A. NYCH, I. SÓWKA, Wstępna ocena wpływu zapachu własnego wybranych materiałów stosowanych w biofiltracji na efekty dezodoryzacji	136
O. NAMIECIŃSKA, G. WIELGOSIŃSKI, J. CZERWIŃSKA, R. CICHOWICZ, Jednoczesna redukcja tlenków azotu oraz rozkład polichlorowanych dioksyn i furanów na katalizatorze SCR	144
R. OLENIACZ, A. IDZIK, Emisja zanieczyszczeń gazowych z palenia świec i kadzidełek oraz jej potencjalny wpływ na jakość powietrza wewnętrznego	154
K. PAŁASZYŃSKA, M. JUSZCZAK, M. GOŁĘBIEWSKI, Stężenia tlenku węgla i tlenku azotu ze spalania peletów z agrobiomasy w palenisku korytkowym kotła o mocy 25 KW	166

J. S. PASTUSZKA, J. CEMBRZYŃSKA, C. ORŁOWSKI, W. MUCHA, Analiza możliwości monitorowania stężeń pyłu respirabilnego przy pomocy czujników optycznych	174
H. PAWLAK-KRUCZEK, K. KROCHMALNY, Destrukcja chlorowanych mikro-zanieczyszczeń w pyłowej komorze paleniskowej	182
M. REIZER, K. MACIEJEWSKA, K. JUDA-REZLER, Analiza wyników pierwszej w Polsce kampanii pomiarowej składu pyłu zawieszonego w wysokiej rozdzielczości czasowej (pobornik Streaker)	190
E. ROMANIK, Charakterystyka i zastosowanie produktów powstających podczas odsiarczania spalin metodą moką wapienną	198
B. SZULCZYŃSKI, P. RYBARCZYK, J. GĘBICKI, Ocena skuteczności usuwania wybranych związków odorowych z powietrza z wykorzystaniem biofiltra ze złożem zraszanym	206
A. TURAŁA, A. WIECZOREK, Biofiltracja zanieczyszczonego powietrza – trendy rozwojowe	214
E. ZAJUSZ-ZUBEK, A. MAINKA, Pył zawieszony a popioły lotne z elektrowni opalanych węglem kamiennym	222
N. ZIOŁA, K. KLEJNOWSKI, B. BŁASZCZAK, B. MATHEWS, M. BŁASZCZAK, Analiza zmienności stężeń aerozolu węglowego na obszarze południowej Polski	230

PRZEDMOWA

Jakość powietrza atmosferycznego jest uwarunkowana zawartością zanieczyszczeń gazowych lub stałych, które występują w powietrzu w ilościach większych niż nakazują normy zawarte w obowiązujących przepisach. Najczęściej występujące zanieczyszczenia powietrza w Polsce to tlenki węgla i azotu, dwutlenek siarki, chlorowodór i fluorowodór, sadza, pył, metale ciężkie (m.in. rtęć) oraz związki organiczne, a wśród nich szczególnie szkodliwe dioksyny i furany.

Ocena jakości powietrza jest dokonywana corocznie pod kątem jego zanieczyszczenia 12 substancjami: dwutlenkiem siarki, dwutlenkiem azotu, tlenkiem węgla, benzenem i ozonem, pyłem zawieszonym PM_{10} i $PM_{2,5}$ oraz zanieczyszczeniami oznaczanymi w pyłe PM_{10} : ołowiem, arsenem, kadmem, niklem i benzo-(a)pirenem.

W ostatnich latach w Polsce, istotnym problemem nadal pozostają: w sezonie zimowym – przekraczające normy stężenia pyłu zawieszonego PM_{10} i $PM_{2,5}$ oraz benzo(a)pirenu, natomiast w sezonie letnim – zbyt wysokie stężenia ozonu troposferycznego. Obserwowane są też pojedyncze przypadki przekraczania norm stężenia dwutlenku azotu, których główną przyczyną jest emisja z ruchu pojazdów w centrum miast oraz na głównych drogach leżących w pobliżu stacji pomiarowych.

W celu ograniczenia skutków emisji zanieczyszczeń dla zdrowia ludzi i dla środowiska oraz dotrzymania przez kraje członkowskie Unii Europejskiej (UE) krajowych poziomów dopuszczalnych zanieczyszczeń w powietrzu w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) zwanej dyrektywą IED określono, znacznie zaostrzone, standardy emisji dla instalacji spalania paliw. Standardy emisji z instalacji spalania paliw zostały zróżnicowane w zależności od rodzaju paliwa, nominalnej mocy cieplnej oraz od terminu oddania instalacji do eksploatacji.

Przepisy te zostały przetransponowane do prawodawstwa polskiego rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów. Dodatkowo, w rozporządzeniu tym określone zostały standardy emisyjne dla instalacji o nominalnej mocy cieplnej źródła poniżej 5 MW.

Jednocześnie w dniu 25 listopada 2015 r. uchwalona została dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2015/293 w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczysz-

czeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania (Medium Combustion Plant Directive, zwana dyrektywą MCP), w której ustanowiono na poziomie europejskim dopuszczalne poziomy emisji dla instalacji spalania paliw o nominalnej mocy cieplnej ≥ 1 MW i < 50 MW. Poziomy te są znacznie ostrzejsze aniżeli standardy określone dotychczas w przepisach polskich.

Dotrzymanie wartości standardów emisyjnych wymaga między innymi konsekwentnego instalowania i eksploataowania urządzeń do oczyszczania gazów, przy czym eksploatacja instalacji lub urządzenia nie powinna powodować przekroczenia standardów emisyjnych, które w zakresie wprowadzania gazów do powietrza zróżnicowane są w zależności od: rodzaju działalności, procesu technologicznego lub operacji technicznej, terminu oddania instalacji do eksploatacji, terminu zakończenia jej eksploatacji lub dalszego łącznego czasu jej eksploatacji. Proponowane zaś technologie oczyszczania spalin powinny być sprawdzone, technicznie dojrzałe i stosowane na podobnych obiektach, zapewniając wysoki stopień wykorzystania łatwo dostępnego sorbentu oraz możliwość gospodarczego zagospodarowania produktu oczyszczania. Ponadto technologię oczyszczania spalin powinna cechować duża dyspozycyjność, większa od dyspozycyjności kotłów, a wykonanie instalacji powinno być zrealizowane „pod klucz”.

Reasumując należy stwierdzić, że ideą przewodnią programu ograniczania emisji zanieczyszczeń do powietrza powinna być jego kompleksowość oraz maksymalna ochrona środowiska.

Niniejsza książka zawiera artykuły prezentujące szeroki wachlarz zagadnień związanych z inżynierią i ochroną atmosfery oraz techniką pomiarową parametrów opisujących właściwości powietrza, które nawiązują do badań i wdrożeń aktualnie prowadzonych w placówkach naukowo-badawczych naszego kraju. Książka adresowana jest przede wszystkim do osób, które opisane w niej działania prowadzą na co dzień oraz do studentów, przyswajających wiedzę na temat zagadnień inżynierii i ochrony atmosfery.

Wszystkim Autorom artykułów zamieszczonych w książce pragnę serdecznie podziękować za poświęcony czas i trud w ich opracowanie.

Wrocław, dnia 30.04.2018 r.

dr hab. inż. Józef Kuropka

*pył zawieszony PM_{2,5}, aerozol węglowy,
wtórny aerozol nieorganiczny,
tło pozamiejskie, cyrkulacja atmosferyczna*

Barbara BŁASZCZAK, Krzysztof KLEJNOWSKI,
Barbara MATHEWS, Natalia ZIOŁA*

WPLYW TYPÓW CYRKULACJI ATMOSFERY NA STĘŻENIE I SKŁAD CHEMICZNY PM_{2,5} ZE STACJI TŁA POZAMIEJSKIEGO W RACIBORZU

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki pomiarów stężenia PM_{2,5} (cząstki o średnicach aerodynamicznych nie większych niż 2,5 μm) oraz związanych z nim składników głównych – materii węglowej i wybranych jonów. Analizowano próbki PM_{2,5} pobierane w okresie październik 2015 – listopad 2017 r. na stacji tła pozamiejskiego w Raciborzu. Średnie stężenia PM_{2,5}, podobnie jak stężenia związanych z nim składników głównych, wykazywały wyraźną zmienność sezonową, z wyższymi poziomami rejestrowanymi w sezonie grzewczym. Stacja tła pozamiejskiego w Raciborzu wyróżniała się na tle podobnego typu stanowisk w Europie zdecydowanie wyższą zawartością aerozolu węglowego oraz stosunkowo niskim udziałem wtórnych jonów nieorganicznych. Analiza wpływu typów cyrkulacji atmosfery na stężenie i skład PM_{2,5} z obszaru badań potwierdziła istotną rolę lokalnych źródeł emisji jak również oddziaływanie dalekiego transportu zanieczyszczeń z obszaru Czech i bardziej zanieczyszczonych terenów województwa śląskiego.

1. WPROWADZENIE

Wśród głównych składników PM_{2,5} należy wymienić przede wszystkim aerozol węglowy oraz jony rozpuszczalnych w wodzie związków [4]. Na węgiel całkowity (TC, *total carbon*), składają się: węgiel pierwiastkowy (EC, *elemental carbon*), węgiel nieorganiczny (IC, *inorganic carbon* lub CC, *carbonated carbon*) oraz węgiel organiczny (OC, *organic carbon*) [15]. Węgiel elementarny emitowany jest do atmosfery jako zanieczyszczenie pierwotne, natomiast węgiel organiczny może pochodzić ze źródeł pierwotnych i wtórnych – stąd wyróżnia się odpowiednio POC (z ang. *primary organic carbon*) i SOC (z ang. *secondary organic carbon*).

* Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41–819 Zabrze.

Obok aerozolu węglowego, jony nieorganiczne posiadają dominujący udział w całkowitej masie pyłu zawieszonego (PM). Na obszarach miejskich masa siarczanów (SO_4^{2-}) i azotanów (NO_3^-) związanych z pyłem to 69% masy wszystkich ekstrahowanych w wodzie jonów i 20–50% całkowitej masy drobnych cząstek [16]. Jony nieorganiczne stanowią ważną część wtórnego aerozolu nieorganicznego (SIA – z ang. *secondary inorganic aerosol*), zwłaszcza siarczany (SO_4^{2-}), azotany (NO_3^-) i jony amonowe (NH_4^+). Komponent ten w znacznym stopniu kształtuje stężenia i skład drobnego PM, zarówno na terenach oddalonych od istotnych źródeł emisji, jak i na obszarach miejskich [1].

Analizę składu chemicznego pyłu często uzupełnia się o informacje dotyczące kierunków napływu mas powietrza w rejon rozważanego punktu pomiarowego, co ma na celu wskazanie potencjalnych obszarów źródłowych PM [7]. Zakłada się, że masy powietrza napływające z rejonów o znaczącej emisji pyłu pierwotnego przynosić będą pył składający się głównie z pierwotnych składników (zwłaszcza węgla), natomiast masy powietrza napływające z rejonów o dużej emisji prekursorów pyłu będą bogate w składniki wtórne (siarczany, azotany) [5].

Mając na uwadze powyższe rozważania, głównym celem niniejszej pracy była analiza stężeń i składu chemicznego $\text{PM}_{2,5}$ ze stacji pomiarowej w Raciborzu. Dodatkowo, na podstawie klasyfikacji typów cyrkulacji wg Niedźwiedzia [12], dokonano oceny stopnia zanieczyszczenia mas powietrza napływającego nad obszar badań.

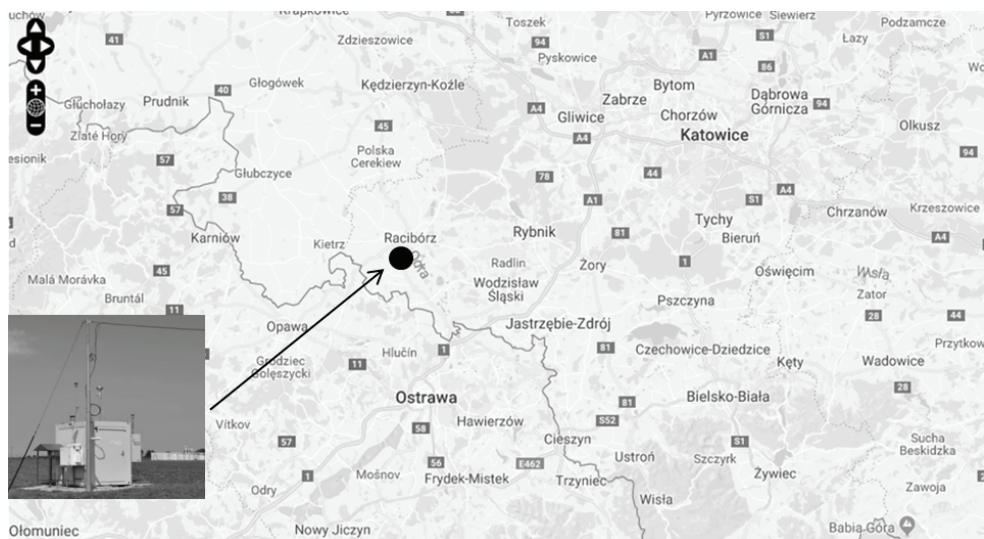
2. METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono na stacji tła pozamiejskiego w Raciborzu (rys. 1). Próbkę $\text{PM}_{2,5}$ pobierano w cyklu dobowym za pomocą próbnika nisko-objętościowego (PNS 15 firmy Atmoservice). Pył $\text{PM}_{2,5}$ gromadzono na filtrach z włókna kwarcowego. W pracy uwzględniono okres pomiarowy od października 2015 r. do listopada 2017 r., a uzyskane wyniki uśredniano w sezonach: grzewczym (styczeń-marzec i październik-grudzień) i niegrzewczym (kwiecień-wrzesień).

Stężenie masowe $\text{PM}_{2,5}$ wyznaczono metodą grawimetryczną, zgodnie z wymogami normy PN-EN 12341:2014-07. Z każdej próbki dobowej $\text{PM}_{2,5}$ wycinano fragment o powierzchni 1.5 cm^2 , który poddawano analizie na zawartość OC i EC, za pomocą termiczno-optycznego analizatora węgla firmy Sunset Laboratory Inc. (protokół „eusaar 2”). Pozostałą powierzchnię filtra przeznaczono do analizy na zawartość rozpuszczalnych w wodzie jonów (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}); do oznaczeń wykorzystano chromatograf jonowy firmy Metrohm (HerisauMetrohm AG, Szwajcaria), wyposażony w detektor konduktometryczny.

Oceny udziału wtórnego aerozolu nieorganicznego w $\text{PM}_{2,5}$ dokonano na podstawie wyznaczonych stężeń jonów SO_4^{2-} , NO_3^- i amonowych NH_4^+ , przy czym udział

siarczanów został skorygowany o udział siarczanów związanych z solą morską, podobnie jak we wcześniejszych pracach autorów [np. 2]. Zawartość wtórnego i pierwotnego węgla organicznego w próbkach $PM_{2.5}$ obliczono wg metodologii opisanej w pracach [1, 2].



Rys. 1. Lokalizacja stacji pomiarowej w Raciborzu na tle regionu pogranicza polsko-czeskiego [9]

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1. STĘŻENIE I SKŁAD CHEMICZNY $PM_{2.5}$. AEROSZOL WTÓRNY

Średnie stężenie $PM_{2.5}$ w całym okresie badań wynosiło $25,63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ i nieznacznie przekraczało wartość dopuszczalną ($25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [6]. Na wysoką, w porównaniu do innych stacji tła pozamiejskiego w Europie (tab. 1), wartość stężenia $PM_{2.5}$ wpływała sytuacja imisyjna w chłodnej porze roku (niskie temperatury powietrza, oddziaływanie emisji ze spalania paliw) [2]. Niezależnie od pory roku, aerozol węglowy był dominującym składnikiem drobnego pyłu zawieszonego (tab. 1). Udział TC w $PM_{2.5}$, wynoszący $\sim 45\%$ i $\sim 31\%$ odpowiednio w sezonie grzewczym i niegrzewczym, był determinowany przede wszystkim wahaniami udziału OC, który stanowił generalnie powyżej 30% masy $PM_{2.5}$ (rys. 2). SOC i POC stanowiły średnio odpowiednio $\sim 13\%$ i $\sim 25\%$ (sezon grzewczy) oraz $\sim 11\%$ i 19% (sezon niegrzewczy) masy $PM_{2.5}$. Zdecydowanie wyższy udział POC w porównaniu do SOC, w obu okresach pomiarowych, wskazuje na istotny wpływ spalania paliw w źródłach lokalnych [2].

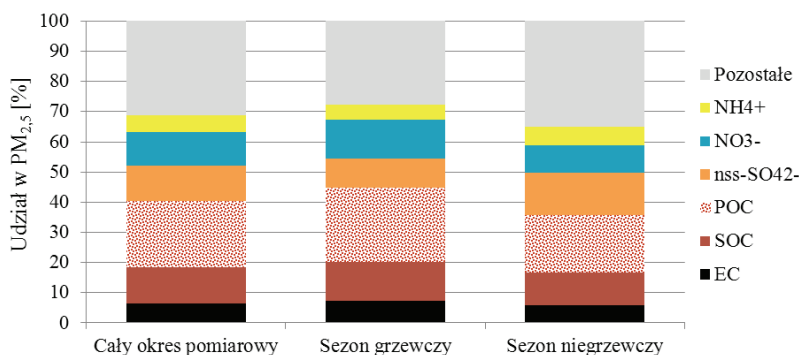
Tabela 1. Stężenia $PM_{2,5}$ i związanych z nim składników głównych [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] w Raciborzu na tle wybranych stacji tła pozamiejskiego w Europie

Wyszczególnienie	Racibórz (PL), X 2015–XI 2017	Koštice (CZ), II 2009–IV 2010 [14]	Waldhof (DE), 2012 [8]	Paris (FR), IX 2009–IX 2010 [3]	Penteli (GR), III–VIII 2008 [13]	Seville (ES), IX 2008–VIII 2009 [10]
$PM_{2,5}$	25,63/36,44/14,32 ^{a)}	15,7/22,5/9,7 ^{a)}	11,45/14,13/8,79	12,6	23,8	19,98
OC	9,42/14,28/4,32	4,07/6/2,12	2,41/2,59/2,24	2,9	4,1	4,14
EC	1,60/2,36/0,81	0,61/0,8/0,36	0,3/0,41/0,2	0,5	0,48	0,36
TC	11,02/16,64/5,13					
OC/EC	5,74/5,71/5,76					
SOC	3,94/6,22/1,56					
POC	5,48/8,06/2,76					
SO_4^{2-}	2,78/3,59/1,93 ^{b)}	2,85/3,86/2,3	1,98/2,22/1,74	1,9	4,62	2,87
NO_3^-	2,98/4,46/1,43	2,2/2,83/0,55	2,7/4,59/0,9	2,2	1,11	0,68
NH_4^+	1,29/1,65/0,92	1,52/1,92/0,96	1,38/1,95/0,84	1,2	1,25	0,7
SIA	7,05/9,70/4,28					
Σ ions	10,23/13,84/6,44					

Oznaczenia krajów: PL – Polska, CZ – Czechy; DE – Niemcy; FR – Francja; GR – Grecja; ES – Hiszpania.

a) poziomy stężenie odpowiednio dla całego okresu pomiarowego / sezonu grzewczego / sezonu niegrzewczego;

b) wyrażono jako stężenie $nss\text{-}SO_4^{2-}$ (siarczany nie związane z solą morską).



Rys. 2. Udział wybranych składników głównych w masie $PM_{2,5}$ [%] ze stacji pomiarowej w Raciborzu

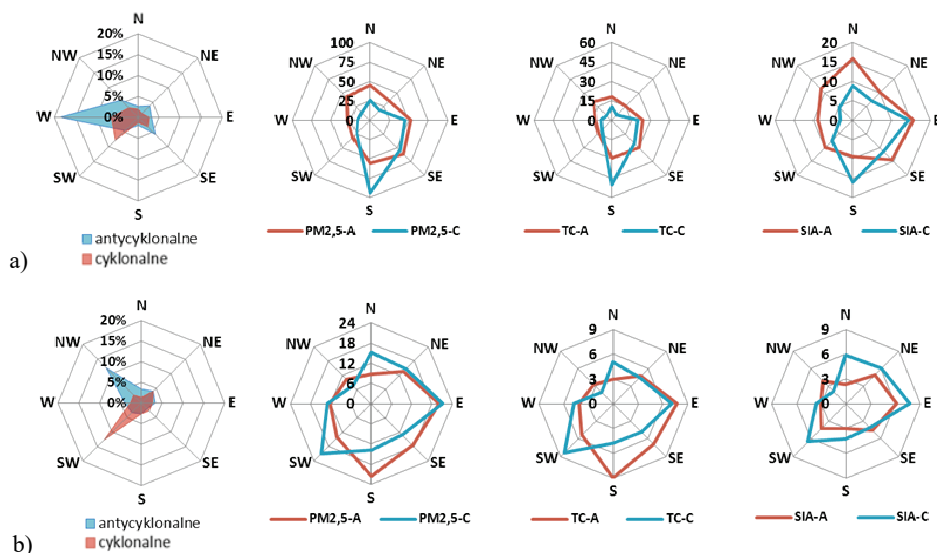
W składzie jonowym $PM_{2,5}$ dominowały siarczany, azotany i jony amonowe (tab. 1). Udział $nss\text{-}SO_4^{2-}$, NO_3^- i NH_4^+ wynosił średnio (cały okres) odpowiednio $\sim 28\%$, $\sim 25\%$ i $\sim 13\%$ masy wszystkich analizowanych jonów oraz $\sim 12\%$, $\sim 11\%$ i $\sim 5\%$ masy $PM_{2,5}$ (tab. 1, rys. 2). Nie stwierdzono wyraźnej zmienności sezonowej udziału SIA w $PM_{2,5}$, jakkolwiek udział poszczególnych jonów nieorganicznych różnił się w obu okresach, co jest zgodne z danymi literaturowymi [1, 13, 14]. Udział NO_3^- był wyższy w sezonie

grzewczym (termiczna niestabilność azotanu amonu). Wyższy udział SO_4^{2-} i NH_4^+ notowano w sezonie niegrzewczym, ze względu na silniejsze nasłonecznienie i wynikającą z tego zwiększoną intensywność przemiany gazowego SO_2 do NH_4HSO_4 (wodorosiarczan amonu) i $(NH_4)_2SO_4$ (siarczan amonu) związanych z pyłem [2, 11].

Podsumowując, stwierdzono, że stanowisko tła pozamiejskiego w Raciborzu wyróżnia się wśród innych tego typu stanowisk w Europie (tabela 1). Pomimo stosunkowo wysokich stężeń, udział SIA w $PM_{2,5}$ był niższy lub porównywalny, w przeciwieństwie do znacznie wyższego udziału węgla całkowitego. Wynika on z istniejącej w kraju struktury użytkowania paliw, z dominacją stałych paliw kopalnych, i szerokim wykorzystaniem biomasy w nisko-sprawnych paleniskach domowych, co skutkuje warunkami spalania sprzyjającymi emisji substancji bogatych w węgiel organiczny.

3.3. ROLA CYRKULACJI ATMOSFERYCZNEJ

Ocenę wpływu pochodzenia mas powietrza na stężenie i skład chemiczny $PM_{2,5}$ z Raciborza wykonano na podstawie klasyfikacji typów cyrkulacji Niedźwiedzia [12]. W sezonie grzewczym pogodę kształtowały najczęściej układy antycyklonalne (wyże) (59% ogółu dni), w dalszej kolejności cyklonalne (niże) – 38% (rys. 3). W przypadku sytuacji wyżowych wyraźnie przeważał typ cyrkulacji SW (19%), a niżowych – typy SW i W (łącznie 14%). W sezonie niegrzewczym wzrastał udział układów cyklonalnych (50%), który był tylko nieznacznie wyższy w porównaniu do układów antycyklonalnych (47%). Dominowały typy cyrkulacji odpowiednio NW (12%) i SW (13%).

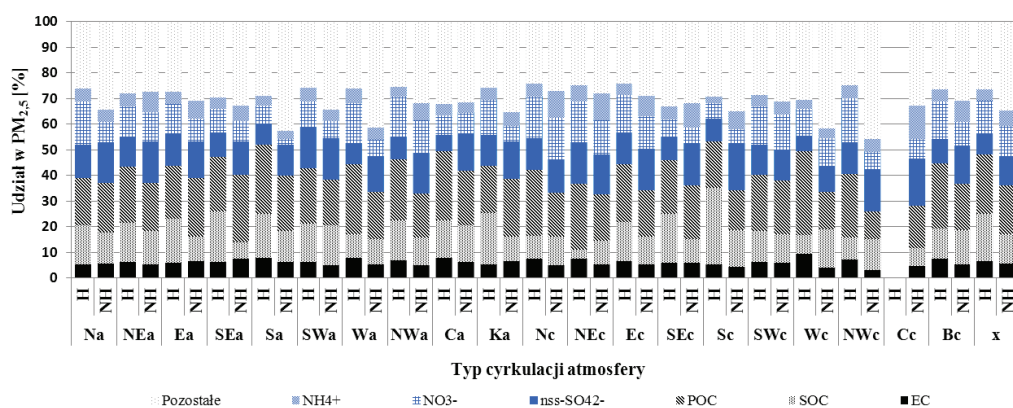


Rys. 3. Częstość kierunków adwekcji mas powietrza oraz stężenia $PM_{2,5}$, TC i SIA [$\mu g \cdot m^{-3}$], wg klasyfikacji Niedźwiedzia, dla stacji pomiarowej w Raciborzu: a) sezon grzewczy, b) sezon niegrzewczy

Analiza wpływu typów cyrkulacji na stężenia $PM_{2.5}$ potwierdziła kluczową rolę mas powietrza napływających ze wschodu i południa (rys. 3). W sezonie grzewczym najwyższe stężenia $PM_{2.5}$ notowano dla typów SEa i Sa (wyże) oraz Sc i SEc (niże). W sezonie niegrzewczym wysokie stężenia pyłu występowały przy typach S, SE i E (wyże) oraz SW i E (niże). Wysokie stężenia $PM_{2.5}$ notowane dla układów niżowych, zwykle uważanych za korzystniejsze z punktu widzenia jakości powietrza, wskazują na istotną rolę lokalnych źródeł emisji zlokalizowanych w dolinie Odry, modyfikowaną orograficznymi efektami bramy morawskiej.

Biorąc pod uwagę aerozol węglowy wpływ typów cyrkulacji na rejestrowane poziomy stężenie TC (węgiel całkowity) był podobny jak w przypadku pyłu zawieszonego (rys. 3). Udział TC w masie $PM_{2.5}$, dla każdego typu cyrkulacji, był wyższy w sezonie grzewczym w porównaniu do niegrzewczego (rys. 4). Najwyższe udziały TC w $PM_{2.5}$ w obu okresach pomiarowych, notowano dla typów cyrkulacji Sa i Sc, co sugeruje potencjalnie istotne oddziaływanie emisji zanieczyszczeń z obszaru Czech.

Inaczej jest jeżeli chodzi o wtórny aerozol nieorganiczny. W sezonie grzewczym maksymalne stężenia SIA notowano przy typach cyrkulacji Na, NEa i SEa (wyże) oraz Ec i Sc (niże). W sezonie niegrzewczym wysokie stężenia SIA obserwowano dla typów cyrkulacji Ec, SWc oraz w dalszej kolejności Ea i Nc. Najniższe udziały SIA w $PM_{2.5}$ notowano przy maksymalnych udziałach TC w pyle, co dotyczy obu typów cyrkulacji i okresów pomiarowych (rys. 4). Wysokie udziały SIA w sezonie grzewczym i niegrzewczym identyfikowano dla typów cyrkulacji Na, Nc, NEa, NEc oraz Nwa i Nwc. Dla wymienionych typów cyrkulacji notowano również najniższe stężenia $PM_{2.5}$, co wskazuje na istotną rolę dalekiego transportu w kształtowaniu składu chemicznego masy powietrza napływającej nad badany obszar [2, 14].



Rys. 4. Udział składników głównych w masie $PM_{2.5}$ [%] na stacji pomiarowej w Raciborzu, wg 21 typów cyrkulacji atmosfery (wg Niedźwiedzia), osobno dla sezonu grzewczego (H) i niegrzewczego (NH)

4. WNIOSKI

Średnie stężenie $PM_{2,5}$ w Raciborzu ($25,63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) było wysokie w porównaniu do innych stacji tłowych w Europie. Aerosol węglowy stanowił znaczną część masy $PM_{2,5}$, a jego udział był determinowany przede wszystkim wahaniami udziału OC (generalnie powyżej 30% masy $PM_{2,5}$). Zdecydowanie wyższy udział POC w porównaniu do SOC wskazuje na istotny wpływ emisji z lokalnych systemów grzewczych. Udział siarczanów, azotanów i jonów amonowych wynosił łącznie średnio (cały okres) ~66% masy wszystkich analizowanych jonów oraz ~28% masy $PM_{2,5}$. Nie stwierdzono wyraźnej zmienności sezonowej udziału SIA w $PM_{2,5}$, jakkolwiek udział poszczególnych jonów nieorganicznych różnił się w obu okresach pomiarowych.

Analiza wpływu typów cyrkulacji na stężenia $PM_{2,5}$ w Raciborzu potwierdziła kluczową rolę mas powietrza napływających z kierunków S, SE i E w kształtowaniu wysokich poziomów stężeń $PM_{2,5}$. Wysokie stężenia $PM_{2,5}$ notowane dla układów niżowych wskazały na istotną rolę lokalnych źródeł emisji zlokalizowanych w dolinie Odry. Najwyższe udziały TC w $PM_{2,5}$ notowano przy typach cyrkulacji Sa i Sc, co świadczy o potencjalnie istotnym oddziaływaniu emisji zanieczyszczeń z obszaru Czech. Wysokie udziały SIA w sezonie grzewczym i niegrzewczym identyfikowano dla typów cyrkulacji Na, Nc, NEa, NEc oraz Nwa i Nwc, którym towarzyszyły również najniższe stężenia $PM_{2,5}$. Potwierdza to rolę dalekiego transportu w kształtowaniu składu chemicznego masy powietrza napływającej na badany obszar.

Praca finansowana była w ramach badań statutowych nr A1-104/2015 pt. *Wpływ czynników lokalnych i synoptycznych na skład fizykochemiczny aerozoli i wybranych substancji gazowych*, realizowanych w latach 2015-2017 przez Zakład Ochrony Powietrza IPIŚ PAN, oraz w ramach projektu badawczego Air Silesia: *System informacji o jakości powietrza na obszarze pogranicza polsko-czeskiego w rejonie Śląska i Moraw*, realizowanego w latach 2010-2013.

Autorzy składają podziękowania Katedrze Klimatologii Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu za możliwość wykorzystania komputerowego zbioru klasyfikacji typów cyrkulacji atmosfery.

LITERATURA

- [1] BŁASZCZAK B., JUDA-REZLER K., ROGULA-KOZŁOWSKA W., REIZER M., MATHEWS B., MACIEJEWSKA K., KLEJNOWSKI K., *Ionic Composition of Fine Particulate Matter from Urban and Regional Background Sites in Poland*, Environmental Engineering Science, 2017, Vol. 34, No. 4, 236–250.
- [2] BŁASZCZAK B., ROGULA-KOZŁOWSKA W., MATHEWS B., JUDA-REZLER K., KLEJNOWSKI K., ROGULA-KOPIEC P., *Chemical Compositions of $PM_{2,5}$ at Two Non-Urban Sites from the Polluted Region in Europe*, Aerosol and Air Quality Research, 2016, Vol. 16, 2333–2348.
- [3] BRESSI M., SCIARE J., GHERSI V., BONNAIRE N., NICOLAS J.B., PETIT J.-E., MOUKHTAR S., ROSSO A., MIHALOPOULOS N., FÉRON A., *A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol ($PM_{2,5}$) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France)*, Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, Vol. 13, 7825–7844.

- [4] CHOW J.C., LOWENTHAL D.H., CHEN L.-W.A., WANG X., WATSON J.G., *Mass reconstruction methods for PM_{2.5}: a review*, Air Quality, Atmosphere and Health, 2015, Vol. 8, 243–263.
- [5] DEGÓRSKA A., ŚNIEŻEK T., *Skład pyłu zawieszonego na Stacji Puszcza Borecka z uwzględnieniem oddziaływania antropogenicznych i naturalnych źródeł emisji*, Monitoring Środowiska Przyrodniczego, 2012, Vol. 13, 31–40.
- [6] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy.
- [7] FLEMING Z.L., MONKS P.S., MANNING A.J., *Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition*, Atmospheric Research, 2012, Vol. 104–105, 1–39.
- [8] Strona internetowa europejskiej bazy danych EBAS: <http://ebas.nilu.no> [dostęp: 25 lutego 2014].
- [9] Strona internetowa projektu Air-Silesia: źródło: <http://www.air-silesia.eu> [dostęp: 20 marca 2017].
- [10] MILFORD C., CASTELL N., MARRERO C., RODRÍGUEZ S., SÁNCHEZ DE LA CAMPA A.M., FERNÁNDEZ-CAMACHO R., DE LA ROSA J., STEIN A.F., *Measurements and simulation of speciated PM_{2.5} in south-west Europe*, Atmospheric Environment, 2013, Vol. 77, 36–50.
- [11] MIRANTE F., SALVADOR P., PIO C., ALVES C., ARTIÑANO B., CASEIRO A., REVUELTA M.A., *Size fractionated aerosol composition at roadside and background environments in the Madrid urban atmosphere*, Atmospheric Research, 2014, 138, 278–292.
- [12] NIEDŹWIEDŹ T., *Kalendarz typów cyrkulacji atmosfery dla Polski południowej – zbiór komputerowy*, Uniwersytet Śląski, Katedra Klimatologii, Sosnowiec 2017.
- [13] PATERAKI S., ASIMAKOPOULOS D.N., BOUGIATIOTI A., MAGGOS T., VASILAKOS C., MIHALOPOULOS N., *Assessment of PM_{2.5} and PM₁ chemical profile in a multiple-impacted Mediterranean urban area: Origin, sources and meteorological dependence*, Science of the Total Environment, 2014, Vol. 479–480, 210–220.
- [14] SCHWARZ J., CUSACK M., KARBAN J., CHALUPNÍČKOVÁ E., HAVRÁNEK V., SMOLÍK J., ŽDÍMAL V., *PM_{2.5} chemical composition at a rural background site in Central Europe, including correlation and air mass back trajectory analysis*, Atmospheric Research, 2016, Vol. 176–177, 108–120.
- [15] SEINFELD J.H., PANDIS S.N., *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York 2016.
- [16] ZHAO Y., GAO Y., *Mass size distributions of water-soluble inorganic and organic ions in size-segregated aerosols over metropolitan Newark in the US east coast*, Atmospheric Environment 2008, Vol. 42, 4063–4078.

THE ROLE OF CIRCULATION PATTERNS ON CONCENTRATIONS
AND CHEMICAL COMPOSITION OF PM_{2.5}
FROM RURAL BACKGROUND STATION IN RACIBÓRZ

This work presents the results of the measurements of fine particulate matter (particles with aerodynamic diameter not greater than 2.5 μm) and PM_{2.5}-related main components – carbonaceous matter and selected ions. PM_{2.5} samples were taken in the period of October 2015 – November 2017 yr. at rural background station in Racibórz (Poland). The mean PM_{2.5} concentrations, as well as concentrations of its related components, revealed clear seasonal variations with higher levels recorded during heating period. The rural background station in Racibórz is distinguished by much higher contribution of carbonaceous aerosol and relatively low percentage of secondary inorganic ions in PM_{2.5} mass. The analysis of the circulation patterns effects on PM_{2.5} concentrations and chemical composition from investigated area confirmed the significant role of local emission sources as well as influence of long-range transport of air pollutants from Czech Republic and more polluted zones in Silesian Province.

*gaz z łupków, emisje do powietrza,
poszukiwania za gazem z łupków,
prace wiertnicze, szczelinowanie hydrauliczne*

Marek BOGACKI*, Robert OLENIACZ*

EMISJA ZANIECZYSZCZEŃ DO POWIETRZA Z PROCESU POSZUKIWAŃ GAZU Z ŁUPKÓW

Proces poszukiwań gazu ziemnego z łupków stanowi źródło emisji substancji pyłowo-gazowych do powietrza będące potencjalnym zagrożeniem dla jakości powietrza w rejonie oddziaływania wiertni. W artykule przedstawiono wyniki badań związanych z oszacowaniem wielkości emisji z najistotniejszych procesów występujących na każdym z czterech rozpatrywanych etapów prac poszukiwawczych tj.: przygotowania wiertni, prac wiertniczych, udostępniania złoża i testów hydrodynamicznych. Analizie poddano emisje głównych zanieczyszczeń powietrza (NO₂, CO, SO₂ i pyłów). Do oszacowania wielkości emisji z poszczególnych procesów wykorzystano przede wszystkim metodyki opracowane przez Amerykańską i Europejską Agencję Środowiskową (U.S. EPA, EMEP/EEA). Przeprowadzone badania wykazały, że największe ładunki zanieczyszczeń do powietrza wprowadzane są z wysokoprężnych silników spalinowych dużej mocy oraz silników napędzających pojazdy samochodowe i maszyny budowlane. Znaczący udział w emisji mają również: pochodnia spalająca „surowy” gaz ziemny oraz mobilna kotłownia. W sumie największa emisja zanieczyszczeń do powietrza zachodzi z etapu prowadzenia prac wiertniczych i udostępniania złoża.

1. WPROWADZENIE

Technologia procesu poszukiwań gazu ziemnego z łupków, pomijając etap badań geofizycznych, obejmuje zwykle 4 etapy: przygotowanie obszaru wiertni i infrastruktury towarzyszącej, prace wiertnicze (pionowe i horyzontalne), udostępnianie złoża (szczelinowanie hydrauliczne), testy hydrodynamiczne [1]. Etapy te kończą się przygotowaniem odwiertu do fazy eksploatacji, lub w przypadku negatywnych efektów poszukiwań zamknięciem odwiertu a następnie rekultywacją terenu wiertni.

Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było oszacowanie wielkości emisji substancji pyłowo-gazowych do powietrza z czterech głównych etapów procesu

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

poszukiwań gazu z łupków wraz z identyfikacją etapu oraz źródeł charakteryzujących się największym emitowanym ładunkiem zanieczyszczeń i/lub największą emisją chwilową. W artykule nie analizowano potencjalnego wpływu emisji z poszczególnych etapów na jakość powietrza poza granicami wiertni. Wyniki takich badań zostały przedstawione m.in. w pracach [3, 4, 9]. Opisany w artykule proces poszukiwań gazu ziemnego z łupków ma charakter przykładowy i został on oparty na uśrednionych, rzeczywistych danych pozyskanych z wielu procesów poszukiwawczych realizowanych w Polsce, opisanych m. in. w pracach [3, 4, 9]. Takie podejście do problemu pozwoliło stworzyć ogólny model procesu, opisujący wszystkie podstawowe jego fazy/etapy.

Określenie poziomu emisji ze zidentyfikowanych w ramach badań źródeł przeprowadzono przy wykorzystaniu ogólnie dostępnych i powszechnie stosowanych na świecie metodyk szacowania emisji opracowanych przede wszystkim przez Amerykańską Agencję ds. Ochrony Środowiska (U.S. EPA) [12–17] oraz Europejską Agencję Środowiskową (EEA) [7]. Założenia technologiczne i środowiskowe oraz zastosowana metodyka obliczeń emisji zostały omówione przy okazji szacowania emisji z analizowanych źródeł/procesów.

2. EMISJA SUBSTANCJI PYŁOWO-GAZOWYCH NA POSZCZEGÓLNYCH ETAPACH PROCESU POSZUKIWAŃ GAZU Z ŁUPKÓW

2.1. PRZYGOTOWANIE OBSZARU WIERTNI I INFRASTRUKTURY TOWARZYSZĄCEJ

Zwykle etap przygotowania obszaru wiertni (prace terenowe i montażowe) trwa ok. 4–6 tygodni. W ramach tego etapu zidentyfikowano następujące główne źródła emisji substancji pyłowo-gazowych do powietrza: erozja wietrzna powierzchni wiertni na etapie prowadzenia prac ziemnych (podłoże: ziemia, piasek) oraz prac montażowych (podłoże: płyty betonowe) związana z emisją pyłową (pył ogółem, PM_{10} , $PM_{2,5}$), emisja zanieczyszczeń pyłowo-gazowych (pył ogółem, PM_{10} , $PM_{2,5}$, NO_2 , CO) pochodząca ze spalania paliw w silnikach napędzających maszyny pracujące przy przygotowaniu terenu wiertni, z pojazdów poruszających się w obszarze wiertni oraz po drogach dojazdowych do wiertni (nieutwardzonych i utwardzonych), jak również emisja pyłu (pył ogółem, PM_{10} , $PM_{2,5}$) związana z rozładunkiem/przesypywaniem materiałów sypkich (piasek podsypkowy). Emisja z wymienionych źródeł ma charakter nieorganizowany, występuje okresowo i jest uzależniona od panujących warunków meteorologicznych (erozja wietrzna, procesy rozładunku/przesypu materiałów sypkich), organizacji pracy (w okresie letnim praca zwykle odbywa się w systemie dwu zmianowym tj. od 6:00 do 22:00, a w okresie jesienno-zimowym od świtu do zmroku) oraz stosowanej technologii prac (rodzaj i typ umaszynowania). Obszar analizowanej wiertni stanowił kwadrat o boku 150 m.

Do określenia wielkości emisji cząstek stałych do powietrza w wyniku erozji wietrznej z powierzchni wiertni na etapie jej przygotowania wykorzystano metodykę zaadaptowaną z wytycznych U.S. EPA, opisaną szczegółowo w pracach [2, 12]. W obliczeniach założono (w oparciu o wcześniej przeprowadzone analizy), że do zjawiska erozji wietrznej odsłoniętej warstwy ziemi lub piasku może dojść przy prędkości wiatru (zmierzonej na wysokości 10 m n.p.t.) równej lub większej 21 m/s, natomiast do porywania cząstek stałych zdeponowanych na płytach betonowych (etap prowadzenia prac montażowych) może dojść przy prędkości wiatru nie mniejszej niż 11 m/s. Przykładowo dla rejonu Gdańska, po wyeliminowaniu dni z przymrozkami, wiatry wiejące z prędkością przekraczającą 11 i 21 m/s występują maksymalnie przez 1 dzień w roku. Do obliczeń emisji przyjęto więc sumaryczny czas trwania erozji wietrznej z obu typów powierzchni na poziomie 24 h/rok [4, 18].

Kolejnym źródłem emisji są samochody poruszające się po terenie wiertni oraz drogach dojazdowych do niej. Dla celów obliczeniowych założono, że pojazdy poruszają się po drodze o nawierzchni utwardzonej (np. płyty betonowe, kostka granitowa, asfalt) oraz nieutwardzonej (droga gruntowa, wysypana tłuczniem itp.). Długość obu rodzajów dróg przyjęto na poziomie 150 m każda. Założono ponadto, że w okresie przygotowania wiertni po analizowanych drogach przejedzie 1007 pojazdów ciężarowych (2014 kursów) ze średnią prędkością 20 km/h. Pojazdy te przywiozą i rozładują m.in. 14850 Mg piasku i innych kruszyw oraz masowo drugie tyle płyt betonowych i elementów umaszynowania wiertni. Założenia te przyjęto za pracę [4]. Do obliczeń emisji wtórnej pyłu z dróg (utwardzonej i nieutwardzonej) zastosowano metodykę opracowaną przez U.S. EPA opisaną w pracach [6, 13, 14]. Przyjęte do obliczeń emisji wskaźniki sparametryzowane zostały poprzez: masę i skład frakcyjny cząstek zdeponowanych na powierzchni drogi (mnożnik wielkości cząstek k wynosił: 3,23; 0,62; 0,15 [g/km/poj.] odpowiednio dla pyłu ogółem, PM_{10} i $PM_{2,5}$), masę cząstek zdeponowanych na drodze utwardzonej ($8,2 \text{ g/m}^2$), średnią wagę poruszających się po drodze pojazdów (27 Mg/poj.) oraz udział cząstek o wymiarach mniejszych niż $75 \mu\text{m}$ (10% dla dróg nieutwardzonych i 8,3 % dla dróg utwardzonych). W obliczeniach wskaźników emisji przyjęto również częstość występowania opadów atmosferycznych w rejonie wiertni na poziomie 166 dni/rok (dane dla rejonu Dolnej Wisły za [18]).

Emisje pyłu ogółem, PM_{10} i $PM_{2,5}$ związane z procesem rozładunku piasku i innych kruszyw wykorzystywanych na etapie przygotowania podłoża wiertni obliczono metodą wskaźnikową zgodnie z wytycznymi U.S. EPA [15]. Wskaźnik emisji wyrażony w kg/Mg przesypywanego materiału sypkiego został sparametryzowany względem składu frakcyjnego emitowanego pyłu (mnożnik wielkości cząstek k wynosił: 0,74; 0,35; 0,053 [-] odpowiednio dla pyłu ogółem, PM_{10} i $PM_{2,5}$), średniej prędkości wiatru (3 m/s) oraz średniej zawartości wilgoci w przesypywanym materiale (0,7 %). Dla potrzeb obliczeń emisji pyłu przyjęto za pracę [4], że rzeczywisty czas rozładunku 14850 Mg materiałów sypkich jest rozłożony równomiernie na 20 dni (320 h/rok), co odpowiada założonemu czasowi prowadzenia prac ziemnych na terenie wiertni.

Według informacji zawartych w pracy [4], podczas prowadzenia prac związanych z przygotowaniem terenu wiertni źródłem emisji są również silniki spalinowe (wysokoprężne) napędzające maszyny budowlane. Najczęściej są to spychacze (zwykle 2 szt.), koparko-ładowarka (zwykle 1 szt.), walec (zwykle 1 szt.) i dźwig 60 Mg (zwykle 1 szt.), jak również silniki samochodów dostarczających materiały i maszyny do przygotowania pełnej infrastruktury wiertni. Przy szacowaniu wielkości emisji z silników samochodów ciężarowych założono, że spełniają one normę emisji Euro V, natomiast dla oszacowania emisji z silników maszyn budowlanych przyjęto, że spełniają one normę Euro Stage IIIB. Założono ponadto (podobnie jak w pracy [4]), że wszystkie samochody ciężarowe wyposażone są w silniki o mocy 325 kW, natomiast maszyny budowlane odpowiednio w silniki o mocy: spychacze i koparko-ładowarka – 100 kW każda, walec – 110 kW, dźwig 60 Mg – 290 kW. W oparciu o moce silników oraz spełniane przez nie normy emisji wyliczono emisje 1-godzinne zanieczyszczeń zgodnie ze wskaźnikami emisji zawartymi w [5] (samochody ciężarowe) i [11] (maszyny budowlane).

Emisje sumaryczne oraz poszczególne emisje pochodzące z głównych źródeł/procesów występujących na etapie przygotowania obszaru wiertni do prowadzenia prac poszukiwawczych zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wielkość i struktura emisji substancji pyłowo-gazowych do powietrza z etapu przygotowania obszaru wiertni do poszukiwań gazu ziemnego z łupków

Źródło emisji	Czas [h/etap]	Udział źródeł/procesów w emisji z etapu [%]				
		NO ₂	CO	Pył ogółem	PM ₁₀	PM _{2,5}
Erozja wietrzna (podłoże: ziemia, piasek)	12	–	–	6,02	6,36	4,87
Erozja wietrzna (podłoże: płyty betonowe)	12	–	–	16,02	16,9	12,95
Transport samochodowy	480	97,37	1,76	0,11	0,23	1,18
Maszyny pracujące przy pracach ziemnych	320	2,16	78,75	1,84	3,89	19,86
Maszyny pracujące przy pracach montażowych	160	0,46	19,5	0,65	1,38	7,02
Emisja wtórna pyłu z dróg utwardzonych	480	–	–	2,97	1,2	1,49
Emisja wtórna pyłu z dróg nieutwardzonych	480	–	–	8,11	5,89	3,01
Przesypywanie/rozładunek materiałów sypkich	320	–	–	64,27	64,15	49,62
Emisja z etapu [kg/etap]		20,0	833,0	178,0	84,4	16,5

2.2. PRACE WIERTNICZE

Celem prac wiertniczych jest wykonanie otworu pionowego oraz otworu/otworów horyzontalnych zapewniających dostęp do złoża. Wykorzystywane do wierceń urządzenia wiertnicze jak również urządzenia pomocnicze wspierające proces wiercenia (np. pompy płuczkowe, systemy oczyszczania płuczki) napędzane są zwykle silnikami elektrycznymi, które gwarantują większą elastyczność działania (zakres regulacji) niż silniki spalinowe. W wielu przypadkach ze względu na lokalizację wiertni brak jest możliwości podłączenia silników elektrycznych dużej mocy do lokalnej sieci elektroenergetycznej. Wówczas źródłem energii elektrycznej są mobilne zestawy agregatów

prądotwórczych napędzane przez spalinowe silniki wysokoprężne dużej mocy. Ilość oraz sumaryczna moc stosowanych na wiertni agregatów prądotwórczych dobierana jest na podstawie bilansu mocy urządzeń technologicznych z uwzględnieniem systemu zasilania awaryjnego.

Silniki spalinowe napędzające generatory prądu stanowią istotne źródło emisji zanieczyszczeń pyłowo-gazowych do powietrza ze względu na ich dużą moc, a tym samym duże zużycie paliwa. Z uwagi na fakt, że prace poszukiwawcze mogą być realizowane we wszystkich porach roku, w okresach chłodnych konieczne jest wyposażenie wiertni w mobilną kotłownię zasilaną olejem opałowym, która będzie stanowiła dodatkowe źródło emisji zanieczyszczeń do powietrza. W analizie pominięto emisję węglowodorów ze zbiorników paliw zlokalizowanych na wiertni ze względu na jej małe znaczenie z punktu widzenia oddziaływania na jakość powietrza (niska prężność składników oleju napędowego i opałowego).

Wielkość emisji substancji pyłowo-gazowych wprowadzanych do powietrza na etapie prowadzenia prac wiertniczych oszacowana została przy założeniu równoległej pracy 4 silników spalinowych o mocy 1257 kW każdy (silniki firmy CATERPILLAR, typ: 3512B), napędzających agregaty prądotwórcze oraz pracy kotłowni technologicznej o mocy 375 kW. Emisję z silników napędzających 4 turbogeneratory wyznaczono za pomocą metodyki U.S. EPA [16], natomiast emisję z procesu spalania lekkiego oleju opałowego o zawartości siarki 0,1% i wartości opałowej 42600 kJ/kg w kotle o założonej sprawności 90% wyznaczono zgodnie z metodyką opisaną w pracy [10]. W tabeli 2 zestawiono wielkość emisji głównych zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza podczas prac wiertniczych.

Tabela 2. Wielkość i struktura emisji substancji pyłowo-gazowych do powietrza z etapu prowadzenia prac wiertniczych

Zanieczyszczenie	Udział źródeł w emisji z etapu [%]		Emisja [kg/etap] przy czasie trwania etapu: 1440 h
	Turbogenerator 1257 kW (4 szt.)	Kotłownia 375 kW (1 szt.)	
NO ₂	99,49	0,51	57 522,7
CO	99,85	0,15	24 247,1
SO ₂	24,1	75,9	147,8
Pył ogółem	96,67	3,33	3 187,8
PM ₁₀	96,67	3,33	3 187,8
PM _{2,5}	97,48	2,52	3 161,2

2.3. UDOSTĘPNIANIE ZŁOŻA

Jedyną potwierdzoną i skuteczną metodą udostępniania złóż niekonwencjonalnych gazu ziemnego jest aktualnie hydrauliczne szczelinowanie. Stosuje się je w słabo i bardzo słabo przepuszczalnych złożach. Celem tej operacji jest kontrolowane wytworzenie w złożu podpartej szczeliny lub szczelin, przez co zwiększa się powierzchnię

kontaktu odwiertu ze złożem, a podsadzona szczelina stanowi wysoko przepuszczalną arterię komunikacyjną do transportu węglowodorów [8]. W zależności od projektowanego zakresu udostępniania złoża w procesie szczelinowania hydraulicznego mogą być stosowane zestawy urządzeń technologicznych o zróżnicowanej liczbie i mocy. W tabeli 3 zestawiono najczęściej stosowany w procesie szczelinowania zestaw urządzeń technologicznych, napędzanych wysokoprężnymi silnikami spalinowymi o mocy od 20 do 1678 kW [3], stanowiącymi źródło emisji zanieczyszczeń pyłowo-gazowych do powietrza. Przeciętny czas trwania zabiegu szczelinowania jednej sekcji waha się od 2 do 6 godzin, a łączna moc zainstalowanych urządzeń zwykle zawiera się w przedziale od 12 tys. do 33 tys. kW.

Tabela 3. Wielkość i struktura emisji substancji pyłowo-gazowych do powietrza z etapu udostępniania złoża

Rodzaj urządzenia	Ilość [szt.]	Czas [h/etap]	Moc [kW]	Udział źródeł emisji z etapu [%]			
				NO ₂	CO	SO ₂	Pył ogółem, PM ₁₀ , PM _{2,5}
Agregaty pompowe	16	52	1678	88,63	90,92	93,41	86,31
Mobilne centrum pozyskiwania danych	1	720	20	2,18	1,14	0,24	2,8
Podajnik podsadzki	2	52	82	0,65	0,67	0,14	1,66
Podajnik taśmowy	1	52	82	0,65	0,34	0,07	0,83
Zasilanie pompy tłocznej mieszalnika płuczki	1	52	580	1,91	1,96	2,02	1,86
Zasilanie hydraulicznego systemu napędu mieszalnika płuczki	1	52	555	1,83	1,88	1,93	1,78
Jednostka chemiczna	1	52	93	0,73	0,38	0,08	0,94
Jednostka uwadniania	1	52	555	1,83	1,88	1,93	1,78
Pompa wirowa	1	52	202	1,59	0,83	0,18	2,04
Emisja sumaryczna z etapu [kg/etap]				12 450,6	5 135,2	7,352	688,5

W celu oszacowania poziomu emisji zanieczyszczeń do powietrza z pełnego etapu udostępniania złoża przyjęto, że sumaryczny czas trwania procesu szczelinowania złoża wynosi 52 godziny, natomiast pełny zakres prac związanych z udostępnianiem złoża trwa 720 godzin. Wielkość emisji do powietrza z analizowanych urządzeń technologicznych określono metodą wskaźnikową wykorzystującą informację o mocy silnika [3, 11, 16, 17]. Zestawienie sumarycznej wielkości emisji głównych zanieczyszczeń emitowanych z etapu udostępniania złoża wraz ze strukturą udziału procentowego poszczególnych źródeł w kształtowaniu tej emisji przedstawiono w tabeli 3.

2.4. TESTY HYDRODYNAMICZNE

Po zakończeniu zabiegu szczelinowania w wykonanym otworze prowadzi się testy hydrodynamiczne. W czasie ich prowadzenia uwalniany ze złoża gaz jest spalany

w pochodni otwartej. Proces ten stanowi źródło emisji zanieczyszczeń pyłowo-gazowych do powietrza. Czas testowania złoża zależy od szeregu czynników technologiczno-organizacyjnych i trwa od kilku do kilkudziesięciu dni. Dla potrzeb oszacowania emisji z tego etapu założono, że w pochodni spalany jest gaz „surowy” w ilości 650 m³/h i zawartości siarki na poziomie 6,4 ppm (wagowo) [7]. Czas pracy pochodni ustalono na 30 dni w roku (720 h/rok). Dodatkowym źródłem emisji do powietrza na tym etapie prac jest silnik wysokoprężny o mocy 1257 kW napędzający agregat prądowłórczy, stanowiący źródło energii elektrycznej dla wiertni. Założono, że agregat ten pracuje przez cały okres testów, tj. 720 godzin. Wielkość emisji ze spalania gazu w pochodni wyliczono metodą wskaźnikową zgodnie z metodyką [7], natomiast emisję z agregatu prądowłórczego oszacowano w oparciu o metodykę [16]. Oszacowane wartości emisji z etapu prowadzenia testów hydrodynamicznych zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wielkość i struktura emisji substancji pyłowo-gazowych do powietrza z etapu prowadzenia testów hydrodynamicznych

Zanieczyszczenie	Udział źródeł w emisji z etapu [%]		Emisja z etapu [kg/etap] przy czasie trwania etapu: 720 h
	Pochodnia	Turbogenerator	
NO ₂	3,82	96,18	7 153,4
CO	43,8	56,2	3 026,5
SO ₂	52,23	47,77	0,4453
Pył ogółem, PM ₁₀ , PM _{2,5}	71,65	28,35	385,2

3. PORÓWNANIE EMISJI NA POSZCZEGÓLNYCH ETAPACH PROCESU POSZUKIWAŃ GAZU Z ŁUPKÓW

Wyniki szacowania emisji z poszczególnych źródeł pracujących w ramach analizowanych etapów technologicznych zostały zagregowane i wyrażone w formie emisji sumarycznej (tabela 5). Struktura ładunków zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza na każdym z etapów wskazuje jednoznacznie, że największy ładunek analizowanych zanieczyszczeń emitowany jest z agregatów prądowłórczych napędzających wiertnicę oraz urządzenia towarzyszące pracom wiertniczym (tabela 2). Duża ilość emitowanych do powietrza zanieczyszczeń na tym etapie związana jest nie tyle z wysokimi wartościami emisji godzinowych wynikających z pracy agregatów prądowłórczych czy kotłowni, lecz z długiego czasu pracy tych źródeł emisji (1440 godz.). Drugi pod względem wielkości ładunków zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza jest etap udostępniania złoża. Charakteryzuje go ok. 4,5 razy mniejszy ładunek emitowanych zanieczyszczeń (poza SO₂), co wynika przede wszystkim z ok. 28 razy mniejszego czasu trwania emisji (52 godz.).

Tabela 5. Wielkość oraz struktura emisji zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza w poszczególnych etapach procesu poszukiwań gazu ziemnego z łupków

Źródło emisji	Udział emisji z etapu w emisji sumarycznej [%]					
	NO ₂	CO	SO ₂	Pył ogółem	PM ₁₀	PM _{2,5}
Przygotowanie wiertni	0,03	2,51	-	4,01	1,94	0,39
Prace wiertnicze	74,56	72,94	94,98	71,8	73,36	74,36
Udostępnianie złoże	16,14	15,45	4,73	15,51	15,84	16,19
Testy hydrodynamiczne	9,27	9,1	0,29	8,68	8,86	9,06
Emisja sumaryczna [kg]	77 146,8	33 241,7	155,6	4 439,4	4 345,8	4 251,4

Średnia emisja godzinowa z procesu udostępniania złoże jest jednak (z wyjątkiem SO₂) ok. 6 razy większa niż z etapu prowadzenia prac wiertniczych (tabela 6), co jest związane w ok. 90% z pracą agregatów pompowych. Około 9% udział emisji z testów hydrodynamicznych w emisji sumarycznej jest konsekwencją przede wszystkim pracy agregatu prądotwórczego, szczególnie w zakresie NO₂ (ok. 96% emisji NO₂ z etapu).

Tabela 6. Sumaryczna, maksymalna (maks.) i minimalna (min.) emisja 1-godzinna z poszczególnych źródeł pracujących na danym etapie [kg/h]

Substancja		Przygotowanie wiertni	Prace wiertnicze	Udostępnianie złoże	Testy hydrodynamiczne
NO ₂	suma	0,043	39,946	234,592	9,935
	maks.	0,041	39,743	212,211	9,556
	min.	0,001	0,204	0,377	0,380
CO	suma	3,096	16,838	97,709	4,203
	maks.	2,050	16,813	89,786	2,362
	min.	0,031	0,025	0,081	1,841
SO ₂	suma	-	0,103	0,141	0,00062
	maks.	-	0,078	0,132	0,00032
	min.	-	0,025	0,000025	0,00030
Pył ogółem	suma	3,686	2,214	12,896	0,535
	maks.	2,376	2,140	11,427	0,383
	min.	0,000	0,074	0,027	0,152
PM ₁₀	suma	1,835	2,214	12,896	0,535
	maks.	1,188	2,140	11,427	0,383
	min.	0,0004	0,074	0,027	0,152
PM _{2,5}	suma	0,290	2,195	12,896	0,535
	maks.	0,178	2,140	11,427	0,383
	min.	0,000	0,055	0,027	0,152

O poziomie emisji SO₂ i pyłu do powietrza z tego etapu w głównej mierze decyduje spalanie gazu „surowego” w pochodni (tabela 4). Najmniejszy ładunek zanieczyszczeń (do ok. 4% emisji sumarycznej) wprowadzany jest do powietrza na etapie przygotowania terenu wiertni do prowadzenia prac poszukiwawczych. Charakteryzuje się on też najniższymi wartościami emisji godzinowych (tabela 6). Głównym źródłem uciążliwości na tym etapie jest emisja nieorganizowana pyłu (tabela 1).

4. PODSUMOWANIE

Prowadzenie prac poszukiwawczych za gazem ziemnym z łupków jest źródłem znacznej ilości zanieczyszczeń pyłowo-gazowych wprowadzanych do powietrza, przy czym ilość i struktura emitowanych zanieczyszczeń jest silnie związana z etapem prowadzonego procesu i charakterystyką pracujących w ramach danego etapu źródeł emisji. Głównym źródłem emisji na każdym etapie prac poszukiwawczych są silniki spalinowe napędzające maszyny i pojazdy mechaniczne obsługujące wiertnię, które emitują sumarycznie (wszystkie etapy) ponad 77 Mg NO₂, ponad 33 Mg CO, ponad 4 Mg pyłu oraz ok. 156 kg SO₂. Oprócz emisji z silników spalinowych znaczącym źródłem emisji NO₂, SO₂ i pyłu ogółem może być spalanie gazu „surowego” w pochodni. Ładunek zanieczyszczeń emitowanych z tego źródła jest zdeterminowany ilością spalanego gazu. W przedmiotowych badaniach obarczony był on największą niepewnością, gdyż ilość spalanego gazu podczas prowadzenia testów hydrodynamicznych może zmieniać się w szerokich granicach. Najmniejsze ilości zanieczyszczeń pyłowo-gazowych (do ok. 4 % emisji z wszystkich etapów) wprowadzane są podczas prac związanych z przygotowaniem obszaru wiertni oraz montażem urządzeń wiertniczych.

Praca powstała w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.150.008.

LITERATURA

- [1] Alamo Area Council of Governments, *Oil and Gas Emission Inventory, Eagle Ford Shale. Technical Report*, 582-11-11219 Amendment Number 5, Task 2, Project II, 2014.
- [2] BOGACKI M., DZIUGIEŁ M., *Metodyka wyznaczania emisji pyłu do powietrza z procesu erozji wietrznej na terenie kopalni odkrywkowej surowców mineralnych*, Przegląd Górniczy, 2013, t. 69, nr 11, 56–63.
- [3] BOGACKI M., MACUDA J., *The influence of shale rock fracturing equipment operation on atmospheric air quality*, Archives of Mining Sciences, 2014, Vol. 59, No. 4, 897–912.
- [4] BOGACKI M., OLENIACZ R., JANICKA M., *Ocena wpływu na jakość powietrza procesu przygotowania obszaru wiertni przy poszukiwaniach gazu z łupków* [w:] *Ochrona powietrza w teorii i praktyce*, pod red. J. Konieczynskiego, IPIŚ PAN, Zabrze 2014, Tom 2, 43–56.
- [5] DIESELNET, *Emission standards. Heavy-Duty Truck and Bus Engines*. (<https://www.dieselnet.com/standards/eu/hd.php>, dostęp: 18.03.2018).
- [6] DZIUGIEŁ M., BOGACKI M., *Metodyka wyznaczania emisji niezorganizowanej pyłu do powietrza z dróg oraz eksploatacji składowisk w kopalni odkrywkowej surowców mineralnych*, Przegląd Górniczy, 2013, t. 69, nr 12, 68–74.
- [7] EMEP/EEA, *Air pollutant emission inventory guidebook 2016, Part: Venting and flaring* (<https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016/part-b-sectoral-guidance-chapters/1-energy/1-b-fugitives/1-b-2-c-venting>, dostęp: 18.03.2018)
- [8] KASZA P., KENAR P., PIĘTKA W., *Specyfika udostępniania złóż niekonwencjonalnych w Polsce*, Nafta i Gaz, 2016, rok LXXII, nr 10, 799–804.
- [9] MACUDA J., BOGACKI M., SIEMEK J., *Effect of drilling for shale gas on the quality of atmospheric air*, Problems of Sustainable Development, 2017, Vol. 12, No. 1, 91–100.

- [10] MOŚZNIŁ, *Wskaźniki emisji substancji zanieczyszczających wprowadzanych do powietrza z procesów energetycznego spalania paliw*, Materiały informacyjno-instruktażowe 1/96, Warszawa 1996.
- [11] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 30 kwietnia 2014 r. w sprawie szczegółowych wymagań dla silników spalinowych w zakresie ograniczenia emisji zanieczyszczeń gazowych i cząstek stałych przez te silniki, Dz. U. 2014, poz. 588.
- [12] U.S. EPA, *AP 42, Fifth Edition, Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Volume 1, Chapter 13: Miscellaneous Sources, 13.2.5. Industrial wind erosion* (<https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch13/index.html>) [dostęp: 18.03.2018].
- [13] U.S. EPA, *AP 42, Fifth Edition, Volume 1, Chapter 13.2.1, Paved Roads*, <https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch13/index.html> [dostęp: 18.03.2018].
- [14] U.S. EPA, *AP 42, Fifth Edition, Volume 1, Chapter 13.2.1, Unpaved Roads*, <https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch13/index.html> [dostęp: 18.03.2018].
- [15] U.S. EPA, *AP 42, Fifth Edition, Volume 1, Chapter 13.2.4 Aggregate Handling And Storage Piles*, <https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch13/index.html> [dostęp: 18.03.2018].
- [16] U.S. EPA, *AP 42, Fifth Edition, Volume 1, Chapter 3: Stationary Internal Combustion Sources, 3.4. Large Stationary Diesel and All Stationary Dual-fuel Engines*, <https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch03/final/c03s04.pdf> [dostęp: 18.03.2018].
- [17] U.S. EPA, *AP 42, Fifth Edition, Volume 1, Chapter 3: Stationary Internal Combustion Sources, 3.3. Gasoline And Diesel Industrial Engines*, <https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch03/final/c03s03.pdf> [dostęp: 18.03.2018].
- [18] WOŚ A., *Zarys klimatu Polski*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań 1996.

AIR EMISSIONS FROM THE PROCESS OF SHALE GAS EXPLORATION

The process of shale gas exploration is a source of emission of dust and gaseous substances to the air which are a potential threat to air quality in the region of the impact of drilling pads. The article presents the research results related to the estimation of emission levels from the most important sources occurring at each of the four considered stages of the exploration process, i.e. the drill pad site preparation, drilling works, hydraulic fracturing and hydrodynamic tests. Air emissions of major pollutants (NO_x, CO, SO₂ and dust) from individual processes were analyzed using primarily the methodology developed by the U.S. EPA and EMEP/EEA. The research has shown that the largest loads of the pollutants are introduced to the air from high-pressure diesel engines and engines that drive motor vehicles and construction machines. A flare that burns raw natural gas and a mobile boiler room has also significant share in air emissions. The largest level of these emissions takes place during drilling and hydraulic fracturing.

Robert CICHOWICZ*, Grzegorz WIELGOSIŃSKI**

ANALIZA ZMIAN WIELKOŚCI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA Z EMITORÓW INSTALACJI TERMICZNEGO PRZEKSZTAŁCANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH W ŁODZI

Analizę zmian wielkości emisji zanieczyszczeń powietrza z emitorów instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych przeprowadzono w oparciu o dane z czteroletniego okresu obejmującego lata 2012-2015, a pochodzące z automatycznego systemu monitorowania jakości spalin, który zlokalizowany był na terenie Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi. System monitorowania emisji spalin mierzył następujące zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego: CO, NO_x, SO₂, pył, HCl oraz HF. Dzięki temu przeprowadzono (w oparciu o dobowe pomiary stężeń) analizę w czasie (miesiącach i latach) poziomów wymienionych zanieczyszczeń i stwierdzono „brak przekroczeń”. W konsekwencji otrzymane wyniki powinny „uspokoić” przeciwników stosowania w bliskim sąsiedztwie instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych, ponieważ żaden ze związków nie przekroczył wartości dopuszczalnych, a jednocześnie potwierdziła się potrzeba stosowania ciągłego monitoringu emitowanych do atmosfery spalin. Z tego powodu wydaje się, że informacje te mogą być przydatne nie tylko dla użytkowników tego rodzaju instalacji, ale również dla mieszkańców okolicznych obszarów.

1. WPROWADZENIE

W obecnych czasach zarówno pomiary, jak i analizy zanieczyszczeń powietrza (w skali lokalnej [3] i/lub globalnej [4]) stały się bardzo ważną dziedziną nauki, a ponieważ zanieczyszczenia oddziałują na zdrowie i życie każdego człowieka są przedmiotem powszechnego zainteresowania. Jest to szczególnie istotne ze względu na funkcjonowanie dużych zakładów przemysłowych, w tym również oczyszczalni ścieków, które z racji swojej działalności mogą emitować znaczące ilości zanieczyszczeń

* Politechnika Łódzka, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, Polska, e-mail: robert.cichowicz@p.lodz.pl

** Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Wólczańska 213, 90-924 Łódź, Polska, e-mail: grzegorz.wielgosinski@p.lodz.pl

do środowiska naturalnego [2, 5]. Dzieje się tak dlatego, ponieważ wraz z wzrostem liczby ludności zwiększa się również ilość produkowanych ścieków, co równolegle nakłada się na coraz większą świadomość społeczną i odzwierciedla się w przepisach oraz wymaganiach dotyczących zarówno oczyszczania, jak i sposobów postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi [1]. W konsekwencji najważniejsza decyzja, to wybór rodzaju metody zagospodarowania osadów ściekowych, który zapewni nie tylko rozwiązanie problemu powstających osadów, ale również będzie korzystny dla powietrza atmosferycznego oraz uzasadniony ekonomicznie.

Wśród obecnie stosowanych metod coraz bardziej popularne staje się termiczne przekształcanie komunalnych osadów ściekowych, przy czym ze względu na bardzo wysoką zawartość wilgoci wymagane jest ich suszenie przed spalaniem. Oprócz kosztów ekonomicznych powoduje to emisję do atmosfery bardzo wielu różnych substancji chemicznych, w tym toksycznych i rakotwórczych [8–10]. W efekcie jest to przyczyną wielu sprzeciwów wśród mieszkańców pobliskich terenów.

Dlatego tak ważne staje się monitorowanie i weryfikowanie wartości emitowanych zanieczyszczeń z tego rodzaju instalacji przemysłowych. W tabeli 1 zestawiono informację o dopuszczalnych poziomach stężeń w instalacjach termicznego przekształcania osadów ściekowych.

Tabela 1. Dopuszczalne wartości poziomów stężeń zanieczyszczeń emitowanych z instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych [11]

Parametr/zanieczyszczenie	CO [mg/m ³]	NO _x [mg/m ³]	SO ₂ [mg/m ³]	Pył [mg/m ³]	HCl [mg/m ³]	HF [mg/m ³]
Dopuszczalny poziom stężeń dla średniej 30-minutowej (wartości A standardów emisyjnych)	100	400	200	30	60	4
Dopuszczalny poziom stężeń dla średniej dobowej	50	200	50	10	10	1
Krytyczny poziom stężeń 30-minutowy pyłu, CO i COT	100	–	–	150	–	–
Dopuszczalny poziom stężenia CO dla średniej 10-minutowej (wartości B standardów emisyjnych)	150	–	–	–	–	–
Dopuszczalny poziom stężenia dla średniej 30-minutowej (wartości B standardów emisyjnych)	50	200	50	10	10	2

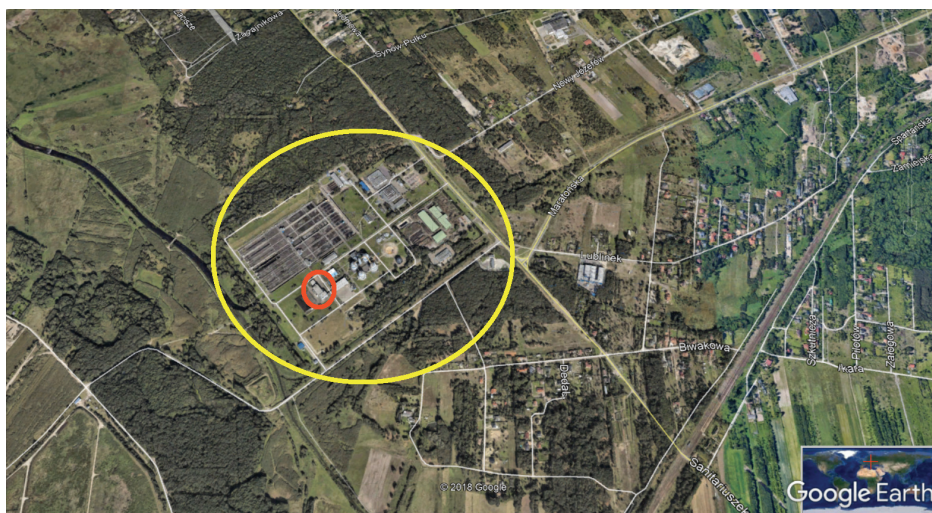
2. CHARAKTERYSTYKA BADANEGO OBSZARU

Analizę przeprowadzono w oparciu o dane z czteroletniego okresu obejmującego lata 2012–2015, a pochodzące z automatycznego systemu monitorowania emisji spalin

instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych (ITPOŚ) w Grupowej Oczyszczalni Ścieków (GOŚ) w Łodzi. Instalacja zlokalizowana jest na prawym brzegu rzeki Ner, w południowo-zachodniej części Łodzi przy ul. Sanitariuszek 66 (rys. 1). Do GOŚ w Łodzi dopływają grawitacyjnie zanieczyszczenia z takich miast, jak Łódź i Pabianice oraz z terenów gmin: Konstantynów Łódzki, Nowosolna i Ksawerów. W konsekwencji maksymalny strumień ścieków dopływających do oczyszczalni podczas pogody suchej to 215300 m³/d, przy obciążeniu 1026260 RLM (równoważnej liczby mieszkańców) [6, 7].

Instalacja TPOŚ uruchomiona została w 2011 roku i jest jedną z największych instalacji termicznego tego typu w Polsce (wydajność ok. 82 000 Mg osadów ściekowych rocznie, czyli ok. 18 040 Mg s.m. oraz roczny czas pracy w systemie ciągłym ok. 8000 h/rok). Głównym jej zadaniem jest unieszkodliwienie, powstałego w procesie oczyszczania ścieków odpadu, jakim są odwodnione przefermentowane osady ściekowe oraz skratki. Instalacja składa się z dwóch niezależnych linii spalania, połączonych wspólnym układem woda/para, co pozwala na korzystniejszą zarówno regulację, pracę, jak i serwisowanie poszczególnych urządzeń i układów [12].

Końcowym procesem w instalacji jest oczyszczanie spalin, które realizowane jest metodą suchą w następujących etapach [7]: usuwanie odpadów składających się z frakcji mineralnej i metali ciężkich; wdmuchiwanie powietrza w celu obniżenia temperatury gazów odlotowych do 190 °C; usuwanie zanieczyszczeń o charakterze kwaśnym przez wprowadzenie wodorowęglanu sodu; usuwanie rtęci i innych zanieczyszczeń przez wprowadzanie węgla aktywnego, usuwanie odpadów za pomocą filtra workowego i transport spalin do emitora/komina.

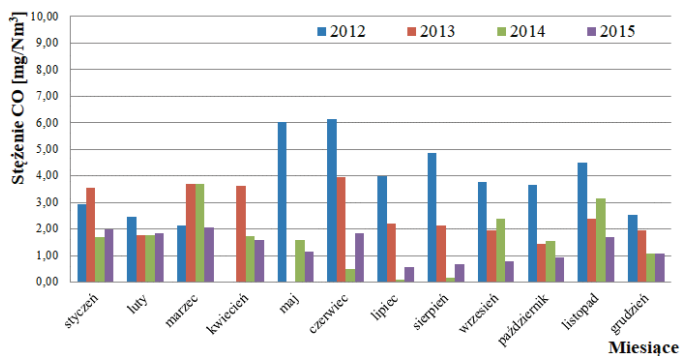


Rys. 1. Lokalizacja instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi (kolorem czerwonym zaznaczono ITPOŚ, a kolorem żółtym cały teren GOŚ) [13]

3. WYNIKI I DISKUSJA

Przy pomocy automatycznego systemu monitorowania emisji spalin w ITPOŚ GOŚ w Łodzi mierzone były następujące zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego: CO, NO_x, SO₂, pył, HCl oraz HF. Wszystkie wymienione powyżej związki chemiczne analizowane były na przestrzeni czterech lat, czyli od 2012–2015 roku w oparciu o dobowe pomiary stężeń poszczególnych zanieczyszczeń.

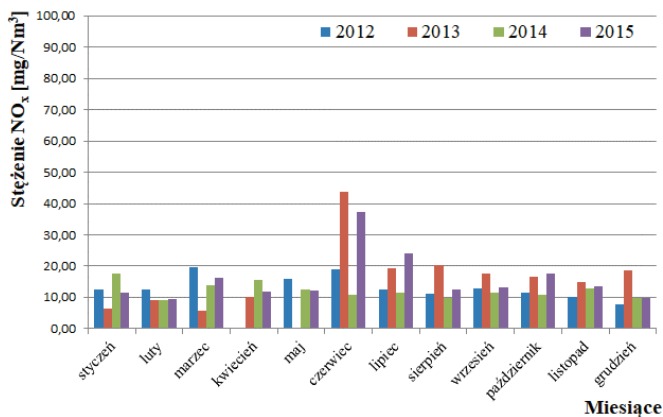
Na rysunku 2 przedstawiono średniomiesięczne stężenia tlenku węgla w spalinach emitowanych z ITPOŚ (z podziałem na miesiące i lata). W efekcie przeprowadzonej analizy zaobserwowano, że najwyższe stężenia odnotowano w całym 2012 roku, a szczególnie w czerwcu (6,16 mg/m³), jednak i tak w porównaniu ze standardami (tab. 1) nie przekroczono żadnej dopuszczalnej wartości emisji. Natomiast najmniejsze stężenia emisji wystąpiły w lipcu w 2014 roku (0,08 mg/m³) i było to konsekwencją wyłączenia jednej z linii technologicznych instalacji termicznego przetwarzania osadów. Jednocześnie w niektórych miesiącach nie odnotowano żadnej emisji zanieczyszczeń i związane to było z wyłączeniem całej instalacji.



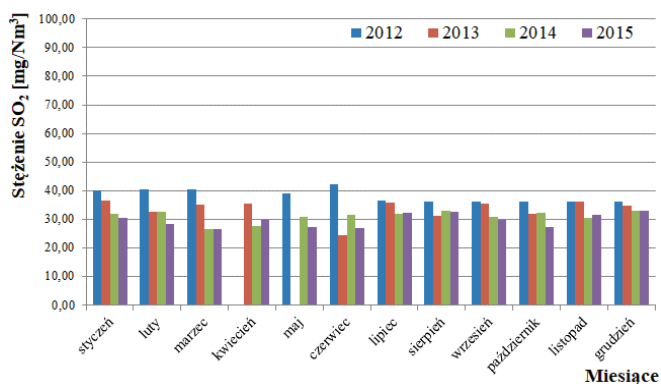
Rys. 2. Stężenie tlenku węgla w spalinach emitowanych z instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych GOŚ w Łodzi na przestrzeni lat 2012–2015

Kolejnym analizowanym zanieczyszczeniem były tlenki azotu (rys. 3), które osiągnęły najwyższe stężenia w czerwcu 2013 roku (43,90 mg/m³) i w czerwcu 2015 roku (37,48 mg/m³), przy czym i tak poziomy te były prawie o ok. 10 razy mniejsze od wartości dopuszczalnej dla ekspozycji 30 minutowej (tab. 1). Jednocześnie można zauważyć, że najwyższe stężenia tlenków azotu odnotowano w całym 2013 i 2015 roku, a najmniejszy poziom emisji w 2014 roku.

Natomiast najwyższe stężenia ditlenku siarki (rys. 4) zaobserwowano w czerwcu 2012 roku (42,16 mg/m³) i jednocześnie nie przekroczyły one dopuszczalnych wartości standardów emisyjnych trzydziestominutowych A i B (tab. 1), przy czym dla analizowanego okresu wartości stężeń kształtowały się na zbliżonym poziomie, a różnice wynikały z indywidualnych/jednostkowych zdarzeń/sytuacji.



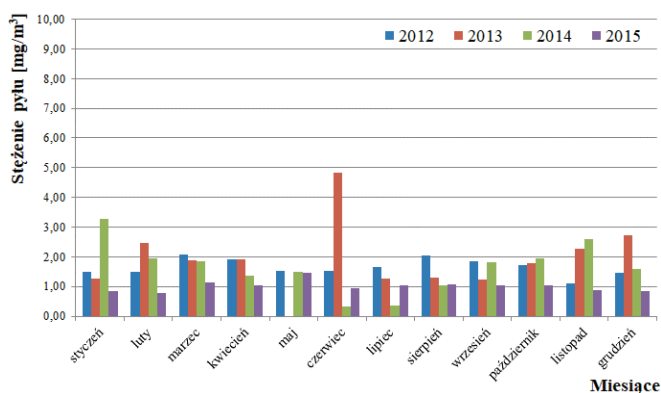
Rys. 3. Stężenie tlenków azotu w spalinach emitowanych z instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych GOŚ w Łodzi w przestrzeni lat 2012–2015



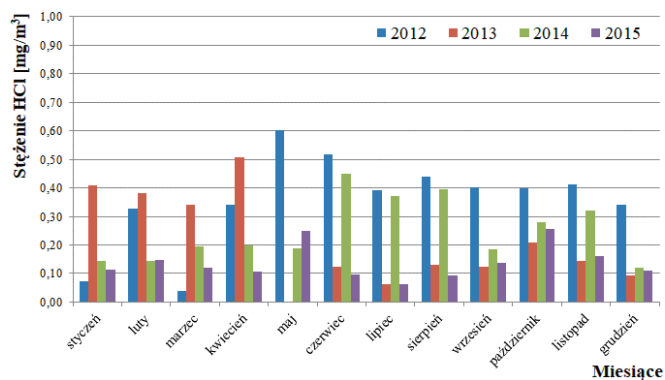
Rys. 4. Stężenie ditlenku siarki w spalinach emitowanych z instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych GOŚ w Łodzi w przestrzeni lat 2012–2015

Kolejnym z analizowanych zanieczyszczeń był poziom pyłu całkowitego (rys. 5), którego najwyższe stężenia wystąpiły w czerwcu 2013 roku ($4,82 \text{ mg/m}^3$) i były o połowę mniejsze niż dopuszczalny poziom stężenia dla średniej dobowej (tab. 1). Natomiast najniższe wartości zaobserwowano w 2014 roku w okresie letnim (czerwiec i lipiec), przy czym mogło to być spowodowane obniżoną wilgotnością powietrza atmosferycznego w powyższych miesiącach. Za to w 2012 i 2015 roku stężenia pyłu emitowanego do powietrza charakteryzowały się małą zmiennością w czasie. Jednocześnie wystąpił okresowy wzrost zanieczyszczeń w czerwcu 2013 roku oraz w styczniu 2014 roku, jednak nie przekraczał on dopuszczalnych poziomów stężeń.

Stężenia chlorowodoru (rys. 6) natomiast w całym analizowanym okresie oscylowały w przedziale 0–0,6 mg/m³ i dzięki temu nie przekraczały dopuszczalnych wartości (tab. 1). Najwyższe wartości odnotowano w maju 2012 roku (0,6 mg/m³). Jednocześnie należy pamiętać, że poziom/ilość chlorowodoru w spalinach ściśle zależy od charakteru ścieków doprowadzanych do oczyszczalni (największy wpływ mają ścieki przemysłowe, które charakteryzują się kwaśnym odczynem).

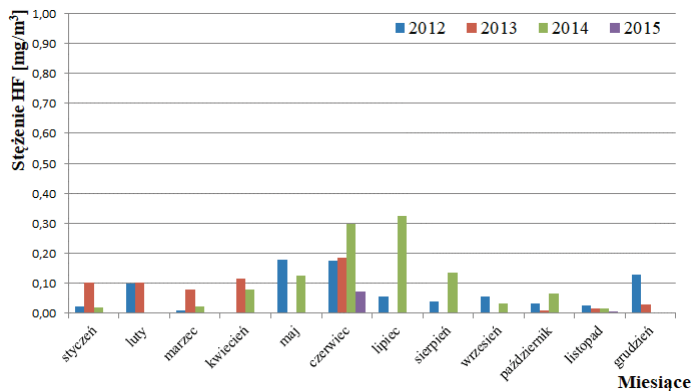


Rys. 5. Stężenie pyłu w spalinach emitowanych z instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych GOŚ w Łodzi na przestrzeni lat 2012–2015



Rys. 6. Stężenie chlorowodoru w spalinach emitowanych z instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych GOŚ w Łodzi na przestrzeni lat 2012–2015

Ostatnim z analizowanych zanieczyszczeń spalin był fluorowódor (rys. 7), który występował w bardzo znikomej skali, a jego dopuszczalne wartości dobowe wynosiły 1 mg/m³ (tab. 1). Zostało to potwierdzone w prezentowanej analizie, ponieważ najwyższe wartości HF, jakie oznaczono podczas pomiarów, to stężenie o wartości 0,3 mg/m³ i miało to miejsce w czerwcu 2014 roku. Przy czym w większości pomiarów stężenie fluorowodoru wynosiło 0,0 mg/m³.



Rys. 7. Stężenie fluorowodoru w spalinach emitowanych z instalacji termicznego przekształcania osadów ściekowych GOŚ w Łodzi w przestrzeni lat 2012–2015

3. PODSUMOWANIE

Podsumowując, na podstawie danych z sytemu ciągłego monitoringu emisji można zauważyć, że w analizowanym okresie średnie stężenia wszystkich zanieczyszczeń zmieniały się w sposób nieregularny rok do roku, i tak dla: CO wyniosły $1,67 \text{ mg/m}^3$ (przy czym w 2013 roku wzrósł o $1,04 \text{ mg/m}^3$, natomiast w 2014 i 2015 roku spadł odpowiednio o $0,78 \text{ mg/m}^3$ i $0,26 \text{ mg/m}^3$), dla NO_x $14,74 \text{ mg/m}^3$ (przy czym w 2013 i 2014 roku spadł odpowiednio o $0,51 \text{ mg/m}^3$ i $3,10 \text{ mg/m}^3$, natomiast w 2015 roku wzrósł o $3,62 \text{ mg/m}^3$), dla SO_2 $30,29 \text{ mg/m}^3$ (przy czym w 2013 i 2014 roku wzrósł odpowiednio o $1,15 \text{ mg/m}^3$ i $0,27 \text{ mg/m}^3$, natomiast w 2015 roku spadł o $1,43 \text{ mg/m}^3$), dla pyłu $1,39 \text{ mg/m}^3$ (przy czym w 2013 wzrósł o $0,90 \text{ mg/m}^3$, natomiast w 2014 i 2015 roku wzrósł odpowiednio o $0,27 \text{ mg/m}^3$ i $0,63 \text{ mg/m}^3$), dla HCl $0,18 \text{ mg/m}^3$ (przy czym w 2013 i 2014 roku wzrósł odpowiednio o $0,07 \text{ mg/m}^3$ i $0,04 \text{ mg/m}^3$, natomiast w 2015 roku spadł o $0,11 \text{ mg/m}^3$), dla HF $0,04 \text{ mg/m}^3$ (przy czym w 2013 i 2014 roku wzrósł odpowiednio o $0,05 \text{ mg/m}^3$ i $0,04 \text{ mg/m}^3$, natomiast w 2015 roku spadł o $0,09 \text{ mg/m}^3$). W konsekwencji nie zaobserwowano przekroczenia żadnego z badanych zanieczyszczeń, co może być ważną informacją nie tylko dla użytkowników tego obiektu, ale również mieszkańców otaczających terenów. Jednocześnie potwierdza się, jak ważną rolę odgrywa ciągły monitoring emitowanych do atmosfery spalin oraz wybór optymalnego systemu oczyszczania spalin. Jednocześnie jest to namacalny dowód, że dobrze zaprojektowane, współczesne systemy oczyszczania spalin pozwalają na skuteczne oczyszczenie gazów odlotowych w instalacji termicznego przekształcania odpadów do poziomu znacznie niższego od wartości dopuszczalnych.

LITERATURA

- [1] BIEN J.B., *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [2] BIEN J.D., *Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2012.
- [3] CICHOWICZ R., *Spatial distribution of pollutants in the area of the former CHP plant*. E3S Web of Conferences, 2018, Vol. 28, 01007, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20182801007>.
- [4] FOLBERTH G.A., BUTLER T.M., COLLINS W.J., Rumbold S.T., *Megacities and climate change – A brief overview*, Environmental Pollution, 2015, Vol. 203, 235–242.
- [5] HEIDRICH Z., *Kierunki przeróbki i zagospodarowania osadów ściekowych*, Wydawnictwo Seidel–Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2010.
- [6] *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych w Grupowej Oczyszczalni Ścieków Łódzkiej Aglomeracji Miejskiej*, Dział Technologiczny i Ochrony Środowiska, Grupowa Oczyszczalnia Ścieków w Łodzi Sp. z o.o.
- [7] Opis techniczny instalacji termicznego przekształcania osadów i skrutek (ITP) – Technologia.
- [8] PAJĄK T., *Termiczne przekształcanie osadów ściekowych wobec wyzwań roku 2016*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2014, Vol. 17, No. 3, 363–376.
- [9] POHORELY M., SVOBODA K., TRNKA O., BAXTER D., HARTMAN M., *Gaseous Emissions from the Fluidized-Bed Incineration of Sewage Sludge*, Chem. Pap., 2005, Vol. 59, 458–463.
- [10] WIELGOSIŃSKI G., *Termiczne przekształcanie odpadów komunalnych – wybrane zagadnienia*. Nowa Energia, Racibórz 2016.
- [11] Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 07.11.2014 roku w sprawie standardów emisyjnych z instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów, Dz.U. 2014, poz. 1546.
- [12] WIELGOSIŃSKI G., CICHOWICZ R., WIŚNIEWSKI J., *Ammonia emission from sewage sludge incineration process*. ECOL CHEM ENG S. 2016, Vol. 23, No. 4, 665–675, DOI: 10.1515/eces-2016-0047.
- [13] Google Earth version 7.3.1.4507 (freeware).

ANALYSIS OF VARIATION OF AIR POLLUTION EMISSIONS FROM
THE SEWAGE SLUDGE THERMAL TREATMENT PLANT IN ŁÓDŹ

The analysis of changes in the emission of air pollutants from emitters of the sewage sludge thermal treatment plant was based on data from the four-year period covering the years 2012–2015, and derived from the automatic air pollution monitoring system, which was located in the Group Treatment Plant Sewage in Lodz. The emission monitoring system measured the following atmospheric pollutants: CO, NO_x, SO₂, dust, HCl and HF. As a result, the level of these pollutants was analyzed (based on daily concentration measurements) over time (months and years) and “no exceedances” were found. As a result, the obtained results should “calm down” the opponents of the application in close proximity to the Sewage Sludge Thermal Treatment Plant. Because none of the compounds exceeded the admissible values, and at the same time confirmed the need for continuous monitoring of emissions emitted to the atmosphere. For this reason, it seems that this information can be useful not only for users of this type of installation, but also for residents of surrounding areas.

Marianna CZAPLIKA*, Krzysztof KLEJNOWSKI*

MARKERY SPALANIA BIOMASY W POWIETRZU

W pracy przedstawiono wpływ właściwości fizykochemicznych markerów spalania biomasy na ich zachowanie w powietrzu. Ponadto zaprezentowano dane dotyczące stężeń markerów w powietrzu.

1. WPROWADZENIE

Spalanie biomasy jest najstarszym i najprostszym sposobem pozyskiwania energii. Na wybór techniki i technologii spalania ma wpływ rodzaj spalanej biomasy oraz stopień jej rozdrobnienia, a o efektywności przebiegu procesu spalania decyduje ilość dostarczanego powietrza.

W procesie spalania biomasy, oprócz typowych produktów spalania, takich jak: CO, CO₂, CH₄, NO_x, SO₂, emitowane są również liczne związki organiczne, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), benzen i jego homologi, fenole i ich pochodne, związki furanopochodne, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe oraz sacharydy [13]. Przykładowo metoksyfenole powstają w wyniku rozkładu ligniny. Z kolei w wyniku spalania i pirolizy celulozy i hemicelulozy powstają sacharydy takie jak lewoglukoza (LG), mannoza i galaktoza. Współczynniki emisji LG i pozostałych markerów spalania biomasy, określone jako masa emitowanego markera (μg) odniesiona do masy węgla organicznego obecnego w pyłach (mg), są bardzo zróżnicowane i zależą od typu biopaliwa i typu paleniska.

W tabeli 1 przedstawiono przykładowe współczynniki emisji markerów spalania biomasy dla tego samego paleniska.

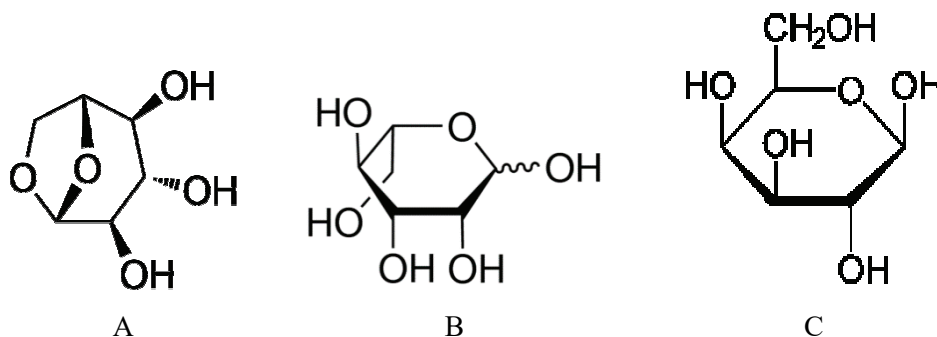
* Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze.

Tabela 1. Współczynniki emisji markerów spalania biomasy [2]

Biomasa	Lewoglukoza ($\mu\text{g}/\text{mg OC}$)	Mannoza ($\mu\text{g}/\text{mg OC}$)	Galaktoza ($\mu\text{g}/\text{mg OC}$)
Trawa Savannah	336	3,1	3,1
Trawa Montana	1368	8,4	13,4
Igliwie sosnowe	186	50	18,2
Drewno sosnowe	80	26	6,3
Drewno dębowe	500	18	17,6

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE GŁÓWNYCH MARKERÓW SPALANIA BIOMASY

W celu identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń, lewoglukoza, rzadziej pozostałe monosacharydy, jest często stosowany jako marker spalania biomasy. Na rysunku 1 przedstawiono wzory strukturalne głównych markerów spalania biomasy, a ich właściwości fizykochemiczne zamieszczono w tabeli 2.



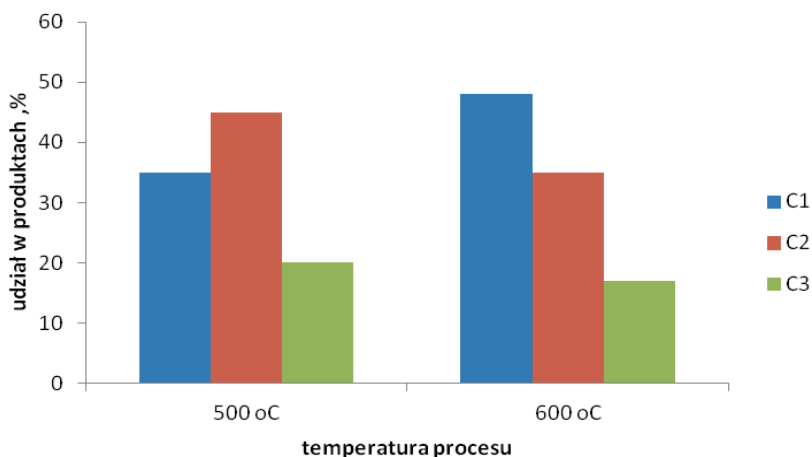
Rys. 1. Wzór strukturalny: A – lewoglukozy, B – mannozy, C – galaktozy

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne markerów spalania biomasy

Parametr	lewoglukoza	mannoza	galaktoza
Masa cząsteczkowa, g/mol	162,14	180,16	180,08
Rozpuszczalność, g/dm ³	62,3	2480	650
Temperatura topnienia, °C	183	132	168–170
Gęstość, g/cm ³	1,688	1,539	1,5
Temperatura wrzenia, °C	384	376	527
Prężność par, μPa	24,1	1,54	b.d.

b.d. – brak danych.

LG powstaje w wyniku procesów spalania i pirolizy biomasy w temperaturze 150–350 °C. W wyższych temperaturach (powyżej 500 °C) związek ten ulega rozkładowi, a produktami są głównie formaldehyd, kwas octowy i akroleina. Na rysunku 2 przedstawiono wpływ temperatury na efektywność powstawania produktów termicznej degradacji lewoglukozy.



Rys. 2. Udział produktów pirolizy LG w fazie gazowej vs. temperatura wg [3]:
 C1 – formaldehyd + kwas mrówkowy + metanol; C2 – keten + kwas octowy + glikoaldehid + acetaldehyd + glioksal; C3 – aceton + metyloglioksal + hydroksyaceton + akroleina

Należy zauważyć, że reaktywność LG ściśle zależy od stanu skupienia, w jakim występuje. W fazie stałej związek ten ulega polimeryzacji już w temperaturze 200 °C, podczas gdy w fazie gazowej w procesie pirolizy pozostaje stabilny aż do temperatury około 500 °C. Tak zróżnicowana reaktywność jest wynikiem tworzenia przez LG zarówno wewnątrzcząsteczkowych jak i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, które wpływają na kinetykę procesów degradacji. Shin i inni [12] wykazali, że energia aktywacji pirolitycznego rozkładu LG w fazie gazowej, w przypadku reaktora przepływowego, wynosi 44,1 kcal/mol.

LG charakteryzuje się właściwościami polarnymi i ulega hydrolizie zgodnie z kinetyką reakcji pierwszorzędowej, prowadząc do powstania glukozy. Wydajność reakcji hydrolizy determinowana jest przez temperaturę procesu oraz pH środowiska [8].

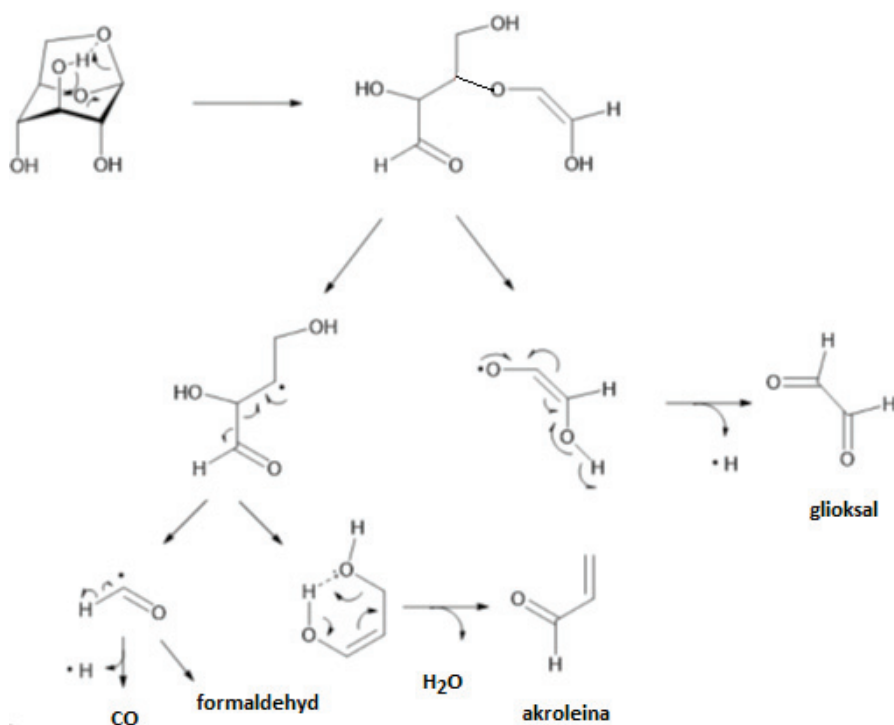
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW WPŁYWU WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH MARKERÓW NA TWORZENIE AEROSZU

Higroskopijne właściwości cząstek aerozolu mogą wpływać na ich wielkość, reaktywność chemiczną oraz czas życia. Do tej pory najczęściej związki nieorganiczne

oraz produkty fotoutleniania związków organicznych uważane były za główne składniki aerozolu odpowiadające za powstawanie chmur. Niemniej jednak markery spalania biomasy charakteryzują się silną higroskopijnością. Właściwość ta powoduje, że w zależności od wilgotności względnej powietrza (RH) ich cząsteczki zwiększają objętość. Stwierdzono, że współczynniki wzrostu cząsteczki LG, wyznaczone zgodnie z równaniem (1), wynoszą 1,08, 1,18, 1,23 i 1,38 dla wilgotności względnych odpowiednio równych 60, 80, 85 i 90% [1,9].

$$GF = \frac{Dm(RH)}{Ds} \quad (1)$$

gdzie: Dm – średnica cząstki mokrej dla danego RH,
 Ds – średnica cząstki suchej.



Rys. 3. Mechanizm utleniania lewoglukozanu wg [13]

W powietrzu markery spalania mogą ulegać reakcjom fotochemicznego utleniania z udziałem rodników hydroksylowych, ozonu lub tlenu w stanie singletowym, prowadząc do powstania formaldehydu, akroleiny czy też glioksalu. Reakcja LG z rodnikami hydroksylowymi może zachodzić zgodnie z następującymi mechanizmami: (i) powstawanie grup hydroksylowych lub wodoronadtlenkowych (HO_2), (ii) konwersję

grup dihydroksylowych w grupie karbonylowej lub (iii) rozerwanie wiązań prowadzące do powstania cząsteczek o niższej liczbie węgla w strukturze [4,6]. Hennigan i inni dowiedli, że połowiczny czas życia LG w powietrzu wynosi od 0,7 do 2,2 dnia [5].

Należy jednak zauważyć, że LG w niewielkim stopniu absorbuje promieniowanie słoneczne, przez co bardzo wolno ulega fotolizie. Na rysunku 3 przedstawiono mechanizm fotoutleniania lewoglukozaanu.

4. STĘŻENIE LEWOGLUKOZANU W POWIETRZU

Prowadzone w różnych częściach świata pomiary stężenia markerów spalania biomasy wskazują na znaczne zróżnicowanie ich stężeń zarówno w obrębie regionalnym jak i sezonowym. W Australii (Launceston) stwierdzono, że w okresie zimowym stężenie LG zaadsorbowanego na pyłe PM_{10} mieściło się w granicach od $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, podczas gdy w okresie letnim osiągało ono maksymalne stężenie $0,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [7]. Natomiast na wyspie Chichi-jima, zlokalizowanej na zachodnim Pacyfiku (ok. 2000 km od brzegów Azji), odnotowano, że najwyższe stężenie LG w powietrzu występowały w okresie grudzień–luty i przyjmowało ono średnią wartość $2,2 \text{ ng}/\text{m}^3$, podczas gdy w okresie letnim (czerwiec–sierpień) tylko $0,32 \text{ ng}/\text{m}^3$. Należy jednak zauważyć, że w przypadku tych badań do analizy pobierano całkowity pył zawieszony [10].

Puxbaum i inni [11] wykazali, że stężenie LG na terenie Europy mieściło się w granicach $309\text{--}517 \text{ ng}/\text{m}^3$. Z kolei Zhang i in. [14] odnotowali, że średnie miesięczne stężenie LG związanego z pyłem PM_{10} w Pekinie wahało się w granicach $120\text{--}1100 \text{ ng}/\text{m}^3$. Pomiary wykonane w Polsce na terenie uzdrowiska Krynica Zdrój wykazały, że średnie stężenie LG w okresie zimowym wynosiło $0,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ natomiast nie grzewczym $0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

5. PODSUMOWANIE

Markery spalania biomasy, a zwłaszcza lewoglukozaan, są istotnym źródłem wiedzy o jakości powietrza w odniesieniu do źródeł emisji oraz procesów wpływających na powstawanie aerozoli powietrznych i chmur. Stosunek stężeń głównych markerów w powietrzu pozwala na identyfikację źródeł emisji zanieczyszczeń oraz wskazanie rodzaju spalanego biopaliwa.

Praca finansowana była w ramach badań statutowych nr A1-104/2015 pt. *Wpływ czynników lokalnych i synoptycznych na skład fizykochemiczny aerozoli i wybranych substancji gazowych*, realizowanych w latach 2015–2017 przez Zakład Ochrony Powietrza IPIŚ PAN.

LITERATURA

- [1] CARRICO C.M., KREIDENWEIS S.M., MALM W.C., DAY D.E., LEE T., CARRILLO J., MCMEEKING G.R., COLLETT J.L., *Hygroscopic growth behavior of a carbon-dominated aerosol in Yosemite National Park*, Atmospheric Environment, 2005, Vol. 39, No. 8, 1393–1404.
- [2] ENGLING G., CARRICO C.M., KREIDENWEIS S.M., COLLET Jr. J.L., DAY D.E., MALM W.C., LINCOLN W., HAO W.M., IINUMA Y., HERRMANN H., *Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection*, Atmospheric Environment, 2006, Vol. 40, 299–311.
- [3] FUKUTOME A., KAWAMOTO H., SAKA S., *Kinetics and molecular mechanisms for the gas-phase degradation of levoglucosan as a cellulose gasification intermediate*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, Vol. 124, 666–676.
- [4] HENNIGAN C.J., MIRACOLO M.A., ENGELHART G.J., MAY A.A., PRESTO A.A., LEE T., SULLIVAN A.P., MCMEEKING G.R., COE H., WOLD C.E., HAO W.-M., GILMAN J.B., KUSTER W.C., DE GOU W.J., SCHICHEL B.A., COLLETT Jr. J.L., KREIDENWEIS S.M., ROBINSON A.L., *Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber*, Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, Vol. 11, 7669–7686.
- [5] HENNIGAN C.J., SULLIVAN A.P., COLLETT J.L., ROBINSON A.L., *Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals*, Geophysical Research Letters 2010, Vol. 37, L09806, DOI: 10.1029/2010GL043088.
- [6] HOFFMANN D., TILGNER A., IINUMA Y., HERRMANN H., 2010. *Atmospheric stability of levoglucosan: a detailed laboratory and modeling study*, Environmental Science & Technology, 2010, Vol. 44, 694–699.
- [7] JORDAN T.B., SEEN A.J., JACOBSEN G.E., *Technical note. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke*, Atmospheric Environment, 2006, Vol. 40, 5316–5321.
- [8] KABO G.J., PAULECHKA Y.U., VOITKEVICH O.V., BLOKHIN A.V., STEPURKO E.N., KOHUT S.V., VOZNYI Y.V., *Experimental and theoretical study of thermodynamic properties of levoglucosan*, The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, Vol. 85, 101–110.
- [9] MOCHIDA M., KAWAMURA K., *Hygroscopic properties of levoglucosan and related organic compounds characteristic to biomass burning aerosol particles*, Journal of Geophysical Research, 2004, Vol. 109, D21202, doi:10.1029/2004JD004962.
- [10] MOCHIDA M., KAWAMURA K., FU P., TAKEMURA T., *Seasonal variation of levoglucosan in aerosols over the western North Pacific and its assessment as a biomass-burning tracer*, Atmospheric Environment, 2010, Vol. 44, 3511–3518.
- [11] PUXBAUM H., CASEIRO A., SÁNCHEZ-OCHOA A., KASPER-GIEBL A., CLAEYS M., GELENCSEÉR A., LEGRAND M., PREUNKERT S., PIO C., *Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background*, Journal of Geophysical Research, 2007, Vol. 112, D23S05, DOI: 10.1029/2006JD008114.
- [12] SHIN E.-J., NIMLOS M.R., EVANS R.J., *Kinetic analysis of the gas-phase pyrolysis of carbohydrates*, Fuel, 2001, Vol. 80, 1697–1709.
- [13] VASSILEV S.V., BAXTER D., ANDERSEN L.K., VASSILEVA C.G., *An overview of the chemical composition of biomass*, Fuel, 2010, Vol. 89, 913–933.
- [14] ZHANG T., CLAEYS M., CACHIER H., DONG S., WANG W., MAENHAUT W., LIU X., *Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker*, Atmospheric Environment, 2008, Vol. 42, 7013–7021.

THE TRACERS OF BIOMASS BURNING IN AMBIENT AIR

In this paper the influence of physicochemical properties of biomass burning tracers on their atmospheric behaviour was described. Furthermore data on concentrations of biomass burning tracers in ambient air were presented.

*spalanie odpadów, suche odsiarczanie spalin,
dیتlenek siarki, zanieczyszczenia powietrza*

Justyna CZERWIŃSKA*, Grzegorz WIELGOSIŃSKI*,
Olga NAMIECIŃSKA*, Robert CICHOWICZ**

WPLYW WYBRANYCH PARAMETRÓW NA PROCES SUCHEGO ODSIARCZANIA SPALIN

W artykule zostały przedstawione wyniki badań procesu suchego odsiarczania spalin, przeprowadzone w spalarni odpadów medycznych. W celu ograniczenia emisji ditlenku siarki zostały przebadane dwa reagenty wapniowe oraz jeden sodowy. Badania prowadzono w zakresie stężeń wlotowych SO₂ równych 50–5000 mg/m³ oraz stężeń HCl w zakresie 200–1600 mg/m³. Temperatura procesu odsiarczania wynosiła 130–180 °C. Reagenty zostały przetestowane dla trzech wartości szybkości dozowania reagentów.

1. WPROWADZENIE

Dیتlenek siarki jest jednym z głównych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Głównym źródłem powstawania tego zanieczyszczenia są procesy spalania paliw. Podczas spalania węgla zawarta w nim siarka zostaje utleniona do SO₂ i SO₃. Ze względu na różne szybkości utleniania tych zanieczyszczeń równowaga procesu przesunięta jest w kierunku formowania się SO₂. Dیتlenek siarki emitują także spalarnie odpadów. Obecność siarki w cząsteczce związków chemicznych występujących w odpadach skutkuje emisją lotnych związków siarki.

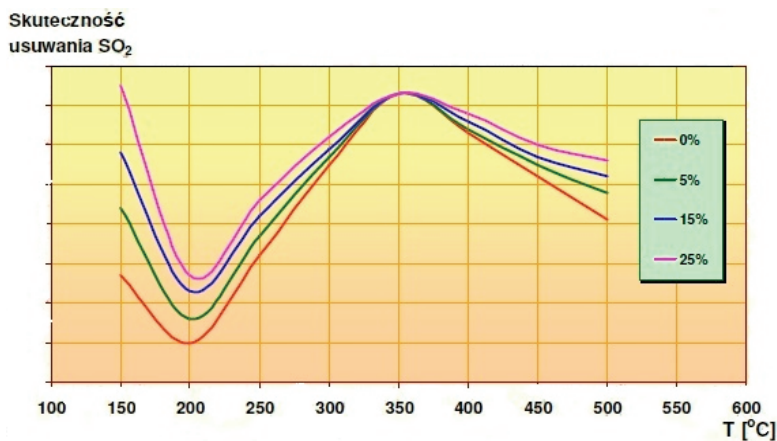
Badanie procesu odsiarczania spalin w Polsce rozpoczęto w roku 1967, przy użyciu metody wapniakowej [13]. Jednak w związku z rozwojem technologii temat ten jest wciąż aktualny. Wciąż dąży się do stworzenia najbardziej efektywnej metody ograniczenia ilości tlenków siarki, szczególnie z procesów spalania. Najpopularniejszymi reagentami używanymi w tym procesie są reagenty wapniowe i sodowe [1, 2, 4]. Reagenty sodowe

* Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź.

** Politechnika Łódzka, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, al. Politechniki 6, 90-924 Łódź.

mogą być wtryskiwane bezpośrednio do gorących spalin, co jest ich dużą zaletą. Główną wadą używania reagentów wapniowych jest ich silna higroskopijność, która prowadzi do zapychania instalacji i jej szybszego wyeksploatowania [8, 9]. Jednak reagenty wapniowe są znacznie tańsze od sodowych. Wśród reagentów wapniowych można wymienić wapnie (węglan wapnia), dolomity, a także tlenek i wodorotlenek wapnia [13]. Istnieją trzy podstawowe metody odsiarczania spalin: sucha, półsucha i mokra.

Główną zaletą suchych metod odsiarczania jest możliwość ich zastosowania w istniejących już instalacjach [14, 15]. Sucha metoda odsiarczania polega na iniekcji suchego sorbentu bezpośrednio do komory paleniskowej [5–7]. W wyniku łączenia się reagenta ze spalinami dochodzi to wiązania części związków siarki, które tworzą produkt odpadowy odbierany wraz z popiołem. Aby reakcja zachodziła efektywnie potrzebny jest duży nadmiar sorbentu [11, 12]. Innym sposobem jest zmieszanie rozdrobnionego sorbentu z paliwem lub iniekcja sorbentu bezpośrednio w strumień gazów spalinowych [3, 10]. Wspólną cechą suchych metod odsiarczania jest uzyskany po procesie suchy produkt końcowy oraz brak ścieków. Przykładową skuteczność metod suchego odsiarczania spalin przedstawiono na rysunku 1.



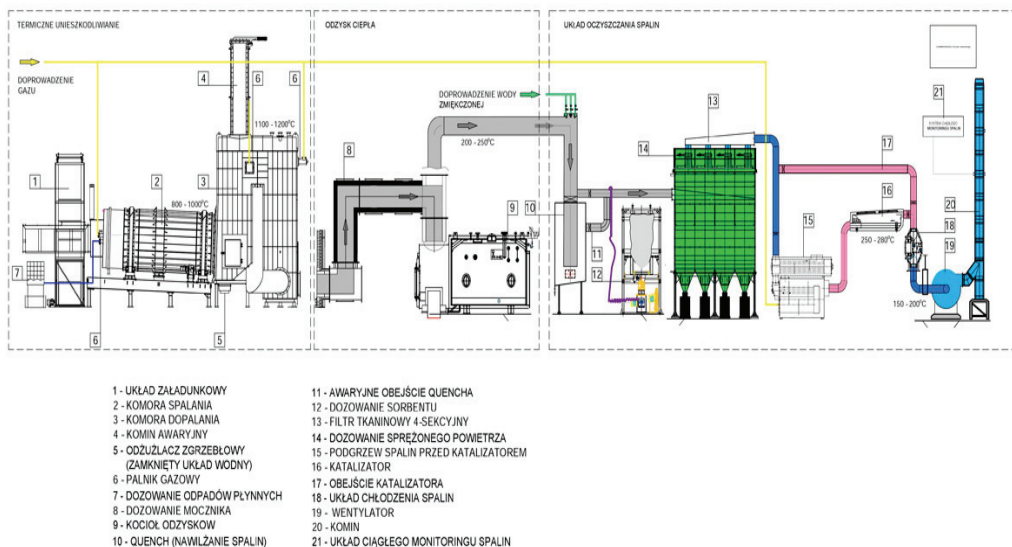
Rys. 1. Skuteczność usuwania SO_2 za pomocą reagentów wapniowych w funkcji temperatury i wilgotności spalin dla metody suchej

Kolejnym znaczącym zanieczyszczeniem emitowanym do atmosfery w procesach spalania jest chlorowódor. Wykazuje on silne właściwości korodujące oraz wpływa negatywnie na stan środowiska oraz zdrowie ludzi. Podczas procesów suchego odsiarczania spalin odnotowuje się również bardzo wysoką skuteczność usuwania HCl ze strumienia gazów. W większości instalacji termicznego przekształcania odpadów medycznych znajdujących się w Polsce skuteczne usuwanie chlorowodoru stanowi problem. Głównymi czynnikami warunkującymi skuteczność tego procesu jest temperatura oraz względna wilgotność oczyszczanych gazów spalinowych.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. OPIS INSTALACJI BADAWCZEJ

Badania zostały przeprowadzone w Zakładzie Unieszkodliwiania Odpadów Medycznych (ZUOM) Bydgoskiego Centrum Onkologii. W zakładzie tym spalane są odpady medyczne oraz weterynaryjne z grupy 18 01 i 18 02. Instalacja do termicznego przekształcenia wcześniej wymienionych odpadów wyposażona jest w piec obrotowy. Jego średnia godzinowa wydajność wynosi około 400 kg/h, a temperatura pracy wynosi ponad 1100°C. W trakcie procesu spalania powstają żużle i popioły o niskiej zawartości substancji organicznych (mniej niż 3%) oraz udziale części palnych poniżej 5%. Zastosowanie pieca obrotowego pozwala na dobre wymieszanie odpadów, utrzymując je w ciągłym ruchu, dobry dostęp powietrza oraz równomierny rozkład temperatur. Po wprowadzeniu odpadów do komory pieca obrotowego następuje proces ich spalania, który można podzielić na trzy stopnie: pierwszy stopień spalania – osuszenie, drugi stopień – zgazowanie i trzeci stopień – spopielenie odpadów w ubogiej w tlen atmosferze, w warunkach podciśnienia. Kierunek przemieszczania się spalanych odpadów wewnątrz pieca jest zgodny z kierunkiem przemieszczania się spalin. Produkty gazowe kierowane są z pieca obrotowego do termoreaktora (komory dopalania). Temperatura w komorze regulowana jest automatycznie przy pomocy dwóch palników gazowych o zmiennej wydajności. Schemat instalacji przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat technologiczny instalacji do termicznego unieszkodliwiania odpadów z zastosowaniem pieca obrotowego

2.2. OPIS BADAŃ

Celem pracy było zbadanie wpływu różnych reagentów stałych na skuteczność usuwania dwutlenku siarki i chlorowodoru z gazów spalinowych spalarni odpadów medycznych. W badaniach wykorzystano dwa reagenty wapniowe oraz sodowe, których główny skład przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Ogólna charakterystyka sorbentów

Reagent	Skład	Powierzchnia właściwa m ² /g
Reagent 1	>98,5% NaHCO ₃	37,7
Reagent 2	>90% Ca(OH) ₂	26,4
Reagent 3	~98% Ca(OH) ₂	13,9

Pierwszym etapem badań było przeprowadzenie prób skuteczności suchego odsiarczania przy użyciu wyżej wymienionych reagentów w warunkach normalnej pracy instalacji. Dodatkowo podczas badań do pojemników z odpadami poddawanych spalaniu dodawana była siarka mielona. W pierwszej godzinie do każdego pojemnika z odpadami dodawano po 0,5 kg, a w kolejnej po 1,0 kg. W przeciągu godziny do komory spalania załadowywanych było około 5–6 pojemników. W tabeli 2 przedstawiono średnie parametry spalin występujące w czasie prowadzenia badań.

Tabela 2. Średnie parametry spalin

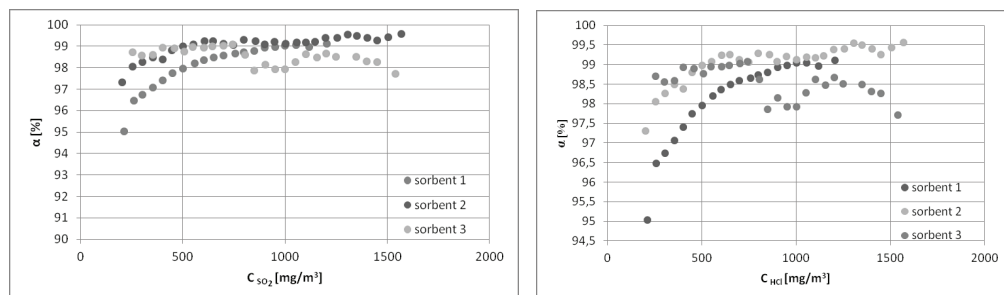
Przepływ m ³ /h	H ₂ O %	O ₂ %	<i>p</i> hPa	<i>T</i> °C
7 229,70	10,48	11,37	1009,0	104,06

Kolejnym etapem było przeanalizowanie wpływu szybkości dozowania reagenta (w zakresie 10–60 kg/h, w zależności od rodzaju badanego reagenta) na skuteczność usuwania ditlenku siarki oraz chlorowodoru.

3. WYNIKI BADAŃ

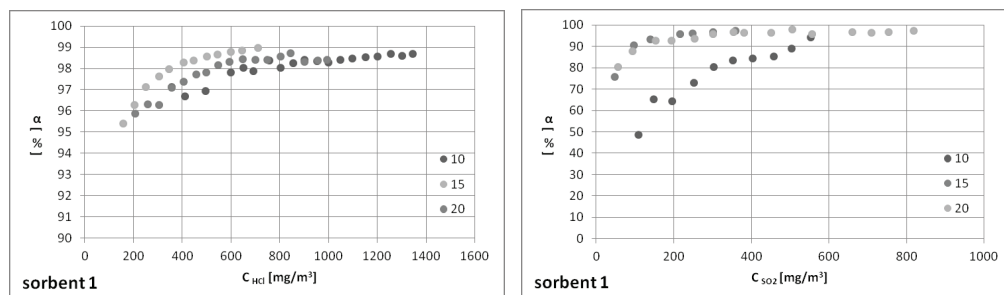
Na podstawie pierwszego etapu badań stwierdzono, że średnia skuteczność usuwania HCl wynosi 98%. Najlepsze wyniki uzyskano dla sorbentu pierwszego, gdzie średnia skuteczność wynosiła około 99%. Najniższa skuteczność odnotowana została dla sorbentu 3.

Skuteczność usuwania SO_2 była na najwyższym poziomie dla sorbentu 2, a na najniższym dla sorbentu 3. Dane przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Skuteczność procesu usuwania HCl i SO_2

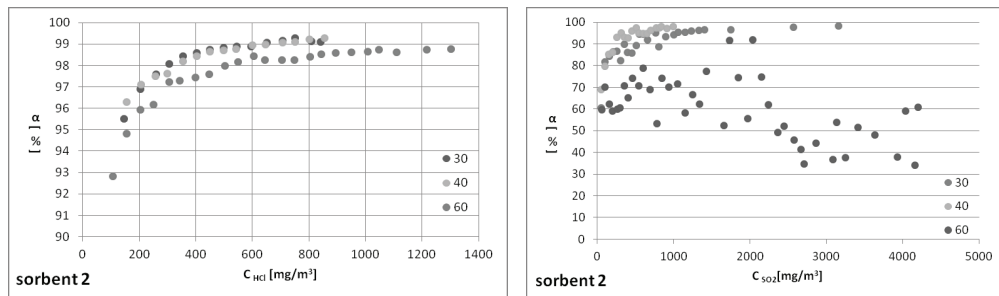
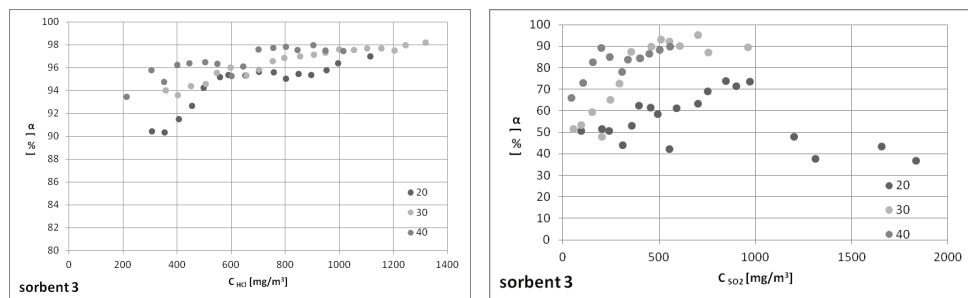
Podczas badania wpływu szybkości na proces usuwania HCl i SO_2 sorbent 1 dozowano kolejno z szybkością: 10, 15 i 20 kg/h (rys. 4). W przypadku usuwania HCl najlepszą skuteczność osiągnięto przy szybkości zarówno 15 kg/h, jak i 20 kg/h, a najniższą dla 10 kg/h. Najwyższa skuteczność usuwania SO_2 została odnotowana podczas dozowania sorbentu z szybkością 20 kg/h, a najniższą 10 kg/h.



Rys. 4. Wpływ szybkości dozowania sorbentu 1 na proces usuwania HCl i SO_2

Sorbent 2 badano przy szybkościach dozowania 20, 40 i 60 kg/h (rys. 5). Dla wszystkich szybkości dozowania uzyskano podobną skuteczność usuwania SO_2 . Dla usuwania HCl wystąpił znaczny rozrzut uzyskiwanych wyników.

Ostatni sorbent przebadano przy szybkościach dozowania równych 20, 30 i 40 kg/h (rys. 6). W przypadku obu usuwanych związków (SO_2 i HCl) najlepsza skuteczność została osiągnięta przy szybkości 40 kg/h, zaś najniższa przy 20 kg/h.

Rys. 5. Wpływ szybkości dozowania sorbentu 2 na proces usuwania HCl i SO₂Rys. 6. Wpływ szybkości dozowania sorbentu 3 na proces usuwania HCl i SO₂

4. WNIOSKI

Niniejsza praca jest kontynuacją wcześniejszych badań nad porównaniem skuteczności reagentów sodowych i wapniowych [16] w procesach usuwania gazów kwaśnych (SO₂ i HCl) w spalarniach odpadów.

Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepsza skuteczność usuwania SO₂ i HCl występuje przy użyciu sorbentu 1, czyli reagenta sodowego. Optymalna szybkość podawania sorbentu w tym wypadku wynosi 15–20 kg/h. Reagenty wapniowe wykazują nieco mniejszą skuteczność w tym procesie. Jednak podawane z odpowiednią szybkością również spełniają swoją rolę. W przypadku sorbentu 2 optymalne warunki uzyskuje się przy wszystkich badanych szybkościach dozowania. Sorbent 3 najlepszą skuteczność osiągnął w warunkach przepływu 40 kg/h.

Reasumując, całkowicie realne jest uzyskanie skuteczności usuwania gazów kwaśnych, zarówno SO₂ jak i HCl z gazów odlotowych ze spalarni odpadów na poziomie 98–99%, przy zastosowaniu suchej technologii oczyszczania spalin, z wykorzystaniem zarówno reagentów wapniowych, jak i sodowych.

LITERATURA

- [1] CHENG Ch.M., AMAYA M., LIN S., SU Q., WU M.Ch., BUTALIA T., WOLFE W., *Leaching characterization of dry flue gas desulfurization materials produced from different flue gas sources in China*, Fuel, 2017, Vol. 204, 195–205.
- [2] DAHLAN I., LEE K.T., MOHAMED A.R., *Development of dry methods for the removal of SO₂ and NO_x from Flue Gases- A Review*, Journal of Scientific & Industrial Research, 2013, Vol. 72, 83–87.
- [3] DZHONOVA-ATANASOVA D., RAZKAZOVA-VELKOVA E., LJUTZKANOV L., KOLEV N., KOLEV D., *Energy efficient SO₂ removal from flue gases using the method of Wellman-Lord*, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2013, Vol. 48, No. 5, 457-464.
- [4] GALOS K., SZLUGAJ J., BURKOWICZ A., *Źródła sorbentów wapiennych do odsiarczania spalin w Polsce w kontekście potrzeb krajowej energetyki*, Polityka Energetyczna, 2016, vol. 19, nr 2, 149–170.
- [5] GAREA A., HARRERA L., MARQUES A., IRABIEN A., *Kinetics of dry flue gas desulfurization at low temperatures using Ca(OH)₂: competitive reactions of sulfation and carbonation*, Chemical Engineering Science, 2001, Vol. 56, 1387–1393.
- [6] GAREA A., VIGURI J.R., IRABIEN A., *Kinetics of flue gas desulphurization at low temperatures: fly ash/calcium (3/1) sorbent behavior*, Chemical Engineering Science, 1997, Vol. 52, No. 5, 715–732.
- [7] GUTIÉRREZ ORTIZ F.J., OLLERO P., *A realistic approach to modeling an in-duct desulfurization process based on an experimental pilot plant study*, Chemical Engineering Journal, 2008, Vol. 141, 141–150.
- [8] IZQUIERDO J.F., FITÈ C., CUNILL F., IBORRA M., TAJERO J., *Kinetic study of the reaction between sulfur dioxide and calcium hydroxide at low temperature in a fixed-bed reactor*, Journal of Hazardous Materials B, 2000, Vol. B76, 113–123.
- [9] KRAMMER G., BRUNNER Ch., KHINAST J., STAUDINGER G., *Reaction of Ca(OH)₂ with SO₂ at Low Temperature*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, Vol. 36, 1410–1418.
- [10] KUROPKA J., KUBISA R., *Odsiarczanie spalin według suchej technologii FHW*, Ochrona Środowiska, 2000, vol. 1, nr 76, 31–34.
- [11] LIU Ch.F., SHIH S.M., LIN R.B., *Kinetics of the reaction of Ca(OH)₂/fly ash sorbent with SO₂ at low temperatures*, Chemical Engineering Science, 2002, Col. 57, 93–104.
- [12] MA X., KANEKO T., TASHIMO T., YOSHIDA T., KATO K., *Use of limestone for SO₂ removal from flue gas in the semidry FGD process with w powder-particle spouted bed*, Chemical Engineering Science, 2000, Vol. 55, 4643–4652.
- [13] RZEPECKA-SKRZAT A., *Suche metody odsiarczania spalin*, Ochrona Środowiska, 1996, vol. 2, nr 61, 39–43.
- [14] SIAGI Z.O., MBARAWA M., *An Overview of SO₂ Emissions Reduction Techniques*, R&D Journal, 2008. Vol. 24, No. 1, 26-33.
- [15] SRIVASTAVA R.K., JÓZEWICZ W., *Flue Gas Desulfurization: The state of the Art*, Journal of the Air & Waste Management Association, 2001, Vol. 51, No. 12, 1676–1688.
- [16] WIELGOSIŃSKI G., ZAWADZKA A., *Analiza skuteczności różnych reagentów w procesie usuwania HCl ze spalin metodą suchą w spalarni odpadów medycznych*. XI Konferencja Naukowo-Techniczna POL-EMIS 2012 – Ochrona Powietrza Atmosferycznego, Sienna–Czarna Góra, 13–16.06.2012.

EFFECT OF SELECTED PARAMETERS ON THE PROCESS
OF DRY FLUE GAS DESULPHURISATION

The paper presents the results of research on the dry desulphurization process carried out in a medical waste incinerator. In order to reduce sulfur dioxide emission, two calcium and one sodium reagents were tested. The tests were carried out in the range of inlet concentrations of SO₂ equal to 50–5000 mg/m³ and HCl concentrations in the range of 200–1600 mg/m³. The temperature of the desulfurization process was 130–180 °C. The reagents were tested for three values of reagent dispense rate. The efficiency approx. 70–99% of SO₂, and 50–99% of HCl emission reduction was obtained. The results of the tests showed that the best results of the flue gas purification were found for sodium reagent.

Kazimierz GAJ*

TRWAŁOŚĆ, TRANSFORMACJE I MECHANIZMY DEGRADACJI LOTNYCH METYLOSILOKSANÓW

Przedstawiono źródła emisji siloksanów oraz technologiczne, środowiskowe i zdrowotne przyczyny coraz większego zainteresowania tymi substancjami. Scharakteryzowano fizykochemiczne właściwości lotnych metylosiloksanów – zarówno w aspekcie wzrastającej liczby zastosowań, jak i potencjalnych zagrożeń. Przedyskutowano ich przemiany i mechanizmy degradacji w środowisku oraz możliwość atmosferycznego przenoszenia do odległych od źródeł emisji regionów i kumulowania w różnych matrycach środowiskowych.

1. WPROWADZENIE

Siloksany stanowią grupę związków krzemoorganicznych utworzonych na szkielecie powtarzających się wiązań $-Si-O-Si-$, przy czym do każdego atomu Si podłączone są grupy boczne. Mogą to być grupy organiczne (np. alkilowa, winylowa, fenyłowa, aminopropylowa), hydroksylowe lub wodorowe. Typową jest grupa alkilowa, a do najważniejszych alkilosiloksanów należą lotne metylosiloksany (LMS) (tabela 1). Ich właściwości różnią się istotnie, zależnie od stopnia polimeryzacji i struktury przestrzennej. Są to związki pochodzenia wyłącznie antropogenicznego.

Wzmoczone zainteresowanie siloksanami w ostatnich latach wynika zarówno z wielu przydatnych użytkowo ich właściwości, dzięki którym znalazły bardzo szerokie zastosowania, jak również z gwałtownego rozwoju wykorzystywania biogazu od połowy lat 90. Ich obecność w biogazie okazała się źródłem poważnych problemów technologicznych [11].

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Inżynierii i Ochrony Atmosfery, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,50-370 Wrocław.

Tabela 1. Zestawienie podstawowych LMS

Nazwa chemiczna	Skrót	Nr CAS	Formuła chemiczna
Heksametylodisiloksan	L2	107-46-0	$\text{Si}_2\text{-O-(CH}_3)_6$
Oktametylotrisiloksan	L3	107-51-7	$\text{Si}_3\text{-O}_2\text{-(CH}_3)_8$
Dekametylotetrasiloksan	L4	141-62-8	$\text{Si}_4\text{-O}_3\text{-(CH}_3)_{10}$
Dodekametylopentasiloksan	L5	141-63-9	$\text{Si}_5\text{-O}_4\text{-(CH}_3)_{12}$
Heksametylocyklotrisiloksan	D3	541-05-9	$\text{Si}_3\text{-O}_3\text{-(CH}_3)_6$
Oktametylocyklotetrasiloksan	D4	556-67-2	$\text{Si}_4\text{-O}_4\text{-(CH}_3)_8$
Dekametylocyklopentasiloksan	D5	541-02-6	$\text{Si}_5\text{-O}_5\text{-(CH}_3)_{10}$
Dodekametylocykloheksasiloksan	D6	540-97-6	$\text{Si}_6\text{-O}_6\text{-(CH}_3)_{12}$

Siloksany zaczęto rozważać jako potencjalne zanieczyszczenia od niespełna dwóch dekad, pomimo tego że są obecne w naszym codziennym życiu od prawie 70 lat – głównie w postaci powszechnie stosowanych środków do pielęgnacji ciała (szampony, żele pod prysznic, kremy, dezodoranty, antyperspiranty itp.). Ze względu na takie właściwości, jak: niskie napięcie powierzchniowe, hydrofobowość, brak zapachu i barwy, stabilność termiczna, wysoka odporność na utlenianie, promieniowanie UV i biodegradację, oprócz kosmetyków, znalazły szereg zastosowań przemysłowych, np. do produkcji rozpuszczalników, środków czyszczących, przeciwpieńnych, zmiękczejących, odłuszczejących i impregnujących, klejów, farb wodoodpornych, uszczelniaczy, olejów smarowych, środków medycznych i in. Większość siloksanów jest wykorzystywana jako monomery w produkcji polimerów silikonowych, w których mogą występować jako intencjonalne składniki lub niezwiązane zanieczyszczenia.

Szczególne ryzyko, ze względu na powszechne stosowanie, związane jest z ich wykorzystywaniem w kosmetykach. Dotyczy to zwłaszcza D5, którego udział wynosi od 0,01% w kremach, do ponad 35% w dezodorantach [5] i D4 (od 0,1% do 54% [10]). Badania kosmetyków obecnych na rynku w Portugalii [3] wykazały obecność LMS w 96% analizowanych próbek. Liczne testy przeprowadzone na szczurach wykazały, że mogą uszkadzać wątrobę i płuca oraz powodować zaburzenia endokrynologiczne i immunologiczne, co może wpływać na cykl reprodukcyjny. Zaobserwowano również statystycznie istotny wzrost zachorowań na gruczolaka macicy po poddaniu zwierząt długotrwałym inhalacjom par D4 i D5. Ponadto D5 i L2 mogą działać drażniąco na skórę, oczy i drogi oddechowe.

Główne powody rosnącego zaniepokojenia wzrastającym obciążeniem środowiska tymi nienaturalnymi substancjami są następujące:

- względna trwałość, sprzyjająca ich rozprzestrzenianiu na znacznym obszarze i akumulacji w różnych komponentach środowiska,
- lipofilność, stwarzająca ryzyko ich bioakumulacji,
- słaba podatność na biodegradację,
- potencjał toksyczny niektórych z nich, wykazany w badaniach na zwierzętach.

Ze względu na ww. zagrożenia, jak również gwałtownie rosnącą wielkość produkcji i skalę zastosowań, analiza dróg migracji i transformacji LMS w środowisku, będąca głównym celem niniejszego artykułu, jest dziś szczególnie ważna.

2. ISTOTNE ŚRODOWISKOWO WŁAŚCIWOŚCI LMS

Właściwości LMS są silnie zróżnicowane (tabela 2). Cykliczne (cLMS) są bardziej stabilne od liniowych (ILMS), które mogą rozkładać się samoistnie do L2. Wśród cLMS względnie małą prężność par wykazuje D6, który ma z kolei bardzo silne zdolności do adsorbowania się na różnych materiałach (stąd obecność jego par w powietrzu jest nieznacząca). Najbardziej niestabilnym chemicznie jest D3 – ze względu na dużą prężność par odparowuje względnie szybko w warunkach otoczenia. Generalnie, wysokie prężności par i słaba rozpuszczalność w wodzie większości LMS skutkują wysokimi współczynnikami podziału powietrze–woda (K_{AW}) i wysokimi stałymi Henry’ego. Świadczy to o silnej tendencji do ich uwalniania z fazy wodnej do powietrza. Z punktu widzenia migracji LMS w środowisku, istotne są też wysokie współczynniki podziału oktanol–węgiel organiczny (K_{OC}) i oktanol–woda (K_{OW}), które wskazują na ich silną tendencję do adsorbowania się na materii organicznej. Jest to jeden z powodów ich stosunkowo wysokich stężeń w biogazach pochodzących z osadów ściekowych. Z kolei wartości współczynnika podziału oktanol–powietrze (K_{OA}) są względnie małe, co oznacza, że prawdopodobieństwo ich wydzielania z powietrza na aerozolah i deponowania na powierzchniach terenu jest niewielkie.

Tabela 2. Ważne środowiskowo właściwości fizykochemiczne podstawowych LMS

Kon-gener	Rozpuszczalność w wodzie, 25 °C, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Stała Henry’ego, 25 °C, $\text{kPa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$	Prężność par 25 °C, Pa	Temp. wrzenia °C, 101,3 kPa	Temp. topnienia, °C	Log K_{OW} , 25 °C	Log K_{OC} , 25 °C	Log K_{OA} , 25 °C
	[17]	[17]	[4]	[4]	[4]	[17]	[15]	[22]
L2	930	486	5613	101	-66	5,24	3,75	2,98
L3	34	2027	445	152	-80	6,6	4,37	3,77
L4	6,7	11146	50	195	-76	8,21	4,80	4,64
L5	0,3	27358	13	232	-80	9,61	5,54	b.d.
D3	1560	152	1160	135	64	5,64	3,55	b.d.
D4	56,2	1210	141	176	17,5	6,74	4,17	4,31
D5	17	3354	27	210	-38	8,03	4,60	4,95
D6	5,1	4945	3	245	-3	9,06	5,08	5,77

3. TRWAŁOŚĆ, MIGRACJE I PRZEMIANY LMS W ŚRODOWISKU

Większość cLMS wykorzystywanych w środkach higieny trafia bezpośrednio do atmosfery. Te, które są mniej lotne i cięższe, częściowo są spłukiwane do kanalizacji i trafiają na oczyszczalnie ścieków. Pozostałe, wraz z zużytymi opakowaniami, są wywożone na składowiska. Dominującym siloksanem w ściekach (>90%) jest D5. Na oczyszczalniach ulegają one biodegradacji w niewielkim stopniu. W większości są uwalniane do powietrza w komorach napowietrzania. Inną drogą ich usuwania ze ścieków jest adsorpcja na flokułach osadu czynnego. Dotyczy to zwłaszcza D6 oraz, w mniejszym stopniu, D5 i D4.

LMS mogą ulegać tlenowemu rozkładowi przez bakterie *Pseudomonas* [1], jednak jest to proces bardzo wolny (czas połowicznego rozpadu ($\tau_{1/2}$) D5 wynosi ponad 1000 d [20]). Rozkład rozpoczyna się od hydrolitycznego rozerwania pierścieni cLMS, następnie powstają oligomeryczne diole siloksanowe, a produktem końcowym jest dimetylosilanol. Znacznie szybszy jest rozkład beztlenowy. Xu i in. [21] badając beztlenowy rozkład cLMS w osadzie czynnym wykazali, że po 60 h stopień degradacji D4 i D5 wynosi 44,4–62,8%, a D3 i D6 3–1,8%.

Osady ściekowe, wraz z zaadsorbowanymi na ich powierzchni LMS, mogą być deponowane na składowiskach, suszone i spalane, kompostowane i wykorzystywane do wzbogacania i nawożenia gleby, lub poddawane fermentacji w ramach procesu ich stabilizacji, trafiając do biogazu (głównie D4 i D5). Zależnie od zastosowanej procedury, mogą więc migrować do różnych komponentów środowiska.

3.1. TRWAŁOŚĆ I PRZEMIANY LMS W WODZIE

Praktycznie jedynym mechanizmem rozkładu LMS w wodzie jest hydroliza. Jej efektywność jest różna, zależnie od pH, temperatury i obecności katalizatorów w postaci kwasów lub zasad. Połowiczny rozkład LMS w tym medium trwa od kilku godzin do kilku miesięcy. Te, które są mniej lotne i lepiej rozpuszczalne w wodzie (np. L3) trafiają do odbiorników wraz z oczyszczonymi ściekami. W wodach powierzchniowych o obojętnym odczynie hydroliza LMS jest stosunkowo wolna (dla D4 $\tau_{1/2}$ w temperaturze 10 °C wynosi ponad 20 d a dla D5 ponad rok). Przy pH = 4 i 9 jej szybkość gwałtownie wzrasta i w temperaturze jw. $\tau_{1/2}$ wynosi od kilku godzin dla D4 do kilku dni dla D5 [6]. Jeśli LMS zwiążą się z osadami dennymi, ich rozkład trwa jeszcze dłużej – od ok. 290 d dla D4 do kilku lat dla D5 (10 °C) [7]. Większa trwałość dla większych molekuł wynika z większej hydrofobowości i zdolności do adsorpcji (większy K_{oc}).

3.2. TRWAŁOŚĆ I PRZEMIANY LMS W GLEBIE

Zasadniczym źródłem siloksanów w glebach jest użytkowanie rolnicze osadów ściekowych. Po aplikacji większość LMS ulega szybkiemu ulotnieniu do powietrza. Pozostała część adsorbuje się na materii gleby i podlega hydrolitycznej degradacji. Jej efektywność zależy głównie od typu gleby, wilgotności oraz zawartości substancji organicznych i mineralnych. Te ostatnie działają jak katalizatory. Ciekawym zjawiskiem, potwierdzonym przez wielu badaczy, jest silna zależność hydrolizy od wilgotności gleby – im bardziej sucha, tym hydroliza jest bardziej intensywna. Jej szybkość rośnie od 3 do 5 rzędów przy zmianie wilgotności gleby od stanu nasycenia do stanu powietrzno-suchego [14]. W tym drugim przypadku (22 °C) $\tau_{1/2}$ dla cLMS wynosi od kilku minut do 3 dni, a dla lLMS – od 6 h do 4 dni. Gdy gleba jest wilgotna czas rozkładu w temperaturze j.w. ulega wyraźnemu wydłużeniu – np. dla L2 wynosi powyżej 400 d, a dla D6 – powyżej 200 d [6].

3.3. TRWAŁOŚĆ I PRZEMIANY LMS W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

Z atmosfery LMS mogą być usuwane przez mokrą lub suchą depozycję lub przemiany chemiczne. Dwa pierwsze mechanizmy, ze względu na ich słabą rozpuszczalność w wodzie i dużą prężność par, są do pominięcia. Głównym mechanizmem rozpadu LMS w powietrzu jest utlenianie rodnikami $\bullet\text{OH}$ [12]. Nie stwierdzono bezpośredniego wpływu innych utleniaczy (np. rodników O_3 i NO_3) na stężenia LMS. Produktami procesu są głównie silanole – związki znacznie lepiej rozpuszczalne w wodzie, o mniejszej prężności par oraz mniejszym potencjale toksycznym i bioakumulacyjnym. Z atmosfery są łatwo usuwane przez mokrą depozycję i mogą podlegać dalszemu rozkładowi – do SiO_2 , CO_2 i H_2O . Mogą również kondensować na powierzchniach cząstek pyłu zawieszonego i podlegać wraz z nim suchej depozycji. Czas połowicznego zaniku LMS w powietrzu wynosi od kilku godzin do kilkunastu dni, zależnie od stężenia $\bullet\text{OH}$, temperatury i wilgotności powietrza oraz obecności aerozoli mineralnych. W przypadku L2 i L3 średni $\tau_{1/2}$ wynosi ok. tygodnia [16], a w przypadku cLMS – od ~14d dla D4, ~10 d dla D5 i ~7 d dla D6 [6–9]. Dla wszystkich analizowanych LMS $\tau_{1/2}$ przekracza 2 d, co, zgodnie z [19], oznacza że należą one do substancji o dużym potencjale do dalekiego transportu („long-range transport” (LRT)).

4. POTENCJAŁ I ZASIĘG ATMOSFERYCZNEGO TRANSPORTU LMS

Po wprowadzeniu do środowiska, LMS przemieszczają się pomiędzy jego komponentami, ulegając fizycznym, chemicznym i biologicznym transformacjom. Ze względu na dużą prężność par i lotność, głównie rezydują w powietrzu atmosferycznym,

w którym mogą być przenoszone w regiony znacznie odległe od źródeł emisji. Jak wykazały badania modelowe [20], zasięg tego transportu może przekraczać 5000 km. Yucuis i in. [25] badali dobową zmienność stężeń LMS, wykazując jej ścisłą korelację ze zmiennością stężeń rodników $\bullet\text{OH}$ w powietrzu, związaną ze zmiennością promieniowania UV. Zaobserwowali również, że stosunek stężeń D5/D4 był tym większy, im większa była gęstość zaludnienia w badanym rejonie. Oznacza to, że udział D4 wzrasta z odległością od miejsc uwolnienia LMS, co może wynikać z dłuższego $\tau_{1/2}$ D4 w stosunku do D5.

Zdolność do LRT jest często wyrażana w postaci charakterystycznej odległości transportu (COT), w obrębie której 63% przenoszonej substancji jest usuwana z atmosfery. Kryterium kwalifikacji do substancji o dużym potencjale LRT zaproponowane przez Beyera i in. [2] na poziomie COT > 2000 km jest spełnione przez większość analizowanych LMS. Oszacowana modelowo COT dla D4, D5 i D6 wynosi odpowiednio: 5254, 3438 i 2963 km [7–9]. Oznacza to, że mogą być transportowane do tak odległych regionów, jak Arktyka. Potwierdziły to pomiary [13]. Wykryte stężenia były rzędu ng/m^3 , a ich zmienność odpowiadała fluktuacjom stężenia $\bullet\text{OH}$. Kluczowe pozostaje pytanie, czy w tych odległych regionach LMS mogą podlegać depozycji, zanieczyszczając lokalne ekosystemy. Obliczenia modelowe [23,24] wykazały, że w przypadku D4 i D5 jest to mało prawdopodobne, głównie ze względu na duże współczynniki K_{AW} i małe K_{OA} dla tych substancji.

5. PODSUMOWANIE

Z powodu szerokiego zakresu zastosowań i wciąż rosnącej wielkości produkcji siloksanów i silikonów, emisja LMS znacząco wzrasta w ostatnich latach. Ze względu na dużą lotność, większość z nich jest emitowana bezpośrednio do powietrza. Pozostałe trafiają do kanalizacji i na oczyszczalnie ścieków oraz na składowiska odpadów, z których również uwalniają się do powietrza. Niewielka ich część, wraz z osadami ściekowymi (na których dobrze się adsorbują), migruje do gleb bądź zasila biogazy. Te lepiej rozpuszczalne w wodzie i o mniejszej prężności par trafiają do wód powierzchniowych i mogą kumulować się w osadach dennych. W ostatnich latach ukazało się wiele doniesień o ich coraz powszechniejszym wykrywaniu w różnych matrycach środowiskowych, również tych znacznie odległych od miejsc ich uwolnienia. Pomimo dużego postępu wiedzy w zakresie ich właściwości, przemian w środowisku i toksycznych oddziaływań na zwierzęta, nadal mało wiemy o wpływie LMS na ludzi i ekosystemy oraz potencjale bioakumulacyjnym i biokoncentracyjnym. Niektóre z nich są podejrzewane o kancerogenność (dotyczy to głównie D5, ale – w mniejszym stopniu – również D4), upośledzanie systemu reprodukcyjnego, wątroby i płuc (D4) oraz drażniący wpływ na skórę, oczy i drogi oddechowe (np. L2), a wiedza na temat toksyczności pozostałych LMS jest bardzo ograniczona. Wykazano, że są względnie

trwale i jako związki lipofilne, mają duży potencjał bioakumulacyjny. Ale jak dotąd nie wprowadzono żadnych restrykcji prawnych ograniczających ich stosowanie i emisje. Brak jest dopuszczalnych stężeń LMS w powietrzu. Nie przeprowadza się więc żadnych kontroli w tym zakresie. Nie dotyczą ich ograniczenia dla VOC, ani TZO. Jedynie D4 i D5 zostały zarejestrowane w REACH [18]. Praktycznie jedynymi mechanizmami rozpadu LMS są: utlenianie za pośrednictwem rodników $\bullet\text{OH}$ w powietrzu oraz hydroliza w wodach i glebach. Ich $\tau_{1/2}$ sięgać może kilkunastu dni w atmosferze, roku w wodzie i glebie, do wielu lat w osadach dennych. Ze względu na długi czas narażenia, szczególne zagrożenie mogą stwarzać dla organizmów wodnych.

Najprostszym sposobem ograniczenia narażenia jest stopniowe zastępowanie LMS przez substancje o podobnych właściwościach fizycznych, ale o mniejszym potencjale toksycznym, np. oparte na glikolach i parafinach. Dalsze badania powinny być poświęcone metodom ich usuwania ze ścieków, osadów ściekowych i biogazu.

W oparciu o aktualny stan wiedzy trudno jest dziś przewidzieć, jaki będzie długoterminowy efekt oddziaływania tych obcych dla środowiska substancji na zdrowie ludzi i ekosystemy.

LITERATURA

- [1] ACCETTOLA F., GUEBITZ G.M., SCHOEFTNER R., *Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies*, Clean Techn. Environmetal Policy, 2008, 10, 211–218.
- [2] BEYER A, MACKAY D, MATTHIES M i in., *Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants*, Environ. Sci. Technol., 2000, 34(4), 699–703.
- [3] CAPELA D., ALVES A., HOMEM V., SANTOS L., *From the shop to the drain – volatile methylsiloxanes in cosmetics and personal care products*, Environ. Int., 2016, 92–93, 50–62.
- [4] ChemSpider, RSC, UK, Cambridge, <http://www.chemspider.com/>, (15.03.2018).
- [5] DUDZINA T., GOETZ N., BOGDAL C. i in., *Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products*, Environ. Int., 2014, 62, 86–94.
- [6] ECHA, <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances>, (10.03.2018).
- [7] Environment Canada, *Screening assessment for the challenge octamethylcyclotetrasiloxane*, 2008. <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=en&n=2481b508-1>, (26.01.2018).
- [8] Environment Canada, *Screening assessment for the challenge decamethylcyclopentasiloxane*, 2008. <https://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=13CC261E-1>, (26.01.2018).
- [9] Environment Canada, *Screening assessment for the challenge dodecamethylcyclohexasiloxane*, 2008, https://www.ec.gc.ca/ese-ees/FC0D11E7-DB34-41AA-B1B3-E66EFD8813F1/batch2_540-97-6_en.pdf (26.01.2018).
- [10] European Commission, *Opinion on cyclomethicone. Octamethylcyclotetrasiloxane (cyclotetrasiloxane, D4) and decamethylcyclopentasiloxane (cyclopentasiloxane, D5)*. Scientific Committee on Consumer Safety, 2010, SCCS/1241/10.
- [11] GAJ K., CIOŁEK J., PAKULUK A., STEININGER M., *Siloksany w biogazie – geneza, zagrożenia, problemy analityczne*, GWiTS 2014, 88(10), 394–397.
- [12] GAJ K., PAKULUK A., *Volatile methyl siloxanes as a potential hazardous air pollutants*, Pol. J. Environ. Stud., 2015, 24(3), 937–943.
- [13] GENUALDI S, HARNER T, CHENG Y i in., *Global distribution of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in air*. Environ. Sci. Technol., 2011, 45(8), 3349–3354.

- [14] MACKAY D., COWAN-ELLSBERRY E.C., POWEL D.E. i in. *Decamethylcyclopentasiloxane (D5) environmental sources, fate, transport, and routes of exposure*. Environ. Toxicol. Chem., 2015, 34(12), 2689–2702.
- [15] MAZZONI S.M., ROY S., GRIGORAS S., *Eco-relevant properties of selected organosilicon materials*, [w]: *Organosilicon materials. The handbook of environmental chemistry* pod red. G. Chandra, Springer-Verlag, Berlin 1991, 3, 52–81.
- [16] OECD *Hexamethyldisiloxane (HMDS)*. SIDS Initial Assessment Profile. CoCAM 1, US/ICCA, 2011, <http://webnet.oecd.org/Hpv/UI/handler.axd?id=98264d1f-2476-42fb-ade8-0fc8485bae4c>, (14.01.2018).
- [17] PBT Profiler, under contract to the US EPA, <http://www.pbtprofiler.net>, (26.01.2018).
- [18] REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), Official Journal of the European Union, Brussels 2011.
- [19] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Annex D, amended in 2009. The Secretariat of the Stockholm Convention, UNEP, 2010.
- [20] WANG D.G., NORWOOD W., ALAEE M., i in. *Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment*, Chemosphere, 2013, 93, 711–725.
- [21] XU L., SHI Y., CAI Y., *Occurrence and fate of volatile siloxanes in a municipal wastewater treatment plant of Beijing, China*, Water. Res., 2013, 47, 715–724.
- [22] XU S., KROPSCOTT B., *Octanol/air partition coefficients of volatile methylsiloxanes and their temperature dependence*, J. Chem. Eng. Data, 2013, 58, 136–142.
- [23] XU S., WANIA F., *Chemical fate, latitudinal distribution and long-range transport of cyclic volatile methylsiloxanes in the global environment: A modeling assessment*, Chemosphere 2013, 93, 835–843.
- [24] XU S., *Long range transport potential of volatile methylsiloxanes*, [w]: *Workshop of the latest development on the evaluation method of Environmental Fate & Bioaccumulation*, The Society of Silicon Chemistry Japan, Symposium in Tokyo, 2014, 19–25.
- [25] YUCUIS R.A., STANIER C.O., KERI C., HORNBUCKLE K.C. *Cyclic siloxanes in air, including identification of high levels in Chicago and distinct diurnal variation*, Chemosphere, 2013, 92(8), 905–910.

PERSISTENCY, TRANSFORMATION AND DEGRADATION MECHANISMS OF VOLATILE METHYLSILOXANES

The main sources of siloxanes release and the technological, environmental and health reasons for the growing interest in them are presented. The physical and chemical properties of selected volatile methylsiloxanes are characterized with regard to both the increasing number of their applications and the impact on ecosystems and humans. Their transformations and degradation mechanisms in the environment, long-range transport potential, and fate in some environmental compartments are discussed.

*jakość powietrza, pył zawieszony PM₁₀,
czujniki optyczne, niepewność pomiarowa*

Jacek GĘBICKI*, Bartosz SZULCZYŃSKI*, Tomasz KOŁAKOWSKI**

ZASTOSOWANIE NISKOKOSZTOWYCH CZUJNIKÓW PM₁₀ DO MONITORINGU JAKOŚCI POWIETRZA ATMOSFERYCZNEGO

W pracy przedstawiono wyniki testu terenowego przeprowadzonego na terenie Gdańska w okresie od 07-02-2018 do 24-02-2018 w celu wykazania wiarygodności uzyskiwanych wyników za pomocą komercyjnych czujników PM₁₀ działających na zasadzie laserowego licznika cząstek w stosunku do metody odniesienia. Ponadto, opisano sposób określania niepewności pomiarowej oparty na unijnym przewodniku „Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods. EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence”. Wykazano, że czujniki komercyjne w stosunku do metody odniesienia charakteryzują się niepewnością pomiarową przekraczającą wartość dopuszczalną i nie spełniają warunków równoważności jakości uzyskiwanych wyników.

1. WPROWADZENIE

W powietrzu atmosferycznym znajdują się cząstki pyłu zawieszzonego pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego, które mogą wywołać negatywny wpływ na zdrowie i życie człowieka. Zważywszy na rozmiary, trwałość oraz zawartość substancji chemicznych pył zawieszony PM₁₀ uznawany jest za szkodliwy. Cząstki takie są w stanie penetrować powietrze do obszaru wymiany gazowej płuc. Inhalowany do płuc powoduje objawy różnicowane w zależności od stężenia, czasu ekspozycji, narażenia na czynniki pochodzenia środowiskowego oraz zwiększonej podatności osobniczej. Cząstki pyłu PM₁₀ przyczyniają się do zwiększenia zaostrzeń objawów chorób alergicznych np. astmy, kataru siennego i zapalenia spojówek. Cząstki o niższych średnicach (PM_{2,5} czy PM_{1,0}) mogą przenikać do krwi, a najnowsze badania wskazują, że wpływają także na rozwój płodu oraz zdrowie kobiet w ciąży [1, 2]. Znaczny wpływ na emisję pyłów do

* Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska.

** Agencja Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej (ARMAAG), Brzozowa 15A, 80-243 Gdańsk.

środowiska ma działalność antropogeniczna. Prowadzenie działalności gospodarczej lub praca zakładów przemysłowych powoduje emisję zanieczyszczenia głównie w sposób zorganizowany. Na terenach mieszkalnych największy wpływ na jakość powietrza ma emisja niska pochodząca z sektora komunalno-bytowego oraz emisja liniowa ze źródeł ruchomych. Transport pojazdów, spalanie paliw oraz ogrzewanie mieszkań, zwłaszcza przy użyciu przestarzałej aparatury i kotłów, powoduje wprowadzenie do atmosfery związków pochodzących z niepełnego spalania. Ponadto wzmożony ruch uliczny w dużych miastach może spowodować powstanie liniowych obszarów zwiększonej emisji pyłów, a w konsekwencji w połączeniu z emisją powierzchniową z obszarów mieszkalnych pogorszenie jakości powietrza na danym terenie.

Zgodnie z wytycznymi zawartymi w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r., w sprawie jakości czystszej powietrza w Europie, Unia Europejska ustanowiła wymagania co do dopuszczalnych stężeń pyłu w powietrzu atmosferycznym i zobowiązała kraje członkowskie do podejmowania skutecznych działań w razie przekraczania dopuszczalnych wartości. Podstawą określenia działań mających na celu redukcję poziomu zanieczyszczeń powietrza jest prowadzenie monitoringu jakości powietrza. W ten sposób ustawodawstwo prawne narzuca konieczność obiektywnego pomiaru ilości pyłu w powietrzu atmosferycznym. Do monitorowania stężenia pyłu zawieszonego PM_{10} wykorzystuje się metodę odniesienia którą zgodnie z normą PN-EN12341 jest metoda grawimetryczna. Pomiar tą metodą daje stężenie pyłu uśrednione w ciągu 24 godzin, przy czym wyniki pomiaru nie są dostępne natychmiast (filtr z zawartym pyłem poddawany jest w laboratorium stabilizacji w ustalonych przez normę warunkach temperatury i wilgotności). Z wielu względów potrzebny jest także pomiar dający stężenie uśrednione w krótszym okresie czasu (np. 1 godziny) i dostępny niemal natychmiast. W związku z tym, w procesie oceniania jakości powietrza wykorzystywane są również wyniki ze stanowisk mierzących stężenia pyłu PM_{10} metodami automatycznymi oraz innymi metodami, o ile zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy potrafią wykazać, iż wyniki uzyskane daną metodą są równoważne z metodą odniesienia [3].

Dostępne na rynku czujniki PM_{10} (laserowe liczniki cząstek) charakteryzują się różną charakterystyką metrologiczną, wymiarami fizycznymi oraz ceną. Taka sytuacja powoduje że potencjalni nabywcy tych czujników nie zwracają uwagi na to jakiej jakości uzyska się wyniki i czy te wyniki można uznać za wiarygodne. Podstawowym błędem który się popełnia jest przyjęcie *a priori*, że podane przez producenta dane charakteryzujące czujnik są danymi zapewniającymi wysoka jakość uzyskiwanych wyników. Niestety tak nie jest i aby uznać dany czujnik za czujnik charakteryzujący się odpowiednio wysoką jakością uzyskiwanych wyników z określoną niepewnością pomiarową w stosunku do metod odniesienia należy przeprowadzić testy terenowe „side by side” z metoda odniesienia. Na podstawie przeprowadzonych testów i przy użyciu odpowiednich narzędzi statystycznych zaproponowanych m.in. w unijnych przewodnikach można

dopiero wtedy określić czy dany czujnik może spełniać wymogi stawiane wynikom o określonej jakości i niepewności pomiarowej. Dostępne na rynku czujniki nie posiadają takiej dokumentacji świadczącej o przeprowadzonych testach i rzetelnym określeniu niepewności pomiarowej w stosunku do metody referencyjnej.

W pracy podjęto się próby przeprowadzenia testów terenowych dla dwóch komercyjnych czujników PM₁₀ i na podstawie nienormatywnego przewodnika „Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods. EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence” określić niepewność pomiarową w stosunku do metody odniesienia.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. OKREŚLANIE JAKOŚCI POMIAROWEJ DLA CZUJNIKÓW PM₁₀

Kryteria akceptacji metody niereferencyjnej (w tym przypadku czujników PM₁₀) jako równoważnej metodzie odniesienia w teście terenowym są następujące:

- rozszerzona względna niepewność U dla pomiarów równoległych mniejsza niż 25% (porównanie pomiarów równoległych poprzez zastosowanie regresji ortogonalnej);
- współczynnik nachylenia prostej „b” nie istotnie różny od jedności, współczynnik przecięcia osi „a” (wyraz wolny) nie istotnie różny od zera.

W przypadku nie spełnienia kryteriów akceptacji przeprowadza się proces szacowania współczynnika korekcyjnego bądź równania korekcyjnego. Brak współczynnika korekcyjnego bądź równania korekcyjnego (niepewność rozszerzona nadal powyżej 25%) skutkuje odrzuceniem metody niereferencyjnej i uznanie jej za nie równoważną metodzie odniesienia.

Niepewność pomiarową u_p uzyskaną poprzez zastosowanie regresji ortogonalnej wyznacza się z równania (1):

$$u_p^2 = \frac{RSS}{n-2} - u_{RM}^2 + [a + (b-1)LV]^2 \quad (1)$$

gdzie: n to liczba równoległych pomiarów, a – wyraz wolny prostej otrzymany z regresji, b – współczynnik nachylenia prostej otrzymany z regresji, L – dopuszczalny poziom stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu uśredniony do 24 h (dla PM₁₀ – 50 µg/m³), u_{RM}^2 – niepewność pomiarowa pomiędzy dwoma pobornikami referencyjnymi obliczona z zależności (2),

$$u_{RM}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_1 - x_2)^2}{2n} \quad (2)$$

gdzie: x_1 i x_2 wyniki pomiarów równoległych dwóch poborników referencyjnych. Wartość u_{RM} powinna spełniać zależność (3):

$$u_{RM} \leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \quad (3)$$

Występujący w równaniu (1) parametr RSS jest to szczałkowe odchylenie standardowe obliczone z zależności (4):

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_{CM} - a - bx_{RM})^2 \quad (4)$$

gdzie: y_{CM} wyniki uzyskane metodą niereferencyjną, x_{RM} wyniki uzyskane metodą odniesienia.

Niepewność względną u_w wyznacza się z zależności (5):

$$u_w = \frac{u_p}{LV} * 100\% \quad (5)$$

Jeżeli niepewność rozszerzona U zdefiniowana równaniem (6), jest na poziomie $\leq 25\%$, wówczas metoda niereferencyjna jest równoważna z 95% prawdopodobieństwem metodzie odniesienia.

$$U = ku_w \quad (6)$$

gdzie: k – współczynnik rozszerzenia wynoszący 2 dla 95% poziomu ufności.

W przeciwnym razie należy przeprowadzić proces korekcji. Szacowanie współczynnika korekcyjnego lub równania korekcyjnego zachodzą w przypadku kiedy współczynniki ortogonalnej regresji liniowej a i b są statystycznie istotne lub rozszerzona niepewność jest na poziomie $\geq 25\%$. Występują wówczas trzy przypadki:

- b istotnie różne od jedności, a nie istotnie różne od zera, korekcja polega na podzieleniu przez wartość współczynnika b wyników otrzymanych z metody niereferencyjnej y_{CM} i sprawdzeniu poprzez zastosowanie nowej regresji ortogonalnej czy niepewność rozszerzona jest na poziomie $\leq 25\%$ i współczynniki nowej regresji są statystycznie nie istotne,
- b nie istotnie różne od jedności, a istotnie różne od zera, korekcja polega na odjęciu wartości współczynnika a od wyników otrzymanych z metody niereferencyjnej y_{CM} i sprawdzeniu poprzez zastosowanie nowej regresji ortogonalnej czy niepewność rozszerzona jest na poziomie $\leq 25\%$ i współczynniki nowej regresji są statystycznie nie istotne,
- b istotnie różne od jedności, a istotnie różne od zera, korekcja polega na odjęciu wartości współczynnika a od wyników otrzymanych z metody niereferencyjnej y_{CM} i sprawdzeniu poprzez zastosowanie nowej regresji ortogonalnej czy niepewność rozszerzona jest na poziomie $\leq 25\%$ i współczynniki nowej regresji są statystycznie nie istotne,

cyjnej y_{CM} , a następnie podzieleniu tak otrzymanych wyników przez wartość współczynnika b i sprawdzeniu poprzez zastosowanie nowej regresji ortogonalnej czy niepewność rozszerzona jest na poziomie $\leq 25\%$ i współczynniki nowej regresji są statystycznie nie istotne.

W przypadku kiedy żadna z przedstawionych wyżej sytuacji nie będzie miała miejsca wówczas należy uznać metodę niereferencyjną za nie równoważną metodzie odniesienia.

2.2. BADANIA TERENOWE

Do badań terenowych użyto dwóch komercyjnych czujników PM_{10} , których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka czujników pyłu PM_{10} użytych do badań terenowych

Nazwa czujnika	PMS A003	SDS 021
Producent	Plantower	Nova Fitness Co., Ltd.
Zakres pomiarowy	0–1000 $\mu\text{m}/\text{m}^3$	0–1000 $\mu\text{m}/\text{m}^3$
Rozdzielczość	$\pm 1 \mu\text{m}/\text{m}^3$	brak danych
Czas odpowiedzi	1–10 s	1 s
Zakres temperaturowy	$-10 \div 60 \text{ }^\circ\text{C}$	$-10 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$
Zakres wilgotności względnej	0÷99%	0÷70%
Wymiar	38 × 35 × 12 mm	42 × 32 × 24 mm

Przykładowo na rys. 1 przedstawiono wygląd zewnętrzny czujnika PMS A003.



Rys. 1. Czujnik pyłu PM_{10} typu PMS A003

Czujniki zainstalowano na stacji odniesienia Fundacji ARMAAG w Gdańsku Wrzeszczu w celu przeprowadzenia testu terenowego. Test przeprowadzono w dniach od 07-02-2018 do 24-02-2018. Na rysunku 2 przedstawiono widok zamontowanych czujników PM_{10} na obudowie ochronnej pobornika odniesienia.



Rys. 2. Zamontowane czujniki PM_{10} (biała skrzynka) na obudowie ochronnej stacji odniesienia zlokalizowanej w Gdańsku Wrzeszczu

3. OMÓWIENIE UZYSKANYCH WYNIKÓW

3.1. TEST TERENOWY

W tabeli 2 przedstawiono arkusz kalkulacyjny opisujący oszacowanie niepewności pomiarowej czujnika Plantower PMS A003 względem metody odniesienia. Na podstawie uzyskanych informacji można zauważyć, że niepewność pomiarowa wynosi $2 \times 86,62 = 173,24\%$ i nie spełnia zakładanego kryterium wynoszącego 25%. Zastosowanie korekcji uzyskanych wyników również nie przyniosło oczekiwanego rezultatu, ponieważ rozszerzona niepewność pomiarowa była na poziomie $2 \times 17,51 = 35,02\%$.

W tabeli 3 przedstawiono arkusz kalkulacyjny opisujący oszacowanie niepewności pomiarowej tym razem dla czujnika Nova Fitness SDS 021 względem metody odniesienia. Na podstawie uzyskanych informacji można zauważyć, że niepewność pomiarowa wynosi $2 \times 38,71 = 77,42\%$ i nie spełnia zakładanego kryterium wynoszącego 25%. Zastosowanie korekcji uzyskanych wyników również nie przyniosło

oczekiwanego rezultatu, ponieważ rozszerzona niepewność pomiarowa była na poziomie $2 \times 21,69 = 43,38\%$.

Tabela 2. Arkusz kalkulacyjny szacujący niepewność pomiarową czujnika Plantower PMS A003 względem metody odniesienia

PM10			Equivalence field test			Number of data points:			18		
UNCORRECTED DATA						INTERCEPT CORRECTION					
<i>REGRESSION OUTPUT</i>						<i>REGRESSION OUTPUT</i>					
slope b			1,83	significant		slope b			1,83	significant	
uncertainty of b			0,11			uncertainty of b			0,11		
intercept a			-0,40	not significant		intercept a			0,00	not significant	
uncertainty of a			5,92			uncertainty of a			5,92		
<i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i>						<i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i>					
random term			13,01	ug/m3		random term			14,29	ug/m3	
bias at LV			41,31	ug/m3		bias at LV			41,71	ug/m3	
combined uncertainty			43,31	ug/m3		combined uncertainty			44,09	ug/m3	
relative uncertainty at the LV			86,62	fail		relative uncertainty at the LV			88,18	fail	
RM between-sampler uncertainty			2,00	ug/m3		RM between-sampler uncertainty			2,00	ug/m3	
SLOPE CORRECTION						INTERCEPT AND SLOPE CORRECTION					
<i>REGRESSION OUTPUT</i>						<i>REGRESSION OUTPUT</i>					
slope b			0,98	not significant		slope b			0,98	not significant	
uncertainty of b			0,06			uncertainty of b			0,06	not significant	
intercept a			0,56	not significant		intercept a			0,77	not significant	
uncertainty of a			3,23			uncertainty of a			3,23		
<i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i>						<i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i>					
random term			8,75	ug/m3		random term			10,57	ug/m3	
bias at LV			-0,28	ug/m3		bias at LV			-0,06	ug/m3	
combined uncertainty			8,76	ug/m3		combined uncertainty			10,57	ug/m3	
relative uncertainty at the LV			17,51	fail		relative uncertainty at the LV			21,13	fail	
RM between-sampler uncertainty			2,00	ug/m3		RM between-sampler uncertainty			2,00	ug/m3	

Tabela 3. Arkusz kalkulacyjny szacujący niepewność pomiarową czujnika Nova Fitness SDS 021 względem metody odniesienia

PM10			Equivalence field test			Number of data points:			18		
UNCORRECTED DATA						INTERCEPT CORRECTION					
<i>REGRESSION OUTPUT</i>						<i>REGRESSION OUTPUT</i>					
slope b			1,45	significant		slope b			1,45	significant	
uncertainty of b			0,10			uncertainty of b			0,10		
intercept a			-7,33	not significant		intercept a			0,00	not significant	
uncertainty of a			5,49			uncertainty of a			5,49		
<i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i>						<i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i>					
random term			12,04	ug/m3		random term			13,23	ug/m3	
bias at LV			15,16	ug/m3		bias at LV			22,49	ug/m3	
combined uncertainty			19,35	ug/m3		combined uncertainty			26,09	ug/m3	
relative uncertainty at the LV			38,71	fail		relative uncertainty at the LV			52,18	fail	
RM between-sampler uncertainty			2,00	ug/m3		RM between-sampler uncertainty			2,00	ug/m3	
SLOPE CORRECTION						INTERCEPT AND SLOPE CORRECTION					
<i>REGRESSION OUTPUT</i>						<i>REGRESSION OUTPUT</i>					
slope b			0,98	not significant		slope b			0,98	not significant	
uncertainty of b			0,07			uncertainty of b			0,07	not significant	
intercept a			-4,35	not significant		intercept a			0,71	not significant	
uncertainty of a			3,78			uncertainty of a			3,78		
<i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i>						<i>EQUIVALENCE TEST RESULTS</i>					
random term			9,56	ug/m3		random term			11,03	ug/m3	
bias at LV			-5,11	ug/m3		bias at LV			-0,06	ug/m3	
combined uncertainty			10,85	ug/m3		combined uncertainty			11,03	ug/m3	
relative uncertainty at the LV			21,69	fail		relative uncertainty at the LV			22,05	fail	
RM between-sampler uncertainty			2,00	ug/m3		RM between-sampler uncertainty			2,00	ug/m3	

4. WNIOSKI

Przedstawiona metoda szacowania niepewności pomiarowej dla komercyjnych czujników PM_{10} oraz badania terenowe wykazały, że uzyskane wyniki charakteryzowały się słabą jakością i ich wiarygodność była niska względem metody odniesienia. Taka sytuacja uwypukla oczywiście problem łatwo dostępnych i niedrogich czujników PM_{10} , których charakterystyki metrologiczne nie odpowiadają rzeczywistym potrzebom. Należy z dużą ostrożnością dobierać tego typu urządzenia do monitoringu jakości powietrza atmosferycznego i kierować się badaniami „side by side” z metodą odniesienia w celu określenia przydatności tego typu czujników do pomiarów. Należy sobie zdawać sprawę, że bez zapewnienia stałych warunków temperatury, wilgotności względnej oraz natężenia przepływu powietrza atmosferycznego wpływającego do komory pomiarowej uzyskanie rozszerzonej niepewności pomiarowej na poziomie 25% względem metody odniesienia będzie zadaniem niezwykle trudnym lub prawie niemożliwym.

Badania finansowane z projektu *e-Pionier - wykorzystanie potencjału uczelni wyższych na rzecz podniesienia innowacyjności rozwiązań ICT w sektorze publicznym*, realizowanego przez Excento Sp. z o.o. Numer Projektu: WG-POPC.03.03.00-00-0008/16-00.

LITERATURA

- [1] VIANA M., QUEROL X., ALASTUEY A., BALLESTER F., LIOP S., ESPLUGUES A., FERNANDEZ-PATIER R., GARCIA DOS SANTOS S., HERCE M.D., *Characterising exposure to PM aerosols for an epidemiological study*, Atmos. Environ., 2008, 42, 1552–1568.
- [2] SCHILIRO T., ALESSANDRIA L., DEGAN R., TRAVERSI D., GILLI G., *Chemical characterization and cytotoxic effects in A549 cells of urban-air PM10 collected in Torino, Italy*, Environ. Toxicol. Phar., 2010, 29, 150–157.
- [3] GĘBICKI J., SZYMAŃSKA K., *Comparison of the tests for equivalence of the measurement methods for measurement of PM_{10} dust in ambient air*, Pol. J. Environ. Stud., 2011, 20(6), 1465–1472.

APPLICATION OF LOW-COST PM_{10} SENSORS FOR MONITORING OF ATMOSPHERIC AIR QUALITY

The paper presents the results of the field test conducted in Gdańsk from 07-02-2018 to 24-02-2018 in order to demonstrate the reliability of the obtained results using commercial PM_{10} sensors acting on the principle of a laser particle counter in relation to the reference method. In addition, a way to determine measurement uncertainty is described, based on the EU guide “Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods. EC Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence”. It has been shown that commercial sensors in relation to the reference method are characterized by measurement uncertainty exceeding the limit value and do not meet the conditions of equivalence of the quality of the obtained results.

Tomasz GORZELNIK*, Robert OLENIACZ*

ANALIZA ZRÓŻNICOWANIA STĘŻEŃ PYŁU ZAWIESZONEGO PM₁₀ W ŚWIETLE WYNIKÓW POMIARÓW ROZBUDOWANEGO SYSTEMU MONITORINGU JAKOŚCI POWIETRZA W KRAKOWIE

W ramach niniejszej pracy została przeprowadzona analiza czasowego i przestrzennego zróżnicowania wyników pomiarów stężeń pyłu zawieszonego PM₁₀ w powietrzu prowadzonych na terenie aglomeracji krakowskiej przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie. Posłużyła ona do oceny przydatności pięciu nowych stacji systemu monitoringu jakości powietrza mierzących tę substancję, uruchomionych w roku 2016 i 2017. Za główne kryterium przydatności przyjęta została wielkość różnic pomiędzy zbiorami danych, uzyskanymi z pomiarów na poszczególnych stacjach tego samego typu z uwzględnieniem także trzech starszych stacji monitoringowych, funkcjonujących przed rokiem 2016. Zaproponowany został wskaźnik obrazujący tempo zmian stężeń pyłu PM₁₀, który obliczono dla różnych stacji i okresów uśredniania wyników. Zróżnicowanie serii danych wyraźne zostało także za pomocą współczynnika korelacji liniowej Pearsona dla stacji tego samego typu. W ocenie użyteczności stacji odniesiono się również do ich położenia względem źródeł emisji potencjalnie wpływających na poziom mierzonego na nich stężenia pyłu PM₁₀.

1. WPROWADZENIE

Pył zawieszony PM₁₀ z uwagi na jego wysokie stężenia obserwowane w powietrzu w wielu miastach w Polsce [8], toksyczny charakter (wynikający ze znacznej zawartości m.in. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i metali ciężkich) oraz znaczny udział cząstek drobnych i bardzo drobnych stanowi istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi [1, 9–11, 15]. Skutkuje to dużą odpowiedzialnością spoczywającą na podmiotach odpowiedzialnych za zarządzanie jakością powietrza i wymusza konieczność realiza-

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

cji badań mających na celu identyfikację przyczyn tego stanu oraz podejmowania skutecznych działań zmierzających do zmniejszenia stężeń zanieczyszczeń w strefach, w których nie są dotrzymane standardy jakości powietrza.

Na wielkość oraz przestrzenną i czasową zmienność stężeń pyłu zawieszonego PM_{10} w powietrzu atmosferycznym ma wpływ szereg czynników, w tym: przestrzenne rozmieszczenie źródeł emisji oraz wielkość i charakter emisji pyłu drobnego i substancji stanowiących prekursorów aerozoli wtórnych, parametry meteorologiczne (szczególnie prędkość i kierunek wiatru, wysokość warstwy mieszania, temperatura i wilgotność powietrza) oraz ukształtowanie terenu i charakter zabudowy determinujące warunki przewietrzania i dyspersji zanieczyszczeń. Czynniki te zostały już dosyć dobrze zidentyfikowane w odniesieniu do wielu polskich miast [2, 5, 6, 11–14, 17, 18].

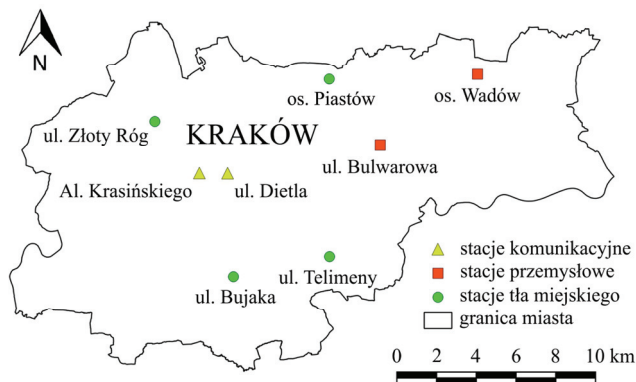
Pozyskiwanie i właściwe wykorzystanie dodatkowych danych pomiarowych w tym zakresie z pewnością ułatwia dalsze rozpoznanie czynników wpływających na jakość powietrza w danym rejonie i podejmowanie bardziej racjonalnych i skutecznych działań naprawczych. Częściowo wychodzą temu naprzeciw inicjatywy wzmocnienia systemu monitoringu jakości powietrza poprzez zwiększenie liczby punktów pomiarowych, w których mierzone są stężenia pyłu PM_{10} z wykorzystaniem jednocześnie metody referencyjnej i metody automatycznej uznawanej za równoważną z metodą referencyjną. Przykładem tego typu działań w ostatnich latach jest Kraków, w którym liczba tego typu punktów pomiarowych zwiększyła się w okresie od 31.12.2015 r. do 1.01.2017 r. z trzech aż do ośmiu, znacznie przekraczając obowiązujące wymogi w tym zakresie [7, 16].

W niniejszej pracy podjęto się przeprowadzenia analizy stopnia czasowego i przestrzennego zróżnicowania stężeń pyłu zawieszonego PM_{10} w Krakowie w celu sprawdzenia zasadności tak istotnej rozbudowy sieci monitoringowej, przyjmując założenie, że o przydatności nowych stacji pomiarowych decyduje głównie wielkość zróżnicowania wartości stężeń mierzonych na stacjach tego samego typu.

2. METODYKA BADAŃ

Przeprowadzone analizy zostały oparte na dostępnych za lata 2016–2017 wynikach pomiarów stężeń 1-godzinnych i 24-godzinnych pyłu zawieszonego PM_{10} prowadzonych przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie [8, 19]. Lokalizację poszczególnych stacji monitoringu jakości powietrza w Krakowie według stanu na rok 2017 przedstawiono na rys. 1. W całym rozpatrywanym okresie (lata 2016–2017) w analizach uwzględniono sześć stacji automatycznego monitoringu jakości powietrza mierzących pył PM_{10} , w tym trzy stacje funkcjonujące już wcześniej (stację komunikacyjną – przy al. Krasieńskiego, stację przemysłową przy ul. Bulwarowej i stację tła miejskiego przy ul. Bujaka) oraz trzy nowe stacje monitoringowe uruchomione w roku 2016 (drugą stację komunikacyjną przy ul. Dietla i dwie stacje tła miejskiego zlokalizowane w pobliżu ul. Złoty Róg i na os. Piastów). Uwzględnienie w analizach dwóch dodatko-

wych stacji pomiarowych (drugiej stacji przemysłowej – umiejscowionej na os. Wadów oraz czwartej stacji tła miejskiego – przy ul. Telimeny) możliwe było tylko za rok 2017, w którym zostały one po raz pierwszy oddane do użytku.



Rys. 1. Lokalizacja stacji monitoringu jakości powietrza w Krakowie mierzących pył zawieszony PM_{10} (stan na rok 2017)

W przypadku każdej stacji w analizowanym okresie zostały określone stężenia pyłu PM_{10} uśrednione dla poszczególnych godzin w ciągu doby i miesięcy, a w przypadku par stacji tego samego typu – średnie stosunki stężeń 1-godzinnych pyłu PM_{10} dla poszczególnych dni tygodnia oraz współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla serii wyników równoległych pomiarów 1-godzinnych.

W przeprowadzonych analizach wykorzystano także wskaźnik T , określający średnie tempo zmian stężeń 24-godzinnych, obliczony z zależności:

$$T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{S_{i+1}}{S_i} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1)$$

gdzie:

s_i – stężenie pyłu PM_{10} obliczone dla i -tej doby [$\mu\text{g}/\text{m}^3$],

s_{i+1} – stężenie pyłu PM_{10} obliczone dla kolejnej doby [$\mu\text{g}/\text{m}^3$],

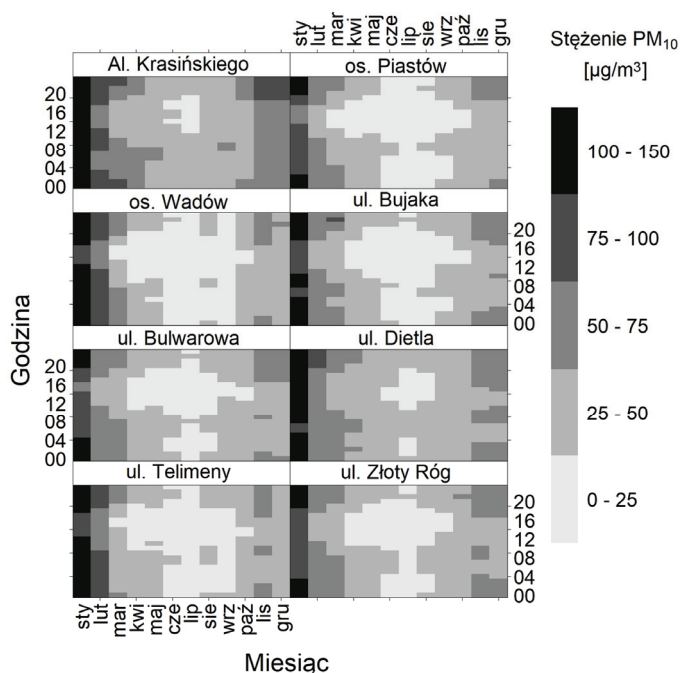
n – liczba obserwacji 24-godzinnych.

Graficzna wizualizacja niektórych wyników analiz została dokonana z użyciem języka programistycznego R i pakietu openair [4, 18].

3. WYNIKI BADAŃ

Uśrednione dla poszczególnych godzin i miesięcy średnie stężenia pyłu PM_{10} rejestrowane w analizowanym okresie na rozpatrywanych stacjach przedstawiono na rys. 2.

Wynika z niego, że w okresie tym najwyższe wartości spośród tak uśrednionych stężeń, przekraczające poziom $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, obserwowane były na każdej stacji w styczniu. Podwyższone wartości stężeń pyłu PM_{10} z reguły występują w godzinach wieczornych, nocnych i porannych, a w ciągu dnia są one już znacznie niższe, co wynika najczęściej ze zmieniającej się cyklicznie wysokości warstwy mieszanania i poprawiających się wtedy zwykle warunków przewietrzania miasta [2, 12, 13].



Rys. 2. Stężenia pyłu PM_{10} rejestrowane na stacjach monitoringu jakości powietrza w Krakowie uśrednione w poszczególnych miesiącach i godzinach analizowanego okresu (stacje os. Wadów i ul. Telimeny: rok 2016, pozostałe stacje: lata 2016–2017)

Na stacjach typu komunikacyjnego (al. Krasińskiego, ul. Dietla), wartości poniżej $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ występują prawie wyłącznie w godzinach popołudniowych i tylko w lecie. W przypadku innych stacji, tego typu niskie stężenia zdarzają się już zdecydowanie częściej – także w pozostałych miesiącach sezonu pozagrzewczego i we wszystkich godzinach w ciągu doby. Dla poszczególnych stacji przemysłowych i tła miejskiego otrzymano też nieco inny godzinno-miesięczny rozkład rejestrowanych stężeń pyłu PM_{10} w analizowanym okresie (rys. 2), co odzwierciedla pewne czasowe zróżnicowanie wartości stężeń tej substancji występujących w rejonie rozpatrywanych stacji, a tym samym także ich zróżnicowanie przestrzenne, gdyż stacje te zlokalizowane są w różnych częściach miasta. Tymczasem, gdyby analizowane były tylko same poziomy stężeń średniorocznych (tabela 1) tego typu różnic nie można byłoby dostrzec.

Tabela 1. Średnioroczne stężenia pyłu PM_{10} w powietrzu występujące na poszczególnych stacjach monitoringowych w latach 2016-2017 [19]

Rok	Stacje komunikacyjne		Stacje przemysłowe		Stacje tła miejskiego			
	al. Krasieńskiego	ul. Dietla	ul. Bulwarowa	os. Wadów	ul. Bujaka	os. Piastów	ul. Złoty Róg	ul. Telimeny
2016	57	49	41	–	40	36	41	–
2017	55	49	42	40	43	38	44	41

– przekroczenie poziomu dopuszczalnego ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

Największe różnice w zakresie rejestrowanych w tym samym czasie wartości stężeń 1-godzinnych pyłu PM_{10} w powietrzu występują w przypadku stacji komunikacyjnych oraz w przypadku niektórych stacji tła miejskiego (tabela 2). Wyniki pomiarów na stacji zlokalizowanej przy ul. Dietla są przeważnie o ok. 10% niższe niż na stacji znajdującej się przy al. Krasieńskiego, cechującej się większym natężeniem ruchu i gorszymi warunkami przewietrzania (typowy kanion uliczny). Wśród stacji tła miejskiego najwyższe stężenia pyłu PM_{10} występują zwykle na stacji zlokalizowanej przy ul. Złoty Róg (północno-zachodnia część Krakowa), a najniższe na stacji położonej na os. Piastów (północna część Krakowa). Dysproporcje pomiędzy średnimi wartościami stężeń uzyskanymi w poszczególnych dniach tygodnia mogą sugerować istotny wpływ transportu drogowego na wyniki pomiarów stężeń na niektórych stacjach tłowych. Z kolei dla stacji przemysłowych przez większość dni tygodnia (z wyjątkiem niedzieli) występują niewielkie wzajemne różnice w zakresie obserwowanych średnich wartości stężeń.

Tabela 2. Stosunki stężeń 1-godzinnych pyłu zawieszonego PM_{10} określone dla wybranych par stacji monitoringowych jakości powietrza w Krakowie, uśrednione dla poszczególnych dni tygodnia

Dzień tygodnia	ul. Dietla / al. Krasieńskiego	os. Wadów / ul. Bulwarowa	os. Piastów / ul. Bujaka	ul. Złoty Róg / ul. Bujaka	ul. Telimeny / ul. Bujaka
Poniedziałek	0,93	1,00	0,96	1,10	1,02
Wtorek	0,91	1,00	0,99	1,15	1,05
Środa	0,92	1,01	0,99	1,13	1,05
Czwartek	0,93	1,02	1,01	1,19	1,04
Piątek	0,94	1,00	0,99	1,14	1,03
Sobota	0,88	1,01	0,98	1,11	1,02
Niedziela	0,90	1,09	0,99	1,12	1,00

Wartości wskaźnika tempa zmian średnich dobowych stężeń pyłu PM_{10} (współczynnik T), obliczone zgodnie z zależnością (1), przedstawiono w tabeli 3. Wskazują one, że największa dynamika zmian w tym zakresie występuje w I i IV kwartale roku (sezon grzewczy). W okresach tych średnie tempo zmian wynosi od 111% (stacja przy ul. Dietla) do 119% (stacja przy ul. Telimeny). Wahania współczynnika T w II kwartale otrzymano na poziomie od 103 do 107%, natomiast w III kwartale – od 104 do 108%.

Nieco mniejszą dynamiką zmian stężeń średniodobowych charakteryzują się stacje typu komunikacyjnego, a nieco większą pozostałe stacje. W rejonie stacji komunikacyjnych są bowiem zwykle obserwowane znacznie wyższe wartości stężeń pyłu PM_{10} niż na stacjach tła miejskiego czy przemysłowego i przez to podlegają one mniejszym wahaniom związanym z oddziaływaniem innych źródeł emisji (nie wynikających z emisji z samego transportu drogowego czy wtórnej emisji pyłu z jezdni [3]). Te mniejsze wahania dobowych poziomów stężeń widoczne są także w ciepłym okresie roku (w sezonie pozagrzewczym), w którym generalnie stężenia pyłu PM_{10} są znacznie niższe niż w sezonie grzewczym.

Tabela 3. Wskaźnik tempa zmian stężeń 24-godzinnych pyłu PM_{10} (T) obliczony dla poszczególnych stacji monitoringu jakości powietrza w Krakowie w analizowanym okresie [%]

Stacja pomiarowa	Kwartał				Średnia dla stacji	Analizowany okres
	I	II	III	IV		
al. Krasieńskiego	112	104	105	113	109	2016–2017
ul. Dietla	111	103	106	112	108	2016–2017
ul. Bulwarowa	114	107	108	114	111	2016–2017
os. Wadów	114	106	107	113	110	2017
ul. Bujaka	114	105	104	117	110	2016–2017
os. Piastów	113	106	107	114	110	2016–2017
ul. Złoty Róg	115	105	107	114	110	2016–2017
ul. Telimeny	119	105	107	116	112	2017

Wyniki obliczeń współczynników korelacji liniowej Pearsona dla serii danych pomiarowych porównywanych parami dla analizowanych stacji tego samego typu przedstawiono w tabeli 4. Współczynniki te osiągają wartości maksymalne (powyżej 0,90) w sezonie grzewczym, co wskazuje na fakt, że panujące w tym okresie podwyższone poziomy stężenie pyłu PM_{10} w powietrzu podlegają okresowym wahaniom, które pod względem przebiegu czasowego są analogiczne dla stacji danego typu bez względu na ich lokalizację. Najwyższymi korelacjami w zakresie mierzonych stężeń w skali całego roku cechują się pary stacji: ul. Telimeny – ul. Bujaka (stacje tła miejskiego) oraz al. Krasieńskiego – ul. Dietla (stacje komunikacyjne). Zdecydowany spadek współczynników korelacji liniowej Pearsona obliczonych dla poszczególnych par stacji obserwowany jest w sezonie pozagrzewczym (w okresie od maja do sierpnia). W sezonie tym najniższe wartości tego współczynnika (rzędu 0,5–0,6) otrzymano dla par stacji: os. Wadów – ul. Bulwarowa (stacje przemysłowe) oraz os. Piastów – ul. Bujaka (stacje tła miejskiego). Występujące wtedy większe czasowe zróżnicowanie mierzonych stężeń pyłu PM_{10} należy utożsamiać z wpływem lokalnych źródeł emisji (zakładów przemysłowych i tras komunikacyjnych), który jest silnie skorelowany z kierunkiem wiatru oraz lokalizacją danej stacji względem poszczególnych źródeł.

Tabela 4. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona obliczone dla wybranych par stacji monitoringu jakości powietrza w Krakowie z uwzględnieniem wyników pomiarów stężeń 1-godzinnych pyłu PM₁₀

Analizowany okres*	ul. Dietla – al. Krasieńskiego	os. Wadów – ul. Bulwarowa	os. Piastów – ul. Bujaka	ul. Złoty Róg – ul. Bujaka	ul. Telimeny – ul. Bujaka
Styczeń	0,94	0,91	0,87	0,91	0,93
Luty	0,93	0,95	0,93	0,92	0,96
Marzec	0,88	0,88	0,86	0,86	0,89
Kwiecień	0,79	0,79	0,80	0,85	0,85
Maj	0,72	0,55	0,64	0,73	0,72
Czerwiec	0,74	0,47	0,63	0,68	0,70
Lipiec	0,63	0,58	0,57	0,68	0,66
Sierpień	0,66	0,50	0,64	0,71	0,81
Wrzesień	0,88	0,80	0,80	0,82	0,85
Październik	0,81	0,86	0,82	0,84	0,90
Listopad	0,93	0,85	0,88	0,84	0,89
Grudzień	0,95	0,85	0,88	0,86	0,93
Ogółem	0,93	0,91	0,90	0,91	0,95

* rok 2017 dla par: os. Wadów – ul. Bulwarowa i ul. Telimeny – ul. Bujaka; lata 2016–2017 dla pozostałych par.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wizualizacja wartości średnich godzinno-miesięcznych stężeń pyłu zawieszonego PM₁₀ (rys. 2) pozwala na dostrzeżenie dwóch głównych tendencji w czasowej zmienności stężeń w rejonie analizowanych stacji. Pierwsza z nich dotyczy wysokich wartości stężeń obserwowanych w miesiącach chłodnych i stopniowego ich spadku w miesiącach ciepłych. Wiąże się ona z występowaniem dodatkowych źródeł emisji związanych z sezonem grzewczym i pogarszającymi się w okresie zimowym warunkami dyspersji zanieczyszczeń w powietrzu. Druga tendencja dotyczy zmienności stężeń pyłu PM₁₀ w cyklu dobowym. Czasowy rozkład średnich wartości stężeń w poszczególnych godzinach na stacjach przemysłowych w Krakowie kształtuje się podobnie, jak w przypadku stacji tła miejskiego. Na stacjach komunikacyjnych w ciągu całej doby rejestrowane są wyższe stężenia niż na stacjach tłowych, co świadczy o dominującym wpływie emisji z transportu drogowego na poziomy pyłu PM₁₀ w powietrzu rejestrowane na tych stacjach. W stosunku do stacji tła miejskiego stężenia te są wyższe średnio o ok. 20–40% w zależności od lokalizacji stacji komunikacyjnej.

Zróznicowanie serii danych pomiędzy stacjami tego samego typu jest zauważalne szczególnie w odniesieniu do stacji zlokalizowanych w rejonie ul. Złoty Róg (stacja tła miejskiego) i ul. Dietla (stacja komunikacyjna). Nowa stacja przemysłowa (na os. Wadów) rejestruje wartości średnie zbliżone do tych występujących na stacji położonej przy ul. Bulwarowej (tabele 1–2), aczkolwiek występują na nich okresowo pew-

ne różnice w zakresie wyników równoległych pomiarów 1-godzinnych w sezonie pozagrzewczym, skutkujące umiarkowaną korelacją liniową w tym okresie (tabela 4). Z kolei stacja zlokalizowana przy ul. Dietla rejestruje z reguły niższe stężenia pyłu PM_{10} niż stacja położona przy al. Krasieńskiego (cechującej się bardzo dużym natężeniem ruchu i tranzytowym charakterem), odzwierciedlając prawdopodobnie bardziej przeciętną sytuację pod tym względem w skali całego miasta. Na stacji tej jest też bardziej uwidoczniiony weekendowy (zwłaszcza sobotni) spadek wartości mierzonych stężeń. Wpływ na pewne podwyższenie stężeń pyłu PM_{10} w rejonie ul. Złoty Róg może mieć niedalekie sąsiedztwo skupisk indywidualnie ogrzewanych domów jednorodzinnych oraz węzłów drogowych o dużym natężeniu ruchu.

Zastosowany w niniejszej pracy wskaźnik tempa zmian stężeń dobowych pyłu PM_{10} może być narzędziem wspomagającym ocenę wrażliwości danej stacji na zmieniające się warunki meteorologiczne i aktywność lokalnych źródeł emisji pyłu. Z przeprowadzonej analizy wynika, że w ujęciu czasowym największe tempo zmian towarzyszy najwyższym zmierzonym wartościom stężeń pyłu zawieszonego (występującym w sezonie grzewczym (tabela 3). Inną prawidłowość obserwuje się, analizując średnie współczynniki tempa zmian obliczone dla stacji. Na stacjach charakteryzujących się z reguły najwyższymi stężeniami (stacje komunikacyjne), tempo zmian dobowych jest w tym przypadku najniższe. Z racji uśrednienia wahań dobowych stężeń można stwierdzić, że wskaźnik tempa zmian jest w stanie wykrywać wartości szczytowe pojawiające się podczas trwania epizodów wysokich stężeń. Świadczą o tym wartości współczynnika w każdym przypadku większe od 100%. Daje to efekt pozornej przewagi wzrostów stężeń nad ich spadkami. W rzeczywistości wartości tego wskaźnika większe i mniejsze niż 100% kompensują się, a wysokie wartości wypadkowe wynikają z nagłych wzrostów stężeń średniodobowych. Sytuacje takie są częste w sezonie grzewczym, toteż tempo zmian jest wtedy bardziej intensywne.

Liniowa korelacja stężeń pyłu zawieszonego PM_{10} jest generalnie mocniejsza w półroczu chłodnym i słabsza w półroczu ciepłym (tabela 4). Pod względem wartości współczynnika korelacji Pearsona poszczególne pary stacji nie różnią się znacząco. Wynika stąd, że stężenia rejestrowane na wszystkich stacjach są ze sobą powiązane, przy czym związek ten jest słabszy w sezonie pozagrzewczym.

Na podstawie przeprowadzonych analiz możliwe było dokonanie wstępnej oceny przydatności nowych stacji monitoringu jakości powietrza w Krakowie, z której ogólne wnioski zestawiono poniżej.

Każda z nowych stacji dostarcza oryginalne dane odnośnie stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem zawieszonym PM_{10} w Krakowie, odzwierciedlając specyficzną sytuację występującą w rejonie ich lokalizacji. Użyteczność dostarczanych przez nie danych wzrasta w okresach, w których obserwowane są podwyższone wartości stężeń (szczególnie w czasie występowania przekroczeń dobowego poziomu dopuszczalnego w powietrzu). Dodatkowe stacje tła miejskiego pozwalają wykrywać specyficzne tendencje w zakresie zmienności stężeń w cyklu rocznym oraz dobowym.

Rozbudowa sieci punktów pomiarowych wydaje się być szczególnie uzasadniona w kontekście oceny położenia stacji względem lokalnych źródeł emisji oraz oceny efektów podejmowanych działań w zakresie poprawy jakości powietrza. Przykładowo druga stacja komunikacyjna (ul. Dietla) reprezentuje sytuację jednoczesnego wpływu tła miejskiego i komunikacyjnego, co odróżnia ją od stacji typowo komunikacyjnej położonej w kanionie ulicznym (al. Krasińskiego).

Na stacji przemysłowej zlokalizowanej przy ul. Bulwarowej obserwowane są stężenia pyłu PM_{10} zbliżone do tych mierzonych na stacjach tła miejskiego. Z tego względu utworzenie kolejnej stacji przemysłowej na pograniczu terenu miejskiego i podmiejskiego (os. Wadów), zlokalizowanej na północny wschód od kompleksu zakładów przemysłowych funkcjonujących w dzielnicy Nowa Huta, może w dłuższej perspektywie czasu pozwolić na lepsze rozpoznanie wpływu emisji przemysłowych na jakość powietrza w Krakowie.

Praca została wykonana w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.150.008.

LITERATURA

- [1] BADYDA A., GAYER A., CZECHOWSKI P. O., MAJEWSKI G., DĄBROWIECKI P., *Pulmonary Function and Incidence of Selected Respiratory Diseases Depending on the Exposure to Ambient PM_{10}* , International Journal of Molecular Sciences, 2016, Vol. 17, No. 11, 1954–1965.
- [2] BAJOREK-ZYDRON K., WĘŻYK P. (red.), *Atlas pokrycia terenu i przewietrzania Krakowa*, Urząd Miasta Krakowa, Kraków 2016.
- [3] BOGACKI M., MAZUR M., OLENIACZ R., RZESZUTEK M., SZULECKA A.: *Re-entrained road dust PM_{10} emission from selected streets of Krakow and its impact on air quality*. E3S Web of Conferences, 2018, Vol. 28, Issue 01003.
- [4] CARSLAW D. C., ROPKINS K., *Openair — an R package for air quality data analysis*, Environmental Modelling & Software, 2012, Vol. 27–28, 52–61.
- [5] CHLEBOWSKA-STYŚ A., SÓWKA I., *Trendy zmian stężenia pyłów zawieszonych (PM_{10} i $PM_{2,5}$) oraz benzo(a)pirenu na przykładzie wybranych miast Wielkopolski*, [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, pod red. B. Kaźmierczaka, A. Kotowskiego i K. Piekarskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2015, 40–53.
- [6] CZERNECKI B., PÓLROLNICZAK M., KOLENDOWICZ L., MAROSZ M., KENDZIERSKI S., PILGUJ N., *Influence of the atmospheric conditions on PM_{10} concentrations in Poznań, Poland*, Journal of Atmospheric Chemistry, 2017, Vol. 74, No. 1, 115–139.
- [7] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy, OJ L 152, 11.6.2008.
- [8] Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, *Portal Jakości Powietrza* [online] <http://powietrze.gios.gov.pl> (dostęp: 19.02.2018).
- [9] GRUSZECKA-KOSOWSKA A., *Assessment of the Kraków inhabitants' health risk caused by the exposure to inhalation of outdoor air contaminants*, Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 2016, Vol. 32, No. 2, 485–499.
- [10] HOLNICKI P., TAINIO M., KAŁUSZKO A., NAHORSKI Z., *Burden of mortality and disease attributable to multiple air pollutants in Warsaw, Poland*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, Vol. 14, No. 1359, 1359–1372.

- [11] JUDA-REZLER K., TOCZKO B. (red.), *Pyły drobne w atmosferze. Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2016.
- [12] OLENIACZ R., BOGACKI M., RZESZUTEK M., KOT A., *Meteorologiczne determinanty jakości powietrza w Krakowie*, [w:] *Ochrona powietrza w teorii i praktyce*, pod red. J. Koniecznyńskiego, IPIŚ PAN, Vol. 2, Zabrze 2014, 163–178.
- [13] OLENIACZ R., BOGACKI M., SZULECKA A., RZESZUTEK M., MAZUR M., *Assessing the impact of wind speed and mixing-layer height on air quality in Krakow (Poland) in the years 2014–2015*, Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture, 2016, Vol. 33, No. 63, 315–342.
- [14] REIZER M., JUDA-REZLER K., *Explaining the high PM10 concentrations observed in Polish urban areas*, Air Quality, Atmosphere & Health, 2016, Vol. 9, No. 5, 517–531.
- [15] ROGULA-KOZŁOWSKA W., KOZIELSKA B., KLEJNOWSKI K., *Concentration, origin and health hazard from fine particle-bound PAH at three characteristic sites in Southern Poland*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2013, Vol. 91, No. 3, 349–355.
- [16] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 września 2012 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu, Dz.U. z 2012, poz. 1032.
- [17] SÓWKA I., FORTUNA M., ZWOŹDZIAK A., RYBAK J., SKRĘTOWICZ M., KWIECIŃSKA K., *Analiza stężeń pyłów drobnych w wybranych punktach Wrocławia*, [w:] *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*, pod red. T.M. Traczewskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012, Vol. 2, 451–457.
- [18] SZULECKA A., OLENIACZ R., RZESZUTEK M., *Functionality of openair package in air pollution assessment and modeling – a case study of Krakow*, Environmental Protection and Natural Resources, 2017, Vol. 28, No. 2(72), 22–27.
- [19] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie, *System monitoringu jakości powietrza* [online] <http://monitoring.krakow.pios.gov.pl> (dostęp: 19.02.2018).

AN ANALYSIS OF PM_{10} CONCENTRATION VARIABILITY IN VIEW OF THE MEASUREMENT RESULTS DERIVED FROM EXTENDED AIR QUALITY MONITORING SYSTEM IN KRAKOW

In the paper an analysis of temporal and spatial diversification of PM_{10} air concentrations in the urban agglomeration of Krakow was conducted and presented using the measurements results from the air quality monitoring system operated by Voivodeship Inspectorate of Environmental Protection in Krakow. The analysis was a base of the usefulness assessment of five new air quality monitoring stations, launched in 2016 and 2017. The main criterion of usefulness were the differences between considered datasets, observed between each types of stations (traffic, urban background, industrial). In that comparison the three older stations were also taken into account. The pace of change index was proposed and calculated for different stations and periods. The PM_{10} concentrations' variability was described by the Pearson correlation coefficient. In the research the location of measuring stations in relation to the main emission sources, potentially affecting the PM_{10} levels, was also discussed.

smog, sadza, tlenek węgla, emisja, elektryczny dopalacz

Mieczysław Adam GOSTOMCZYK*

Adam ŚWIERCZYŃSKI**

BADANIE EKSPLOATACYJNE DOPALACZY PALNYCH CZĄSTEK SPALIN Z MAŁYCH PIECÓW I KOTŁÓW (WALKA ZE SMOGIEM)

Problem emisji z pieców domowych opalanych węglem i drzewem może być częściowo rozwiązany, przez umieszczenie w przewodzie kominowym elektrycznego dopalacza. Celem pracy badawczej jest sprawdzenie możliwości dopalenia sadzy i tlenku węgla w spalinach z pieców domowych różnych typów. Koszt inwestycyjny elektrycznego dopalacza to 700 zł, a koszty eksploatacyjne to 300 zł na sezon zimowy. Skuteczność usuwania sadzy ze spalin była rzędu 20–90%, a tlenku węgla 20–50%.

1. WSTĘP

Mamy pełną świadomość zagrożeń dla życia, wynikających z występującego w sezonie grzewczym smogu. Zdajemy sobie sprawę z tego, że głównym składnikiem smogu są pyły (sadza) z pieców domowych spalających węgiel i drzewo, oraz emitowana z silników samochodowych sadza. Odpowiednie katalizatory mogą w znacznym stopniu ograniczyć emisję sadzy z silników. Znacznie trudniej jest ograniczyć emisję sadzy, CO, benzopirenu i węglowodoru z pieców domowych i małych kotłów. W Polsce program walki ze smogiem przewiduje: podłączenie do sieci centralnego ogrzewania (najlepsze, ale długotrwałe), wymianę kotłów na nowoczesne (nie ma takich kotłów, w których bez instalacji oczyszczających ograniczy się w 80–90% emisję sadzy i benzopirenu). Prostszy rozwiązaniem jest ogrzewanie elektryczne (bardzo dobre, ale drogie) oraz ogrzewanie gazem lub olejem (spalanie ze znacznie mniejszym strumieniem zanieczyszczeń).

* Katedra Inżynierii Środowiska, PWSZ Kalisz.

** Innowacyjne Przedsiębiorstwo Wielobranżowe POLIN Sp. z o.o. w Katowicach.

Badany dopalacz to spirala elektryczna o mocy 2000–5000 W z osłoną ceramiczną, wprowadzona do przewodu kominowego, w odległości powyżej 0,3 m od wlotu spalin do komina.

Przy temperaturze dopalacza rzędu 700–900 °C, następuje spalenie sadzy, CO, benzo-pirenu i węglowodorów. O skuteczności spalania decyduje temperatura i czas kontaktu spalin z dopalaczem.

2. INSTALACJA, ZASADA DZIAŁANIA I BUDOWA URZĄDZENIA

2.1. INSTALACJA URZĄDZENIA

Instalacja dopalacza zaczyna się od nawiercenia otworu otwornicą w ścianie kominowej przynajmniej 30 cm powyżej wlotu spalin do przewodu kominowego pieca. Następnie montuje się kołnierz ochronny i uszczelnia się go. Samą istotą dopalacza jest spirala osłonięta izolacją w postaci krążków ceramicznych. Spirala zostaje obwiązana wokół łańcucha lub przepleciona przez ogniwa łańcucha. Łańcuch zostaje przy-mocowany do pręta złączonego z blachą zasłaniającą otwór kołnierza. W blasze zostają wywiercone 2 otwory: pierwszy służący do wkładania czujnika analizatora stężenia tlenu węgla i tlenu, drugi do przeprowadzenia instalacji elektrycznej, która zostanie scalona z końcami spirali.

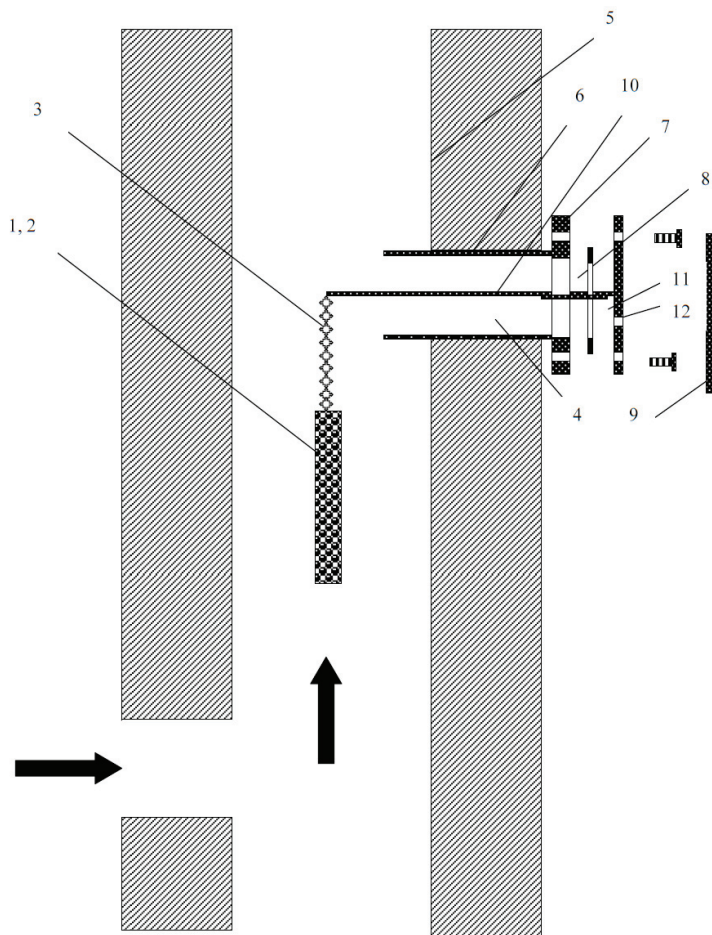
2.2. ZASADA DZIAŁANIA URZĄDZENIA

Zasada działania jest relatywnie prosta. Po rozpoczęciu palenia podłącza się dopalacz do zasilania. Dopalacz rozgrzewa się, osiągając temperatury zależne od ilości energii elektrycznej jaką przyjmuje i długości spirali. Podczas spalania paliwa w piecu powstaje dym, mający w sobie cząstki tlenu węgla i sadzy. Dym ten przez przewód kominowy dostaje się do pionu kominowego, gdzie zamontowany jest dopalacz. Zadaniem dopalacza jest dopalać uchodzący dym i tym samym dotleniać tlenek węgla i sadzę. W wyniku tego w teorii z komina ma wydostawać się dym o znacznie mniejszym stężeniu tlenu węgla i sadzy, niż miałyby dym bez dopalania. Zasadę działania ilustrują rys. 1 i 2.

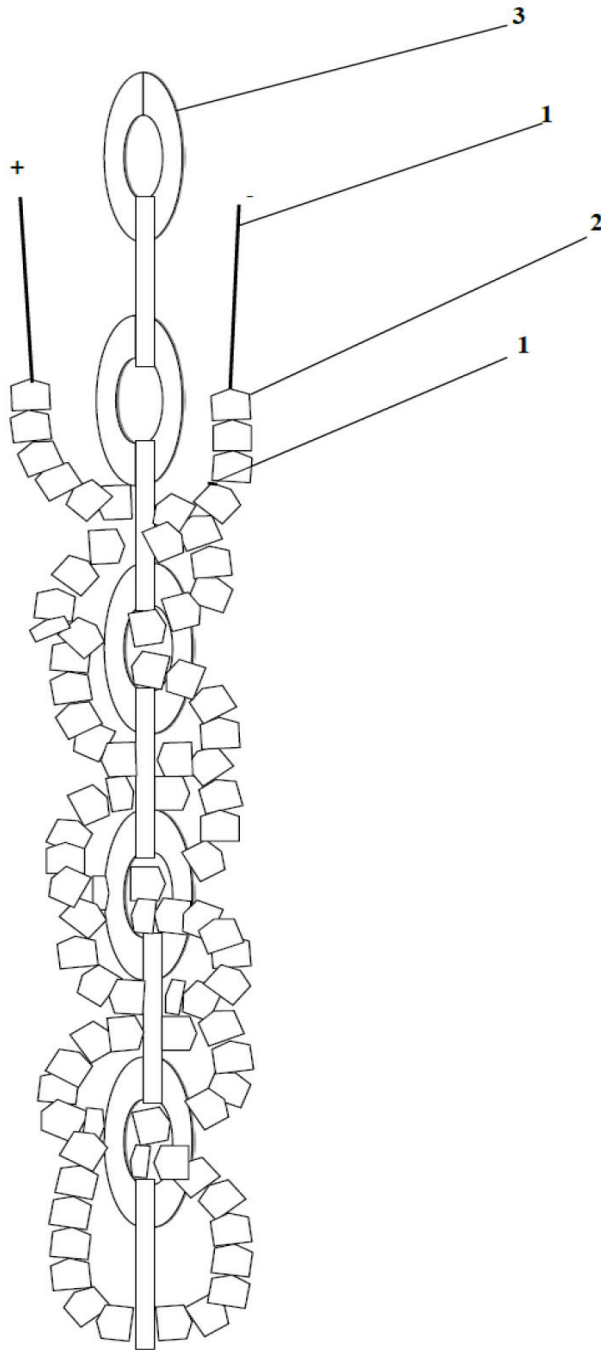
2.3. BUDOWA URZĄDZENIA

Urządzenie do dopalania palnych składników w spalinach z pieców domowych i kotłów, przeznaczone do umieszczania w przewodzie kominowym [1], zawiera dopalacz 1, utworzony z grzałki w postaci elektrycznej spirali grzejnej mającej długość 1,3 m w osłonie szamotowej 2, o mocy 3000 W, zasilanej prądem elektrycznym

o napięciu 220 V, zawieszony na żaroodpornym łańcuchu 3, o długości 1,5 m i oczkach 50 mm. Do umieszczania i zawieszenia dopalacza 1 przez otwór 4, wywiercony w ścianie komina, o średnicy 90 mm, przeznaczony jest zespół montażowy, zawierający rurową metalową przewodnicę 6 z kołnierzem 7, osadzaną w otworze 4. Z kołnierzem 7 zespolona jest uszczelka 8, umożliwiająca uszczelnienie otworu 4, zamykanego pokrywą zabezpieczającą 9, po wyjęciu dopalacza 1. Żaroodporny łańcuch 3 dopalacza 1, zawieszony jest na żaroodpornym pręcie 10, osadzonym w pokrywie mocującej 11. Pokrywa 11 ma otwór 12 na panel pomiarowy obejmujący: termoparę, czujnik tlenu węgla oraz przewody elektryczne, połączone z automatycznym sterownikiem do włączania i wyłączania zasilania grzałki.



Rys. 1. Zasada działania grzałki: 1 – dopalacz; 2 – osłona dopalacza; 3 – łańcuch; 4 – otwór w kominie; 5 – przewód kominowy; 6 – rurowa przewodnica; 7 – kołnierz; 8 – uszczelka; 9 – pokrywa zabezpieczająca; 10 – żaroodporny pręt; 11 – pokrywa mocująca; 12 – otwór na panel pomiarowy.



Rys. 2. Zasada działania grzałki: 1 – dopalacz; 2 – osłona dopalacza; 3 – łańcuch

3. PARAMETRY EKSPERYMENTU I WYNIKI BADAŃ

3.1. EKSPERYMENT I

1. Nazwisko i imię: Tomasz Walasz [3]
2. Adres: Warszówka 6/1 62-800 Kalisz
3. Data rozpoczęcia badań: 09.07.2017
4. Data zakończenia badań: 30.09.2018
5. Moc spirali: 2500 W
6. Długość spirali: 150 cm
7. Spirala owinięta wkoło stalowej rurki \varnothing 20 mm, dł. 70 cm, dł. opłotu ok. 35 cm
8. Przekrój przewodu kominowego: różne
9. Odległość od wlotu spalin dolnej części dopalacza: różnie, ok. 1 m
10. Ilość godzin pracy dopalacza: ok. 20 h
11. Średnia temperatura dopalacza: 815 °C
12. Awarie: 2
13. Charakterystyka pieca: Piec typu „koza”, piec c.o. typu zębie
14. Skuteczność dopalacza, średnia w stosunku do spalania bez dopalacza:
 - piec typu „koza”: stężenie CO 893,7 ppm przy tlenie 15 % i 1577,7 ppm CO przy tlenie 17,2%, badania bez dopalacza, CO = 300 ppm przy tlenie 16,27% z dopalaczem,
 - piec c.o. „Zębiec”: 1077 ppm, CO przy tlenie 19,87% bez dopalacza oraz 699,6 ppm CO przy tlenie 20,5% z dopalaczem,
 - piec typu „kuchnia”: 2603,5 i 2262,9 ppm CO przy tlenie 16 i 16,1% bez dopalacza, oraz 1249 i 1100,6 ppm CO przy tlenie 16,8 i 16,2%.

3.2. EKSPERYMENT II

1. Nazwisko i imię: Paulina Kędzia [2]
2. Adres: Plewnia 24
3. Data rozpoczęcia badań: 01.11.2017 r.
4. Data zakończenia badań: 15.02.2017 r.
5. Moc spirali: 2 000 W
6. Długość spirali: 80 cm, po przewlekaniu spirali wynosi 50 cm
7. Wymiary łańcucha (długość, oczka): 6mm/35mm/15mm.
8. Przekrój przewodu kominowego: 25 cm × 16 cm
9. Odległość od wlotu spalin dolnej części dopalacza: 1 m
10. Stan licznika przed eksperymentem: 0 W
11. Stan licznika po eksperymencie: 2062 W
12. Energia w czasie badań: 20 kWh
13. Koszt energii = 12 × cena 1 kWh: 28,5 kWh

14. Ilość godzin pracy dopalacza: 9 godz. 50 min
15. Średnia temperatura dopalacza: 525,15 °C
16. Awarie: ok. 7 razy
17. Charakterystyka pieca – opis w pracy
18. Ilość spalonego paliwa:
 - węgiel (miał węglowy): 525,5 kg
 - drzewo: 245,8 kg
 - papier: 31,83 kg
 - inne: –
19. Skuteczność dopalacza, średnia w stosunku do spalania bez dopalacza:
 - a) zmniejszenie czasu emisji czarnego dymu: 40%,
 - b) zmniejszenie czasu emisji szarego dymu: 10%,
 - c) zmniejszenie emisji CO: 68%.

3.3. EKSPERYMENT III

1. Nazwisko i Imię – Badowski Sebastian [4]
2. Adres – Kowale Pańskie – kolonia 31
3. Data rozpoczęcia badań – 11.12.2017 r.
4. Data zakończenia badań – 05.01.2018 r.
5. Moc spirali – 2000 W
6. Długość spirali – 18 cm
7. Długość łańcucha – 86 cm
8. Przekrój przewodu kominowego – 14 × 14 cm
9. Odległość od wlotu spalin dolnej części dopalacza – 3,5 m
10. Stan licznika przed eksperymentem – 0
11. Stan licznika po eksperymencie – 69 kWh
12. Energia w czasie badań – 69 kWh
13. Koszt energii – 69 * 1,05 zł = 72 zł 5 gr
14. Ilość godzin pracy dopalacza – 46 h
15. Średnia temperatura dopalacza – 793 °C
16. Awarie – brak
17. Charakterystyka pieca – piec spalający 2 kg węgla/h
18. Ilość spalonego paliwa:
 - węgiel – 100 kg
 - drzewo – 25 kg
 - papier – 12,5 kg
19. Skuteczność dopalacza, średnia w stosunku do spalania bez dopalacza:
 - a) zmiana czasu emisji czarnego dymu: z 15–51% do 0%,
 - b) zmiana czasu emisji szarego dymu i bezbarwnego: z 33,01% szarego dymu i 37,51% bezbarwnego dymu na 41,30% szarego dymu i 58,10% bezbarwnego dymu.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

4.1. PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych badaniach na zwykłych piecach domowych, stwierdzono zmienną zawartość palnych zanieczyszczeń w spalinach w zależności od cyklu spalania (rozpalanie, spalanie, dosyp paliwa, wygaszanie). Określono też skuteczność dopalania: sadzy, w różnych warunkach: 31,43–94,54% i CO = 23,3–95,21% i TOC = 25,86%. Prowadzimy dalsze badania na piecach / kotłach różnego typu.

Celem przyszłych badań będzie opracowanie prototypu dopalacza, który będzie skutecznie i tanio ograniczać emisję sadzy, CO, węglowodorów i benzopirenu.

Wygranie walki ze smogiem jest w polskich warunkach bardzo trudne, bo nastąpi dopiero po całkowitym wyeliminowaniu z gospodarstw domowych pieców opalanych węglem lub drzewem. Nastąpi to po podłączeniu domów do elektrociepłowni lub centralnej kotłowni, a tam gdzie nie jest to możliwe, ogrzewanie mieszkań gazem lub grzejnikiem elektrycznym.

Naszym zdaniem, idealnym rozwiązaniem (szczególnie dla kamienic z wieloma piecami) jest zastosowanie dopalacza. Koszt to 700–1000 zł, czas eksploatacji minimum 5 lat, roczny koszt energii elektrycznej to maksymalnie 300 zł.

Po podłączeniu do elektrociepłowni, zdemontowany dopalacz może być wykorzystany w innym piecu.

4.2. WNIOSKI

- Dopalacz to tanie i skuteczne rozwiązanie problemu emisji sadzy, CO i węglowodorów z pieców domowych i małych kotłów.
- Wyniki badań wskazują na konieczność stworzenia typoszeregu dopalaczy, dostosowanych do różnych pieców i kotłów.
- Nie ma wątpliwości, że problemu smogu nie da się rozwiązać bez likwidacji pieców domowych opalanych węglem lub drzewem, dlatego „dopalacz” może być tanim i skutecznym urządzeniem w okresie przejściowym.
- Dopalacz w przewodzie kominowym kamienicy z wieloma piecami, jest najskuteczniejszym i najtańszym urządzeniem do ograniczenia emisji sadzy, CO i węglowodorów.

LITERATURA

- [1] GOSTOMCZYK M.A., WALASZ T., *Sposób i urządzenie do dopalania palnych składników w spalinach z pieców domowych i małych kotłów*, P-423914, Innowacyjne Przedsiębiorstwo Wielobranżowe POLIN Sp. z o.o., Katowice 2017.
- [2] KĘDZIA P., *Badania dopalacza w piecu zasypowym typ KWM-SG opalonym miałem węglowym*, praca inżynierska, PWSZ, Kalisz 2018.

- [3] WALASZ T., *Ograniczanie niskiej emisji przez dopalanie tlenku węgla, sadzy i węglowodorów w drugim stopniu spalania*, praca magisterska, PWSZ, Kalisz 2018.
- [4] BADOWSKI S., *Badania eksploatacyjne dopalacza sadzy, CO i węglowodorów w piecu spalającym 2 kg węgla/h*, praca inżynierska, PWSZ, Kalisz 2018.

RESEARCH OPERATING AFTERBURNERS FLAMMABLE FUMES
FROM SMALL PARTICLE FURNACES AND BOILERS (FIGHT WITH SMOG)

Problem of emission from domestic oven, burning coal and wood, could be partly solve by second electric burner, placed in chimney. Aim of this research ,was to check possibility of burn soot ,and carbon monoxide in flue gas from domestic oven. Research was run on few different ovens. Investment cost of electric burner was about 700 zł, operational costs 300 zł per winter. Efficiency of diminish, soot removal from flue gas was between 20–90%, and carbon oxide 20–50%.

Agnieszka GRZELKA*, Marcin PAWNUK,
Izabela SÓWKA, Urszula MILLER

ANALIZA WYBRANYCH MATERIAŁÓW ZŁÓŻ BIOFILTRACYJNYCH

Biofiltracja, ze względu na szereg zalet, jako metoda dezodoryzacji gazów cieszy się popularnością na całym świecie. Najistotniejszym elementem konstrukcyjnym biofiltru jest złożo filtracyjne. Na rynku istnieje kilkadziesiąt materiałów naturalnych i syntetycznych, wykorzystywanych jako wypełnienia złóż filtracyjnych. Wybór odpowiedniego wypełnienia zależy od wielu czynników, na przykład wytrzymałości mechanicznej, odporności na degradację, zdolności akumulacji wody, charakterystyki powierzchni i wielkości cząstek złoża, zawartości związków biogenych w materiale czy ceny rynkowej materiału. W pracy dokonano charakterystyki parametrów wybranych materiałów wraz z przedstawieniem kosztów eksploatacyjnych ich użytkowania oraz przedstawiono wyniki analizy polskiego rynku w zakresie dostępności materiałów filtracyjnych.

1. WPROWADZENIE

Biofiltracja jest obecnie jedną z najpopularniejszych metod dezodoryzacji gazów. Metoda ta jest stosowana na świecie od kilkadziesiątu lat [6, 7]. Technologia ta cieszy się popularnością ze względu na prostotę prowadzenia procesu, wysoką skuteczność dezodoryzacji przy jednocześnie stosunkowo niskich kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Metoda znajduje zastosowanie m.in. w gospodarce komunalnej (kompostownie, zakłady zagospodarowania odpadów, oczyszczanie ścieków), czy gospodarce hodowlanej [5]. Mechanizm oczyszczania gazów metodą biofiltracji opiera się na dwóch głównych procesach: sorpcji i biodegradacji. W metodzie wykorzystuje się zdolność mikroorganizmów heterotroficznych do rozkładu materii organicznej oraz utlenianie związków nieorganicznych przez autotrofy [7, 10, 13].

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inzynierii Środowiska, Zakład Inzynierii i Ochrony Atmosfery, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Działanie biofiltra opiera się na powolnym przepuszczaniu gazu przez wilgotne porowate złożo stałe zasiedlone przez mikroorganizmy w postaci biofilmu. Złożo zwilżane jest wodą, w której zanieczyszczenia są absorbowane, a następnie biodegradowane przez mikroorganizmy zasiedlające materiał filtracyjny. Gazy wprowadzane są do złoża zazwyczaj od dołu przez system perforowanych rur. Złożo jest nawilżane przeciwprądowo, dawkowane są również związki biogenne jako pożywka dla mikroorganizmów. W praktyce projektowane są różne rodzaje biofiltrów, zarówno pod względem konstrukcji, jak i rodzaju wypełnienia. Najpopularniejszym rozwiązaniem są biofiltry w postaci zamkniętych kontenerów z blachy lub betonu. Powszechnie stosuje się również urządzenia otwarte, ale ich stosowalność jest ograniczona jedynie do regionów charakteryzujących się intensywnymi opadami deszczu [1, 8, 9, 11].

Celem pracy była charakterystyka właściwości wybranych materiałów złoż biofiltracyjnych wraz ze wskazaniem ich głównych wad i zalet. Przedstawione zostały również koszty eksploatacyjne związane z koniecznością wymiany konkretnych rodzajów złoż biofiltracyjnych wraz wybranymi wynikami analizy polskiego rynku przeprowadzonej pod kątem dostępnych materiałów biofiltracyjnych w oparciu o badania ankietowe firm zajmujących się tematyką biofiltracji.

2. WŁAŚCIWOŚCI I KOSZTY MATERIAŁÓW ZŁOŻ BIOFILTRACYJNYCH

2.1. WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW

Najważniejszym elementem biofiltru jest warstwa porowatego materiału filtracyjnego [10, 12, 13]. Typowymi materiałami stosowanymi w wypełnieniach biofiltrów są wypełnienia organiczne, np. zrębki drewna i kory drzewnej, drewno korzeniowe, trociny, kompost pochodzący z bioodpadów lub odpadów zielonych, torf włóknisty i wrzos, które można stosować samodzielnie lub w mieszankach [3, 12]. Złoża organiczne ze względu na to, że naturalnie zawierają w sobie duże ilości mikroorganizmów i związków biogennych, często są materiałami preferowanymi przy projektowaniu biofiltrów [12]. Oprócz nich, zastosowanie mają również materiały syntetyczne, które często nadają odpowiednią strukturę złożu, a także przeważnie charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (skała wulkaniczna, keramzyt), dlatego mogą być zasiedlane przez stosunkowo duże kolonie mikroorganizmów [12].

Wszystkie materiały stosowane jako wypełnienia złoż filtracyjnych powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami, pozwalającymi na osiągnięcie wysokich skuteczności oczyszczania gazów, a jednocześnie powinny wykazywać dużą wytrzymałość, gwarantującą jak najdłuższy okres użytkowania złoża. W tabeli 1 zestawiono podstawowe właściwości najpopularniejszych materiałów złoż biofiltracyjnych.

Wśród czynników decydujących o przydatności materiałów filtracyjnych wymienić należy takie, jak [2, 12]:

- wilgotność i zdolność do absorpcji wody – złożo powinno utrzymywać wilgotność na odpowiednio wysokim poziomie, min. 30%–60% w zależności od materiału, zawartość wody w materiale filtracyjnym jest niezbędna do prowadzenia procesów metabolicznych przez mikroorganizmy, nie może jednak być zbyt wysoka ze względu na ryzyko powstawania stref beztlenowych, które są niepożądane;
- porowatość – średnice porów odgrywają decyzyjną rolę w dystrybucji strumienia gazu przez materiał filtracyjny, jednorodna porowatość złoża pozwala na uzyskanie podobnych wartości przepływu gazu w całej objętości biofiltra;
- duża powierzchnia właściwa złoża – umożliwiająca rozwój biofilmu;
- odczyn pH – powinien być optymalny dla mikroorganizmów zasiedlających złożo, optymalny zakres dla większości mikroorganizmów to wartość pH ok. 7–8;
- stabilność struktury i wytrzymałość mechaniczna – materiał powinien być odporny na ubijanie, odkształcanie, wpływ ujemnych temperatur oraz charakteryzować się długim okresem używalności.

Tabela 1. Właściwości wybranych materiałów złoż biofiltracyjnych [12]

Rodzaj materiału	pH	Gęstość nasypowa kg/m ³	Porowatość	Zawartość pożywek mg/kg s.m.		Inne
				N	P	
Kora	6,5–7,5	650–750	0,4–0,55	300–800	300	–
Torf	4,5–5,5	100	0,85	100	50	–
Zrębki drewna z drzew iglastych	około 6	250–400	–	200–500	50	–
Kompost z odpadów zielonych	–	–	–	300–800	100–200	wielkość cząstek: >40 mm, >80 mm, >120 mm
Włókno kokosowe	4,5	100–250	–	<100	<5	–
Keramzyt	–	400	0,6–0,7	–	–	–
Drewno korzeniowe	–	–	–	–	–	długość włókien: 40 mm–200 mm
Wrzos	5,5–6,5	–	–	–	50–100	–
Kompost z dodatkami syntetycznymi	6,5–7,5	280–340	0,41	–	–	–
Gazobeton pokryty materiałem organ. i węglem aktyw.	6,5–8	800	–	220–500	300–700	zawartość wody: 30%–50%

W tabeli 2 zestawiono podstawowe wady i zalety najczęściej stosowanych materiałów złoż biofiltracyjnych.

Tabela 2. Zalety i wady materiałów złóż biofiltracyjnych [12]

Rodzaj materiału	Zalety	Wady
Kora	wysoka skuteczność, duże zagęszczenie mikroorganizmów, dobra zdolność zatrzymywania wody	duża gęstość nasypowa, słabe właściwości drenażowe, duże spadki ciśnienia
Torf	małe spadki ciśnienia, dobra wytrzymałość złoża	małe zagęszczenie mikroorganizmów, niska zawartość pożywek
Zrębki drewna drzew iglastych	dobre właściwości drenażowe, duża wytrzymałość	ograniczone spektrum mikroorganizmów
Kompost z odpadów zielonych	dobre właściwości drenażowe, stabilna struktura, małe spadki ciśnienia	niska specyficzna efektywność degradacji spowodowana małą powierzchnią właściwą, duża objętość pustych przestrzeni
Włókno kokosowe	wysoce odporny na rozkład drobnoustrojów	brak składników odżywczych, słaba zdolność retencji, małe zagęszczenie drobnoustrojów
Keramzyt	poprawia strukturę i zdolność zatrzymywania wody, kwasoodporny	niska odporność na mróz
Drewno korzeniowe	dobry okres użytkowania, małe spadki ciśnienia	mała powierzchnia właściwa
Wrzos	małe spadki ciśnienia	niska specyficzna efektywność degradacji, słaba zdolność zatrzymywania wody, małe zagęszczenie drobnoustrojów
Kompost z dodatkami syntetycznymi	trwała jednorodna tekstura, równomierny rozkład przepływu i małe spadki ciśnienia, duże zagęszczenie mikroorganizmów	należy oddzielić materiały w celu utylizacji, może być konieczne specjalne unieszkodliwianie zużytych mediów
Gazobeton pokryty materiałem organ. i węglem aktyw.	dobra zdolność zatrzymywania wody, duża powierzchnia właściwa, długa żywotność	rozbudowany proces produkcji, nie kwasoodporny, niska odporność na mróz

2.2. KOSZTY EKSPLOATACYJNE MATERIAŁÓW

Przy projektowaniu biofiltrów istotnym jest prawidłowe oszacowanie kosztów eksploatacyjnych instalacji. W metodzie biofiltracji największą ich część (ok. 47%) pochłania konieczność okresowej wymiany złoża [4]. W tabeli 3 zestawiono średnie ceny złóż biofiltracyjnych oszacowane w oparciu o dane literaturowe [3]. Z przeprowadzonej analizy danych zawartych w ww. tabeli wynika iż materiały syntetyczne są z reguły tańsze niż organiczne, np. cena 1 m³ pianki poliuretanowej wynosi ok 105–150 zł, a włókna kokosowego 850–1020 zł. Ze względu na lepszą wytrzymałość materiałów syntetycznych w stosunku do organicznych, która jest spowodowana wysoką odpornością na uszkodzenia mechaniczne i chemiczne, a w rezultacie ograniczeniem problemu osiadania i biodegradacji złoża, jako bardziej opłacane wskazuje się stosowanie złóż nieorganicznych. Zestawione w tabeli 3 dane wskazują również, iż

najbardziej opłacalne (najniższy roczny koszt 1 m³ materiału uwzględniający wytrzymałość złoża) jest stosowanie, kolejno: pianki poliuretanowej, kompostu, skały wulkanicznej i węgla brunatnego.

Tabela 3. Średnie ceny materiałów złoż biofiltracyjnych, szacowana wytrzymałość złoż i roczny koszt materiału, na postawie [3]

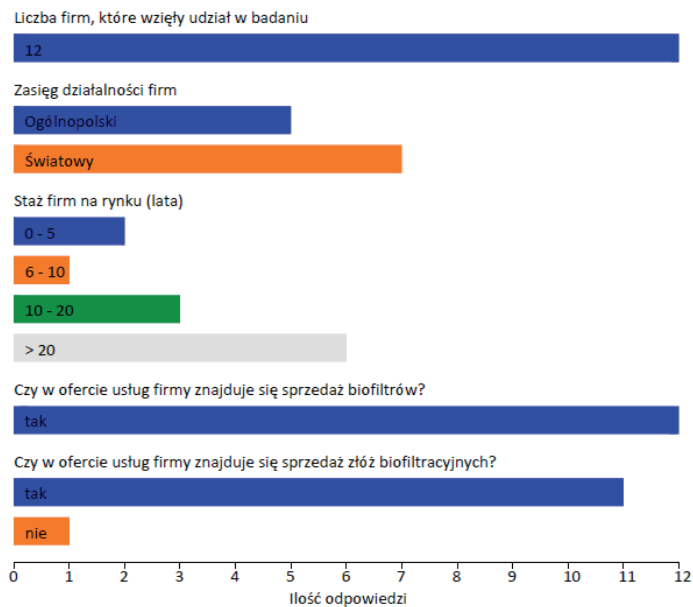
Rodzaj złoża	Koszt materiału, zł/m ³	Wytrzymałość złoża, lata	Roczny koszt materiału, zł/m ³ /rok
Włókno kokosowe	850–1020	2	425–510
Igliwie sosnowe	105–150	2	52–75
Torf z wrzosem	170–210	2	85–105
Kompost	20–40	2	10–20
Warstwa kompostu na glinianym peliecie	1275–1530	15	85–102
Skała wulkaniczna	170–210	15	11–14
Węgiel aktywny	1910–2125	10	191–212
Muł węglowy	300–380	10	30–38
Węgiel brunatny	170–210	10	17–21
Pianka poliuretanowa	105–150	15	7–10

3. WYNIKI BADAŃ

W celu analizy polskiego rynku pod względem dostępnych materiałów złoż biofiltracyjnych przeprowadzono wśród 22 polskich firm badania ankietowe. Skonstruowana ankieta zawierała pytania obejmujące m.in. informacje w zakresie : stażu firmy na rynku (w latach), zasięgu jej działalności (lokalny, regionalny, ogólnopolski, światowy) oraz oferowanego asortymentu związanego z biofiltracją (sprzedaż biofiltrów, sprzedaż złoż biofiltracyjnych, rodzaje i popyt na oferowane wypełnienia).

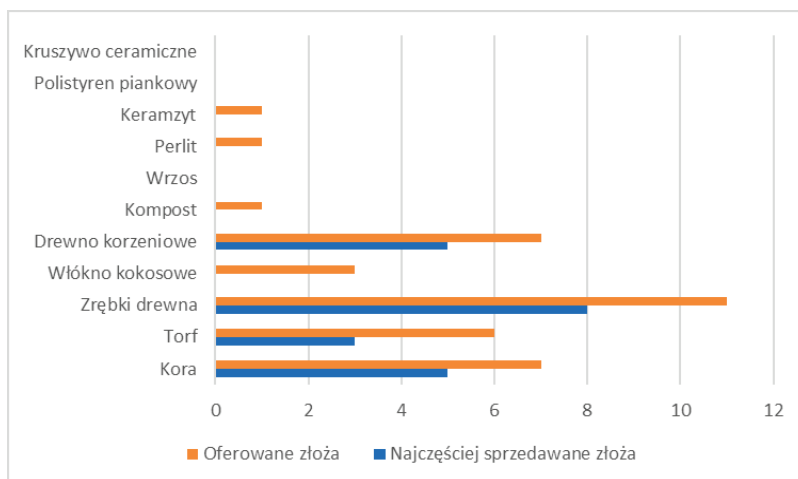
Na rysunku 1 przedstawiono wyniki odpowiedzi na pytania dotyczące stażu firm na rynku, zasięgu działalności firm oraz pytania weryfikujące, czy w skład ofert firm wchodzi sprzedaż biofiltrów i wypełnień biofiltracyjnych. Zestawiono jedynie wyniki pozyskane od 12 firm, które twierdząco odpowiedziały na pytanie dotyczące sprzedaży biofiltrów.

Z przeprowadzonych analiz wynika, iż większość przedsiębiorstw (7) prowadzi działalność o zasięgu światowym, a firmy o najkrótszym stażu działają na polskim rynku od około 5 lat, natomiast najstarsze 32 lata. Połowa z 12 przedsiębiorstw może pochwalić się ponaddwudziestoletnim doświadczeniem. W odpowiedzi na kolejne pytanie dotyczące oferty rynkowej w 11 firmach zadeklarowano, iż w ich ofercie usługowej znajduje się sprzedaż złoż biofiltracyjnych. Tylko jedno z badanych przedsiębiorstw nie prowadzi sprzedaży materiałów filtracyjnych.



Rys. 1. Zestawienie odpowiedzi udzielonych na pytania dotyczące zasięgu i zakresu działalności spośród wybranych 12 firm poddanych badaniu ankietowemu

Wyniki analizy odpowiedzi udzielonych na pytania w zakresie rodzajów wypełnień oferowanych przez daną firmę oraz najczęściej sprzedawanych złóż przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zestawienie odpowiedzi udzielonych na pytania dotyczące rodzaju oferowanych i najczęściej sprzedawanych złóż

Z przeprowadzonych badań wynika, iż w ofercie rodzaju złóż najczęstszym wskazywanym wypełnieniem są zrębki drewna. Z takiego rodzaju wypełnienia korzysta aż 11 ankietowanych firm. Następnie 6 firm zadeklarowało, że w swojej ofercie posiada materiały biofiltracyjne na bazie drewna korzeniowego i kory. Kolejnym najczęściej spotykanym wypełnieniem są wypełnienia na bazie torfu. Ankietowane firmy wskazywały również na wykorzystywanie jako złoża biofiltracyjnego włókna kokosowego (3 firmy), kompostu, perlitu oraz keramzytu (1 firma). Z kolei najczęściej sprzedawanym wypełnieniem są zrębki drewna (8 firm), drewno korzeniowe i kora (po 5 firm) oraz torf (3 firmy).

4. PODSUMOWANIE

Prowadzone na przełomie 2017/2018 roku przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska prace zmierzające do wprowadzenia w systemie prawa krajowego przepisów zmierzających do ograniczenia uciążliwości zapachowych mają ostatecznie doprowadzić do ograniczenia emisji z procesów, podczas których emitowane są substancje zapachowo czynne. W związku z tym, szczególnie na poziomie planowanych inwestycji, które mogą powodować emisję odorów, niezbędnym będzie wskazanie działań ograniczających uciążliwość zapachową oraz zastosować właściwą metodę dezodoryzacji. Wybór biofiltracji jako jednej z dostępnych metod oczyszczania gazów może być w przypadku usuwania odorów, szczególnie w przypadku obiektów gospodarki komunalnej i hodowlanej, uzasadniony zarówno ze względu na skuteczność oczyszczania gazów, jak i aspekty ekonomiczne. Wybór stosownego rozwiązania konstrukcyjnego biofiltra będzie również związany z wyborem złoża biofiltracyjnego. Dobór konkretnego wypełnienia determinowany sytuacją ekonomiczną przedsiębiorstwa emitującego odory wskazuje - na podstawie średnich kosztów eksploatacyjnych - iż najtańszym rozwiązaniem mogą być wypełnienia naturalne, w tym igliwie sosnowe, mieszanka torfu i wrzosu lub kompost oraz syntetyczne: pianka poliuretanowa i węgiel brunatny. Analiza przeprowadzonych badań wskazuje, iż najbardziej powszechnym i dostępnym wśród firm oferujących rozwiązania w zakresie biofiltracji są materiały organiczne, w tym: zrębki drewna, drewno korzeniowe, kora oraz torf.

LITERATURA

- [1] BURGESS J.E., PARSON S.A., STUETZ R.M., *Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review*, Biotechnology Advances, 2001, No. 19, 35–63.
- [2] DATTA I., ALLEN D.G., *Biofilter Technology*, [w:] *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*, pod red. Z. Shareefdeen, A. Singh, Heidelberg, Springer-Verlag, Berlin 2005, 125–141.
- [3] DORADO, A. D. LAFUENTE F. J., GABRIEL D., GAMISANS X., *A comparative study based on physical characteristics of suitable packing materials in biofiltration*, Environmental Technology, 2010, Vol. 31, No. 2, 193–204.

- [4] ESTRADA J.M., LEBRERO R., QUIJANO G., KRAAKMAN N.J.R., MUNOZ R., *Strategies for Odour Control*, [w:] *Odour Impact Assessment Handbook*, pod red. V. Belgiorno, V. Naddeo, T. Zarry, Wiley, New Jersey 2013, 85–123.
- [5] IRANPOUR R., COX H.H.J., DESHUSSES M.A., SCHROEDER E.D., *Literature Review of Air Pollution Control Biofilters and Biotrickling Filters for Odor and Volatile Organic Compound Removal*, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2005, Vol. 24, No. 3, 254–267.
- [6] KENNES C., VEIGA M.C., *Conventional Biofilters*, [w:] *Bioreactors for Waste Gas Treatment*, pod red. C. Kenne, M.C. Veiga, Springer Science+Business Media, Dordrecht 2001, 99–132.
- [7] KOŚMIDER J., MAZUR-CHRZANOWSKA B., WYSZYŃSKI B., *Odory*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [8] OMRI, I., AOUIDI, F., BOUALLAGUI, H., GODON, J. J., HAMDI, M., *Performance study of biofilter developed to treat H2S from wastewater odour*, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2013, Vol. 20, No. 2, 169–176.
- [9] REVAH S., MORGAN-SAGASTUME J.M., *Methods of Odor and VOC Control*, [w:] *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*, pod red. Z. Shareefdeen, A. Singh, Heidelberg, Springer-Verlag, Berlin, 2005, 29–64.
- [10] SZKLARCZYK M., *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1991.
- [11] SZKLARCZYK M., *Metody dezodoryzacji gazów w oczyszczalniach ścieków*, *Przegląd Komunalny*, 2005, No. 11, 119–122.
- [12] VDI 3477, *Biological waste gas purification. Biofilters*, Beuth Verlag GmbH, Dusseldorf 2004.
- [13] WIECZOREK A., *Biofiltracja gazów odlotowych zanieczyszczonych lotnymi związkami organicznymi. Aspekty techniczne i mikrobiologiczne*, Rozprawa habilitacyjna wraz z przewodnikiem i załącznikami, Szczecin 2010.

Praca współfinansowana z badań statutowych nr 0401/0003/17.

MARKET ANALYSIS OF AVAILABLE FILTER MEDIA USED IN GAS BIOFILTRATION

Biofiltration, due to a number of advantages, as a method of gas deodorization is popular all over the world. The most important structural element of the biofilter is the filter bed. There are several dozen natural and synthetic materials on the market, used as a filter media. The choice of the right material depends on many factors, for example mechanical strength, resistance to degradation, water accumulation capacity, surface characteristics and particle size of the bed, content of biogenic compounds in the material or market price of the material. The work characterizes the parameters of selected materials along with the estimation of operation costs of their use and presents the results of the analysis of the Polish market in the scope of accessibility of filtration materials.

Dominik KOBUS*, Izabela SÓWKA**, Alicja NYCH**

ANALIZA PODWYŻSZONYCH STĘŻEŃ OZONU NA TERENIE WYBRANYCH POLSKICH MIAST (WARSZAWA, KRAKÓW, WROCŁAW) ORAZ OBSZARACH PODMIEJSKICH W LATACH 2005–2017

Okresowo, głównie w sezonie wiosenno-letnim, rejestrowane są w Polsce wysokie stężenia ozonu troposferycznego (przyziemnego). Występują one zarówno na obszarach pozamiejskich, jak w miastach, stanowiąc zagrożenie dla zdrowia mieszkańców, a także roślinności. Na potrzeby pracy dokonano długookresowej analizy występowania epizodów wysokich stężeń ozonu na terenie wybranych miast: Warszawy, Krakowa oraz Wrocławia. Największa częstość epizodów oraz ich intensywność miała miejsce w latach charakteryzujących się wysoką średnią temperaturą powietrza oraz dużą liczbą dni upalnych (2006 oraz 2015). Przy niezmiennej emisji prekursorów ozonu (pochodzących np. z komunikacji samochodowej) oraz związanego ze zmianami klimatycznymi prognozowanego zwiększenia liczby dni upalnych, istnieje realne zagrożenie zwiększonej częstości epizodów smogu fotochemicznego w miastach.

1. WPROWADZENIE

1.1. ROLA OZONU I JEGO PREKURSORÓW W POWSTAWANIU SMOGU LETNIEGO

W Polsce podnosząc kwestie zjawiska smogu głównie nawiązuje się do smogu zimowego, chociaż należy pamiętać, iż smog letni (fotochemiczny) również jest obserwowany w polskich miastach, oddziałując na zdrowie za sprawą powstającego ozonu [6]. Prekur-

* Wyższa Szkoła Techniczna w Katowicach, Wydział Architektury, Budownictwa i Sztuk Stosowanych, Katedra Gospodarki Przestrzennej, ul. Rolna 43, 40-555 Katowice.

** Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

sorami ozonu są tlenki azotu, pochodzące głównie z działalności człowieka, oraz lotne związki organiczne. Zarówno wielkość emisji prekursorów, jak i ich wzajemny stosunek ilościowy, w istotny sposób wpływają na produkcję zanieczyszczeń wtórnych. Emisja prekursorów ozonu wzrastała do późnych lat 80., a w następnych latach jej poziom ulegał redukcji. Pomiędzy rokiem 1990 a 1994 emisje lotnych związków organicznych w krajach Unii Europejskiej zostały zredukowane o ok. 9%. Podobna redukcja – w wysokości ok. 8% – została w tym samym czasie osiągnięta dla tlenków azotu. Jednak zwiększenie się liczby samochodów, a więc emisji ze źródeł komunikacyjnych powoduje, że efekt redukcji NO_x w innych sektorach jest mniej zauważalny. Emisja tlenków azotu jest odpowiedzialna za większość produkcji ozonu w obszarach nieuprzemysłowionych. W rejonach gęściej zaludnionych, np. w pobliżu miast, produkcja ozonu jest sterowana emisją węglowodorów [7].

Smog fotochemiczny ma swój początek w cyklu fotolitycznym dwutlenku azotu. Bez obecności węglowodorów, w powietrzu ozon i dwutlenek węgla powstawałby i zanikał w jednakowych ilościach. Chociaż węglowodory nie ulegają reakcjom fotochemicznym, reagują z tlenem atomowym w efekcie wytwarzając, jako przejściowy związek, rodniki nadtlenków alkali. Następnie rodniki te reagują z tlenkiem azotu i prowadzą do powstania rodników nadtlenowodorowych oraz aldehydów, co ogranicza jednocześnie przebieg procesu usuwania ozonu. W troposferze przebiegają też reakcje bezpośrednie węglowodorów z ozonem, a po nich reakcje ozonu z rodnikami alkilowymi w obecności dwutlenku azotu, co prowadzić może do powstania azotanów nadtlenków nieorganicznych i organicznych, które uznawane są za końcowy produkt przemian fotochemicznych i istotny składnik smogu fotochemicznego.

W rezultacie obecność węglowodorów oraz ich reakcje w atmosferze prowadzić mogą do powstania licznych związków, które ulegając reakcjom utleniania doprowadzają do powstania smogu fotochemicznego [6]. Ozon i nadtlenek wodoru w podwyższonych stężeniach, z maksymalnymi wartościami w godzinach popołudniowych i wczesnopołudniowych, głównie w okresie wiosenno-letnim, uznawane są za wskaźnik smogu fotochemicznego. Wywierają więc istotny wpływ na zdrowie i życie człowieka, biorąc pod uwagę toksyczny wpływ ozonu na drogi oddechowe człowieka oraz zmiany strukturalne białek czerwonych krwinek i niektórych komórek DNA.

Dobowe zmiany stężeń składników smogu utleniającego (tlenków azotu, ozonu i węglowodorów) są związane z natężeniem ruchu samochodowego oraz natężeniem promieniowania słonecznego. W wielu obserwacjach zauważa się, iż przez noc stężenie tlenków azotów jest stałe. Dopiero poranny wzrost ruchu samochodowego wywołuje wzrost stężeń tlenku azotu i węglowodorów. Po wschodzie słońca, na skutek utleniania NO do NO_2 , stężenie tlenku azotu zaczyna maleć. Wzrasta natomiast stężenie dwutlenku azotu. Gdy stężenie tlenku azotu spada poniżej 0,1 ppm, odnotowuje się wzrost stężeń ozonu, którego maksimum uzyskuje w godzinach południowych. W godzinach popołudniowych, podczas szczytu komunikacyjnego, następuje ponowny wzrost stężeń tlenku azotu [6].

Celem pracy była analiza zmian rocznych i dobowych charakterystyk dotyczących stężenia ozonu celem identyfikacji sytuacji smogowych (podwyższonych stężeń ozonu) na terenie wybranych polskich miast: Warszawy, Wrocławia oraz Krakowa.

1.2. WYKORZYSTANIE TECHNOLOGII INFORMATYCZNYCH W MONITORINGU OZONU W POLSCE

W Polsce monitoring jakości powietrza, w tym pomiary stężeń ozonu, prowadzony jest w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ). Instytucjami odpowiedzialnymi są Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) i inspektoraty wojewódzkie (WIOŚ), na poziomach odpowiednio krajowym i regionalnym.

System ten składa się z pomiarów, ocen i prognoz stanu środowiska, łącznie z jakością powietrza atmosferycznego. Poza tym, w ramach systemu, pozyskane informacje są gromadzone, przetwarzane i rozpowszechniane. Celem pomiarów jest kontrolowanie standardów jakości powietrza, analiza zmian stopnia zanieczyszczenia, ocena skuteczności podjętych działań naprawczych oraz informowanie i ostrzeganie społeczeństwa, zwłaszcza podczas występowania epizodów smogowych.

W Polsce funkcjonuje ok. 100 stanowisk do pomiaru stężeń ozonu przyziemnego, zlokalizowanych na terenie całego kraju. Pomiary te są wykonywane w oparciu o referencyjną metodę fotometrii w ultrafiolecie, za pomocą analizatorów automatycznych, znajdujących się w specjalnych, klimatyzowanych kontenerach, w których panuje stała temperatura 20–23 °C. Za gromadzenie, przetwarzanie oraz udostępnianie społeczeństwu wyników pomiarów odpowiadają dedykowane systemy informatyczne, wdrożone w WIOŚ oraz GIOŚ.

Pomiary *stężeń ozonu stratosferycznego* realizowane są na stacjach należących do Światowego Systemu Obserwacji Ozonu. Na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska wykonują je: Instytut Geofizyki PAN (Belsk) oraz Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – PIB. W Polsce, pomiary stężenia ozonu w stratosferze wykonywane są za pomocą sondaży ozonowych (Legionowo) oraz spektrofotometrów Dobsona i Brewera (Belsk). Dodatkowo, w dni bezchmurne na stacji w Belsku, wykonywane są pomiary rozkładu pionowego ozonu – metodą Umkehr [7].

Na potrzeby oceny jakości powietrza wykorzystywane są również wyniki matematycznego modelowania przestrzennego rozkładu stężenia ozonu w powietrzu. Modelowanie takie wykonywane jest corocznie na zamówienie GIOŚ, a w przyszłości (od roku 2019) będzie ono realizowane przez Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy. Przykładowo, w modelowaniu za rok 2016 wykorzystano model fotochemiczny CAMx (*Comprehensive Air quality Model with extensions*). Jest on trójwymiarowym fotochemicznym modelem najnowszej generacji (tzw. model trzeciej generacji) opracowanym przez ENVIRON International Corporation (USA). Model CAMx jest modelem wielkoskalowym o szerokim zakresie stosowalności (od obszarów podmiejskich do skali kontynentalnej) [3].

W okresie wiosenno-letnim wykonywane są w Polsce również krótkoterminowe prognozy stężenia ozonu. Mają one duże znaczenie zwłaszcza w sytuacjach występowania epizodów wysokiego stężenia tego zanieczyszczenia i stanowią istotny element ostrzegawczego systemu informacyjnego dotyczącego jakości powietrza. Są one obecnie w skali kraju realizowane za pomocą modelu GEM-AQ (*Global Environmental Multiscale – Air Quality*), który został opracowany na bazie numerycznego modelu prognoz pogody GEM, który został rozbudowany przez wprowadzenie kompleksowego modułu chemii troposfery. Model GEM-AQ może być używany w szerokim zakresie skal przestrzennych: od globalnej do skali meso- γ [2]. Prognoza zanieczyszczenia ozonem dla obszaru Polski oraz poszczególnych województw obliczana jest codziennie na kolejne 3 doby na siatce o rozdzielczości 5 km. Na podstawie stężeń jednogodzinnych obliczane są dla każdej doby pola odpowiednich wartości: średniej 24-godzinnej, najwyższej 8-godzinnej średniej kroczącej oraz najwyższej wartości 1-godzinnej stężenia ozonu w ciągu doby [2]. Dodatkowo, dla kilku województw w kraju, dostępne są prognozy krótkoterminowe stężenia ozonu, wykonywane na zlecenie regionalnych samorządów. W skali Europy wykonywane i udostępniane publicznie są prognozy ozonowe w ramach projektu CAMS (*Copernicus Atmosphere Monitoring Service*). Dostarczana jest tu, między innymi, usługa prognozy obejmującej 4 dni, opartej na wynikach kilku modeli kontynentalnych i prezentowanej np. jako mediana wartości uzyskiwanych przy ich pomocy [1].

2. ANALIZA EPIZODÓW PODWYŻSZONYCH STĘŻEŃ OZONU

2.1. WYKORZYSTANE DANE I METODA ANALIZY

Analizy przeprowadzono w oparciu o wyniki pomiarów stężenia ozonu w latach 2005–2017, wykonanych na stacjach włączonych do sieci PMŚ, dostępnych na portalu jakości powietrza GIOŚ. Dla ogólnej charakterystyki lat objętych analizą wzięto pod uwagę dane z obszaru całej Polski, natomiast na potrzeby analiz dotyczących wybranych miast uwzględniono stacje tła miejskiego oraz podmiejskiego, funkcjonujące w tym okresie: dwie stacje w przypadku Wrocławia, pięć stacji dla Krakowa i okolic oraz dziewięć stacji zlokalizowanych na obszarze Warszawy i sąsiednich miejscowości.

Na podstawie serii danych 1-godzinnych obliczono dobowe maksymalne wartości stężeń 8-godzinnych kroczących. Wskaźniki te są wykorzystywane np. na potrzeby oceny dotrzymania normy ustanowionej dla stężeń ozonu ze względu na ochronę zdrowia ludzi, zgodnie z którą maksima te nie powinny na stacji pomiarowej w ciągu roku kalendarzowego przekroczyć wartości poziomu docelowego $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ częściej, niż 25 razy. W analizach jakości powietrza dotrzymanie tego

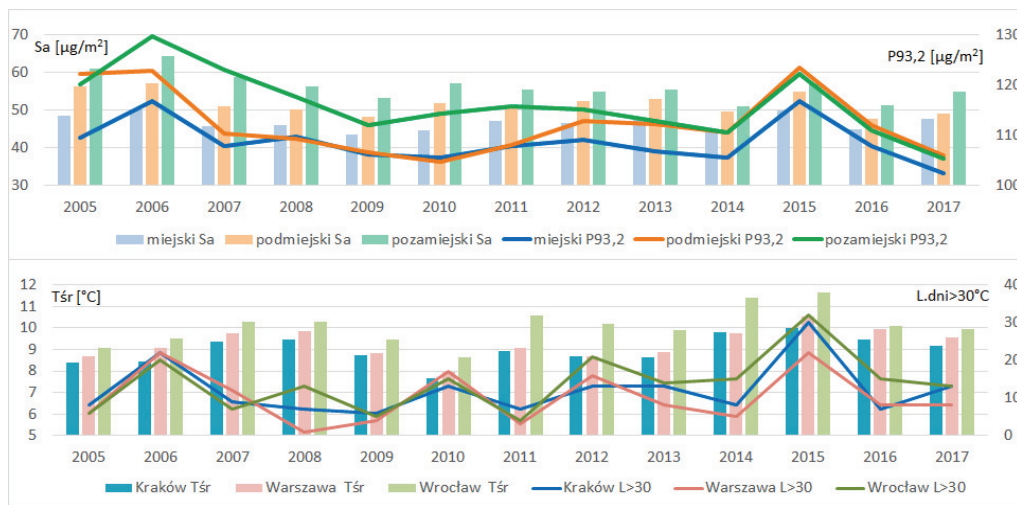
warunku często jest sprawdzane za pomocą wartości percentyla 93,2, co pozwala na ograniczenie wpływu braków w kompletności serii pomiarowych na uzyskane wyniki. Podczas oceny roczna liczba przekroczeń jest uśredniana dla okresu 3-letniego, co pozwala na ograniczenie wpływu roku z nietypowymi w skali wielolecia warunkami meteorologicznymi [6]. Zarówno dla wartości stężeń 1-godzinnych (S1), jak i dobowych maksimów 8-godzinnych (S8max) wyznaczono wartości reprezentujące sytuację miejską i podmiejską dla każdego z analizowanych lat, będące wartościami najwyższymi danego wskaźnika w określonym czasie (godzinie lub dobie). Tak wyznaczone serie danych posłużyły do obliczenia liczby przypadków przekroczeń poziomu docelowego, dla S8max, oraz wartości granicznych epizodów przyjętych na potrzeby analiz ($140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla S8max i $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla S1) w ciągu poszczególnych lat analizowanego okresu, na obszarach miejskich i podmiejskich, oznaczonych na ilustracjach dla uwzględnionych miast literami odpowiednio: M i P.

Na potrzeby analiz uwzględniono również dane meteorologiczne – wyniki pomiarów zarejestrowanych na stacjach w Krakowie, Warszawie oraz Wrocławiu, dostępne w serwisie Uniwersytetu Wyoming [<http://weather.uwyo.edu>].

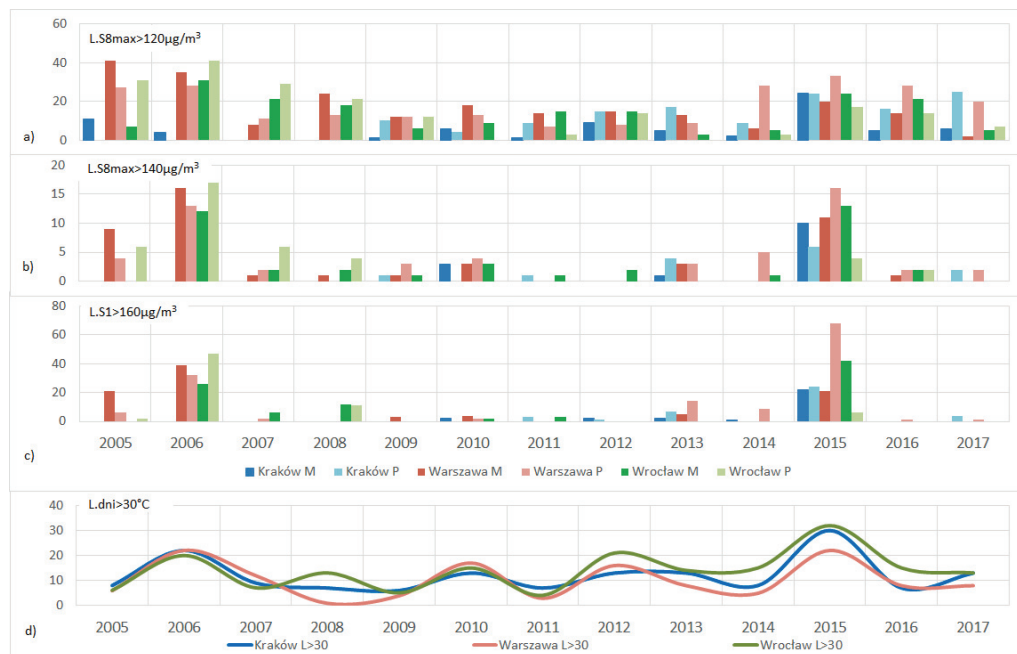
2.2. CHARAKTERYSTYKA LAT UWZGLĘDNIONYCH W ANALIZIE

Ze względu na duży wpływ warunków meteorologicznych na przebieg procesów formowania się ozonu w powietrzu, w analizach dotyczących stężenia tego zanieczyszczenia należy uwzględnić charakter poszczególnych lat, głównie pod kątem temperatury powietrza: wartości średnich (rys. 1) oraz występowania dni upalnych, w których temperatura maksymalna przekracza wartość $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (rys. 2).

Średnia temperatura powietrza w latach 2005–2017 wynosiła: ok. $9 \text{ }^\circ\text{C}$ w Krakowie, ok. $9,3 \text{ }^\circ\text{C}$ w Warszawie oraz ok. $10,1 \text{ }^\circ\text{C}$ we Wrocławiu, natomiast średnia liczba dni upalnych w roku odpowiednio: 12, 10 oraz 14 dni. W przypadku temperatury średniej zauważyć można jej wyraźny wzrost w latach 2014 oraz 2015, zwłaszcza w przypadku Wrocławia, natomiast w odniesieniu do dni upalnych charakterystycznie wysoką wartość wskaźnik ich liczby przyjmował w latach 2006, 2010, 2012 i przede wszystkim w roku 2015. Widać wyraźną korelację wartości tego wskaźnika z obserwowanym stężeniem ozonu w powietrzu, zarówno w odniesieniu do poziomu średniorocznego, jak i wartości percentyla 93,2 z serii dobowych maksimów średnich 8-godzinnych (rys. 2). Ten ostatni parametr przyjmował najwyższe wartości w latach 2006 i 2015 – uśredniony dla obszaru całego kraju wskazuje na wyższe poziomy stężenie na terenach pozamiejskich i podmiejskich, niż na obszarze miast. Ma to związek z przemieszczaniem się prekursorów ozonu w przestrzeni i czasem potrzebnym na jego uformowanie. Inne analizy wykonane dla obszaru Polski również wskazują na wyjątkowo wysokie poziomy stężenie ozonu w latach 2006 i 2015 [4].



Rys. 1. Zmienność wybranych parametrów stężenia ozonu dla obszaru Polski oraz wskaźników meteorologicznych; źródło: opracowanie własne na podstawie danych z [7]



Rys. 2. Częstość występowania przekroczeń poziomu docelowego $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla $S8_{\text{max}}$ (a) oraz wartości granicznych epizodu (b – $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla $S8_{\text{max}}$, c – $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla $S1$) i liczby dni upalnych (d); źródło: opracowanie własne na podstawie danych z [7]

2.3. ZMIENNOŚĆ WYSTĘPOWANIA EPIZODÓW WYSOKIECH STĘŻEŃ

Wielkość stężenia ozonu w powietrzu wykazuje dodatnią korelację z temperaturą powietrza, co jest związane z mechanizmami przemian i formowania tej substancji. Dotyczy to zwłaszcza wartości maksymalnych stężenia w ciągu dnia oraz dobowych maksimum ze średnich 8-godzinnych, które posiadają najsilniejszą korelację z dobową temperaturą maksymalną. W analizowanym okresie związek ten zaobserwowano w najwyższym stopniu w przypadku stacji pomiarowych położonych na terenie Wrocławia, zarówno na obszarze miejskim, jak i podmiejskim (tabela 1).

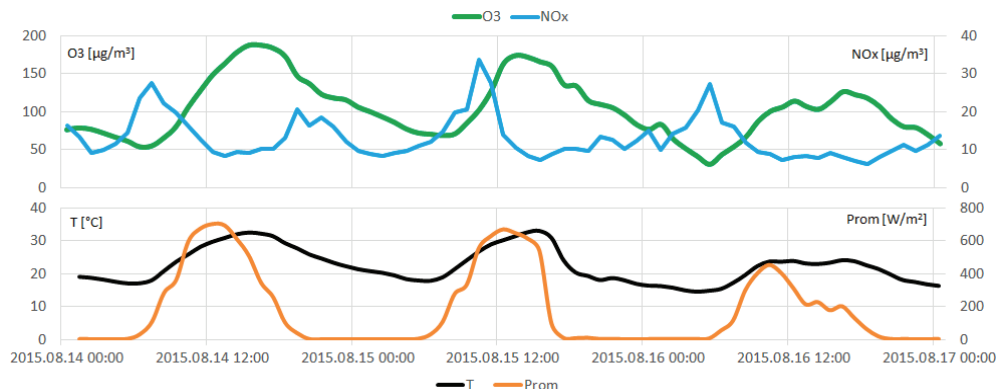
Tabela 1. Wartości współczynników korelacji maksymalnych dobowych wartości stężenia 8-godzinnego kroczącego ozonu z wartościami temperatury powietrza: dobowej minimalnej, średniej oraz maksymalnej; *źródło*: opracowanie własne na podstawie danych z [7]

Wskaźnik	Wrocław M	Wrocław P	Kraków M	Kraków P	Warszawa M	Warszawa P
T min	0,54	0,52	0,51	0,48	0,50	0,48
T śr	0,67	0,65	0,62	0,60	0,61	0,60
T max	0,71	0,70	0,66	0,65	0,67	0,65

Przekroczenia poziomu docelowego określonego dla ozonu ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla S8max) występowały w analizowanych miastach corocznie, z różną częstotliwością, w ostatnich latach wyższą na stacjach podmiejskich (rys. 2). Najwyraźniejsze epizody smogu fotochemicznego, charakteryzujące się stężeniami średnimi 1-godzinnymi powyżej $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wystąpiły w roku 2015, zwłaszcza na stacjach podmiejskich w okolicy Warszawy oraz we Wrocławiu. W analizowanym okresie najwyższe wartości stężeń 1-godzinnych w uwzględnionych miastach przekroczyły próg informowania społeczeństwa łącznie 21 razy. Poziom $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ został przekroczony 6 razy, nie zanotowano jednak przekroczenia poziomu alarmowego ustanowionego dla stężeń ozonu ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

2.4. ANALIZA WYBRANEGO EPIZODU

Jako przykładowy epizod przeanalizowano jeden z dłuższych epizodów wysokich stężeń ozonu w analizowanym okresie, który wystąpił w roku 2015, objął swym zasięgiem obszar niemal całej Polski i trwał od 3 do 16 sierpnia. W różnym rejonach kraju miał on odmienne natężenie, najwyższą wartość (ok. $208 \mu\text{g}/\text{m}^3$) zanotowano na stacji pozamiejskiej Złoty Potok w województwie śląskim. We Wrocławiu wysokie stężenia występowały w różnych dniach tego okresu, w tym pomiędzy 14 a 16 sierpnia (rys. 3). W dniu 14.08.2015 r. przekroczony został poziom informowania społeczeństwa, wynoszący $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (na stacji miejskiej zarejestrowano $188 \mu\text{g}/\text{m}^3$).



Rys. 3. Zmienność stężenia ozonu oraz tlenków azotu i temperatury oraz promieniowania w czasie wybranego epizodu we Wrocławiu; *źródło*: opracowanie własne na podstawie danych z [7]

Widoczna jest silna korelacja dodatnia pomiędzy wielkością promieniowania słonecznego oraz temperaturą powietrza, a stężeniem ozonu. Z kolei emisja i przemiany tlenków azotu powodują występowanie korelacji ujemnej stężenia tego zanieczyszczenia i ozonu.

3. PODSUMOWANIE

Analiza wykazała okresowe występowanie w badanych miastach epizodów wysokich stężeń ozonu troposferycznego, zwłaszcza w sytuacji bardzo wysokiego nasłonecznienia oraz temperatury. Historyczne dane meteorologiczne dla różnych obszarów kraju wskazują na rosnący trend liczby dni upalnych w Polsce. Podobnie prognozy oparte na modelach klimatycznych wskazują na prognozowane zwiększenie w przyszłości częstotliwości występowania wybranych meteorologicznych zjawisk ekstremalnych, w tym liczby dni upalnych [5]. Jest to związane z obserwowanymi zmianami klimatu i może skutkować większą częstością i intensywnością epizodów smogu fotochemicznego w miastach, zwłaszcza w sytuacji niezmiennej lub wzrastającej emisji jego prekursorów. Na ograniczenie tych czynników może mieć wpływ realizacja odpowiedniej polityki transportowej, ponieważ emisja zanieczyszczeń z tego sektora stanowi jedno z głównych źródeł prekursorów. Jej zmniejszenie przyczyni się do zmniejszenia zagrożenia zdrowotnego mieszkańców, również w wyniku ograniczenia narażenia na zanieczyszczenia innego typu, w tym np. pyłu zawieszonego.

LITERATURA

- [1] Copernicus Atmosphere Monitoring Service <http://www.copernicus.eu>
- [2] GIOŚ, *Operacyjne prognozowanie stężeń ozonu troposferycznego w latach 2016–2018 z użyciem modelowania – opis metody*, Politechnika Warszawska, Warszawa 2016.

- [3] GIOŚ, *Raport z modelowania stężeń ozonu w skali kraju. Rok 2016*, ATMOTERM S.A., Opole 2017.
- [4] IWANEK J., KOBUS D., MITOSEK G., *Jakość powietrza w Polsce w roku 2016 w świetle wyników pomiarów prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska*, GIOŚ, Instytut Ochrony Środowiska – PIB, Warszawa 2017.
- [5] KOBUS D. i in., *Strategia adaptacji Miasta Ostrołęki do zmian klimatu do roku 2025 z perspektywą do 2030*, Instytut Ochrony Środowiska – PIB, Warszawa 2017.
- [6] MCKEE D.J., *Tropospheric ozone: human health and agricultural impacts*, Lewis Publisher, 1994.
- [7] *Portal jakości powietrza GIOŚ* <http://powietrze.gios.gov.pl>; <http://www.gios.gov.pl>
- [8] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu* (Dz.U. z 18 września 2012 r., poz. 1031).

ANALYSIS OF HIGHER CONCENTRATIONS OF OZONE IN THE SELECTED POLISH CITIES AREA (WARSAW, KRAKOW, WROCLAW) AND SUBURBAN AREAS IN THE YEARS 2005–2017

Periodically, mainly in the spring and summer season, high concentrations of the ground level ozone are registered in Poland, posing a threat to the health of residents, as well as vegetation. For the needs of the work, a long-term analysis of the occurrence of episodes of high ozone concentrations in selected cities: Warsaw, Krakow and Wroclaw was made. The highest frequency of episodes and their intensity took place in the years characterized by high average air temperature and a large number of hot days (2006 and 2015).

Andrzej KRUPA*, Anatol JAWOREK, Artur MARCHEWICZ,
Arkadiusz SOBCZYK, Tadeusz CZECH

OGRANICZENIE EMISJI CZĄSTEK STAŁYCH Z MAŁYCH KOTŁÓW DOMOWYCH

Indywidualne gospodarstwa domowe i małe kotłownie w okresie zimowym emitują ponad 80% wszystkich zanieczyszczeń pyłowych znajdujących się w atmosferze, a w zakresie $PM_{2,5}$ ponad 96%. W celu rozwiązania problemu smogu powstającego w okresie zimowym, opracowano elektrofiltr przeznaczony do odpylania spalin z kotłów małej mocy na paliwo stałe, pracujący przy możliwie małym poborze energii (moc <100 W). Elektrofiltr jest montowany tuż za czopuchem kotła i zasilany jest napięciem sieciowym 230 V. Przeprowadzono badania eksperymentalne elektrofiltru do odpylania gazów spalinowych powstających w domowym kotle ciepłowniczym o mocy cieplnej 25 kW dla dwóch rodzajów paliw typu ekogroszek, wysokiej jakości paliwa z węgla kamiennego oraz ekogroszku z węgla brunatnego o wysokiej zawartości wody. Zmierzona masowa skuteczność odpylania cząstek stałych PM_{10} dla węgla kamiennego wynosiła 98,9%, a dla węgla brunatnego 87,4%. Masowa skuteczność odpylania cząstek $PM_{2,5}$ dla węgla kamiennego wynosiła 99,9%, dla brunatnego 95,3%.

1. WSTĘP

Według raportu Krajowego Bilansu Emisji z 2012 roku, obejmującego lata 2009 i 2010 podstawowymi źródłami emisji pyłów $PM_{2,5}$ były m.in.: spaliny i gazy odlotowe pochodzące ze spalarni i procesów spalania w ciepłownictwie – ponad 68299 Mg, z procesów spalania w sektorze produkcji i transformacji energii – 14337 Mg (głównie elektrownie zawodowe i elektrociepłownie na węgiel kamienny oraz brunatny), procesów spalania w przemyśle – 7199 Mg oraz procesów produkcyjnych, w tym ok. 1700 Mg z produkcji cementu oraz 1000 Mg z produkcji koksu [1]. Z wymienionych źródeł pochodzi ok. 61% całkowitej emisji. Emisje z transportu drogowego oraz innych pojazdów i maszyn stanowiły ok. 20% całkowitej emisji $PM_{2,5}$ w Polsce. Emisja pyłu $PM_{2,5}$ ze spalania oleju napędowego ON oraz ciężkich paliw żeglugowych w roku 2010 wyniosła 22500 Mg. Wzrost krajowej emisji pyłu $PM_{2,5}$ wynika z większego

* Instytut Maszyn Przepływowych, Polskiej Akademii Nauk, Gdańsk.

zużycia węgla kamiennego w produkcji ciepła i energii oraz oleju napędowego w transporcie. Dane te wskazują na ogromną skalę zjawiska emisji pyłów submikronowych do atmosfery.

W obszarze energetyki zawodowej spalającej głównie węgiel kamienny, najczęściej stosowanymi urządzeniami do oczyszczania gazów odlotowych są elektrofiltry [2], a w drugiej kolejności filtry tkaninowe. Zakres wielkości emitowanych cząstek po spalaniu węgla kamiennego zawiera się w przedziale od kilkunastu nanometrów do kilkuset mikrometrów. Powszechnie znaną wadą elektrofiltrów jest ich minimalna skuteczność odpylania w zakresie cząstek submikronowych (tzn. 0,1–1 μm). Większe cząstki można łatwo usunąć w wyniku działania siły elektrostatycznej na elektrycznie naładowane cząstki, a mniejsze niż 100 nm osadzają się na większych pod wpływem dyfuzji, siły elektroforezy i ruchów Browna. Niska skuteczność elektrofiltrów w zakresie cząstek submikronowych wynika przede wszystkim z niskiej wartości ładunku elektrycznego, do której można naładować cząstki submikronowe, nieprzekraczającej kilku ładunków elementarnych e , i zmniejszającej się wraz ze zmniejszaniem wielkości cząstki. Można w praktyce powiedzieć, że cząstki <100 nm w większości nie są naładowane elektrycznie.

Większość cząstek emitowanych w procesie spalania znajduje się w zakresie cząstek submikronowych. Mimo, że cząstki submikronowe obejmują ponad 90% całkowitej liczby cząstek znajdujących się w spalinach, to ze względu na znikome rozmiary, ich masa praktycznie nie wpływa na sumaryczną masę wszystkich cząstek emitowanych. Wielkość cząstek popiołu lotnego, generowanych przez węglowy kocioł domowy, która jest mierzona w kanale spalin bezpośrednio za czopuchem, mieści się w zakresie od 100 nm do 1 mikrometra.

Elektrostatyczne urządzenia używane do czyszczenia gazów spalinowych i odlotowych, stosowane w energetyce zawodowej, cementowniach i innych gałęziach przemysłu wykorzystują wyładowanie elektryczne i siły elektryczne do usuwania zanieczyszczeń pyłowych. Energia elektryczna wykorzystywana jest w nich do jonizacji gazu, ładowania elektrycznego cząstek oraz osadzania ich w polu elektrycznym na elektrodzie zbiorczej. Technologia ta pozwoliła praktycznie wyeliminować przemysł ciężki i energetykę z listy głównych emiterów zanieczyszczających powietrze atmosferyczne. Na czołowe miejsce „trucicieli” przesunęły się indywidualne gospodarstwa domowe i małe kotłownie, które w okresie zimowym emitują ponad 80% wszystkich zanieczyszczeń pyłowych, a w zakresie $\text{PM}_{2,5}$ ponad 96% [3]. W związku z tym, od kilku lat poszukuje się rozwiązań technicznych i prawnych umożliwiających ograniczenie emisji tego typu zanieczyszczeń. Rozwiązania techniczne idą w dwóch kierunkach: (1) opracowanie małych kotłów do spalania węgla o wysokiej jakości z niskim poziomem emisji cząstek oraz (2) opracowanie instalacji oczyszczania spalin z palenisk konwencjonalnych.

Prędkość gazu spalinowego w ciągu kominowym wynosi typowo 4–5 m/s, podczas gdy w elektrofiltrze przemysłowym zawiera się w granicach 0,8 m/s do 1,5 m/s, co powoduje, że wyłapywanie cząstek na elektrodzie zbiorczej w elektrofiltrach umieszczonych w ciągu kominowym jest utrudnione. Poza tym należy odnotować, że kon-

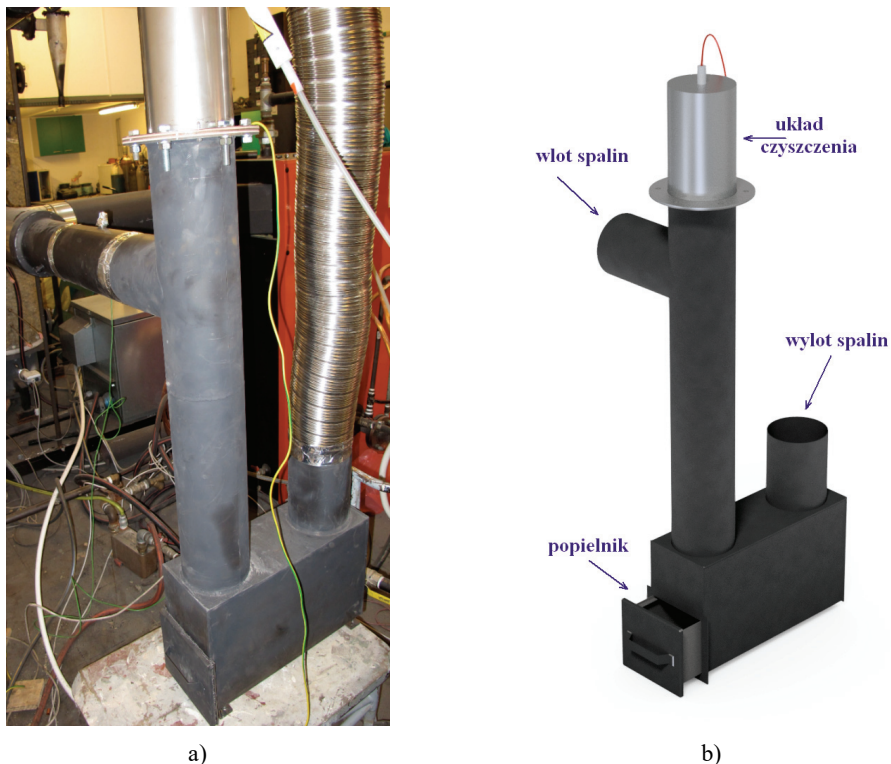
centracja liczbowa cząstek submikronowych na wylocie czopucha kotła jest do sześciu rzędów wielkości większa niż cząstek dużych (>10 mikrometra), co z uwagi na trudność z ładowaniem cząstek submikronowych i dużą prędkość spalin wymaga odpowiedniego zaprojektowania elektrostatycznego separatora cząstek stałych i zintegrowanie go z kotłem małej mocy. Wyzwaniem praktycznym jest więc zapewnienie wysokiego poziomu ładunku elektrycznego na tak małych cząstkach, od którego zależy skuteczność odpylania.

Wyzwaniem, które staje przed konstruktorami, jest opracowanie elektrofiltru do kotła małej mocy, na wyjściu którego poziom zanieczyszczenia będzie poniżej 40 mg/m^3 , dla różnego rodzaju paliwa. W IMP PAN został opracowany i zgłoszony do opatentowania elektrofiltr do oczyszczania spalin z małych kotłów domowych [4]. W elektrofiltrze tego typu wykorzystywany jest proces elektrycznego ładowania cząstek popiołu lotnego, podobnie jak w klasycznych elektrofiltrach, lecz zwiększenie skuteczności odpylania osiągnięto dzięki specjalnie ukształtowanym kanałom za strefą ładowania cząstek. Oryginalnym rozwiązaniem są elektrody wyładowcze umieszczone w osi cylindrycznego kanału spalin, które znajdują się na wysokim potencjale i generują jony ujemne ładujące cząstki popiołu lotnego.

2. STANOWISKO BADAWCZE

Badania procesu odpylania cząstek z gazu spalinowego przeprowadzono na stanowisku doświadczalnym przedstawionym na fotografii (rys. 1a). Spaliny wytwarzano w kotle węglowym o mocy 25 kW z automatycznym podajnikiem paliwa. Kocioł o mocy cieplnej 25 kW pracuje w trybie automatycznym (z podajnikiem i palnikiem automatycznym) i jest zasilany paliwem stałym typu ekogroszek. Spaliny wypływające z czopucha kotła są kierowane do małego elektrofiltru (rys. 1b), po czym są kierowane do przewodu kominowego za pomocą elastycznej rury typu flex. Elektrofiltr zasilany jest napięciem stałym z dedykowanego zasilacza o maksymalnym napięciu 30 kV i mocy 100 W. Spaliny przepływają wzdłuż elektrody wyładowczej przez rurę o średnicy nominalnej 150 mm i wpływają do komory osadczącej. Osadzony popiół usuwany jest z szuflady popielnika.

Prędkość przepływu spalin jest mierzona za pomocą sondy Prandtla połączonej z miernikiem Testo 512. Temperatura spalin mierzona jest na czopuchu kotła i za elektrofiltrem za pomocą termopar typu K. Rozkład wielkości cząstek i ich koncentrację mierzono w poziomym kanale za elektrofiltrem, stosując spektrometr wielkości cząstek aerozolu LAP 322 (TOPAS) z układem rozcieńczenia próbek 1:100 firmy PALAS. Próbki pyłu pobierano za pomocą sondy izokinetycznej. Pomiar wielkości cząstek zawierał się w zakresie od 200 nm do 10 μm . Badania morfologii cząstek popiołu lotnego wykonano za pomocą mikroskopu elektronowego SEM Zeiss EVO 40, a badania składu pierwiastkowego za pomocą mikroanalizatora EDS Bruker Qantax-400.



Rys. 1. Widok elektrofiltra domowego zamontowanego za czopuchem kotła 25 kW(a).
Schemat elektrofiltra domowego (b)

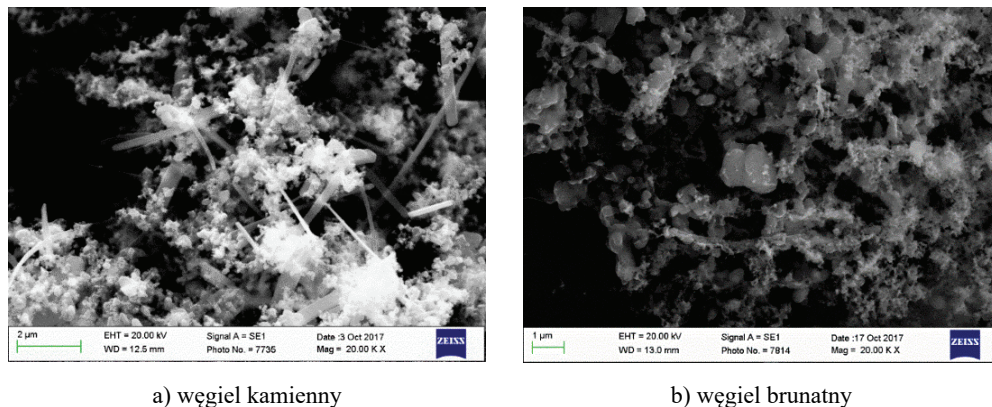
Do badań eksperymentalnych elektrofiltra domowego wykorzystano dwa rodzaje węgla typu ekogroszek:

1. Ekogroszek z węgla kamiennego o nominalnej wartości opałowej 23 MJ/kg.
2. Ekogroszek z węgla brunatnego o nominalnej wartości opałowej 20–21 MJ/kg.

Zmierzono zawartość wody w stanie roboczym oraz zawartość węgla metodą analizy elementarnej. Ekogroszek z węgla kamiennego zawiera 19% wody i 54,2% C, a z węgla brunatnego zawiera 43% wody i 37,3% C.

3. WYNIKI POMIARÓW

Eksperymenty przeprowadzono dla dwóch rodzajów paliw typu ekogroszek. Ekogroszek z węgla kamiennego o nominalnej wartości opałowej 23 MJ/kg charakteryzował się stosunkowo niską zawartością wody (19%) i zdecydowanie wyższą rzeczywistą wartością opałową, niż ekogroszek z węgla brunatnego o nominalnej wartości opałowej 20–21 MJ/kg, ale zawartości wody aż 43%.

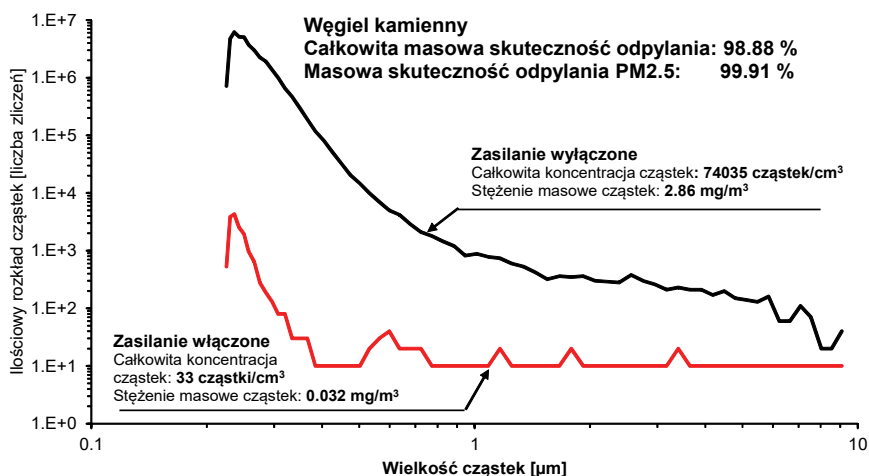


a) węgiel kamienny

b) węgiel brunatny

Rys. 2. Cząstki popiołu lotnego z kotła domowego osadzone na elektrodzie zbiorczej

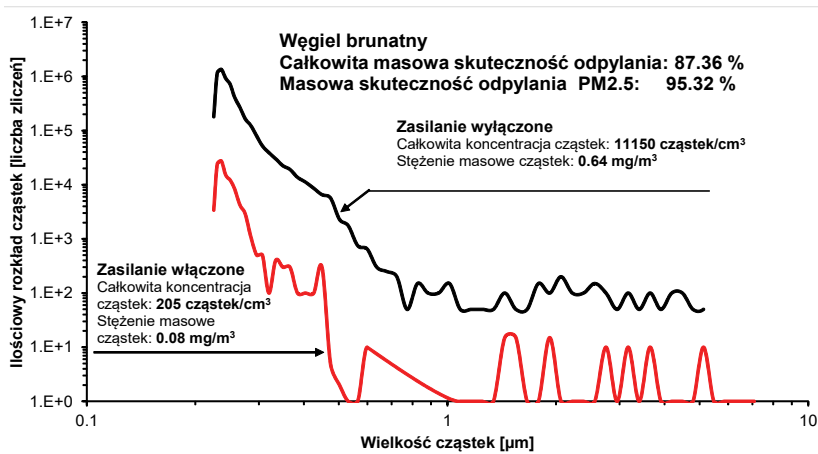
Mikrofotografie SEM cząstek popiołu lotnego z kotła domowego opalanego węglem kamiennym i brunatnym zebrane z elektrody zbiorczej elektrofiltru pokazano odpowiednio na rys. 2a i 2b. Cząstki z węgla kamiennego charakteryzują się obecnością cząstek drobnych kulistych o wielkości kilkuset nm oraz podłużnych cząstek o długości kilku μm , a osad z węgla brunatnego składa się z aglomeratów cząstek drobnych o wielkościach setek nm oraz dużych gładkich cząstek o długości kilku μm . Cząstki popiołu lotnego z węgla kamiennego składają się głównie z węgla ($> 50\%$ mas.), S, Na, K, Si, Al, Fe, Mg, O, a cząstki z węgla brunatnego z węgla ($> 30\%$ mas.), Na, Al, S, Mg, Si, Fe, K, O. Frakcyjna skuteczność odpylania cząstek popiołu ze spalin przez elektrofiltr została wyznaczona eksperymentalnie. Na rysunku 3 przedstawiono



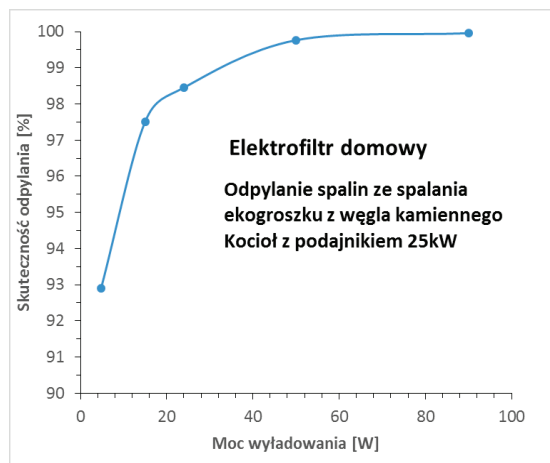
Rys. 3. Skuteczność odpylania spalin z węgla kamiennego. Temperatura spalin 250 °C

krzywe ilościowego rozkładu wielkości cząstek w spalinach za elektrofiltrem i kotłem opalonym ekogroszkiem z węgla kamiennego dla wyłączonego i włączonego elektrofiltrow. Wykres narysowany jest w skali logarytmicznej. Całkowita masowa skuteczność odpylania cząstek stałych wynosiła 98,9% (cząstki o wielkości od 200 nm do 10 μm), a masowa skuteczność odpylania cząstek $\text{PM}_{2,5}$ wynosiła 99,9%.

Na rysunku 4 przedstawiono analogiczne krzywe ilościowego rozkładu wielkości cząstek w spalinach za elektrofiltrem i kotłem opalonym ekogroszkiem z węgla brunatnego. Całkowita masowa skuteczność odpylania cząstek stałych wynosiła 87,4%, a masowa skuteczność odpylania cząstek $\text{PM}_{2,5}$ wynosiła 95,3%.

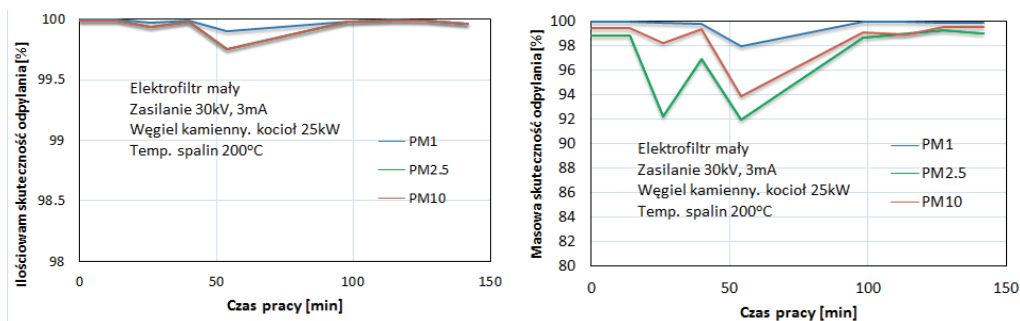


Rys. 4. Skuteczność odpylania spalin z węgla brunatnego. Temperatura spalin 150 °C



Rys. 5. Skuteczność odpylania spalin ze spalania ekogroszku z węgla kamiennego w funkcji mocy wyładowania. Temperatura spalin 250 °C

Zbadano skuteczność odpylania spalin w funkcji mocy zasilania elektrofiltru. Na rysunku 5 przedstawiono zależność skuteczności odpylania spalin ze spalania ekogroszku z węgla kamiennego od mocy wyładowania pomiędzy elektrodami elektrofiltru. Masowa skuteczność odpylania w czystym elektrofiltrze osiąga 99% już przy mocy wyładowania 40 W i dochodzi do 99,9% dla 100 W.



a) Ilościowa skuteczność odpylania

b) Masowa skuteczność odpylania

Rys. 6. Skuteczność odpylania spalin ze spalania ekogroszku z węgla kamiennego w funkcji czasu pracy bez czyszczenia elektrod zbiorczych. Kocioł z podajnikiem 25 kW. Moc wyładowania 90 W. Temperatura spalin 200 °C

Zbadano skuteczność odpylania spalin ze spalania ekogroszku z węgla kamiennego w funkcji czasu pracy bez czyszczenia elektrod zbiorczych elektrofiltru. Na rys. 6 przedstawiono zależność skuteczności odpylania cząstek w klasie wielkości PM_1 , $PM_{2,5}$ i PM_{10} ze spalin ze spalania ekogroszku z węgla kamiennego od czasu pracy bez czyszczenia elektrod zbiorczych elektrofiltru. Na rys. 6a) pokazano ilościową skuteczność odpylania, a na 6b) masową skuteczność odpylania. Zbadano odpylanie w elektrofiltrze w czasie nieprzerwanej pracy bez czyszczenia elektrod przez 140 min. Po czasie pracy 25 min następuje obniżenie skuteczności odpylania widoczne w przypadku cząstek PM_{10} do 92% masowej skuteczności odpylania na skutek osadzania warstwy popiołu na elektrodach. Po 90 minutach pracy masowa skuteczność odpylania cząstek PM_{10} wraca do poziomu 98 %, m.in. z powodu samoistnego osunięcia się warstwy popiołu z elektrod.

4. PODSUMOWANIE

Opracowano elektrofiltr przeznaczony do odpylania spalin z kotłów małej mocy na paliwo stałe, przy możliwie małym poborze energii (moc <100 W). Elektrofiltr wykonywany jest do ładowania cząstek popiołu w prądzie jonowym w polu elektrycznym, które są następnie osadzane na elektrodzie zbiorczej i wpadają do komory osadczą. Elektrofiltr

jest montowany tuż za czopuchem kotła i zasilany napięciem sieciowym 230 V. Przeprowadzono badania eksperymentalne elektrofiltru do odpylania gazów spalinowych powstających w domowym kotle ciepłowniczym o mocy cieplnej 25 kW dla dwóch rodzajów paliw typu ekogroszek, wysokiej jakości paliwo z węgla kamiennego oraz ekogroszek z węgla brunatnego o wysokiej zawartości wody.

Masowa skuteczność odpylania cząstek stałych PM₁₀ dla węgla kamiennego wynosiła 98,9%, a dla węgla brunatnego była niższa i wynosiła 87,4%. Masowa skuteczność odpylania cząstek PM_{2,5} dla węgla kamiennego wynosiła 99,9%, dla brunatnego 95,3%.

Praca była finansowana w ramach projektu FBW1 Instytutu Maszyn Przepływowych, Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku.

LITERATURA

- [1] Raport KBE 2012. Raport: Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, pyłów, metali ciężkich, NMLZO i TZO w Polsce za lata 2009–2010 w układzie klasyfikacji SNAP i NFR.
- [2] JAWOREK A., KRUPA A., CZECH T., *Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning: A brief review*, Journal of Electrostatics, 2007, Vol. 65, No. 3, pp.133–155.
- [3] Zrównoważone miasta – Życie w zdrowej atmosferze. 2016, UN Global Compact Network Poland.
- [4] JAWOREK A., KRUPA A., MARCHEWICZ A., SOBCZYK A.T., CZECH T., KARDAŚ D., *Komora osadczą dla kotłów małej mocy do separacji cząstek sadzy i popiołu ze spalin*, Zgłoszenie patentowe nr 423336, 2017.

REDUCTION OF PARTICLE EMISSIONS FROM SMALL DOMESTIC BOILERS

Individual household and small local boilers emit more than 80% of all dust pollutants to the atmosphere in the winter season and more than 96% in the PM_{2,5} range. In order to solve the problem, an electrostatic precipitator was designed in order to precipitate the particles from the exhaust gases from low power solid-fuel combusted boilers, which has as low as possible energy consumption (power <100 W). The electrostatic precipitator is installed just behind the boiler flue and supplied with 230 V mains voltage. The experimental investigations of the ESP have been carried out in order to precipitate dust particles from the exhaust gases generated by a domestic heat boiler of thermal power of 25 kW, for two types of the fuel used, high-quality hard coal fuel and lignite of a high water content. The measured mass collection efficiency for PM₁₀ particles for bituminous coal was 98.9% and for lignite 87.4%. The mass collection efficiency for PM_{2,5} particles was 99.9%, for hard coal and 95.3% for lignite.

Józef KUROPKA*

MOŻLIWOŚCI OGRANICZANIA EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ Z ZAKŁADÓW TERMICZNEGO PRZEKSZTAŁCANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Wskazano na stan prawny termicznego przekształcania osadów ściekowych w Polsce. Scharakteryzowano powstające osady i omówiono krajowy bilans ilościowo-jakościowy. Zaprezentowano podstawowe rozwiązania technologiczne i aparaturowe oraz zwrócono uwagę na konieczność suszenia osadów ściekowych przed ich spalaniem lub współspalaniem. Omówiono także współczesny system oczyszczania spalin zastosowany w zakładach termicznego przekształcania osadów ściekowych.

1. WPROWADZENIE

Nieodłącznym elementem procesu oczyszczania ścieków są powstające osady ściekowe, które muszą zostać poddane przeróbce, a następnie zagospodarowane bądź unieszkodliwione. Rolnicze wykorzystanie, a także składowanie osadów ściekowych zostało w ostatnich latach mocno ograniczone na rzecz metod bardziej innowacyjnych oraz przyjaznych dla otoczenia. Wśród nich należy wymienić termiczne przekształcanie, które wydaje się być najskuteczniejszym sposobem unieszkodliwiania dużych ilości osadów powstających w oczyszczalniach ścieków [2]. Termiczna przeróbka od kilku lat odgrywa znaczącą rolę przy wyborze ostatecznego sposobu zagospodarowania osadów ściekowych, zarówno w Polsce, jak i w całej Unii Europejskiej.

Podstawowym aktem prawnym normalizującym kwestię gospodarki odpadami, w tym komunalnych osadów ściekowych, jest ustawa z dnia 14 grudnia 2014 r. o odpadach [25]. Obok niej istnieją rozporządzenia [21, 22], które jeszcze dokładniej systematyzują sposób postępowania z odpadami.

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Inżynierii i Ochrony Atmosfery, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Termiczne przekształcanie odpadów według ustawy o odpadach [25] jest to „*spalanie odpadów przez ich utlenienie lub inne procesy termicznego przetwarzania odpadów, w tym piroliza, zgazowanie i proces plazmowy, o ile substancje powstające podczas tych procesów są następnie spalane*”.

Zagospodarowanie osadów ściekowych prowadzące do odzysku energii już od kilku lat budzi duże zainteresowanie oraz oczekiwania, że metody termicznej utylizacji zostaną szerzej wprowadzone do krajowych systemów zagospodarowania odpadów. Należy jednak podkreślić, iż przy termicznym przekształcaniu odpadów nakazane jest dotrzymanie wielu standardów i wymagań, m.in. standardów emisyjnych [20], określonych parametrów procesowych [23] oraz zakresu pomiarów i monitoringu emisji zanieczyszczeń [19].

W krajach Unii Europejskiej termiczne przekształcanie osadów ściekowych regulują przede wszystkim dyrektywy [4–8], które zostały zaimplementowane do prawa krajów członkowskich. Dyrektywy te poruszają nie tylko aspekt przetwarzania osadów ściekowych, ale także wymagania dotyczące emisji zanieczyszczeń powstających podczas tego procesu [8].

Zanieczyszczeniami emitowanymi do atmosfery są tlenki węgla i azotu, dwutlenek siarki, chlorowodór i fluorowodór, sadza, pył, metale ciężkie (m.in. rtęć) oraz związki organiczne, a wśród nich szczególnie szkodliwe dioksyny i furany [27]. Emisje tych szkodliwych związków dotyczą w równym stopniu spalania, jak zgazowania i pirolizy, jeżeli produkty tych ostatnich procesów zostaną spalone, dlatego nieutlenione do końca związki o właściwościach palnych powinny zostać dopalone jeszcze w palenisku lub na wylocie z niego.

Wymaga to zapewnienia określonego czasu pobytu palnych reagentów w kontakcie z tlenem w wysokiej temperaturze, w odpowiednich urządzeniach i instalacjach, dla przekształcenia ich, w procesie spalania bądź współspalania, w gazy obojętne dla środowiska naturalnego.

2. MOŻLIWOŚCI ZAGOSPODAROWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Zapewnienie bezpieczeństwa ekologicznego w okolicy zakładów termicznego przekształcania osadów ściekowych wymaga właściwego gospodarowania osadami ściekowymi, aby spełnić wymagania dyrektywy o emisjach przemysłowych (*zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola – IED*) [8], która zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów, weszła w życie w Polsce z dniem 1 stycznia 2016 roku [11].

2.1. CHARAKTERYSTYKA I BILANS ILOŚCIOWO-JAKOŚCIOWY OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Gospodarkę osadową można analizować przy użyciu danych dotyczących ilości i jakości oczyszczanych ścieków. Korzystając z danych Głównego Urzędu Statystycz-

nego (GUS), jak i sprawozdań Krajowego Planu Oczyszczania Ścieków Komunalnych (KPOŚK), sporządzono tabelę 1, przedstawiającą jednostkowe ilości komunalnych osadów ściekowych wytworzonych w Polsce w latach 2010–2015 (tabela 1).

Tabela 1. Ilości komunalnych osadów ściekowych wytworzonych w Polsce w latach 2010–2015 [14, 15]

Rok	Osady wytworzone w ciągu roku Mg/rok	Ilość suchej masy osadów powstających w oczyszczalni ścieków Mg/rok
2010	526723	553227
2011	519190	569884
2012	533338	561589
2013	540292	565405
2014	555982	600078
2015	568017	590198

Ilość wytwarzanych osadów ściekowych w dużej mierze uzależniona jest od rozwoju systemów kanalizacyjnych w Polsce, a także od budowy oraz modernizacji istniejących oczyszczalni ścieków. W tabeli 2 przedstawiono prognozowaną masę komunalnych osadów ściekowych wytwarzanych w Polsce do 2022 r. [26].

Tabela 2. Wytwarzanie komunalnych osadów ściekowych w Polsce prognozowane do 2022 roku [26]

Rok	2018	2019	2022
Masa wytworzonych komunalnych osadów ściekowych, tys. Mg s.m	726,0	731,0	746,0
Masa wytworzonych komunalnych osadów ściekowych o uwodnieniu ok. 80%, tys. Mg	3630,0	3655,0	3730,0

Z danych zawartych w tabeli 2 wynika, że w Polsce i podobnie w większości krajów europejskich zwiększająca się ilość wytwarzanych osadów ściekowych stwarza istotny problem z ich racjonalnym zagospodarowaniem. Biorąc pod uwagę jakość oraz postać, w jakiej występują komunalne osady ściekowe, można je poddać termicznemu przekształcaniu w spalarniach bądź w współspalarniach odpadów, skierować do kompostowania lub biogazowni, bądź po ich uprzednim ustabilizowaniu stosować do ulepszenia gleby.

Z kolei na charakter osadów ściekowych wpływa wiele czynników. Najważniejsze z nich to: zawartość substancji mineralnych i organicznych w suchej masie (s.m.), skład chemiczny s.m. oraz uwodnienie. Istotne są także cechy technologiczne osadów, w tym zdolność do odwadniania i wartość opału [1].

Ustabilizowane osady ściekowe charakteryzują się korzystnym składem chemicznym oraz dobrymi własnościami glebotwórczymi. Niestety obok tych pożądaných cech, poważnymi wadami są występujące w nich liczne bakterie, wirusy, grzyby, pierwotniaki oraz robaki pasożytnicze, tworząc swoistą biocenozę. Pośród nich wy-

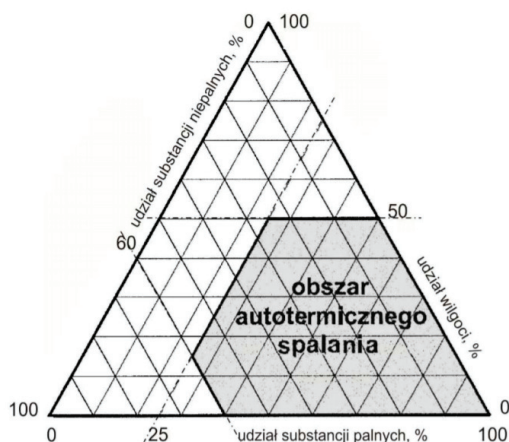
różnia się zarówno groźne dla człowieka mikroorganizmy patogenne, jak i obojętne z punktu widzenia sanitarnego – mikroorganizmy saprofityczne [1].

Rozważając przydatność osadów ściekowych do termicznego przekształcania, należy wciąć pod uwagę ich właściwości paliwowe, a dokładniej wilgotność, zawartość części palnych i niepalnych, a także ciepło spalania i wartość opałową [18]. Wilgotność, czyli zawartość wody w osadach ściekowych, jest uzależniona od wcześniejszej ich przeróbki i wynosi od 10%, dla osadów wysuszonych, do 99%, dla osadów surowych. Ilość części palnych w osadach wynika z zawartości substancji organicznych i zazwyczaj wynosi 50–70% [18]. W tabeli 3 przedstawiono wartości ciepła spalania wybranych rodzajów osadów ściekowych.

Tabela 3. Ciepło spalania wybranych rodzajów osadów ściekowych, kJ/kg [14, 15]

Rodzaj osadów ściekowych	Ciepło spalania, kJ/kg
Odwodniony osad surowy (70% substancji lotnych)	16750–17170
Osad czynny	14650–15490
Osad przefermentowany (50% substancji lotnych)	10470

Przydatność osadów ściekowych do procesów termicznego przekształcania można ocenić za pomocą trójkąta Tannera (rys.1) [9, 24].



Rys. 1. Trójkąt Tannera [9, 24]

Analizując trójkąt Tannera, można stwierdzić, iż w przypadku autotermicznego spalania odpadów komunalnych udział wilgoci w odpadach musi być mniejszy od 50%, udział substancji niepalnych musi być mniejszy od 60%, a udział substancji palnych – większy od 25%. Analogicznie, osady ściekowe kierowane do spalania muszą posiadać odpowiednią zawartość suchej masy, wobec czego przed procesem

ich spalania stosuje się proces suszenia. W tabeli 4 porównano osady ściekowe z innymi paliwami, najczęściej stosowanymi w Polsce [17].

Tabela 4. Charakterystyka osadów ściekowych w porównaniu z innymi paliwami [17].

Oznaczenie	Osady ściekowe	Odpadowy muł węglowy	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny	Drewno odpadowe
Wartość opałowa, MJ/kg	8–21,5	8–16	25–30	8–16	13
Popiół, %	30	30–60	5,3	10–20	0,8
Węgiel, %	50	31	88	66	50,7
Wodór, %	6,0	3,7	6,0	5,0	5,9
Siarka, %	1,0	1–1,5	0,8	0,7–7,0	0,04

2.2. METODY PRZERÓBKI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Procesy technologiczne związane z przeróbką osadów ściekowych przeprowadzane w oczyszczalniach ścieków są istotnym czynnikiem z punktu widzenia ochrony środowiska oraz nakładów ekonomicznych. Poprawnie oraz skutecznie realizowane przyczyniają się do zminimalizowania negatywnego wpływu osadów ściekowych na otoczenie, a co więcej umożliwiają odzysk energii w nich zawartych. Do tych procesów zalicza się w szczególności: zagęszczanie, stabilizację, odwadnianie oraz higienizację [2]. Należy zaznaczyć, że wybór metody przeróbki osadów ściekowych jest uzależniony nie tylko od ich ilości i charakteru, ale w głównej mierze od sposobu ich ostatecznego zagospodarowania.

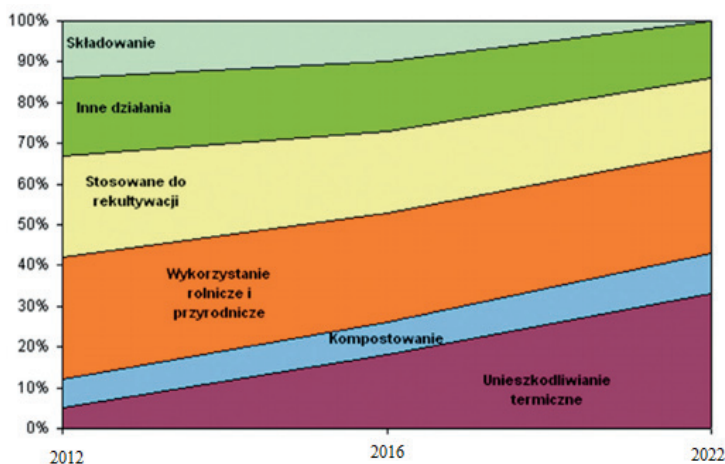
Tabela 5. Kierunki zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce w latach 2010–2015, Mg s.m. [14, 15]

Sposób zagospodarowania	Wytwarzanie i zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych w latach 2010–2015					
	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Wytworzone ogółem	526723	519190	533338	540292	555982	568017
Zastosowane w rolnictwie	109325	116241	115024	105448	107222	107536
Zastosowane do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne	54279	54386	50386	29407	21961	19167
Zastosowane do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu	30940	30998	33335	32556	46330	47103
Przekształcane termicznie	19818	41629	56644	72900	84237	79274
Magazynowane czasowo na terenie oczyszczalni	58917	51447	46796	31369	31503	40458
Składowane	68228	53103	52684	70028	62192	56397

Według danych Głównego Urzędu Statystycznego głównym kierunkiem zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych w Polsce w 2015 roku było ich prze-

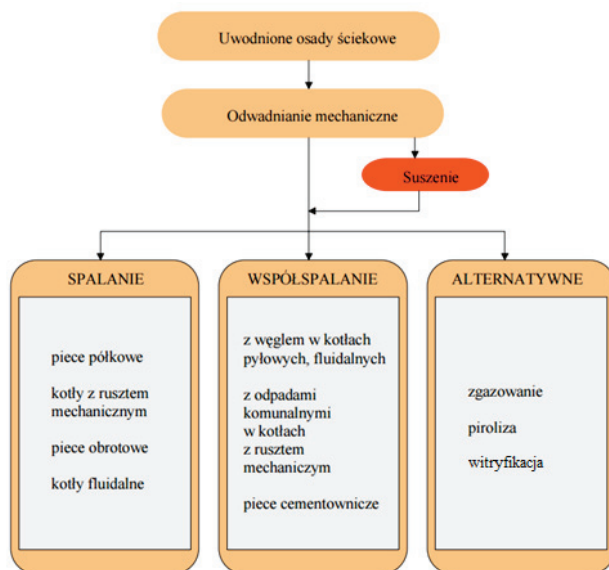
kształcanie termiczne. Następnymi kierunkami zagospodarowania były: składowanie, stosowanie w rolnictwie, stosowanie do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu oraz stosowanie do rekultywacji terenów (tabela 5) [14, 15]. Na rysunku 2 przedstawiono tendencje w zagospodarowaniu komunalnych osadów ściekowych według Krajowego Programu Gospodarki Odpadami.

Zarówno dane Głównego Urzędu Statystycznego, jak i prognozy zamieszczone w Krajowym Planie Gospodarki Odpadami, wyraźnie wskazują, że główną metodą zagospodarowania powstających osadów ściekowych są procesy termiczne. Jest to wynikiem, jak już wcześniej wspomniano, licznych przepisów prawnych ograniczających możliwość składowania osadów ściekowych, a także wzrostu ładunku zanieczyszczeń w osadach, szczególnie metali ciężkich, które ograniczają możliwość stosowania osadów na cele rolnicze.



Rys. 2. Tendencje w zagospodarowaniu komunalnych osadów ściekowych do roku 2022 [26]

Oczekuje się, że w najbliższych latach powstanie coraz więcej instalacji do suszenia i termicznego przekształcania osadów ściekowych, szczególnie przy dużych oczyszczalniach ścieków, przekraczających 100 tys. RLM (równoważną liczbę mieszkańców). W mniejszych obiektach istotne będzie współspalanie osadów w instalacjach przemysłowych, przede wszystkim w blokach energetycznych, których moc elektryczna zainstalowana w ponad 220 elektrowniach przemysłowych wynosi ok. 3000 MW, co stanowi ok. 10% mocy krajowego systemu elektroenergetycznego [15]. Z rysunku 2 widać, że w 2022 roku ponad 30% wytworzonych osadów ściekowych ma być utylizowana za pomocą metod termicznych. Znaczący wzrost znaczenia tych metod jest spowodowany zakazem składowania osadów ściekowych [22]. Wśród metod termicznej utylizacji osadów wyróżnia się spalanie, współspalanie oraz alternatywne metody: pirolizę i zgazowanie (rys. 3) [15].



Rys. 3. Warianty technologiczne termicznego przekształcania osadów ściekowych [15]

Rozpatrując natomiast przydatność osadów ściekowych do termicznego zagospodarowania należy przeanalizować ich parametry paliwowe dla dwóch różnych osadów (tab. 6) [10].

Tabela 6. Parametry paliwowe osadów ściekowych [10]

Oznaczenie	stan		stan	
	roboczy	w s.m.	roboczy	w s.m.
Wilgoć całkowita, %	82,8	–	76,9	–
Sucha masa, %	17,2	–	23,1	–
Popiół 550°C, %	6,0	34,9	10,2	44,0
Części lotne, %	9,8	57,5	–	–
Ciepło spalania, kJ/kg	2620	15377	3071	13294
Wartość opałowa, kJ/kg	527	14299	1099	12437
Węgiel całkowity, %	6,2	36,3	7,3	31,6
Wodór, %	0,9	5,2	1,0	4,2
Siarka całkowita, %	0,2	1,2	0,3	1,1
Chlor, %	0,01	–	0,01	–

Przeszkodą, jaka pojawia się przy stosowaniu metod termicznych, jest dość wysoki stopień uwodnienia osadów. Przykładowo, dla ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych wartość ta oscyluje wokół 80%, co uniemożliwia autotermiczne spalanie. Wobec tego stosuje się suszenie osadów ściekowych tak, aby zawartość wody zredukować poniżej poziomu 40%. Dzięki suszeniu poprawiają się właściwości pali-

wowe osadów, a także następuje znaczna redukcja ich objętości i masy. Osady zamieniają się w produkt, który łatwiej wykorzystać w procesach termicznych oraz łatwiej przechować czy przetransportować [2].

3. SYSTEM OCZYSZCZANIA SPALIN

Ograniczenie emisji zanieczyszczeń powstających w instalacjach termicznego przekształcania odpadów jest kluczową sprawą dla bezpieczeństwa ekologicznego spalarni. Proces spalania tak niejednorodnego materiału jakim są odpady nie tylko komunalne i przemysłowe, ale również osady ściekowe, jest źródłem emisji do atmosfery bardzo wielu substancji chemicznych, dlatego tak istotnym elementem jest konieczność stosowania wielostopniowego systemu oczyszczania gazów, który zapewniłby uzyskanie stężeń wymaganych przez dyrektywę [8] i rozporządzenia [20,23].

Analiza rozwiązań konstrukcyjnych i eksploatacyjnych technologii termicznego przekształcania odpadów [14], a także standardów BAT (*Best Available Techniques*), definiujących optymalne rozwiązania organizacyjne i technologiczne, określane jako najlepsze dostępne techniki [12], które stanowią jedno z podstawowych kryteriów doboru technologii i instalacji spalania odpadów pozwala stwierdzić, że współczesny system oczyszczania spalin z instalacji termicznego przekształcania odpadów powinien obejmować następujące segmenty:

- System odpylania spalin (elektrofiltr lub filtry tkaninowe). Skuteczność odpylania jest bardzo istotna z punktu widzenia jakości powietrza atmosferycznego, ponieważ to pył jest nośnikiem emisji metali ciężkich (takich jak: rtęć, ołów, kadm, miedź, chrom, mangan, arsen, nikiel antymon i tal) oraz doskonałym sorbentem dioksyn i furanów, dlatego też jego usunięcie ze spalin jest bardzo istotnym elementem. Do odpylania gazów w nowoczesnych, dużych spalarniach odpadów najpowszechniej wykorzystywane są elektrofiltry, które są w stanie zatrzymać nawet do 99% emitowanego pyłu. Wadą ich jest jednak dodatni wpływ pola elektrostatycznego na przebieg syntezy „de novo” polichlorowanych dioksyn i furanów [27], dlatego w ostatnim czasie coraz częściej stosowane są filtry tkaninowe, które odporne są na wysokie temperatury (np. włókna szklane powlekane specjalnie preparowanym teflonem).
- System usuwania gazów kwaśnych (głównie chlorowodoru, fluorowodoru i dwutlenku siarki). Jest to układ mokry, dwustopniowy. W pierwszym stopniu następuje schładzanie spalin przy użyciu zimnej wody, nawilżanie i absorpcja chlorowodoru oraz fluorowodoru, przy pH równym około 2,0, natomiast drugi stopień to absorpcja pozostałych gazów kwaśnych (głównie dwutlenku siarki) w zawiesinie wodorotlenku lub węglanu wapniowego, przy pH około 5,5, a czasem wodorotlenku sodowego lub węglanu albo wodorosiarczyny sodowego. Cały ten proces to połączenie absorpcji chemicznej, której produktami są zazwyczaj odpadowy gips oraz chlorek i fluorek wapnia. Alternatywą tej metody jest su-

cha technologia odsiarczania spalin (w oparciu o tlenek, wodorotlenek lub węglan wapniowy lub ostatnio kwaśny siarczyn sodowy) [13, 14], z wcześniejszym schłodzeniem i nawilżeniem spalin wodą (następuje wtedy absorpcja HCl i HF). Wykorzystywanie układów suchych stało się ostatnio częstsze, szczególnie w połączeniu z odpylaniem na filtrach tkaninowych. Stopień oczyszczania spalin w takim układzie sięga 99%, przy niższych kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Należy jednak pamiętać, że szczególnie dodatnio na skuteczność usuwania gazów kwaśnych metodą suchą wpływa nawilżanie spalin. Układy bez nawilżania spalin osiągają skuteczności o 10–40% niższe [16]. Rzadziej stosowana jest także metoda półsucha wapniowa.

- System dozowania węgla aktywnego w celu adsorpcji polichlorowanych dioksyn i furanów, a następnie odpylenie gazów spalinowych na filtrach tkaninowych (*tzw. metoda strumieniowo-pyłowa*). Adsorpcja pozwala na ograniczenie emisji innych związków organicznych, a także metali ciężkich takich jak rtęć i kadm, które adsorbują się na powierzchni węgla aktywnego. W metodzie natomiast strumieniowo-pyłowej zużyty pył węgla aktywnego jest odpylany w filtrach tkaninowych, wspólnie z produktami półsuchego bądź suchego oczyszczania gazów spalinowych. Jest to wtórny odpad niebezpieczny, składowany na składowiskach lub poddawany zestalaniu [18]. Ostatnio w wielu instalacjach termicznego przekształcania odpadów powszechnie zastosowanie znalazła mieszanina dobrze rozdrobnionego tlenku wapnia oraz pylistego węgla aktywnego (w ilości 5–10%), której wtrysk do strumienia spalin połączony z odpylaniem na filtrach tkaninowych pozwala ze skutecznością powyżej 99% usuwać zarówno zanieczyszczenia kwaśne, jak i metale ciężkie, a także dioksyny i furany oraz inne zanieczyszczenia organiczne ze spalin [16].
- System redukcji tlenków azotu ($DeNO_x$). Redukcja tlenków azotu może być realizowana za pomocą dwóch podstawowych technik [13, 14]:
 - SNCR – selektywna redukcja niekatalityczna – polega na wprowadzeniu do komory spalania (pierwszego ciągu kotła, za doprowadzeniem powietrza wtórnego) gazowego amoniaku, wody amoniakalnej lub wodnego roztworu mocznika, które to substancje w temperaturze 850–1050 °C redukują tlenki azotu do wolnego azotu. Istotną rolę odgrywa w tym procesie odpowiedni zakres temperatur, *tzw. „okno temperaturowe”*, ponieważ selektywna niekatalityczna redukcja tlenków azotu osiąga największą efektywność w temperaturze 900–950 °C i wynosi 50–70%.
 - SCR – selektywna redukcja katalityczna – polega na tym, że gazy spalinowe w temperaturze 200–350 °C i wymieszaniu z roztworem amoniaku (mocznika) kierowane są na monolityczne złożo katalityczne (katalizator wolframo-wanadowy lub manganowo-wanadowy na nośniku z dwutlenku tytanu), gdzie następuje redukcja tlenków azotu do wolnego azotu. Wydajność procesu wynosi 95–99%.

Dodatkowym efektem zastosowania systemu katalitycznej lub niekatalitycznej redukcji tlenków azotu jest również skuteczne ograniczenie emisji polichlorowanych dioksyn i furanów – zachodzące dla układów katalitycznych z wydajnością 90–99% (katalityczny rozkład – odchlorowanie i utlenienie dioksyn), zaś dla układów niekatalitycznych z wydajnością 60–70% (wiązanie chloru w strefie spalania i poza strefą spalania, podczas chłodzenia spalin, a przede wszystkim inhibicyjne działanie azotu w odniesieniu do syntezy „de novo” dioksyn i furanów [16,27]).

Na podstawie analizy danych literaturowych istniejących instalacji termicznego przekształcania odpadów [14] można stwierdzić, że technologie oczyszczania gazów odlotowych z tych spalarni odpadów osiągnęły taki stopień rozwoju, że nie stanowi żadnego problemu osiągnięcie stężeń zanieczyszczeń w spalinach na poziomie 10–20% wartości dopuszczalnych określonych w dyrektywie [8] i rozporządzeniu [20].

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W kraju metody termiczne stosowane do zagospodarowania osadów ściekowych są stosunkowo nowym rozwiązaniem. Ich dynamiczny rozwój nastąpił w ostatnim dziesięcioleciu. Obecnie, wśród innych metod zagospodarowania osadów ściekowych, ich udział sięga około 28% [11].

Analiza możliwości i perspektyw wykorzystania w naszym kraju termicznego przekształcania osadów ściekowych pozwala wyciągnąć następujące wnioski:

- według prognoz strumień produkowanych ścieków, a co za tym idzie osadów ściekowych, będzie systematycznie rósł; przewiduje się, że udział metod termicznych w ogólnym zagospodarowaniu osadów ściekowych będzie wynosił 30% w 2022 r., możliwe jest także odzyskanie energii zawartej w osadach ściekowych, a co więcej energia ta jest neutralna pod względem emisji CO₂,
- termiczne przekształcanie osadów ściekowych jest odpowiednią metodą dla dużych aglomeracji, jednak ze względu na ekonomikę procesu przed spaleniem osadów ściekowych zaleca się zastosowanie odwadniania oraz częściowego lub całkowitego suszenia mechanicznego,
- klasyczne spalanie osadów ściekowych jest metodą dobrze opanowaną i poznaną, ale biorąc pod uwagę emisję metali ciężkich, tlenków azotu oraz innych szkodliwych zanieczyszczeń, często wywołuje sprzeciw społeczeństwa i wymóg stosowania wysokosprawnych systemów oczyszczania gazów odlotowych, które generują duże nakłady inwestycyjne,
- perspektywnym sposobem zagospodarowania osadów ściekowych może być ich współspalanie z tradycyjnymi paliwami naturalnymi (węgiel brunatny, węgiel kamienny, drewno) lub odpadami komunalnymi; niewątpliwą zaletą tej metody jest nie tylko utylizacja osadów, ale również otrzymanie produktu, który następnie może zostać wykorzystany w generowaniu energii,

- niepokojącym faktem jest niepełne wykorzystanie potencjału przetwórczego instalacji termicznych (np. w 2014 r. przekształcono termicznie około 84 tys. Mg odpadów, zaś w wyniku współspalania jako paliwo alternatywne w cementowniach w 2012 r. przetworzono 9,8 tys. Mg osadów ściekowych).

LITERATURA

- [1] BIENÍ J., WYSTALSKA K., *Osady ściekowe, teoria i praktyka*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011
- [2] BIENÍ J., *Komunalne osady ściekowe – zagospodarowanie energetyczne i przyrodnicze*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2015.
- [3] BIENÍ J., *Wybrane aspekty termicznej utylizacji komunalnych osadów ściekowych*, www.plan-rozwoju.pcz.pl/energetyka.html
- [4] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 99/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów* (Dz.U. WE L 182 z 16.07.1999).
- [5] *Dyrektywa 2000/76/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 4 grudnia 2000 r. w sprawie spalania odpadów* (Dz.U. WE L 332/91 z 28.12.2000).
- [6] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy* (Dz.U. UE L 312 z 22.11.2008, z późn. zm.).
- [7] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/72/WE z dnia 13 lipca 2009 r. dotycząca wspólnych zasad rynku wewnętrznego energii elektrycznej i uchylająca dyrektywę 2003/54/WE* (Dz.U. UE, L 211/55, z 14.08.2009).
- [8] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola)* (Dz.U. UE L 334 z 17.12.2010, z późn. zm.).
- [9] GIBAŁA S., *Termiczna utylizacja odpadów – bezpieczne dla środowiska i ludzi źródło energii*, Tarnów 2014, <http://odpady.itarnow.pl/>
- [10] http://www.energopomiar.com/book/2014/Termiczne_przekształcanie_osadów_ściekowych_jako_jedna_z_metod_ich_utylizacji
- [11] *Informacje i opracowania statystyczne*, Ochrona Środowiska 2015. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2015.
- [12] *Integrated Pollution Prevention and Control*, Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration. European Commission, Brussels, 2006.
- [13] KUROPKA J., *Technologie oczyszczania gazów z dwutlenku siarki i tlenków azotu*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.
- [14] KUROPKA J., *Przegląd technologii oczyszczania spalin z instalacji spalania odpadów stałych*, Raporty Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej 2016, ser. SPR nr 17.
- [15] OLCHÓWKA J., *Termiczne przekształcanie osadów ściekowych – ocena, możliwości, perspektywa*, praca magisterska, Politechnika Wroclawska, Wrocław 2017.
- [16] LÖSCHAU M., *Reinigung von Abgasen*, TK-Verlag, Neuruppin 2014.
- [17] REĆKO K., *Termiczna utylizacja osadów ściekowych*, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 2005, nr 2, 17–24.
- [18] ROSIK-DULEWSKA C., *Podstawy gospodarki odpadami*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [19] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 października 2014 r. w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody* (Dz.U. 2014, poz. 1542).
- [20] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów* (Dz.U. 2014, poz. 1546)

- [21] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów* (Dz.U. 2014, poz. 1923).
- [22] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych* (Dz.U. 2015, poz. 257).
- [23] *Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu* (Dz.U. 2016, poz. 108).
- [24] TANNER R., *Die Entwicklung der Voll Roll Müllverbrennungsanlagen*, Schweizerische Bauzeitung 1965, Heft 16.
- [25] *Ustawa z dnia 14 grudnia 2014 r. o odpadach* (Dz.U. 2013, poz. 21, z późn. zm.).
- [26] *Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2022* (MP 2016, nr 784).
- [27] WIELGOSIŃSKI G., *Emisja dioksyn z procesów termicznych i metody jej ograniczania*. Wyd. PAN, Oddział w Łodzi, Łódź 2009.

POSSIBILITIES OF LIMITING POLLUTANT EMISSION FROM THERMAL WASTEWATER TREATMENT PLANTS

The paper points to the legal aspects of thermal wastewater treatment in Poland. It characterizes the formed sediments and reviews the national quantitative and qualitative balance. It presents basic equipment and technological solutions and emphasizes the need to dry sewage sludge before its combustion or co-combustion. It also discusses a modern exhaust gas treatment system used in thermal wastewater treatment plants.

Dariusz ŁUSZKIEWICZ*, Maria JEĐRUSIK*, Karel BOROVEC**, Lukáš PILAŘ***

POMIAR STĘŻENIA RTĘCI CAŁKOWITEJ W SPALINACH

W artykule przedstawiono problematykę wynikającą z konieczności wykonywania pomiarów rtęci w spalinach pochodzących ze spalania węgla. Wprowadzenie w życie zapisów zawartych w tzw. Konkluzjach BAT wprowadzają wymóg ciągłego monitoringu stężenia Hg^T w spalinach dla źródeł o mocy cieplnej powyżej 300 MW. Dla źródeł o mocy >300 MW, wymagany jest pomiar stężenia rtęci w spalinach 4 razy w roku. W pracy przedstawiono wyniki pomiarów stężenia rtęci w spalinach wykonane za pomocą metody manualnej (Ontario-Hydro) i systemem do ciągłego monitoringu emisji. Pomiaru wykonano w kanale spalin za elektrofiltrem dla obiektu z kotłem fluidalnym zasilanym różnymi paliwami (węglem kamiennym, brunatnym oraz ich mieszaniną).

1. WSTĘP

Głównym źródłem antropogenicznej emisji rtęci do atmosfery jest sektor produkcji i transformacji energii (ok. 50% całkowitej emisji do atmosfery z terenu Polski w 2013 r. według KOBIZE [1]). Rtęć posiada silne właściwości toksyczne ze względu na swoją aktywność biologiczną i chemiczną. Zawartość rtęci w polskich węglach jest zróżnicowana i mieści się w granicach 50–150 ppb dla węgla kamiennego oraz 120–370 ppb dla węgla brunatnego [2]. Zawartość rtęci w węglu jest związana z siarką pirytową, co oznacza, że węgle o wyższej zawartości siarki zawierają więcej rtęci [3].

W procesie spalania w kotłach węglowych ze względu na występującą tam temperaturę (>1000 °C), wszystkie związki chemiczne zawierające rtęć ulegają rozkładowi i powstaje głównie rtęć w formie par rtęci pierwiastkowej Hg^0 . W trakcie przepływu spalin przez kocioł i kanały spalin, na skutek procesów fizycznych (obniżanie tempe-

* Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny, Katedra Termodynamiki, Teorii Maszyn i Urządzeń Ciepłych, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

** Energy Research Center, VŠB – Technical University of Ostrava, 17. listopada 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic.

*** UJV Řež, a. s. division ENERGOPROJEKT PRAHA, Na Žertvách 2247/29, 180 00 Praha 8 – Libeň, Czech Republic.

ratury) oraz chemicznych (reakcje z innymi składnikami spalin np. HCl, HBr, SO₂, O₂, H₂O, NO₂ oraz popiołem lotnym) część rtęci elementarnej przechodzi w formę gazową utlenioną Hg²⁺ oraz w formę rtęci utlenionej związanej z cząstkami lotnego popiołu Hg_(p). Główne związki rtęci utlenionej to: HgCl₂, HgBr₂, HgO, HgSO₄ [4]. Sumę form rtęci Hg⁰ + Hg²⁺ + Hg_(p) określa się pojęciem rtęci całkowitej Hg^T. Przez pojęcie rtęci gazowej rozumie się sumę rtęci elementarnej oraz utlenionej występującej w formie gazowej w spalinach Hg^g = Hg⁰ + Hg²⁺ [7].

Rtęć metaliczna Hg⁰ jest najbardziej stabilną z wymienionych postaci rtęci i stanowi ok. 90% rtęci znajdującej się w atmosferze [5]. Jest nierozpuszczalna w wodzie, a jej czas życia w atmosferze wynosi od kilku miesięcy do roku [6]. Rtęć utleniona jest dobrze rozpuszczalna w wodzie i jej oddziaływanie w atmosferze, ze względu na krótki czas życia (do 1 dnia), ma charakter lokalny [5]. Rtęć związana z popiołem Hg_(p) powstaje w wyniku adsorpcji rtęci utlenionej Hg²⁺ na cząstkach popiołu lotnego. Najwyższe stężenie Hg_(p) występuje w najdrobniejszych cząstkach submikronowych (PM_{2,5} i PM₁₀) [8], co oznacza, że może być ona transportowana na duże odległości [5]. Ze względu na to, że wysokosprawne urządzenia odpylające są powszechnie stosowane w obiektach energetycznego spalania paliw, udział rtęci związanej z popiołem w spalinach w kominie jest pomijalnie mały (do ok. 1%) [5].

Tabela 1. Wartości dopuszczalnego stężenia rtęci zgodnie z konkluzjami BAT dla elektrowni opalanej węglem [9]

Rodzaj paliwa	Moc w Paliwie, MW _t	Źródła istniejące ¹		Źródła nowe ²	
		Hg ^T , µg/m ³ _{ref} ³	Sposób monitoringu	Hg ^T , µg/m ³ _{ref}	Sposób monitoringu
Węgiel kamienny	<300	<1–9	Okresowy 4 razy/rok	<1–3	Okresowy 4 razy/rok
	>300	<1–4	Ciągły	<1–2	Ciągły
Węgiel brunatny	<300	<1–10	Okresowy 4 razy/rok	<1–5	Okresowy 4 razy/rok
	>300	<1–7	Ciągły	<1–4	Ciągły

Ze względu na politykę energetyczną Unii Europejskiej emisja rtęci (Hg^T) do atmosfery pochodząca ze źródeł przemysłowego spalania została objęta zapisami tzw. konkluzji BAT [9]. Określają one zakres wartości standardu emisyjnego, który ma stanowić podstawę dla państwowego organu ochrony środowiska przy określaniu dopuszczalnych wartości stężenia zanieczyszczeń w spalinach. Aktualnie rozpoczął się 4 letni okres na dostosowanie obiektów przemysłowego spalania do wymagań

¹ Źródła istniejące – źródła oddane do użytku przed opublikowaniem finalnego tekstu konkluzji BAT tzn. przed 17.08.2017.

² Źródła nowe – źródła oddane do użytku po opublikowaniu finalnego tekstu konkluzji BAT tzn. po 17.08.2017.

³ Ref – odnosi się do warunków referencyjnych tzn. $T = 273 \text{ K}$, $P = 1013 \text{ hPa}$, $X < 0,005$, zawartość tlenu w spalinach 6%.

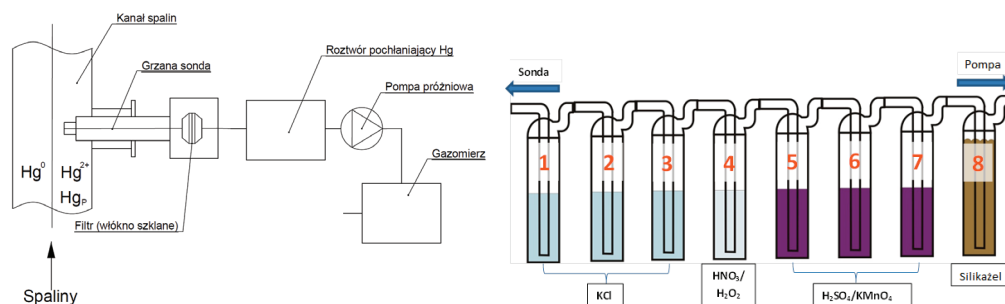
konkluzji BAT. Zakres wartości stężeń rtęci w spalinach pochodzących ze spalania węgla, zawartych w konkluzjach BAT przedstawiono w tabeli 1.

Źródła emisji o mocy cieplnej dostarczonej w paliwie $>300 \text{ MW}_t$ na mocy konkluzji BAT muszą być wyposażone w systemy do ciągłego monitoringu emisji rtęci do atmosfery. Dla mniejszych źródeł wymagane będzie wykonywanie pomiarów stężenia rtęci 4 razy do roku [9]. Ze względu na to że rtęć w spalinach występuje w 3 formach chemicznych oraz w przemyśle mamy do czynienia z relatywnie małymi stężeniami Hg^T w kominie (na poziomie od kilku do kilkudziesięciu $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [5]), pomiar jej stężenia w spalinach jest niezwykle trudny i wymaga od aparatury niezwyklej dokładności, a od jej obsługi skrupulatności. W pracy przedstawiono przykład realizacji pomiaru stężenia rtęci całkowitej (Hg^0 , Hg^{2+} i $\text{Hg}_{(p)}$) dla instalacji z kotłem fluidalnym zasilanej węglem kamiennym, węglem brunatnym oraz ich mieszaniną. Pomiary wykonano dwoma metodami wymienionymi w konkluzjach BAT (systemem do ciągłego monitoringu stężenia rtęci oraz Ontario-Hydro).

2. POMIAR STĘŻENIA RTĘCI CAŁKOWITEJ W SPALINACH

2.1. POMIAR METODĄ ONTARIO-HYDRO

Metoda Ontario-Hydro polega na poborze próbki gazu z głównego strumienia spalin i wydzieleniu znajdującej się w nim rtęci. Do wydzielenia rtęci ze spalin wykorzystuje się roztwory pochłaniające. Metody manualne uśredniają stężenie rtęci w spalinach w trakcie trwania pomiaru. Metoda Ontario-Hydro umożliwia pomiar wszystkich występujących w spalinach form rtęci, to znaczy Hg^0 , Hg^{2+} i $\text{Hg}_{(p)}$. Schemat układu do pomiaru stężenia rtęci metodą Ontario-Hydro przedstawiono na rysunku 1.



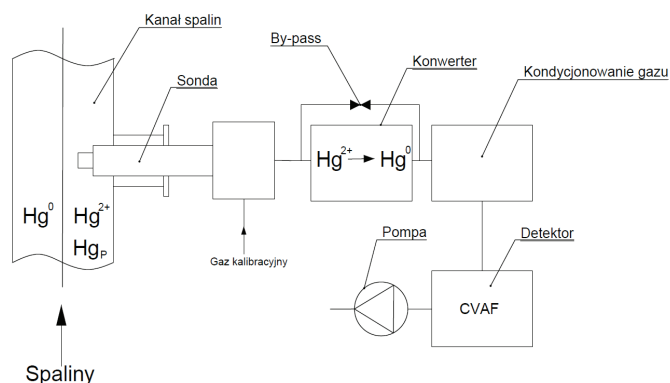
Rys. 1. Schemat układu do pomiaru stężenia rtęci w spalinach metodą Ontario-Hydro [10]

W przypadku pomiaru rtęci całkowitej w spalinach należy wziąć pod uwagę wszystkie występujące jej formy tj. Hg^0 , Hg^{2+} oraz $\text{Hg}_{(p)}$. Do prawidłowego oznaczenia stężenia Hg^T konieczne jest zachowanie warunku izokinetyczności poboru próbki

gazu i pyłu. Pobór próbki pyłu i gazu jest realizowany za pomocą tego samego układu pomiarowego. Stężenie $Hg_{(p)}$ w spalinach jest określane dla zassanej próbki pyłu (filtr z włókna szklanego), natomiast stężenie rtęci w postaci gazowej (Hg^0 i Hg^{2+}) jest określane na podstawie analizy próbek powstałych w wyniku absorpcji związków rtęci w dedykowanych do tego celu roztworach [10]. Rtęć utleniona jest wychwytywano w roztworze KCL, który znajduje się w trzech pierwszych płuczkach (1,2,3). Strumień gazu pozbawiony Hg^{2+} przepływa następnie przez płuczkę zawierającą roztwór wody utlenionej i kwasu azotowego (4), który ma za zadanie utlenić Hg^0 do Hg^{2+} . Utlenione Hg^0 jest następnie usuwane ze strumienia gazu w kolejnych 3 płuczkach z roztworem kwasu siarkowego i nadmanganianu potasu (5, 6, 7) [10]. Ostatnia płuczka (8) zawiera silikazel, który chroni pompę przed wilgocią.

2.1. SYSTEM DO CIĄGŁEGO MONITORINGU EMISJI

Komercyjnie dostępne systemy do ciągłego monitoringu rtęci w spalinach nie mierzą stężenia rtęci związanej z popiołem $Hg_{(p)}$, przez co powinny być instalowane za wysokosprawnymi urządzeniami odpylającymi (elektrofiltry, filtry tkaninowe) w celu obniżenia błędu pomiaru Hg^T . Próbkę gazu przed analizą jest oczyszczana z popiołu, następnie występująca w spalinach rtęć utleniona musi być zredukowana do rtęci metalicznej Hg^0 . Redukcja rtęci utlenionej do metalicznej może być dokonana za pomocą wysokiej temperatury, celi redukującej bądź płuczki z reduktorem (np. chlorem cyny) [11]. Stężenie rtęci metalicznej odpowiadające Hg^T jest mierzone za pomocą metody absorpcji atomowej (CVAA) lub fluorescencji atomowej (CVAF). W celu niwelacji wpływu obecności innych składników spalin (np. SO_2), analizatory wyposażone są najczęściej w detektory 2 kanałowe. Do kalibracji i kontroli wskazań systemów ciągłego monitoringu stężenia rtęci wykorzystuje się metody manualne (np. Ontario-Hydro) [11]. W prezentowanych badaniach wykorzystano analizator HM-1400 TRX firmy Durag, który jest wyposażony w konwerter termo-katalityczny (temperatura pracy 320 °C),



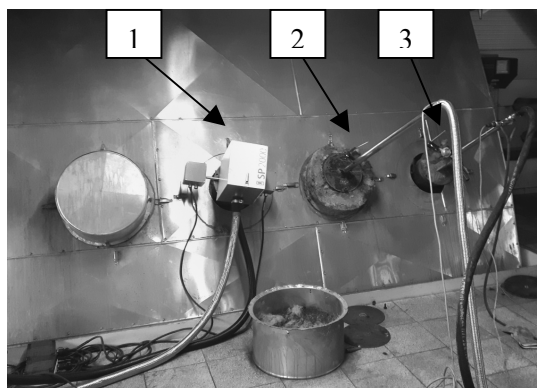
Rys. 2. Schemat systemu do ciągłego monitoringu emisji rtęci

a pomiar stężenia Hg^0 jest realizowany za pomocą metody CVAF w dwuwiązkowym detektorze, którego zastosowanie ogranicza niekorzystny wpływ składników spalin (np. SO_2). Pomiar specjacji rtęci (Hg^{2+} i Hg^0) jest realizowany za pomocą by-pasu konwertera. Cykl pracy analizatora zapewnia naprzemienny pomiar Hg^0 i Hg^{2+} .

3. POMIARY PRZEMYSŁOWE

3.1. OPIS OBIEKTU ORAZ WYKONANYCH POMIARÓW

Badania przemysłowe nad wpływem rodzaju spalanego węgla na emisję rtęci do atmosfery wykonano dla obiektu przemysłowego zlokalizowanego w hucie metali na terenie Republiki Czeskiej. Obiekt ten był wyposażony w kocioł fluidalny (BFB 125), dla którego do oczyszczania spalin stosuje się suche odsiarczanie oraz 4 strefowy elektrofiltr. W trakcie testów pobierano próbki paliwa, popiołu spod każdej sekcji elektrofiltru oraz wykonywano pomiary stężenia rtęci w spalinach za pomocą metody manualnej (Ontario-Hydro) i systemem do ciągłego monitoringu emisji z analizatorem Durag HM-1400 TRX. Pomiary systemem do ciągłego monitoringu emisji wykonywała firma Energy Research Center, VŠB – Technical University of Ostrava. Pomiary manualne wykonywała firma ÚJV Řež, a.s. Pomiary stężenia rtęci w spalinach wykonywano w kanale spalin za elektrofiltrem w sąsiadujących ze sobą króćcach pomiarowych (rys. 3). Pomiary metodą Ontario – Hydro wykonywano zgodnie z procedurą [9] oraz za pomocą osobnej sondy pobierano próbkę popiołu do określenia stężenia $Hg_{(p)}$ w spalinach. Jednym z celów wyżej wymienionych pomiarów było porównanie wyników wartości stężenia rtęci w spalinach zmierzonych za pomocą metody manualnej i systemu do ciągłego monitoringu emisji.



Rys. 3. Miejsce wykonywania pomiarów; 1- sonda analizatora do ciągłego pomiaru, 2 – sonda do pomiarów metodą Ontario-Hydro, 3 – pobór próbki pyłu do oznaczenia $Hg_{(p)}$

3.2. WYNIKI POMIARÓW

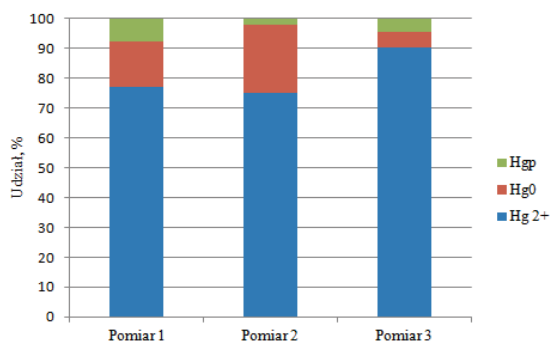
W trakcie badań wykonano 3 serie pomiarowe dla różnych paliw spalanych w złożu fluidalnym (dla węgla kamiennego, brunatnego oraz ich mieszaniny). Charakterystyki spalanych paliw w trakcie testów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyki spalanych paliw

Numer pomiaru	Paliwo	S^{d4}	A^d	W^r5	Hg^d	Cl	Wartość opałowa
		%	%	%	mg/kg	%	MJ/kg
1	Węgiel kamienny	0,6	24,6	11,5	0,08	0,067	21,13
2	Węgiel brunatny	2,5	9,0	29,2	0,55	0,003	19,13
3	Mieszanina 50/50% węgiel kamienny i brunatny	1,7	18,8	21,8	0,14	0,021	19,58

Jak widać paliwa spalane w trakcie pomiarów różniły się znacząco pod względem zawartości rtęci oraz chloru (Cl). Węgiel kamienny charakteryzował się niską zawartością rtęci (Hg^d) oraz wysoką zawartością chloru, w przypadku węgla brunatnego proporcje były odwrotne. Dla mieszaniny obu węgli w proporcjach masowych 50/50% zawartość rtęci wynosiła 0,14 mg/kg natomiast zawartość chloru 0,021%. Zróżnicowana była również zawartość wilgoci (W^r), popiołu (A^d) oraz siarki (S^d). Zawartość popiołu była najwyższa dla węgla kamiennego, natomiast zawartość siarki i wilgoci dla węgla brunatnego. Dla mieszaniny paliw zawartość popiołu wynosiła 18,8%, wilgotność 21,8% a zawartość siarki 1,7%. Warto zwrócić uwagę na wysoką wartość opałową spalanego węgla brunatnego, która wynosiła aż 19,13 MJ/kg, co jest charakterystyczne dla węgla czeskiego.

Udziały poszczególnych form rtęci w spalinach za elektrofiltrem przy spalaniu ww. paliw, wyznaczone na podstawie metody Ontario-Hydro zamieszczono na rysunku 4.



Rys. 4. Udział poszczególnych form rtęci w spalinach za elektrofiltrem dla spalania różnych paliw

⁴ d – stan suchy paliwa.

⁵ r – stan roboczy paliwa.

Wyniki uzyskane metodą Ontario-Hydro wskazywały na wysoki udział rtęci w formie utlenionej Hg^{2+} niezależnie od rodzaju spalanego paliwa. Najwyższy udział Hg^{2+} uzyskano dla mieszaniny węgla kamiennego z brunatnym (pomiar 3). W przypadku węgla brunatnego uzyskano najniższy udział Hg^{2+} w spalinach, co ma związek z niską zawartością popiołu i chloru w paliwie. Najwyższy udział $Hg_{(p)}$ w spalinach za elektrofiltrem uzyskano dla węgla kamiennego co ma związek z najwyższą zawartością popiołu i chloru wśród spalanych węgli. Porównanie stężenia rtęci w spalinach zmierzonych metodą Ontario-Hydro z danymi z systemu do ciągłego monitoringu emisji przedstawiono w tabeli 3. Wyniki ciągłego pomiaru stężenia rtęci były uśredniane w tym samym czasie, co pomiary metodą Ontario-Hydro. Ze względu na to, że system do ciągłego monitoringu emisji rtęci mierzy wyłącznie stężenie Hg^0 i Hg^{2+} do porównania nie brano wyniku stężenia rtęci związanej z popiołem Hg_p uzyskanego za pomocą metody Ontario Hydro.

Wartości stężenia rtęci gazowej za elektrofiltrem zmierzone za pomocą systemu do ciągłego monitoringu emisji są niższe od wartości uzyskanych metodą Ontario-Hydro. Jednakże podobnie jak w przypadku pomiarów metodą Ontario-Hydro najwyższy udział rtęci elementarnej w spalinach uzyskano dla węgla brunatnego a najniższy dla węgla kamiennego. W przypadku pomiarów wykonanych przy spalaniu węgla kamiennego wyniki stężenia rtęci gazowej uzyskane obiema metodami są na zbliżonym poziomie. Dla każdego ze spalanych paliw ilość rtęci utlenionej wyznaczona za pomocą metody manualnej była wyższa niż w przypadku pomiaru systemem do ciągłego monitoringu emisji.

Tabela 3. Porównanie wyników pomiarów rtęci metodą Ontario-Hydro z pomiarem ciągłym

Numer pomiaru	System do ciągłego monitoringu emisji rtęci			Pomiar metodą Ontario-Hydro					Konkluzje BAT
	Hg^{2+}	Hg^0	Hg^g	Hg^{2+}	Hg^0	Hg^g	$Hg_{(p)}$	Hg^T	Hg^T
	$\mu g/m^3_{ref}$	$\mu g/m^3_{ref}$	$\mu g/m^3_{ref}$	$\mu g/m^3_{ref}$	$\mu g/m^3_{ref}$	$\mu g/m^3_{ref}$	$\mu g/m^3_{ref}$	$\mu g/m^3_{ref}$	$\mu g/m^3_{ref}$
1	0,25	0,31	0,56	0,5	0,1	0,6	0,05	0,65	4
2	0,19	0,49	0,68	1,0	0,3	1,3	0,03	1,33	7
3	0,20	0,57	0,77	3,2	0,2	3,4	0,15	3,55	5,5

Na podstawie zebranych próbek pyłu określono zawartość rtęci w popiele w zależności od spalanego paliwa oraz miejsca poboru próbek. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Średnia zawartość $Hg_{(p)}$ w zależności od spalanego paliwa i miejsca poboru próbek

Numer pomiaru	Paliwo	SEKCJA I	SEKCJA II	SEKCJA III	SEKCJA IV
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	Węgiel kamienny	0,525	1,485	2,250	brak danych
2	Węgiel Brunatny	0,665	1,337	1,675	1,227
3	Mieszanina 50/50% węgiel kamienny i brunatny	1,520	1,600	1,850	brak danych

Najwyższą zawartość $Hg_{(p)}$ uzyskano dla III i IV sekcji elektrofiltru co potwierdza, że rtęć jest związana z najdrobniejszymi cząsteczkami pyłu PM_{10} i $PM_{2.5}$. Sumarycznie (biorąc pod uwagę wszystkie sekcje elektrofiltru) najwyższe stężenie rtęci w popiele uzyskano dla mieszaniny węgla kamiennego z brunatnym, a najniższe dla węgla kamiennego.

3. PODSUMOWANIE

Przedstawione w pracy wyniki pomiarów wskazują, że dla badanego obiektu przemysłowego rtęć wprowadzona z węglem w komorze paleniskowej jest skutecznie utleniana do Hg^{2+} , a następnie absorbowana na cząstkach popiołu lotnego i usuwana w elektrofiltrze. Najwyższe stężenie $Hg_{(p)}$ uzyskano dla mieszaniny 50/50% węgla kamiennego z brunatnym, a najniższe dla węgla kamiennego. Wartości stężenia rtęci całkowitej w spalinach, zmierzone metodą Ontario-Hydro i systemem do ciągłego monitoringu emisji są niskie ($0,56-3,55 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{ref}}$), co oznacza, że badany obiekt spełnił wymagania stawiane przez konkluzje BAT dla wszystkich spalanych w czasie testów paliw. Biorąc pod uwagę wyniki pomiarów zestawionych w tabeli 3 udział $Hg_{(p)}$ jest istotny przy niskich stężeniach $Hg^T < 1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{ref}}$.

LITERATURA

- [1] *Krajowy Bilans Emisji SO_2 , NO_x , CO , NH_3 , $NMLZO$, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2012 i 2013 w układzie klasyfikacji SNAP*, Raport Syntetyczny, KOBiZE, marzec 2015.
- [2] OLKUSKI T., *Porównanie zawartości rtęci w węglach polskich i amerykańskich*, Polityka Energetyczna, tom 10, Wyd. Instytutu GSMiE PAN, Kraków 2007, s. 603–611.
- [3] PYKA I., WIERZCHOWSKI K., *Zawartość rtęci w węglu kamiennym do celów energetycznych, Rtęć w Polskim węglu kamiennym do celów energetycznych i w produktach jego przeróbki*, praca zbiorowa pod redakcją Barbary Białeckiej i Ireneusza Pyrki, GIG, Katowice 2016.
- [4] JĘDRUSIK M., ŚWIERCZOK A., *Niechciana, toksyczna ... i z węgla: techniki ograniczania emisji rtęci z procesów spalania węgla*. Cz. 1, Energetyka Ciepła i Zawodowa, No 2, 2016.
- [5] ZHANG L., WANG S., WU Q., WANG F., LIN C., ZHANG L., HUI M., YANG M., SU H., HAO J., *Mercury transformation and speciation in flue gases from anthropogenic emission sources: a critical review*, Atmos. Chem. Phys., 2016, 16, 2417–2433.
- [6] SCHROEDER W.H., MUNTHER J., *Atmospheric mercury – An overview*, Atmos. Environ., 1998, 32, 809–822.
- [7] SENIOR C.L., SAROFIM A.F., ZENG T., HELBLE J.J., MAMANI-PACO R., *Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants*, Fuel Process. Technol., 2000, 63, 197–213.
- [8] ŚWIERCZOK A., JĘDRUSIK M., *Experimental studies of novel constructions of discharge electrode in ESP for the reduction of fine particles and mercury emission*, International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, 2015, Vol. 9, nr 1, s. 29–34.
- [9] Decyzja wykonawcza komisji (UE) 2017/1442 z dnia 31 lipca 2017 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE (Dz.U. 2017, L 212/1).
- [10] <https://compass.astm.org/Standards/HISTORICAL/D6784-02.htm>
- [11] http://mercuryconvention.org/Portals/11/documents/BAT-BEP%20draft%20guidance/Coal_burning_power_stations_and_industrial_boilers.pdf

MEASUREMENTS OF TOTAL MERCURY IN EXHAUST GAS

The article presents the problems resulting from the need to perform mercury measurements in combustion gases from coal combustion. Implementation of the provisions contained in the so-called BAT concatenations introduce a requirement for continuous monitoring of Hg^T concentration in flue gas for sources with thermal power above 300 MW_t . For sources with a capacity $>300 \text{ MW}_t$, mercury concentration in flue gas is required 4 times a year. The paper presents results of mercury concentration measurements in the flue gases made using the manual method (Ontario-Hydro) and the system for continuous emission monitoring. The measurements were made in the exhaust duct after the electrostatic precipitator for the object with a fluidized bed boiler fed with various fuels (hard coal, lignite and their mixture).

*PM_{2,5}, popiół lotny, aglomerator,
elektrofiltr dwustopniowy*

Artur MARCHEWICZ*, Anatol JAWOREK*, Arkadiusz SOBCZYK*,
Andrzej KRUPA*, Tadeusz CZECH*, Łukasz ŚLIWIŃSKI**,
Adam CHARCHALIS***

OGRANICZENIE EMISJI CZĄSTEK SUBMIKRONOWYCH I NANOCZĄSTEK METODĄ AGLOMERACJI ELEKTROSTATYCZNEJ

Artykuł dotyczy problemów usuwania cząstek PM_{2,5} ze spalin. W szczególności omówiono elektrofiltr dwustopniowy, w którym pierwszy stopień stanowi aglomerator elektrostatyczny przeznaczony do jednoczesnego ładowania jednoimiennym ładunkiem elektrycznym i aglomeracji cząstek submikronowych w zmiennym polu elektrycznym, natomiast drugi stopień jest konwencjonalnym elektrofiltrem. Uzyskana zwiększona skuteczność odpylania elektrofiltru dwustopniowego w porównaniu ze skutecznością odpylania konwencjonalnego elektrofiltru dwustrefowego w zakresie cząstek PM_{2,5}.

1. WSTĘP

Węgiel jako surowiec energetyczny ma znaczący wpływ na zanieczyszczenie atmosfery. Szacuje się, że energetyka węglowa na całym świecie wytwarza każdego roku około 750 milionów ton popiołu lotnego [1]. Cząstki popiołu lotnego składają się przede wszystkim z takich związków jak: SiO₂ (30–60%), Al₂O₃ (10–30%) i Fe₂O₃ (5–15%). W mniejszej ilości (zwykle <10%), w skład tych cząstek wchodzi tlenki i chlorki wapnia, sodu, magnezu lub potasu [15]. Ponadto cząstki popiołu lotnego zawierają pierwiastki metali ciężkich takich jak: As, Cd, Hg, Ni, Pb, Cr, Sr, Ba, V, U. Występują one jako wtrącenia zatopione w strukturze cząstek z glino-krzemianów [5, 17, 20]. W warunkach niecałkowitego spalania może dojść do pojawiania się sadzy lub niedopalonych węglowodorów (wśród nich wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – WWA). Sadza jest aglomeratem nanocząstek o różnej

* Instytut Maszyn Przepływowych, Polskiej Akademii Nauk, Gdańsk.

** RAFAKO S.A., Zakład Odpylania Spalin, Pszczyna.

*** Akademia Morska w Gdyni, Wydział Mechaniczny, Gdynia.

formie, które zawierają czysty węgiel. Rozmiar tych nanocząstek najczęściej nie przekracza 200 nm. Cząstki sadzy mogą aglomerować z glino-krzemowymi cząstkami popiołów lotnych.

Zanieczyszczenie atmosfery cząstkami pyłu jest bardzo niekorzystne dla zdrowia człowieka. Cząstki wraz z wdychanym powietrzem dostają się do dróg oddechowych a następnie do krwioobiegu [4]. Ciągła ekspozycja na cząstki stałe może wywoływać choroby układu oddechowego [3, 12]. WWA mogą przyczynić się do powstania nowotworów oraz mogą powodować uszkodzenia w strukturze mózgu, poprzez zniszczenie struktur DNA wewnątrz komórek [13, 14].

Cząstki stałe zawierające pierwiastki metali ciężkich emitowane w spalinach wpływają na zatrucie atmosfery oraz po osadzeniu na zatrucie gleb. Jednak często zbyt mało zaznaczonym wpływem cząstek na środowisko jest oddziaływanie sadzy na albedo atmosfery. Albedo jest stosunkiem natężenia światła odbitego do natężenia padającego światła słonecznego. Zakłada się, że sadza przyczynia się do występowania globalnego ocieplenia ze względu na jej duży przekrój absorpcyjny, wynoszący około $5 \text{ m}^2/\text{g}$ dla długości fali 550 nm [2]. Sadza jest w stanie ogrzać atmosferę, absorbując widzialne i podczerwone światło słoneczne, o około 30% bardziej intensywnie niż CO_2 [6, 7].

Do najczęściej używanych urządzeń do usuwania cząstek popiołu lotnego ze spalin w energetyce należą: elektrofiltry, filtry workowe, skrubery i cyklony, których skuteczność masowa przekracza 95%. Jednak biorąc pod uwagę rozkład wielkości cząstek, nie każda frakcja jest usuwana z tak wysoką skutecznością. Skuteczność frakcyjna usuwania cząstek szybko zmniejsza się dla cząstek o średnicy $<2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) i osiąga minimum w zakresie od 100 nm do 500 nm [10, 16]. Zmiany skuteczności odpylania z wielkością cząstek spowodowane są zmiennym wpływem różnych mechanizmów uczestniczących w usuwaniu cząstek, które zależne są od wielkości tych cząstek. Cząstki duże ($>2.5 \mu\text{m}$) usuwane są poprzez zaczepienie lub wykorzystanie sił bezwładności (osadzanie na włóknach, sedymentacja grawitacyjna, siły odśrodkowe). Natomiast nanocząstki ($<100 \text{ nm}$) osadzają się głównie ze względu na ruchy Browna, dyfuzjo- i termoforezę. Nanocząstki pod wpływem tych mechanizmów osadzają się głównie na cząstkach większych ($>5 \mu\text{m}$) i są usuwane ze spalin wraz z tymi cząstkami. W zakresie przejściowym, przyjętym umownie od $0.1 \mu\text{m}$ do $1 \mu\text{m}$, żaden z tych mechanizmów nie jest na tyle efektywny, aby skuteczność frakcyjna dla cząstek w tym zakresie wielkości była wystarczająco duża.

Elektrofiltr, ze względu na względnie niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, przy zachowaniu wysokiej skuteczności odpylania, należy do najczęściej stosowanych urządzeń odpylających. Jednak skuteczność frakcyjna elektrofiltrów w zakresie cząstek submikronowych może spadać nawet poniżej 80%. Spowodowane jest to niskim poziomem ładunku elektrycznego tych cząstek, ładowanych w wyładowaniu koronowym, który nie przekracza wartości kilku ładunków elementarnych, natomiast cząstki $<100 \text{ nm}$ mogą pozostać w ogóle nienaładowane [21]. Słabo naładowane cząstki mają niską ruchliwość i niską prędkość dryfu w kierunku elektrody zbiorczej elektrofiltru. Innym urządzeniem odpylającym stosowanym w energetyce jest filtr workowy. Skuteczność

odpylania filtrów workowych może osiągać wysokie wartości także dla cząstek submikronowych (nawet >99% masowej skuteczności odpylania), ale przy znacznych spadkach ciśnienia, które rośnie w trakcie eksploatacji filtra z powodu narastanie warstwy pyłu [19]. Stosowanie filtrów workowych w warunkach wysokich temperatur wiąże się z ryzykiem zatkania i zniszczenia filtra poprzez spiekanie warstwy popiołu [18].

W celu rozwiązania problemu usuwania cząstek submikronowych wprowadza się coraz więcej nowatorskich rozwiązań wykorzystujących różne procesy fizyczne w jednym urządzeniu. Przykładem takich urządzeń są skrubery elektrostatyczne, cyklony elektrostatyczne, złoża filtracyjne z polem elektrycznym lub elektrofiltry hybrydowe, stanowiące połączenie elektrofiltru z filtrem workowym. Innym rozwiązaniem umożliwiającym zwiększenie skuteczności odpylania jest elektrofiltr dwustopniowy, składający się ze wstępnego stopnia, którego zadaniem jest naładowanie cząstek i/lub ich aglomeracja i stopnia kolektora, którego celem jest wychwycenie cząstek.

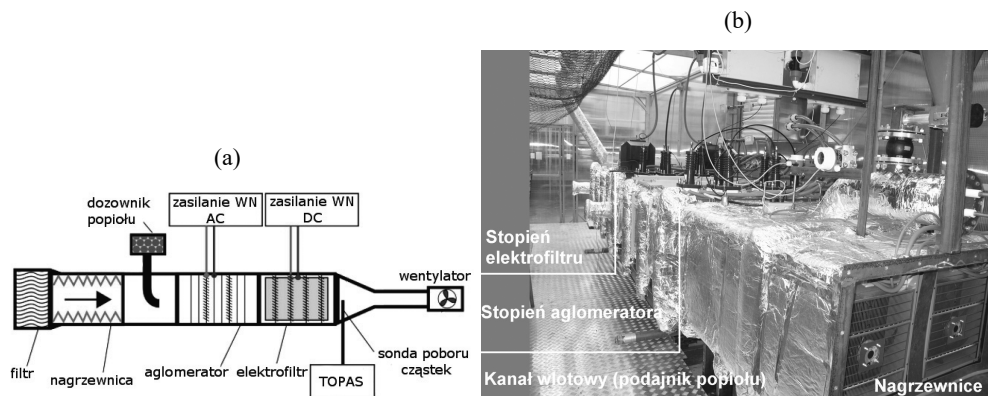
Niniejsza praca skupia się na szczególnym przykładzie elektrofiltru dwustopniowego, w którym pierwszy stopień stanowi aglomerator elektrostatyczny przeznaczony do jednoczesnego ładowania jednoimiennym ładunkiem elektrycznym i aglomeracji cząstek submikronowych w zmiennym polu elektrycznym, natomiast drugi stopień stanowi konwencjonalny elektrofiltr [9]. W pracy porównano skuteczność odpylania elektrofiltru dwustopniowego ze skutecznością odpylania konwencjonalnego elektrofiltru dwustrefowego w zakresie cząstek $PM_{2.5}$.

2. STANOWISKO POMIAROWE

Stanowisko doświadczalne, na którym przeprowadzono badania skuteczności odpylania schematycznie zostało przedstawione na rysunku 1(a). W badaniach wykorzystano cząstki popiołu lotnego pochodzące z leja zsykowego drugiej i trzeciej strefy elektrofiltru z elektrowni opalanej węglem kamiennym. Powietrze na wlocie do instalacji zostało oczyszczone przepływając przez filtr HEPA, po czym zostało podgrzane do zadanej temperatury w elektrycznych nagrzewnicach powietrza. Do powietrza wstrzykiwano następnie cząstki popiołu lotnego za pomocą dozownika popiołu. Przed wprowadzeniem do przepływu, cząstki popiołu były wstępnie podgrzane do temperatury 150 °C przez 2 godz. w celu usunięcia zaabsorbowanej pary wodnej. Kanał przepływowy miał przekrój prostokątny o wymiarach 112 cm (szerokość) i 64 cm (wysokość). Łączna długość kanału wynosiła 6,4 m. Rozpylony popiół lotny trafiał do aglomeratora, a następnie przepływał przez elektrofiltr. Każdy stopień miał długość 2 m. Aglomerator zasilany był zmiennym napięciem w zakresie 14–26 kV o częstotliwości 50 Hz. Elektrofiltr zasilany był napięciem 55 kV ze stałoprądowego zasilacza wysokiego napięcia.

Kanał przepływowy zakończony był konfuzorem oraz odcinkiem pomiarowym przepływomierza. Na wylocie z instalacji zamocowano wentylator, którego zadaniem było wymuszenie przepływu gazu o odpowiednim natężeniu przepływu. Na instalacji

zastosowano aparaturę kontrolno-pomiarową do pomiaru temperatur (przetworniki RTD), ciśnienia (przetwornik membranowy Cerabar T PMC131) i przepływu (przepływomierz wirowy Prowirl F 200) firmy Endress & Hauser. Fotografie stanowiska pomiarowego, które wykonane zostało w Akademii Morskiej w Gdyni przedstawiono na rys. 1(b).



Rys. 1. Schemat instalacji eksperymentalnej dwustopniowego systemu odpylania spalin (a), zdjęcie stanowiska (b).

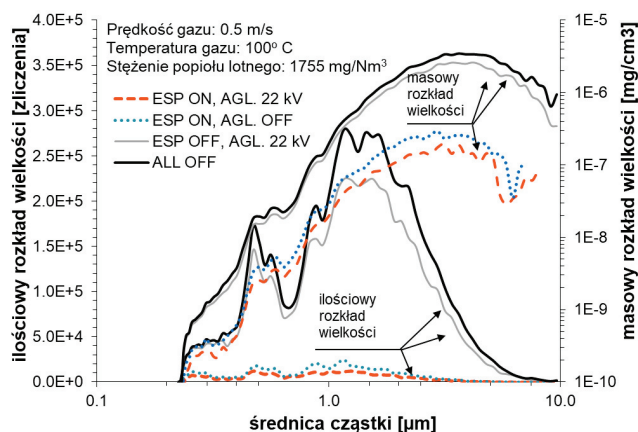
Stężenie masowe cząstek oraz frakcyjny rozkład wielkości zmierzono za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek TOPAS LAP 322 z dwoma szeregowo połączonymi rozcieńczalnikami aerozolu PALAS VKL 10. Cząstki pobierano przez sondę izokinetyczną umieszczoną w centralnym punkcie kanału przepływowego za elektrofiltrem.

Układ elektrod w aglomeratorze utworzony był przez zespół dwóch elektrod wyładowczych oddzielonych od siebie przez zestaw dwóch równoległych siatek [8]. Taki układ elektrod pozwala na ładowanie cząstek prądem jonowym w zmiennym polu elektrycznym. Naładowane cząstki pod wpływem zmiennego pola elektrycznego podlegają ruchowi oscylacyjnemu. Taki charakter ruchu pozwala na aglomerację cząstek ze względu na różną ruchliwość cząstek małych i dużych, ale również powoduje ograniczenie osadzania cząstek na elektrodach aglomeratora. W stopniu aglomeratora osadza się jedynie nieznaczna ilość cząstek popiołu lotnego. Układ elektrod w elektrofiltrze w drugim stopniu instalacji został wytworzony przez firmę RAFAKO S.A. Jest to standardowy układ elektrod przeskalowany do zastosowania na stanowisku badawczym. W przypadku pracy systemu w układzie elektrofiltru dwustrefowego, w miejsce aglomeratora wprowadzony został elektrofiltr o konstrukcji identycznej jak elektrofiltr zabudowany w drugim stopniu instalacji. Badania miały na celu porównanie frakcyjnej skuteczności odpylania nowatorskiego systemu dwustopniowego z konwencjonalnym elektrofiltrem dwustrefowym.

3. WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

Rysunek 2 przedstawia przykładowe rozkłady wielkości cząstek popiołu lotnego pobranych na wylocie z dwustopniowego systemu odpylania spalin składającego się ze stopnia aglomeratora i konwencjonalnego elektrofiltru. Rozkłady wielkości zmierzono dla temperatury 100 °C, stężenie masowe popiołu lotnego 1755 mg/m³ oraz następujących napięć zasilania elektrod:

- 1) Aglomeratora 22 kV_{AC}, elektrofiltru 55 kV_{DC} (ESP ON, AGL 22 kV_{AC});
- 2) Aglomeratora 0 kV_{AC}, elektrofiltru 55 kV_{DC} (ESP ON, AGL OFF);
- 3) Aglomeratora 22 kV_{AC}, elektrofiltru 0 kV_{DC} (ESP OFF, AGL 22 kV_{AC});
- 4) Aglomeratora 0 kV_{AC}, 0 kV_{DC} (ESP OFF, AGL OFF);

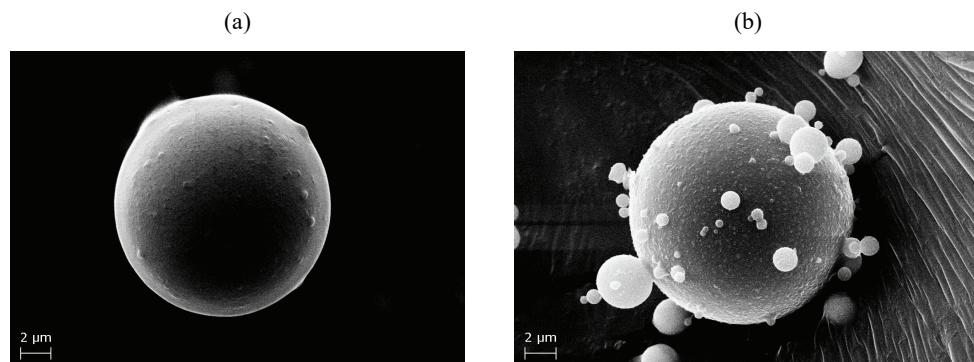


Rys. 2. Ilościowy i masowy rozkład wielkości cząstek popiołu lotnego mierzony na wylocie z systemu odpylania gazu dla temperatury gazu 100 °C i stężenie masowe cząstek popiołu 1755 mg/m³

Zdjęcia mikroskopowe SEM cząstek popiołu lotnego pobrane na wylocie z systemu odpylania przedstawiono na rysunku 4. Próbkę badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego ZEISS EVO 40. Zdjęcie na rys. 3(a) przedstawia pojedynczą cząstkę popiołu lotnego osadzoną na stoliku mikroskopowym przy wyłączonym aglomeratorze, a zdjęcie z rys. 3(b) aglomerat złożony z dużej cząstki (ok. 10 μm), na której osadzone zostały cząstki submikronowe. Próbkę tę pobrano została dla załączonego napięcia w aglomeratorze.

W celu porównania działania dwustopniowego systemu odpylania spalin z rozwiązaniem konwencjonalnym, w pierwszym stopniu instalacji zamiast aglomeratora umieszczono konwencjonalny elektrofiltr o konstrukcji takiej samej jak zastosowany w drugim stopniu systemu [11]. Wyniki porównania frakcyjnej skuteczności odpylania przedstawiono na rysunku 4. Średnia masowa skuteczność odpylania dla dwustopniowego elektrofiltru wynosi 98,5%, 99% i 98% dla cząstek odpowiednio PM₁₀, PM_{2,5} i

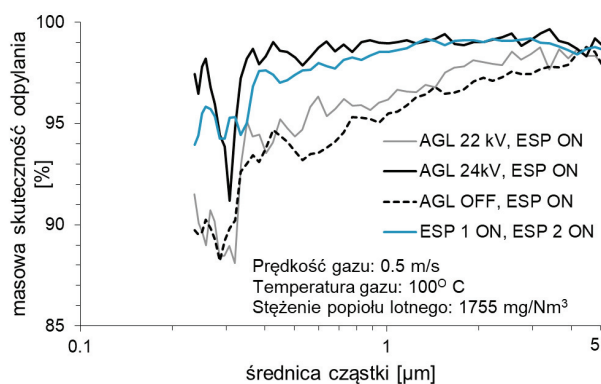
PM₁. W przypadku dwustopniowego systemu odpylania z załączonym zasilaniem aglomeratora i elektrofiltru wartości te wyniosły odpowiednio 98,7%, 99% i 98,8%, co daje pewien przyrost skuteczności odpylania w porównaniu z elektrofiltrem dwustrefowego. Wyniki zestawiono w tabeli 1.



Rys. 3. Zdjęcia mikroskopowe SEM dla próbek pobranych (a) przy wyłączonym aglomeratorze i (b) przy włączonym napięciu zasilania aglomeratora

Tabela 1. Masowa skuteczność odpylania dla cząstek PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁

System	Masowa skuteczność odpylania		
	PM ₁₀ [%]	PM _{2,5} [%]	PM ₁ [%]
AGL 22 kV, ESP ON	98,2	97,5	95,6
AGL 24 kV, ESP ON	98,7	99,1	98,8
AGL OFF, ESP ON	97,0	95,1	91,9
ESP 1 ON, ESP 2 ON	98,5	99,0	98,1



Rys. 4. Porównanie frakcyjnej masowej skuteczności odpylania dwustrefowego elektrofiltru (ESP1 ON, ESP2 ON) i dwustopniowego systemu odpylania spalin, w którym aglomerator zasilano napięciem 22 kV (AGL 22 kV, ESP ON) lub 24 kV (AGL 24 kV, ESP ON) oraz dla wyłączzonego zasilania stopnia aglomeratora (AGL OFF, ESP ON)

4. WNIOSKI

Przeprowadzono badania eksperymentalne dwustopniowego systemu odpylania spalin (dwustopniowego elektrofiltru) wykorzystującego stopień aglomeratora i stopień jednostrefowego elektrofiltru. Aglomerator wykorzystuje ładowanie cząstek popiołu w prądzie jonowym i jednoczesną ich aglomerację kinematyczną w przemienym polu elektrycznym, dzięki różnicy w ruchliwości naładowanych cząstek. Badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego potwierdziły obecność aglomeratów w próbkach cząstek pobranych za aglomeratorem. Umieszczenie stopnia aglomeratora przed konwencjonalnym jednostrefowym elektrofiltrem pozwala na zwiększenie skuteczności odpylania cząstek submikronowych elektrofiltru.

Biorąc pod uwagę konwencjonalny elektrofiltr dwustrefowy, wymiana pierwszej strefy na aglomerator nie pogarsza całkowitej skuteczności odpylania i umożliwia pewien przyrost skuteczności odpylania w zakresie cząstek submikronowych i nanocząstek. Jednak należy zaznaczyć, że ogromną zaletą takiego rozwiązania jest zdecydowane zmniejszenie zużycia energii elektrycznej potrzebnej do zasilania systemu czyszczącego. Zamiana pierwszej strefy elektrofiltru na aglomerator w badanym układzie elektrofiltru dwustrefowego pozwoliła na zmniejszenie zużycia energii elektrycznej potrzebnej do zasilania jednej ze stref z zakresu 1-2 kW do ok. 100 W.

Praca była finansowana przez NCBiR w ramach projektu 208429 ELAGLOM *Opracowanie innowacyjnej metody ograniczenia emisji cząstek submikronowych w spalinach i gazach odlotowych.*

LITERATURA

- [1] BLISSETT R., ROWSON N., *A review of the multi-component utilisation of coal fly ash*, Fuel, 2012, Vol. 97, 1–23.
- [2] BOND T.C., DOHERTY S.J., FAHEY D. et al., *Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment*, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, Vol. 118, No. 11, 5380–5552.
- [3] DELFINO R.J., SIOUTAS C., MALIK S., *Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health*, Environmental health perspectives, 2005, Vol. 113, No. 8, 934.
- [4] FALCON-RODRIGUEZ C.I., OSORNIO-VARGAS A.R., SADA-OVALLE I., SEGURA-MEDINA P., *Aeroparticles, composition, and lung diseases*, Frontiers in immunology, 2016, Vol. 7, 3.
- [5] GIERÉ R., CARLETON L.E., LUMPKIN G.R., *Micro- and nanochemistry of fly ash from a coal-fired power plant*, American Mineralogist, 2003, Vol. 88, No. 11–12, 1853–1865.
- [6] HANSEN J., SATO M., RUEDY R. et al., *Efficacy of climate forcings*, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2005, Vol. 110, No. D18.
- [7] JACOBSON M.Z., *Climate response of fossil fuel and biofuel soot, accounting for soot's feedback to snow and sea ice albedo and emissivity*, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004, Vol. 109, No. D21.
- [8] JAWOREK A., KRUPA A., *Airborne particle charging by unipolar ions in AC electric field*, Journal of Electrostatics, 1989, Vol. 23, 361–370.

- [9] JAWOREK A., KRUPA A., ANTES T., SZUDYGA M., SOBIESKI W., ROŻNOWSKI W., *Urządzenie do aglomeracji submikronowych cząstek stałych w zawiesinach gazowych*, patent PL: 226515.
- [10] JAWOREK A., KRUPA A., CZECH T., *Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning: A brief review*, Journal of Electrostatics, 2007, Vol. 65, No. 3, 133–155.
- [11] JAWOREK A., MARCHEWICZ A., SOBCZYK A., KRUPA A., CZECH T., *Two-stage electrostatic precipitator with co-and counter-flow particle prechargers*, Journal of Electrostatics, 2017, Vol. 87, 180–194.
- [12] JONES M.G., RICHELDI L., *Air pollution and acute exacerbations of idiopathic pulmonary fibrosis: back to miasma?*, 2014.
- [13] LI X., YANG Y., XU X., XU C., HONG J., *Air pollution from polycyclic aromatic hydrocarbons generated by human activities and their health effects in China*, Journal of Cleaner Production, 2016, Vol. 112, 1360–1367.
- [14] LIGHTY J.S., VERANTH J.M., SAROFIM A.F., *Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health*, Journal of the Air & Waste Management Association, 2000, Vol. 50, No. 9, 1565–1618.
- [15] MATSUNAGA T., KIM J., HARDCASTLE S., ROHATGI P., *Crystallinity and selected properties of fly ash particles*, Materials Science and Engineering: A, 2002, Vol. 325, No. 1–2, 333–343.
- [16] MIZUNO A., *Electrostatic precipitation*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2000, Vol. 7, No. 5, 615–624.
- [17] PAVAGEAU M.P., PECHEYRAN C., KRUPP E.M., MORIN A., DONARD O.F.X., *Volatile metal species in coal combustion flue gas*, Environmental Science & Technology, 2002, Vol. 36, No. 7, 1561–1573.
- [18] PEUKERT W., WADENPOHL C., *Industrial separation of fine particles with difficult dust properties*, Powder Technology, 2001, Vol. 118, No. 1–2, 136–148.
- [19] PRABHANSU KARMAKAR M.Kr., CHANDRA P., CHATTERJEE P.Kr., *A review on the fuel gas cleaning technologies in gasification process*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, Vol. 3, No. 2, 689–702.
- [20] SANDELIN K., BACKMAN R., *Trace elements in two pulverized coal-fired power stations*, Environmental science & technology, 2001, Vol. 35, No. 5, 826–834.
- [21] YOO K.H., LEE J.S., OH M.D., *Charging and collection of submicron particles in two-stage parallel-plate electrostatic precipitators*, Aerosol Science and Technology, 1997, Vol. 27, No. 3, 308–323.

SUBMICRON AND NANOPARTICLE EMISSION REDUCTION BY ELECTROSTATIC AGGLOMERATION

The paper concerns the problem of removal of PM_{2.5} particles from exhaust gases. In particular 2-stage electrostatic precipitator (ESP), comprised of an electrostatic agglomerator, which is designed for the simultaneous charging of particles by unipolar charges and agglomeration of submicron particles in alternating electric field, and the second stage, which is a conventional ESP, has been discussed. An enhanced mass collection efficiency of submicron particles in this 2-stage ESP have been achieved in comparison to conventional 2-field electrostatic precipitator.

Urszula MILLER*, Marcin PAWNUK, Alicja NYCH, Izabela SÓWKA

WSTĘPNA OCENA WPLYWU ZAPACHU WŁASNEGO WYBRANYCH MATERIAŁÓW STOSOWANYCH W BIOFILTRACJI NA EFEKTY DEZODORYZACJI

Obiekty gospodarki komunalnej należą do obiektów wpływających w znaczący sposób na zapachową jakość powietrza. Najczęściej stosowaną metodą ograniczania emisji odorów jest tu biofiltracja. Właściwy dobór złoża filtracyjnego jest szczególnie istotny dla uzyskania wymaganej skuteczności oczyszczania gazów. Przeprowadzone do tej pory pomiary stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej wykazują często wysoką emisję odorów, mimo dobrej skuteczności dezodoryzacji. W ocenie oddziaływania zapachowego biofiltrów jest więc szczególnie ważne określenie jakości hedonicznej zapachu. W pracy omówiono charakterystykę złożów filtracyjnych i przedstawiono wyniki pomiarów olfaktometrycznych stężenia zapachowego wybranych materiałów stosowanych w biofiltracji gazów.

1. WPROWADZENIE

Proces biofiltracji podobnie, jak inne procesy remediacyjne bazujące na zastosowaniu mikroorganizmów w usuwaniu zanieczyszczeń, uwarunkowany jest wieloma czynnikami [2]: mikrobiologicznymi (szybkość wzrostu mikroorganizmów, mutacje i transfer genów, adaptacja: indukcja enzymatyczna i namnożenie populacji drobnoustrojów zdolnych do degradacji zanieczyszczeń, powstawanie toksycznych produktów przemiany materii, interakcje zachodzące w ekosystemie), środowiskowymi (obecność pierwiastków biogenych, inhibujące warunki środowiskowe, obecność konkurencyjnego do usuwanych zanieczyszczeń źródła węgla), substratowymi (stężenia zanieczyszczeń, rozpuszczalność i struktura chemiczna zanieczyszczeń, toksyczność substratów), związanymi z transferem czynników (rozpuszczalność i sorpcja zanieczyszczeń, dyfuzja i rozpuszczalność tlenu i pierwiastków biogenych), związanymi z charakterem procesu rozkładu (tlenowy lub beztlenowy: potencjał oksydoredukcyjny, dostępność akceptora elektronów, obecność odpowiednich populacji mi-

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Inżynierii i Ochrony Atmosfery, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław.

kroorganizmów). Kluczową rolę w procesie oczyszczania gazów metodą biofiltracji odgrywa złożę filtracyjne, wpływając zarówno na fizyczne warunki przepływu gazu, jak i na sorpcję zanieczyszczeń oraz rozwój mikroflory [8]. Z tego względu właściwy dobór złoża filtracyjnego jest szczególnie istotny dla uzyskania wymaganej skuteczności oczyszczania gazów.

Celem pracy była ocena zapachu wybranych materiałów stosowanych w komponowaniu złożów biofiltrów, a także analiza złożów eksploatowanych w instalacjach znajdujących się w dwóch wybranych obiektach gospodarki odpadami.

2. WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW FILTRACYJNYCH

Wybór odpowiedniego materiału filtracyjnego zależy od wielu czynników, takich, jak: rozmiar cząstek materiału, charakterystyka powierzchni cząstek, ilość substancji odżywczej w materiale, ogólna wytrzymałość mechaniczna, odporność na degradację, zdolność do zatrzymywania wody czy koszt materiału [3, 4]. Można wyróżnić dwie główne grupy materiałów stosowanych jako złoża filtracyjne w biofiltrach [3]: materiały organiczne oraz nieorganiczne. Pierwszy wymieniony typ uznawany jest za jeden z najpopularniejszych, który stosowany jest w wielu rozwiązaniach na masową skalę. Zaliczamy tutaj materię organiczną głównie w postaci torfu, kompostu czy trocin [6]. W porównaniu do innych materiałów, organiczne złoża filtracyjne charakteryzują się dużą zdolnością do zasiedlania przez mikroorganizmy (248 mg/g materiału w przypadku trocin i 2 mg/g w przypadku krzemionki) [3], co spowodowane jest obecnością różnych reaktywnych grup, np. karboksylowych czy aminowych. Organiczny charakter tych materiałów powoduje, że są one naturalną pożywką dla mikroorganizmów, które to mają lepsze warunki do wzrostu. Ponadto, zarówno torf, jak i kompost cechują się dobrą zwilżalnością. Parametr ten pozwala utrzymać odpowiednią wilgotność złoża, co bezpośrednio przekłada się na tempo wzrostu mikroflory. Wadą stosowania materiałów organicznych jest ich podatność na biodegradację, co powoduje, że muszą być wymieniane częściej niż w przypadku złożów filtracyjnych wykonanych z materii nieorganicznej [3]. Drugim typem materiałów stosowanych do konstrukcji złożów filtracyjnych biofiltrów jest materia nieorganiczna. Charakteryzuje się ona dużą odpornością na temperatury i jest praktycznie nie biodegradowalna. Do często wykorzystywanych należą materiały pucołanowe, węgiel aktywny, szkło czy ceramika. Problemem w stosowaniu materii nieorganicznej jako złożów filtracyjnych jest niedostateczna adsorpcja mikroorganizmów na ich powierzchni. W większości przypadków, zarówno mikroorganizmy, jak i materia nieorganiczna są obdarzone ładunkiem ujemnym, co sprawia duże problemy w tworzeniu biofilmu na powierzchni materiału filtracyjnego. Rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie zabiegów modyfikujących powierzchnię materiałów nieorganicznych w taki sposób, aby osiągnąć stan, w którym to mikroorganizmy będą przyciągane do materiału (np. poprzez zmianę ładunku na dodatni).

Wyróżnia się kilka najważniejszych czynników charakteryzujących materiały filtracyjne; są to m.in.: wilgotność, porowatość, powierzchnia właściwa, odczyn czy spadek ciśnienia związany z przepływem gazów przez złożę [5]. Wilgotność wskazana [5,6] jest jako jeden z najważniejszych czynników opisujących i warunkujących wybór właściwego materiału filtracyjnego. Złożę powinno być w stanie utrzymać odpowiednią wilgotność. Za optimum procesowe przyjmuje się wartości od 20 (40) do 60%. Ma ona bezpośredni wpływ na aktywność biologiczną mikroorganizmów zamieszkujących dane złożę filtracyjne – przy zbyt niskiej wilgotności aktywność ta ustaje. Zbyt przesuszony materiał filtracyjny traci również swoje właściwości mechaniczne przez co mogą pojawiać się pęknięcia, które limitują skuteczność procesu poprzez zaburzenia w przepływie gazów. Z drugiej strony, zbyt duża wilgotność powoduje powstawanie stref beztlenowych, co zaburza biooksydację, przez co złożę traci skuteczność w usuwaniu substancji powodujących nieprzyjemne zapachy, takich jak np. siarkowodór. Strefy beztlenowe same w sobie mogą stać się źródłem emisji odorów. Materiał filtracyjny musi być w stanie utrzymać odpowiednią wilgotność.

Porowatość wpływa w bardzo dużym stopniu na zdolność adsorpcji mikroorganizmów. Badania wykazały, że maksymalna zdolność akumulacji biomasy występuje wtedy, gdy wielkość porów waha się w przedziale od jednej do pięciu wielkości wykorzystywanych mikroorganizmów [3]. Bezpośrednio z porowatością związana jest ilość pustych przestrzeni w materiale oraz gęstość nasypowa. Czynniki te determinują to w jaki sposób dystrybuowany jest gaz w złożu, prędkości jego przepływów oraz spadki ciśnienia w złożu. Równomierny rozkład porów zapewnia odpowiednią i jednakową dystrybucję gazu w całej objętości złoża. Są to bardzo ważne czynniki definiujące skuteczność biofiltracji [8]. W przypadku nieorganicznych substancji budujących złożę wykazuje się, że ich właściwości (porowatość) w dobrym stopniu wpływają na przepływ gazów. Stosowanie nieorganicznych złóż pozwala na dużą kontrolę w sterowaniu wielkością porów. Przykładem takiego materiału jest np. polichlorek winylu czy szkło, dla którego można osiągnąć wielkość porów rzędu od 2 do 2000 angstromów [3].

Kolejnym z parametrów warunkujących dobór odpowiedniego materiału filtracyjnego jest odczyn (pH) danego materiału. Ma on duży wpływ na procesy metaboliczne mikroorganizmów, które to mogą wymagać do wzrostu konkretnego zakresu pH [5,6]. Wzrost mikroorganizmów następuje najczęściej przy odczynie bliskim neutralnemu. Należy jednak pamiętać, że wartość pH jest ściśle związana z pożądanym efektem biofiltracji, tak więc jeśli konieczne jest usunięcie siarkowodoru to warunkiem jest zastosowanie niższych wartości odczynu ponieważ bakterie odpowiadające za jego usuwanie lepiej rozwijają się w takich warunkach. Z drugiej strony, zbyt duży spadek odczynu może zahamować procesy związane z usuwaniem H_2S dlatego wymagana jest ciągła kontrola odczynu złoża i w przypadkach dużych spadków może być konieczne dawkowanie wapna [5].

W biofiltracji pożądane są materiały o odpowiedniej stabilności mechanicznej i dużej wytrzymałości [8]. Materiał wykorzystywany do konstrukcji złoża nie może się ubijać, agregować czy kruszyć, ponieważ prowadzić to będzie do zatykania się biofiltrów. Przy wyborze materiałów stosowanych w biofiltracji gazów ważnym czynnikiem jest ich długość życia, rozumiana jako czas przydatności w procesach biofiltracji podczas, którego biofiltry nie tracą swojej skuteczności. Zbyt częste wymienianie materiału lub konieczność czyszczenia materiału, jak np. w przypadku stosowania tworzyw sztucznych, drastycznie może zwiększyć koszty operacyjne. Złoże filtracyjne powinno zapewniać odpowiednie zaopatrzenie mikroorganizmów w składniki odżywcze [4,5]. Zapewnia to utrzymanie odpowiedniej aktywności mikroorganizmów co skutkuje efektywną biodegradacją zanieczyszczeń zawartych w filtrowanych gazach.

Uwzględniając wymienione powyżej czynniki i rodzaje materiałów do najczęściej wykorzystywanych materiałów należą: kompost, torf, trociny i inne produkty drzewne oraz gleba [8]. Są to materiały wykorzystywane na szeroką skalę, jednak mogą być one mieszane z innymi na przykład z węglem aktywnym, wapnem, krzemionką, glinem czy tworzywami sztucznymi. Takie zabiegi pozwalają na otrzymanie odpowiednich właściwości, np. wytrzymałości czy zdolności do retencji wody.

W tabeli 1 [7] przedstawiono charakterystykę wybranych materiałów używanych w biofiltrach. Uwzględniając takie parametry, jak porowatość, zdolność do przyjmowania wody, pojemność odżywcza i czas przydatności danego materiału w procesie można wskazać, że najlepszymi materiałami są torf oraz kompost. Torf jest wyróżniany jako materiał, który jest dobrym źródłem mikroorganizmów wykorzystywanych w procesie biofiltracji. Materiały, takie jak trociny i słoma mogą być z powodzeniem stosowane jako dodatek do kompostu, który zwiększy jego porowatość.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych materiałów wykorzystywanych do budowy złożów filtracyjnych [7]

Materiał	Porowatość	Zdolność do przyjmowania wody	Pojemność odżywcza	Czas użyteczności
Torf	średnia	dobra	dobra	dobry
Gleba (głina)	zła	dobra	dobra	dobry
Kompost	średnia	dobra	dobra	dobry
Trociny	dobra	średnia	średnia	średni
Słoma	dobra	średnia	zła	zły

Badania literaturowe [1] sugerują przydatność w produkcji złożów filtracyjnych również takich materiałów, jak: włókno kokosowe, torf w postaci włóknistej, wrzosy (gatunek *Erica scoparia*), mieszanina włóknistego torfu i wrzosów (30/70% masowo), granulowany torf, kora sosnowa, kompostowane zrębki drzewne, kamienie łupkowe

poddane wysokiej temperaturze oraz wspomniane wcześniej trociny, węgiel aktywny czy pucolany. Wymienione materiały charakteryzują się odczynem kwaśnym, zazwyczaj ich pH wynosi poniżej 6. Wyjątek stanowią kompostowane zrębki drzewne oraz węgiel aktywny – pH zasadowe. Zawartość materii organicznej w pucolanach i kamieniach łupkowych jest poniżej 0,7%, natomiast reszta materiałów charakteryzuje się jej zawartością na poziomie od 86 do ponad 99%. Dla wszystkich materiałów określono również ich gęstość nasypową, zdolność do zatrzymywania wody, średnicę porów oraz uwzględniono aspekty ekonomiczne związane z eksploatacją tych materiałów. Na podstawie powyższych danych oraz parametrów takich, jak: gęstość nasypowa, zdolność do zatrzymywania wody, średnica porów koszty eksploatacyjne, autorzy [1] wybrali cztery materiały (mieszanina torfu i wrzosów, kompostowane zrębki drzewne, kora sosnowa oraz mieszanina kamieni łupkowych z kompostowanymi zrębkami drzewnymi), na których przeprowadzili badania skuteczności usuwania substancji zapachowych. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań prowadzonych w ciągu pięciu miesięcy pracy biofiltrów [1]. Spośród wszystkich czterech materiałów, w badanym okresie czasu, najlepszą skutecznością związaną z eliminacją przykrych zapachów charakteryzowały się kompostowane zrębki drzewne (skuteczność na poziomie od 75% do 93%). Uwzględniając takie parametry, jak: pH, zdolność do zatrzymywania wody czy fakt, że kompost był naturalnie skolonizowany przez mikroorganizmy wydaje się być on obiecującym materiałem stosowanym jako złożo filtracyjne w biofiltrach.

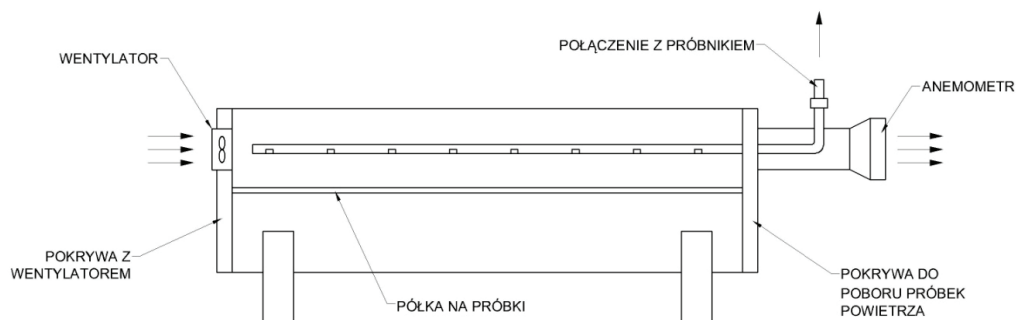
Tabela 2. Wyniki badań skuteczności usuwania odorów na wybranych materiałach [1]

Dzień	Ładunek (10^6 ou _E /m ³ h)	Skuteczność biofiltracji, %			
		Mieszanina torfu i wrzosów	Kora sosnowa	Kompostowane zrębki drzewne	Kamienie łupkowe z kompostem
22	1,16	21	49	82	44
50	5,77	79	73	93	82
78	10,1	73	64	75	75
106	2,66	87	75	80	83
134	4,43	89	86	93	91

Istotnym czynnikiem wpływającym na efekty dezodoryzacji może być również zapach materiału filtracyjnego [9]. Specyficzny zapach pochodzi wówczas od materiału użytego w biofiltrze (np. kompost, zrębki drewna, kora). Zapachy materiałów organicznych stosowanych w biofiltracji gazów określane są zazwyczaj jako zapachy przyjemne, leśne i nie powinny wywoływać uciążliwości zapachowej. Z tego względu podczas oceny skuteczności dezodoryzacji gazów metodą biofiltracji należałoby jako jeden z istotnych parametrów określać jakość hedoniczną zapachu na wylocie z biofiltra.

3. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH

Do badań laboratoryjnych wybrano pięć materiałów filtracyjnych stosowanych powszechnie w biofiltracji gazów: glebę, perlit (stosowany jako dodatek poprawiający strukturę złoża), włókno kokosowe, trociny oraz kompost (wyjściową mieszanekę do kompostowania stanowiła biomasa alg z dodatkiem kurzeńca i trocin). Materiały umieszczano kolejno w specjalnej komorze (rysunek 1), z której następnie pobierano próbki powietrza i oznaczano stężenie zapachowe metodą olfaktometrii dynamicznej w oparciu o normę PN-EN: 13725 *Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej*. Do poboru próbek zastosowano próbnik chwilowy standardowy oraz worki z PTFE. Pomiaru stężenia zapachowego dokonano przy użyciu czterostanowiskowego olfaktometru TO8 wraz z niezbędnym oprzyrządowaniem. Zespół pomiarowy składał się z czterech oceniających wyselekcjonowanych zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie przy użyciu n-butanolu jako substancji odniesienia. Zebrane wyniki zostały przeliczone na wynik pomiaru zespołowego ($Z_{ite,pan}$) - średnia geometryczna ze wszystkich pomiarów indywidualnych. Była to jednocześnie wartość stężenia odorów w danej próbce (c_{od}) wyrażona w europejskich jednostkach zapachowych w metrze sześciennym (ou_E/m^3). Dodatkowo dokonano sensorycznej oceny jakości hedonicznej badanych próbek.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

Z przeprowadzonych badań w skali laboratoryjnej (tabela 3) wynika, iż najwyższą wartość stężenia zapachowego uzyskano dla próbek pobranych z nad powierzchni materiału filtracyjnego w postaci trocin ($66 ou_E/m^3$), natomiast wartości stężenia zapachowego poniżej granicy wyczuwalności otrzymano dla próbek pobranych z nad powierzchni gleby i perlitu. Wszystkie badane materiały charakteryzowały się zapachem mało intensywnym, o raczej przyjemnym, charakterystycznym dla materiału organicznego.

Tabela 3. Wyniki pomiarów olfaktometrycznych dla wybranych materiałów filtracyjnych

Materiał filtracyjny	Stężenie zapachowe, ou_E/m^3
Gleba	0
Perlit	0
Włókno kokosowe	18
Trociny	66
Kompost	8

W skali rzeczywistej określono natomiast stężenie zapachowe w próbkach gazów pobranych z instalacji dla dwóch biofiltrów znajdujących się w zakładach gospodarki odpadami (ZGO) (tabela 4). W obu przypadkach skuteczność dezodoryzacji wynosiła około 94%. Stężenie zapachowe określone dla wpracowanych i eksploatowanych już wypełnień biofiltrów składających się z materiałów organicznych wyniosło $446\ ou_E/m^3$ i $58\ ou_E/m^3$, odpowiednio dla ZGO 1 i ZGO 2. Wartości te mieszczą się w zakresach podawanych w wytycznych niemieckich (VDI 3477), które podają, że specyficzny zapach biofiltra emitowany z czystym powietrzem nie może przekraczać stężenia $250\ ou_E/m^3$ lub $500\ ou_E/m^3$ (zgodnie z różnymi danymi literaturowymi) [10].

Tabela 4. Wyniki pomiarów olfaktometrycznych dla biofiltrów

Obiekt	Stężenie zapachowe przed biofiltrem, ou_E/m^3	Stężenie zapachowe za biofiltrem, ou_E/m^3	Stężenie zapachowe złoża, ou_E/m^3	Uwagi dot. Zapachu własnego złoża
ZGO 1	10750	698	446	złóże przedmuchiwane czystym powietrzem (5 h)
ZGO 2	9698	559	58	ocena zapachowa pobranej próbki złoża

4. PODSUMOWANIE

Analizując skuteczność instalacji oczyszczania gazów pod kątem ograniczania emisji zapachów niezmiernie ważna jest ocena skuteczności pod kątem usuwania odorów jako mieszaniny. W przypadku biofiltracji, która jest skuteczną metodą dezodoryzacji, w ogólnej ocenie emisji zapachów może być konieczne uwzględnienie jakości hedonicznej emitowanych gazów, która może wynikać ze specyficznego zapachu własnego złoża filtracyjnego. Skuteczność biofiltracji zależy od parametrów pracy instalacji, na które szczególny wpływ ma zastosowany materiał filtracyjny, a także od składu i stężenia zanieczyszczeń w oczyszczanych gazach.

LITERATURA

- [1] ANET B., COURIOL C., LENDORMI T., AMRANE A., LE CLOIREC P., COGNY G., FILLIERES R., *Characterization and Selection of Packing Materials of Biofiltration of Rendering Odorous Emissions*, Water Air and Soil Pollution, 2013, Vol. 3–11.
- [2] BŁASZCZYK M., *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- [3] COHEN Y., *Biofiltration – the treatment of fluids by microorganism immobilized into the filter bedding material: a review*, Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Science, Szwecja, 2000, Vol. 77, 257–274.
- [4] GAUDIN F., ANDRES Y., LE CLOIREC P., *Odorous emission biofiltration with new synthetic packing materials: essential nutrient release*, Francja, 2005, 246.
- [5] MCNEVIN D., BARFORD J., *Biofiltration as an odour abatement strategy*, Biochemical Engineering Journal, 2000, Vol. 5, 231–242.
- [6] MUDLIAR S., GIRI B., PADOLEY K., SATPUTE D., DIXIT R., NHATT P., PADNEY R., JUWARKAR A., VIDAYA A., *Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review*, Journal of Environmental Management, 2010, Vol. 91, 1039–1054.
- [7] NICOLAI R., SCHMIDT D., *Biofilters*, Livestock Development in South Dakota: Environment and Health, South Dakota, 2005.
- [8] SOCCOL C.R., WOJCIECHOWSKI A.L., VANDENBERGHE L.P.S., SOARES M., NETO G.K., SOCCOL V.T., *Biofiltration: An Emerging Technology*, Indian Journal of Biotechnology, 2003, Vol. 2, 401–403.
- [9] SÓWKA I., MILLER U., GRZELKA A., *The application of dynamic olfactometry in evaluating the efficiency of purifying odorous gases by biofiltration*, Environment Protection Engineering, 2017, Vol. 43, 233–242.
- [10] VDI 3477, *Biologische Abgasreinigung. Biofilter*, 2004.

Praca współfinansowana z badań statutowych nr 0402/0134/17.

PRELIMINARY ASSESSMENT OF OWN ODOR OF SELECTED MATERIALS USED IN BIOFILTRATION ON DEODORIZATION EFFECT

Municipal management objects can have a significant impact on odor air quality. The most commonly used method of reducing odor emissions is biofiltration. Proper selection of the filter bed is particularly important to obtain the required gas purification efficiency. Measurements of odor concentration by dynamic olfactometry often show a large odor emissions, despite the high efficiency of deodorization. Therefore, determination of the hedonic odor quality is important in the assessment of the odor impact of biofilters. The paper discusses the characteristics of filtration beds and presents the results of olfactory measurements of the odor concentration of selected materials used in biofiltration of gases.

*unieszkodliwianie tlenków azotu,
unieszkodliwianie dioksyn i furanów,
katalizator (SCR), spalanie odpadów,
zanieczyszczenia powietrza*

Olga NAMIECIŃSKA*, Grzegorz WIELGOSIŃSKI*,
Justyna CZERWIŃSKA*, Robert CICHOWICZ**

JEDNOCZESNA REDUKCJA TLENKÓW AZOTU ORAZ ROZKŁAD POLICHLOROWANYCH DIOKSYN I FURANÓW NA KATALIZATORZE SCR

Przeprowadzono badania nad wdrożeniem nowej technologii katalitycznego ograniczania emisji tlenków azotu oraz polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów przy zastosowaniu katalizatora wanadowo-wolframowego wytworzonego zgodnie z patentem PL 218 300 – „Sposób wytwarzania katalizatora wanadowo-wolframowego do rozkładu związków organicznych zawierających chlor, a zwłaszcza dioksyn i furanów”. Do badań wykorzystano istniejącą instalację termicznego przekształcania odpadów medycznych w Bydgoskim Centrum Onkologii wyposażoną w reaktor katalityczny SCR. Przeprowadzono cykl badań procesu oczyszczania gazów odlotowych uzyskując redukcję emisji tlenków azotu na poziomie 10–70% oraz ograniczenie emisji PCDD/Fs na poziomie 50–82% w zależności od temperatury.

1. WPROWADZENIE

Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDDs) oraz polichlorowane dibenzofurany (PCDFs), zwane potocznie dioksynami oraz tlenki azotu, uważane są za wyjątkowo niebezpieczne dla organizmów żywych. Pierwsze z nich występują w środowisku w niewielkich stężeniach (często 10^{-8} – 10^{-10} g/m³). Zbadano, iż mają działanie teratogenne jak i również przyczyniają się do zakłócenia funkcji endokrynnych organizmu

* Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, Polska.

** Politechnika Łódzka, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, Polska.

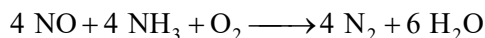
i obniżają aktywność układu immunologicznego, a co za tym idzie przyczyniają się do powstawania wielu nieuleczalnych chorób [24]. Natomiast tlenki azotu (NO_x) uważa się za prawie dziesięciokrotnie bardziej szkodliwe od tlenku węgla, a kilkakrotnie od ditlenku siarki. Związane jest to z faktem, iż cały szereg reakcji fotochemicznych, w których uczestniczą tlenki azotu, czyni je odpowiedzialnymi między innymi za powstanie (w połączeniu z emisją gazowych węglowodorów oraz promieniowania słonecznego – ultrafioletowego) tzw. smogu fotochemicznego (typu Los Angeles), wpływającego na zdrowie ludzi i zniszczenia w świecie roślinnym [23]. Za główne źródło emisji tych związków do środowiska uważa się liczne procesy spalania (np. spalanie odpadów), a także szereg innych procesów antropogenicznych np. procesy chemiczne i metalurgiczne, jednak dioksyny i tlenki azotu również powstają w wielu procesach naturalnych (np. pożary lasów, wybuchy wulkanów) [23, 24]. Przyjęta w 2010 roku nowa dyrektywa 2010/75/WE w sprawie emisji przemysłowych przewiduje w najbliższych latach zaostrzenie standardów emisyjnych dla instalacji energetycznych do poziomu 200 mg/m^3_u (w warunkach umownych) dla instalacji istniejących oraz do 150 mg/m^3_u dla największych instalacji budowanych po 2014 roku [3]. W przypadku spalania odpadów również sygnalizowane są w dalszym okresie zmiany w prawie – docelowo maksymalne stężenie NO_x w spalinach powinno z dzisiejszych 200 mg/m^3_u spaść do 70 mg/m^3_u . W chwili obecnej emisja dioksyn limitowana jest jedynie dla spalarni odpadów. Zarówno Polska, jak i cała UE są stronami Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych i tym samym zobowiązane są do maksymalnej redukcji uwalniania PCDD/Fs do środowiska. Należy więc oczekiwać, że limity emisji pojawią się również dla innych rodzajów działalności gospodarczej. Według doniesień literaturowych w niektórych krajach Unii już takie limity zostały wprowadzone (np. dla procesów metalurgicznych) i tylko kwestią czasu jest kiedy będą obowiązywać w całej UE [9]. Celem pracy było opracowanie nowej technologii oczyszczania gazów spalinowych opartej na katalizatorze wolframowo-wanadowym, która zapewni wysoką redukcję emisji dioksyn, furanów oraz NO_x ze spalania paliw stałych.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. METODA SELEKTYWNEJ KATALITYCZNEJ REDUKCJI (SCR)

Technologia selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu (SCR) rozwinęła się w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku [2, 6]. Stosuje się przede wszystkim katalizatory wanadowe i wolframowo-wanadowe, choć proces redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku przebiega również na katalizatorach manganowych czy molibdenowych, a także platynowych i palladowych [1, 7].

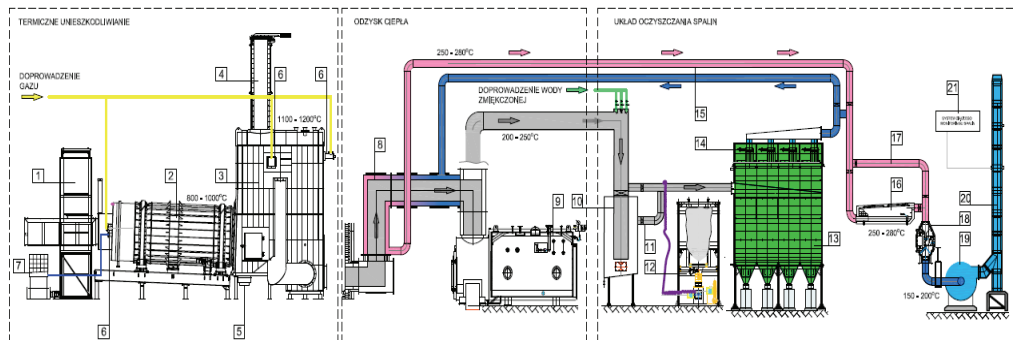
Na katalizatorze SCR przebiega reakcja redukcji NO do wolnego azotu (N_2) i wody (H_2O) za pomocą amoniaku – NH_3 (także wody amoniakalnej, czasami roztworu mocznika) [4, 23] zgodnie z równaniem reakcji:



Proces selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu (SCR) przebiega w temperaturze 200–400 °C, przy czym im wyższe stężenie katalizatora na nośniku tym niższa temperatura redukcji, przy zachowaniu identycznego stopnia rozkładu [20, 21]. Według danych literaturowych przy średnim obciążeniu katalizatora wynoszącym ok. 5000 m³/h spalin na 1 m³ katalizatora (5000 dm³/h) uzyskuje się skuteczność redukcji sięgającą 70–80% [22, 26]. Z drugiej strony metoda katalityczna jest aktualnie jedyną znaną i stosowaną metodą ograniczania emisji dioksyn niepowodującą powstawania produktów ubocznych ani odpadów. Pojawiła się ona niejako „przypadkiem”, przy rozwoju metod ograniczania emisji tlenków azotu [25, 27]. Podczas eksploatacji systemów katalitycznego odazotowania spalin zauważono, że występujące w gazach odlotowych dioksyny również ulegają skutecznemu rozkładowi [5]. Badania Hagenmeiera z początku lat dziewięćdziesiątych wykazały, że katalizator wanadowo-wolframowy ($V_2O_5-WO_3$) skutecznie rozkłada PCDD/Fs z wydzieleniem CO_2 , H_2O i HCl [8]. Skuteczność usuwania PCDD/Fs ze spalin wg Hagenmaiera wynosi ok. 80–90% przy obciążeniu katalizatora nie przekraczającym 5000 dm³/h [8]. Katalizator wanadowo-wolframowy powszechnie stosowany jest do redukcji katalitycznej tlenków azotu (z dodatkiem amoniaku lub wodnego roztworu mocznika) w procesie selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu znanym pod nazwą SCR [10, 12, 13, 16, 19]. Późniejsze badania wykazały, że na odpowiednio przygotowanym katalizatorze $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ w obecności amoniaku możliwe jest skuteczne ograniczenie emisji zarówno tlenków azotu, jak i PCDD/Fs [11, 14, 15, 17, 18].

2.2. OPIS PROTOTYPOWEJ INSTALACJI BADAWCZEJ DO WYSOKOSKUTECZNEJ KATALITYCZNEJ REDUKCJI EMISJI TLENKÓW AZOTU I DIOKSYN PRACUJĄCEJ W OPARCIU O NOWATORSKI KATALIZATOR WOLFRAMOWO-WANADOWY

Badania przeprowadzono w Zakładzie Unieszkodliwiania Odpadów Medycznych (ZUOM) Bydgoskiego Centrum Onkologii. Znajdująca się w ZUOM instalacja służąca do termicznego przekształcania odpadów jest spalarnią odpadów medycznych wyposażoną w piec obrotowy o średniej godzinowej wydajności wynoszącej ok. 400 kg/h. Schemat instalacji spalarniowej umożliwiającej wysokoskuteczną katalityczną redukcję emisji tlenków azotu i dioksyn pracującą w oparciu o nowatorski katalizator wolframowo-wanadowy pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat technologiczny instalacji do termicznego unieszkodliwiania odpadów z zastosowaniem pieca obrotowego

- | | |
|---|---|
| 1. Układ załadunkowy | 12. Dozowanie sorbentu |
| 2. Komora spalania | 13. Filtr tkaninowy 4-sekcyjny |
| 3. Komora dopalania | 14. Dozowanie sprężonego powietrza |
| 4. Komin awaryjny | 15. Podgrzew spalin przed katalizatorem |
| 5. Odzūżlacz zgrzeblowy (zamknięty układ wodny) | 16. Katalizator |
| 6. Palnik gazowy | 17. Obejście katalizatora |
| 7. Dozowanie odpadów płynnych | 18. Układ chłodzenia spalin |
| 8. Dozowanie mocznika (inhibitora) | 19. Wentylator |
| 9. Kocioł odzyskowy | 20. Komin |
| 10. Quench (schładzacz i nawilżacz spalin) | 21. Układ ciągłego monitoringu spalin |
| 11. Awaryjne obejście Quencha | |

Podczas procesu spalania, przy kontrolowanym strumieniu powietrza, następuje termiczny rozkład odpadów na produkty stałe i produkty gazowe. Produkty stałe z procesu spalania odpadów w postaci popiołów i żużli, odbierane są na końcu pieca obrotowego. Produkty gazowe natomiast z pieca obrotowego przechodzą do termoreaktora (komory dopalania), gdzie ulegają dopalaniu przy ustalonej wysokiej temperaturze.

Oczyszczanie spalin opiera się na filtrze tkaninowym, który zapewnia sprawne oddzielenie części stałych ze strumienia spalin. Wytworzony odpad ze względu na wysoką zawartość metali ciężkich, dioksyn i furanów podlega unieszkodliwianiu poprzez składowanie na kwaterze odpadów niebezpiecznych. Oczyszczone gazy z części stałych przechodzą dalej przez wymiennik ciepła, w którym są podgrzewane do temperatury około 220–280 °C, co zapewnia właściwą pracę katalizatora wolframowo-wanadowego. Tam oczyszczane są z tlenków azotu oraz z dioksyn i furanów.

W prototypowej instalacji badawczej zamontowano 450 kostek katalizatora wanadowo-wolframowego na nośniku ceramicznym (przygotowanego zgodnie z patentem PL 218 300 – „Sposób wytwarzania katalizatora wanadowo-wolframowego do roz-

kładu związków organicznych zawierających chlor, a zwłaszcza dioksyn i furanów”), co zapewnia obciążenie katalizatora na poziomie ok. 5500–6000 l/h. Zastosowano katalizator wanadowo-wolframowy osadzony na monolitycznym nośniku ceramicznym wykonany przez spółkę „Katalizator” należącą do Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie. Oczyszczone gazy po przejściu przez cały system oczyszczania, emitowane są do atmosfery w temperaturze nie niższej niż 140 °C za pomocą wentylatora wyciągowego poprzez komin o wysokości 20 m. W odpowiednim miejscu komina zainstalowano króćce pomiarowe do poboru próbek emitowanych gazów na potrzeby prowadzonego ciągłego monitoringu emisji zanieczyszczeń oraz do wykonywania pomiarów okresowych.

Instalacja wyposażona jest w system ciągłego monitoringu emisji zanieczyszczeń z kompletną aparaturę pomiarową, mierzącą substancje oraz parametry określone w rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody.

2.3. PRZEBIEG BADAŃ

Wykonano badania wpływu nadmiaru reduktora – wodnego roztworu mocznika (nazwa handlowa AdBlue) o stężeniu 32,5%, w zakresie temperatur 200–400 °C. Uśrednione wyniki pomiarów stężeń tlenków azotu zaczerpnięto z systemu ciągłego monitoringu emisji instalacji. Jednocześnie badano wpływ temperatury oraz nadmiaru reduktora na wielkość emisji PCDD/Fs. Oznaczenia zawartości PCDD/Fs w spalinach wykonano zgodnie z normą EN-1948. Czas trwania pomiaru dla tlenków azotu wynosił 2 godziny (uśrednione wyniki pomiarów z 2 godzin pracy instalacji w określonych warunkach), natomiast czas poboru próbek dla potrzeb oznaczenia dioksyn wynosił 4 godziny i był poprzedzony ok. 3-godzinnym okresem pracy w nowych warunkach eksperymentu, aby zapewnić wystarczający czas dla zajścia syntezy de novo w nowych warunkach dozowania reduktora.

3. WYNIKI

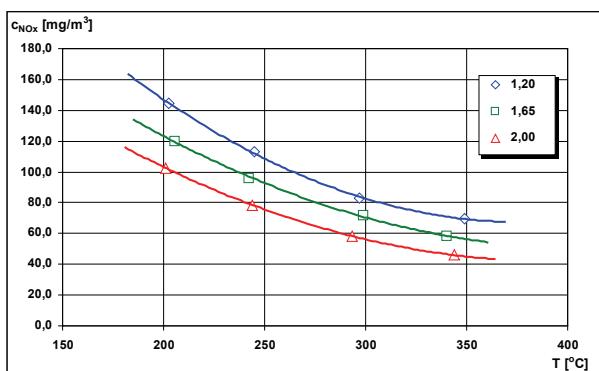
Średni skład gazów spalinowych ze spalarni był następujący: SO₂ - 7,7 mg/m³_n, NO - 162 mg/m³_n, HCl - 4,1 mg/m³_n, HF - poniżej 0,01 mg/m³_n, CO - 6,7 mg/m³_n, TOC - 0,2 mg/m³_n, CO₂ - 8,14 %, H₂O - 12,91 %, O₂ - 11,37 %.

Wykonano badania dla różnych szybkości dozowania wodnego roztworu mocznika (AdBlue) oraz w każdej serii dla różnych temperatur: ok. 200 °C, ok. 250 °C, ok. 300 °C oraz ok. 350 °C. Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie katalizatora wanadowo-wolframowego powoduje znaczące obniżenie emisji tlenków azotu. Wyniki eksperymentu zostały przedstawione w tabeli 1.

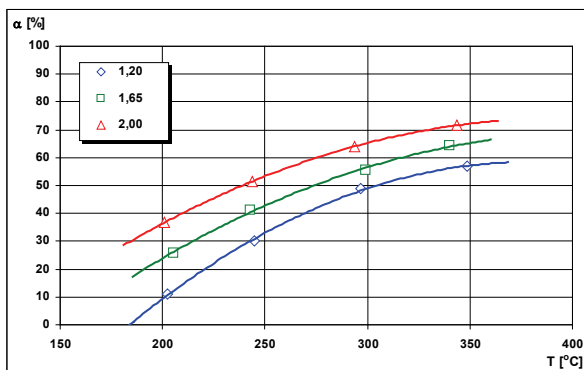
Tabela 1. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów

Lp.	Temperatura katalizatora	Przepływ spalin	Stężenie NO _x na wylocie	Szybkość dozowania mocznika	Namiar NH ₃ w stosunku do NO _x	Skuteczność redukcji emisji NO _x
–	°C	m ³ /h	mg/m ³	dm ³ /h	–	%
1	202	5 329	144,3	2,88	1,20	10,91
2	245	5 030	113,1			30,20
3	297	5 168	82,8			48,87
4	349	5 647	69,9			56,88
5	205	5 464	120,1	3,84	1,65	25,86
6	243	4 658	95,5			41,03
7	299	5 208	71,8			55,66
8	340	4 999	58,0			64,23
9	201	5 062	102,5	4,80	2,00	36,74
10	244	5 374	78,6			51,50
11	294	5 179	58,2			64,06
12	344	5364	46,0			71,62

W celu lepszego zobrazowania stopnia redukcji emisji NO_x zostały sporządzone dwa wykresy, przedstawione na rys. 2 – zależność stężenia NO_x na wylocie z instalacji w funkcji nadmiaru reduktora – mocznika oraz temperatury oraz na rys. 3 – zależność skuteczności redukcji emisji NO_x w funkcji nadmiaru reduktora – mocznika oraz temperatury.

Rys. 2. Wpływ nadmiaru mocznika oraz temperatury na stężenie NO_x na wylocie z instalacji.

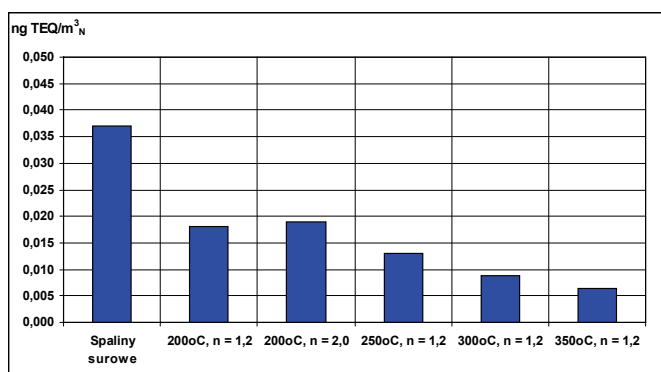
Dodatkowo zostały wykonane pomiary stopnia redukcji emisji polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDDs) i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDFs) z instalacji w celu określenia wpływu temperatury oraz nadmiaru mocznika na wielkość ich emisji. Wyniki oznaczeń dioksyn przedstawione są w tabeli 2.



Rys. 3. Wpływ nadmiaru mocznika oraz temperatury na skuteczność redukcji emisji NO_x

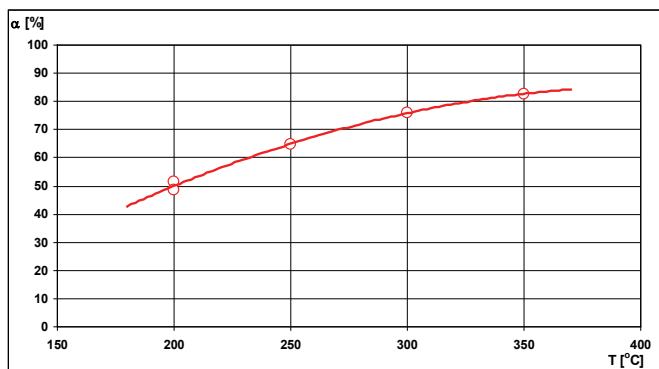
Tabela 2. Wyniki badań wpływu dodatku nadmiaru amoniaku

Lp.	Temperatura katalizatora	Namiar NH ₃ w stosunku do NO _x	Stężenie PCDD/Fs w spalinach	Stopień redukcji emisji PCDD/Fs
–	°C	–	ng TEQ/m ³ _n	%
1	Spaliny surowe	–	0,037	0,00
2	200	1,2	0,018	51,35
3	200	2,0	0,019	48,65
4	250	1,2	0,013	64,86
5	300	1,2	0,0089	75,95
6	350	1,2	0,0064	82,70



Rys. 4. Zależność stężenia PCDD/Fs w spalinach od temperatury katalizatora oraz od nadmiaru mocznika

Dla lepszego zobrazowania uzyskanych wyników na rysunku 4 pokazano zależność stężenia PCDD/Fs w spalinach w funkcji temperatury oraz nadmiaru reduktora – wodnego roztworu mocznika (AdBlue). Na rysunku 5 pokazano zależność stopnia redukcji emisji PCDD/Fs od temperatury oraz nadmiaru mocznika.



Rys. 5. Zależność stopnia redukcji emisji PCDD/Fs od temperatury katalizatora oraz od nadmiaru mocznika

4. WNIOSKI

Przeprowadzono cykl badań procesu oczyszczania gazów odlotowych z wykorzystaniem katalizatora przy obciążeniu katalizatora ok. 5000–6000 dm³/h. Badania wykonano w zakresie temperatur 200–350 °C przy nadmiarze reduktora – wodnego roztworu mocznika o stężeniu ok. 32,5% (AdBlue), w zakresie 1,2–2,0.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie reaktora katalitycznego SCR pozwala na redukcje emisji tlenków azotu na poziomie 10–70%, w zależności od temperatury oraz na jednoczesne ograniczenie emisji PCDD/Fs na poziomie 50–82%.

Jednocześnie, analizując uzyskane wyniki, stwierdzono, że najwyższe skuteczności redukcji emisji uzyskuje się przy najwyższych temperaturach. Zauważono także, że na redukcje emisji tlenków azotu istotny wpływ ma nadmiar reduktora (wodnego roztworu mocznika), natomiast nadmiar reduktora nie wpływa na stopień ograniczania emisji dioksyn i furanów.

Uzyskane wyniki – stężenie NO_x w spalinach poniżej 50 mg/m³_n (25% aktualnie obowiązującego standardu emisyjnego dla spalarni odpadów i obiektów energetycznego spalania paliw) oraz stężenie PCDD/Fs w spalinach poniżej 0,001 ng TEQ/m³_n (1% aktualnie obowiązującego standardu emisyjnego dla spalarni odpadów) pozwalają na stwierdzenie, że cel projektu – opracowanie nowej technologii katalitycznego ograniczania emisji tlen-

ków azotu (NO_x) oraz polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDDs) i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDFs), z zastosowaniem metody katalitycznej redukcji na krajowym katalizatorze tlenkowym, przygotowanym zgodnie z patentem PL 218 300 – został osiągnięty. Wartym podkreślenia jest fakt, że koszt tego katalizatora jest o ok. 25–30% niższy od katalizatorów oferowanych przez dostawców zagranicznych.

LITERATURA

- [1] BOURIKAS K., FOUNTZOULA Ch., KORDULIS Ch., *Monolayer transition metal supported on titania catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3* , Applied Catalysis C: Environmental, 2004, Vol. 52, 145–153.
- [2] BUSCAA G., LIETTIB L., RAMISA G., BERTIC F., *Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review*, Applied Catalysis C: Environmental, 1998, Vol. 18, 1–36.
- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola).
- [4] FORZATTI P., NOVA I., CASTOLDI L., *NO_x Removal Catalysis*, Chemical Biochemical Engineering, 2005, Vol. 19, No. 4, 309–323.
- [5] FORZATTI P., *Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis*, Applied Catalysis A: GENERAL, 2001, Vol. 222, 221–236.
- [6] FU M., LI C., LU P., QU L., ZHANG M., ZHOU Y., YU M., FANG Y., *A review on selective catalytic reduction of NO_x by supported catalysts at 100–300°C- catalysts, mechanism, kinetics*, Catalysis Science & Technology, 2014, Vol. 4, 14–25.
- [7] GIAKOUMELOU I., FOUNTZOULA Ch., KORDULIS Ch., BOGHOSIAN S., *Molecular structure and catalytic activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts for the SCR of NO by NH_3 : In situ Roman spectra in the presence of O_2 , NH_3 , NO, H_2 , H_2O and SO_2* , Journal of Catalysis, 2006, Vol. 239, 1–12.
- [8] HEGENMAIER H., MITTELBACH G., *Versuche zum Katalytischen NO_x und Dioxin Abban im Abgas einer Hausmüllverbrennungsanlage*, VGB Kraftwerkstechnik, 1990, Vol. 7, No. 6, 491–493.
- [9] Konwencja Sztokholmska w Sprawie Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych, Dz.U. 2009 Nr 14, poz. 76.
- [10] LEI Z., HAN B., YANG K., CHEN B., *Influence of H_2O on the low-temperature NH_3 -SCR of NO over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ catalyst: An experimental and modeling study*, Chemical Engineering Journal, 2013, Vol. 215–216, 651–657.
- [11] MEJÍA-CENTENO I., CASTILLO S., CAMPOSECO R., FUENTES G.A., *SCR of NO_x by NH_3 over model catalyst: The kinetic data-linear free energy relation*, Catalysis Communications, 2013, Vol. 31, 11–15.
- [12] NAHAVANDI M., *Selective catalytic reduction (SCR) of NO by ammonia over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst in a catalytic filter medium and honeycomb reactor: a kinetic modeling study*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2015, Vol. 32, No. 4, 875–893.
- [13] NOVA I., COLOMBO M., TRONCONI E., *Kinetic Modeling of Dynamic Aspects of the Standard NH_3 -SCR Reaction Over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ and Fe-Zeolite Commercial Catalysts for the Aftertreatment of Diesel Engines Exhausts*, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, 2011, Vol. 66, No. 4, 681–691.
- [14] NOVA I., CIARDELLI C., TRONCONI E., *NH_3 -SCR of NO over a V-based Catalyst: Low-T Redox Kinetics with NH_3 Inhibition*, AIChE, 2006, Vol. 52, No. 9, 3222–3233.
- [15] NOVA I., CIARDELLI C., TRONCONI E., CHATTERJEE D., BANDL-KONRAD B., *NH_3 -NO/ NO_2 chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the Fast SCR reaction*, Catalysis Today, 2006, Vol. 114, 3–12.

- [16] NOVA I., LIETTI E.L., TRONCONI E., FORZATTI P., *Dynamic of SCR reaction over a TiO₂-supported vanadia-tungsta commercial catalyst*, Catalysis Today, 2000, Vol. 60, 73–82.
- [17] OGIDIAMA O.V., SHAMIM T., *Performance analysis of industrial selective catalytic reduction (SCR) systems*, Energy Procedia, 2014, Vol. 61, 2154–2157.
- [18] RASMUSSEN S.B., ABRAMS B.L., *Fundamental chemistry of V-SCR catalysts at elevated temperatures*, Catalysis Today, 2017, Vol. 297, 60–63.
- [19] RODUIT B., WOKAUN A., BAIKER A., *Global Kinetic Modeling of Reactions Occurring during Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadia/Titania-Based Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, Vol. 37, 4577–4590.
- [20] VALDÉS-SOLÍS T., MARBÁN G., FUERTES A.B., *Kinetics and Mechanism of Low-Temperature SCR of NO_x with NH₃ over Vanadium Oxide Supported on Carbon-Ceramic Cellular Monoliths*, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, Vol. 43, 2349–2355.
- [21] WACHS I.E., DEO G., WECKHUYSSEN B.M., ANDREINI A., VUURMAN M.A., DE BOER M., AMIRIDIS M.D., *Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Supported Vanadia Catalysts*, Journal of Catalysis, 1996, Vol. 161, 211–221.
- [22] WANG Z., WANG Y., LONG D., MOCHIDA I., QIAO W., ZHAN L., LIU X., YOON S.H., LING L., *Kinetics and Mechanism Study of Low-Temperatures Selective Catalytic Reduction of NO with Urea Supported on Pitch-Based Spherical Activated Carbon*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, Vol. 50, 6017–6027.
- [23] WIELGOSIŃSKI G., NAMIECIŃSKA O., CICHOWICZ R., *Modeling of non-catalytic reduction of nitrogen oxides*, Polish Journal of Environmental Studies, 2017, Vol. 26, No. 5A, 85–91.
- [24] WIELGOSIŃSKI G., NAMIECIŃSKA O., ŁECHTAŃSKA P., GROCHOWALSKI A., *Effect of selected additions on de novo synthesis of polychlorinated dioxins and furans*, Ecological Chemistry and Engineering S, 2016, Vol. 23, No. 2, 249–257.
- [25] WILLI R., RODUIT B., KOEPEL R.A., WOKAUN A., BAIKER A., *Selective reduction of NO by NH₃ over vanadia-based commercial catalyst: parametric sensitivity and kinetic modeling*, Chemical Engineering Science, 1996, Vol. 51, No. 11, 2897–2902.
- [26] YIM S.S., KIM S.J., BAIK J.H., NAM I.S., MOK Y.S., LEE J.H., CHO B.K., OH S.H., *Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR Process*, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 4856–4863.
- [27] ZHU Z., LIU Z., LIU S., NIU H., *Catalytic NO reduction with ammonia at low temperatures on V₂O₅/AC catalysts: effect of metal oxides addition and SO₂*, Applied Catalysis B: Environmental, 2001, Vol. 30, 267–276.

SIMULTANEOUS REDUCTION OF NITROGEN OXIDES AND POLICHLORINATED DIOXINS AND FURANTS ON SCR CATALYST

Research was carried out on the implementation of a new catalytic technology to reduce emissions of nitrogen oxides and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans using a vanadium-tungsten catalyst produced in accordance with patent PL 218 300 – “Method of producing vanadium-tungsten catalyst for decomposition of chlorine containing organic compounds, especially dioxins and furans”. The existing thermal waste treatment plant at the Bydgoszcz Oncology Center equipped with a SCR catalytic reactor was used for the research. A cycle of investigations of the flue gas cleaning process was carried out, resulting in a reduction of nitrogen oxide emissions at the level of 10–70% and reduction of PCDD/Fs emissions at the level of 50–82% depending on the temperature.

*pomiary emisji, substancje gazowe,
metoda FTIR, świece i kadzidełka,
zanieczyszczenie powietrza wewnętrznego*

Robert OLENIACZ*, Anna IDZIK*

EMISJA ZANIECZYSZCZEŃ GAZOWYCH Z PALENIA ŚWIEC I KADZIDEŁEK ORAZ JEJ POTENCJALNY WPLYW NA JAKOŚĆ POWIETRZA WEWNĘTRZNEGO

Praca przedstawia wyniki pomiarów emisji zanieczyszczeń gazowych do powietrza zachodzącej podczas palenia wybranych rodzajów świec i kadzidełek oraz oceny jej potencjalnego wpływu na jakość powietrza wewnętrznego po okresie 1-godzinnego użytkowania tego typu świec i kadzidełek w pomieszczeniu zamkniętym. W badaniach uwzględniono różnego rodzaju świece parafinowe (stołowe, zapachowe i stosowane w podgrzewaczach) oraz trzy typy kadzidełek. Pomiary stężeń substancji zanieczyszczających w gazach odlotowych przeprowadzono z wykorzystaniem wieloparametrowego analizatora gazów bazującego na metodzie FTIR. Spośród emitowanych zanieczyszczeń szczególną uwagę zwrócono na te substancje, dla których są określone poziomy dopuszczalne lub wartości odniesienia w powietrzu atmosferycznym. Z wartościami tymi zostały porównane wyniki obliczeń stężeń średnich 1-godzinnych analizowanych substancji w powietrzu dla pomieszczenia niewentylowanego o kubaturze 50 m³ oraz oszacowano graniczny czas palenia niektórych świec lub kadzidełek, przy którym można spodziewać się wystąpienia przekroczenia poszczególnych wartości odniesienia.

1. WPROWADZENIE

Na jakość powietrza wewnętrznego ma wpływ zarówno stan zanieczyszczenia powietrza zewnętrznego zasysanego do wnętrza pomieszczeń przez otwory wentylacyjne, jak i emisja zanieczyszczeń zachodząca wewnątrz tych pomieszczeń. Źródłem emisji gazowych substancji zanieczyszczających mogą być m.in. występujące w danym pomieszczeniu materiały budowlane i elementy wyposażenia, a także procesy przygotowania posiłków (gotowanie, smażenie, pieczenie), użytkowanie podgrzewaczy gazowych oraz

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

kotłów i pieców z ręcznym załadunkiem, stosowanie środków czystości i piorących, odświeżaczy powietrza, olejków eterycznych, dezodorantów lub innych wyrobów zawierających lotne związki organiczne, a także palenie tytoniu, e-papierosów, zimnych ognii, świec i kadzidełek [8, 10, 14, 19, 22, 23, 25].

Świece i kadzidełka, wykorzystywane w celach dekoracyjnych, zapachowych, religijnych lub terapeutycznych (w aromaterapii i koloroterapii), są powszechnymi, łatwo dostępnymi produktami. Tak więc palenie świec i kadzidełek jest praktykowane nie tylko w miejscach kultu religijnego czy niektórych obiektach gastronomicznych, handlowych lub usługowych, ale także stosunkowo często w gospodarstwach domowych.

Do produkcji świec stosuje się najczęściej parafinę naftową. Stosowane są także świece stearynowe (pochodzące z kwasów tłuszczowych wydzielanych z tłuszczu zwierzęcych) i żelowe (zawierające terpeny, zmodyfikowane węglowodory i olej mineralny), a także świece wykonane z naturalnego wosku pszczelego oraz wosku palmowego lub sojowego (uzyskiwanych z uwodornienia odpowiednich olejów roślinnych) [5, 8]. Mogą one zawierać dodatki wpływające na zapach (świeczki zapachowe), kolor, trwałość oraz modyfikujące właściwości palne (w tym lepkość paliwa). W celu utrzymania sztywności knotów, stosuje się knoty plecione (nitkowe) lub knoty z rdzeniami usztywniającymi papierowymi lub metalowymi (z cynku, cyny lub ołowiu).

Kadzidełka zwykle wykonywane są na bazie bambusa i zawierają kombinację pachnących gum, żywicy, drewna w proszku, ziół oraz przypraw [8, 14]. Typowe udziały wagowe poszczególnych składników kadzideł wytwarzanych w krajach azjatyckich kształtują się następująco: zioła i drewno w proszku – 21 %, materiał zapachowy – 35%, klej w proszku – 11%, bambus – 33% [14]. Zioła i drzewa wykorzystywane do produkcji kadzidła to m.in. chińska lukrecja, cynamonowiec wonny, koper włoski, rabarbar, dziki imbir, magnolia purpurowa, goździki oraz bazylia pospolita. Używanymi materiałami zapachowymi są zazwyczaj jałowiec chiński, sandałowiec biały oraz piżma syntetyczne (ketonowe, ksylenowe i ambretowe). Z kolei klej w proszku uzyskiwany jest z kory drzew wiecznie zielonych. Przy produkcji kadzideł w Indiach często stosowany jest także ftalan dietylu, pełniący funkcję zmiękczacza [14].

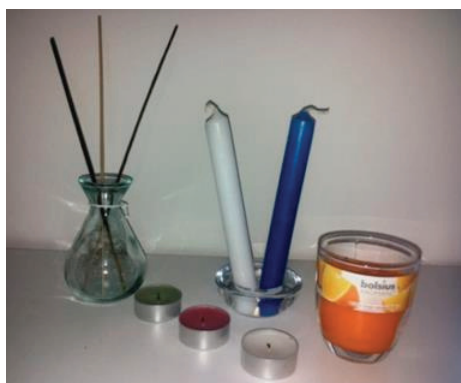
Palenie świec i kadzidełek jest źródłem emisji do powietrza wielu substancji zanieczyszczających, wśród których najczęściej wymienia się: tlenek węgla, tlenek azotu, dwutlenek siarki (w przypadku stosowania zsiarczonych surowców), akroleinę, formaldehyd, aldehyd octowy, ketony, kwas octowy, izopren, benzen, toluen, ksylen, styren, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, dioksyny i furany, a także drobne cząstki stałe (głównie sadza) i pary metali ciężkich (w przypadku stosowania świec zawierających knoty z rdzeniami metalicznymi) [1–3, 6–9, 11–13, 18, 19, 21, 24]. Celem niniejszej pracy było zasygnalizowanie problemu zanieczyszczenia powietrza powodowanego tego typu źródłami emisji poprzez przedstawienie wstępnych wyników pomiarów emisji zanieczyszczeń gazowych obecnych w dymie unoszącym się podczas palenia wybranych rodzajów świec i kadzidełek, a także oceny możliwych skutków tej emisji związanych z pogorszeniem się jakości powietrza wewnętrznego.

2. METODYKA BADAŃ

Badaniami objęto sześć wybranych rodzajów świeczek parafinowych (bezbarwne, bezzapachowe oraz z dodatkiem zapachu i barwnika) i trzy rodzaje kadzidełek o różnych zapachach (rys. 1, tabela 1). Wykorzystywane świece stołowe pochodziły od tego samego krajowego producenta, podobnie jak wszystkie badane świeczki aromatyzowane (typu „podgrzewacz” i zapachowa), w przypadku których skorzystano z produktów innego popularnego w Polsce producenta. Badane kadzidełka indyjskie pochodziły od trzech różnych dostawców/producentów.

Tabela 1. Ogólna charakterystyka wykorzystywanych świec i kadzidełek

Lp.	Rodzaj/typ (kraj pochodzenia)	Cechy szczególne	Stosowane oznaczenie
1	Świeca klasyczna stołowa (Polska)	świeca parafinowa bezbarwna, bezzapachowa	świeca stołowa biała
2		świeca parafinowa kolorowa (lakierowana na niebiesko), bezzapachowa	świeca stołowa niebieska
3	Świeca zapachowa w szkle (Polska)	świeca parafinowa zalewana w szkle z dodatkiem pomarańczowego barwnika oraz aromatu o zapachu pomarańczy	świeca zapachowa
4	Świeczka typu „podgrzewacz” (Polska)	wkład parafinowy bezbarwny z dodatkiem aromatu o zapachu lilii	podgrzewacz biały
5		wkład parafinowy z dodatkiem zielonego barwnika i aromatu o zapachu żurawinowym	podgrzewacz zielony
6		wkład parafinowy z dodatkiem czerwonego barwnika i aromatu o zapachu żurawinowym	podgrzewacz czerwony
7	Kadzidełko bambusowe (Indie)	kadzidełko o zapachu drzewa sandałowego	kadzidełko „sandal”
8		kadzidełko o zapachu lilii	kadzidełko „lilia”
9		kadzidełko o zapachu „opium”	kadzidełko „opium”



Rys. 1. Widok na badane świeczki i kadzidełka (fot. A. Idzik)

W celu określenia ilości zanieczyszczeń gazowych emitowanych podczas palenia świec i kadzidełek wykorzystano układ pomiarowy składający się z okapu zasysającego unoszące się gazy odlotowe, grzanej sondy do poboru gazów typu PSP 4000-H wraz z grzanym węzłem, grzanego układu przygotowania (kondycjonowania i podawania) gazów wyposażonego w zestaw filtrów pyłowych i pompę membranową, analizatora wieloparametrowego typu GasetTM DX-4000 wykorzystującego metodę FTIR (spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera) [4] oraz analizatora tlenu z sondą cyrkonową typu Oxitrace firmy AMS. Zebrane przez analizator widmo próbki było analizowane za pomocą oprogramowania CalcmetTM z wykorzystaniem biblioteki kalibracyjnej obejmującej kilkadziesiąt substancji gazowych, w tym ponad 40 lotnych związków organicznych. Wszystkie elementy, które miały kontakt z próbką analizowanego gazu, były utrzymywane w temperaturze 180 °C.

Spaliny z palących się świec oraz gazy odlotowe z żarzących się kadzidełek zasysane były ze stałą, znaną prędkością wraz z otaczającym je powietrzem za pomocą pompy membranowej wbudowanej w układ przygotowania próbek gazowych i kierowane do analizatora. Dla poszczególnych rodzajów świec wykonano po ok. 90–180 pomiarów jednostkowych, a dla każdego kadzidełka po ok. 45 pomiarów jednostkowych (z 20-sekundowym próbkowaniem), które zostały następnie uśrednione. Uzyskane w wyniku przeprowadzonych pomiarów średnie stężenia objętościowe analizowanych substancji w badanych gazach, po skorygowaniu o poziom ich ewentualnego tła w powietrzu (mierzonego za pomocą tego samego analizatora przed i pomiędzy poszczególnymi seriami pomiarowymi), przeliczane były na emisje średnie 1-godzinne do powietrza.

Wyznaczone emisje 1-godzinne posłużyły także do obliczeń potencjalnych stężeń 1-godzinnych wybranych substancji w powietrzu wewnętrznym określonych dla pomieszczenia zamkniętego (niewentylowanego) o kubaturze 50 m³, odpowiadające stężeniom chwilowym uzyskanym po 1 godzinie nieprzerwanego palenia poszczególnych świec lub kadzidełek przy zamkniętych otworach wentylacyjnych. W niniejszej pracy szczególną uwagę zwrócono na te spośród wykrytych substancji, dla których są określone w Polsce 1-godzinne poziomy dopuszczalne [16] lub wartości odniesienia [17] w powietrzu atmosferycznym, stosowane w ocenie jakości powietrza lub ocenie wpływu na jakość powietrza źródeł emisji (tabela 2).

Dla substancji tych obliczono także szacunkowy czas palenia świec lub kadzidełek, przy którym można spodziewać się przekroczenia ww. wartości w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniu o niesprawnej wentylacji. Wartości odniesienia lub dopuszczalne w powietrzu uśrednione dla okresu 1 godziny (D_1) lub 8 godzin (D_8), stosowane do celów obliczeniowych (zgodnie z [17]) lub pomiarowych (zgodnie z [16]), uznano za bardziej właściwe do tego typu oceny niż nieco łagodniejsze wartości odniesienia w powietrzu wewnętrznym zalecane do stosowania w Niemczech [20] czy znacznie łagodniejsze najwyższe dopuszczalne stężenia (NDS) obowiązujące na stanowiskach pracy w Polsce [15] (tabela 2).

Tabela 2. Poziomy dopuszczalne lub wartości odniesienia w powietrzu atmosferycznym i wewnętrznym oraz najwyższe dopuszczalne stężenia w powietrzu na stanowiskach pracy określone dla analizowanych substancji gazowych (temperatura 293 K, ciśnienie 101,3 kPa) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Nazwa substancji	Powietrze atmosferyczne – poziomy dopuszczalne [16] lub wartości odniesienia [17] obowiązujące w Polsce		Powietrze wewnętrzne – wartości odniesienia zalecane w Niemczech [20]		Powietrze na stanowiskach pracy w Polsce – najwyższe dopuszczalne stężenia [15]	
	D ₁	D ₈	RW II ^{c)}	RW I ^{d)}	NDS ^{e)}	NDSCh ^{f)} / NDSP ^{g)}
Tlenek węgla	30000	10000	–	–	23 000	117000 / –
Dwutlenek azotu	200	–	350 (0,5 h)	–	700	1500 / –
Amoniak	400	–	–	–	14 000	28000 / –
Benzen	30	–	–	–	1 600	–
Toluen	100	–	3 000	300	100 000	200000 / –
Ksylene ^{a)}	100	–	800	100	100 000	–
Kwas octowy	200	–	–	–	25 000	50000 / –
Formaldehyd	50	–	–	100	500	1000 / –
Aldehyd octowy	20	–	1000	100	–	– / 45 000
Styren	20	–	300	30	50 000	100000 / –
Cykloheksan	10	–	–	–	300 000	1 000 000 / –
Tetrahydrofuran	50	–	–	–	150 000	300000 / –
Węglowodory alifatyczne ^{b)}	3 000	–	–	–	–	–

a) jako suma izomerów;

b) suma węglowodorów alifatycznych do C₁₂ (z wyjątkiem metanu);

c) RW II – średnio- i krótkoterminowa wartość odniesienia w powietrzu wewnętrznym, odzwierciedlająca udowodniony wpływ danej substancji na zdrowie w oparciu o aktualną wiedzę toksykologiczną i epidemiologiczną (z uwzględnieniem współczynnika niepewności ekstrapolacji), odpowiadająca stężeniu, po osiągnięciu którego muszą zostać podjęte natychmiastowe działania redukujące narażenie (zwłaszcza w przypadku osób bardziej wrażliwych, w tym dzieci);

d) RW I – oznacza stężenie substancji w powietrzu wewnętrznym, które (rozpatrywane indywidualnie) nie powinno powodować, zgodnie z aktualnym stanem wiedzy, niekorzystnych skutków dla zdrowia u wrażliwych osób, nawet w przypadku długotrwałego narażenia; stężenie przekraczające tę wartość uważa się już za niepożądaną ekspozycję w stosunku do zwykłego poziomu;

e) NDS (najwyższe dopuszczalne stężenie) – wartość średnia ważona stężenia, którego oddziaływanie na pracownika w ciągu 8-godzinnego dobowego i przeciętnego tygodniowego wymiaru czasu pracy, przez okres jego aktywności zawodowej nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń;

f) NDSCh (najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe) – wartość średnia stężenia, które nie powinno spowodować ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 minut i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 godzina;

g) NDSP (najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe) – wartość stężenia, która ze względu na zagrożenie zdrowia lub życia pracownika nie może być w środowisku pracy przekroczona w żadnym momencie.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Uzyskane w wyniku przeprowadzonych pomiarów średnie emisje 1-godzinne do powietrza wybranych substancji gazowych przedstawiono w tabeli 3. Najwyższe emisje 1-godzinne analizowanych substancji dla danego rodzaju źródła uzyskano w przypadku tlenku węgla (CO). Podczas palenia świec i podgrzewaczy parafinowych wystąpiły one na zbliżonym poziomie, wahającym się w przedziale ok. 6,4–7,4 mg/h, natomiast podczas palenia kadzidełek były one już nieco bardziej zróżnicowane i na znacznie wyższym poziomie (rzędu 66–109 mg/h).

Tabela 3. Uzyskane w wyniku przeprowadzonych pomiarów średnie emisje 1-godzinne substancji gazowych z procesu palenia wybranych świec i kadzidełek [mg/h]

Nazwa substancji	Świeca stołowa		Świeca zapach.	Podgrzewacz			Kadzidełko		
	biała	niebieska		biały	zielony	czerwony	sandal	lilia	opium
Tlenek węgla	6,90	6,41	6,65	6,52	7,35	6,98	66,21	108,58	82,99
Tlenki azotu ^{a)}	7,09	5,78	4,12	3,18	2,83	4,37	3,27	3,31	0,62
Amoniak	–	–	–	–	–	–	0,45	1,93	0,45
Benzen	–	–	–	–	–	–	4,06	2,49	0,68
Toluen	0,24	0,03	0,76	0,35	0,36	0,60	5,86	4,44	0,39
Ksylen ^{b)}	0,84	1,11	0,53	0,76	0,81	1,13	23,14	9,31	2,27
Kwas octowy	0,05	0,12	0,07	0,14	0,19	0,10	19,65	4,58	3,42
Formaldehyd	0,05	0,05	0,02	0,15	0,07	0,06	0,68	0,83	2,10
Aldehyd octowy	–	–	0,04	0,12	0,08	0,05	2,34	1,47	2,88
Styren	1,02	0,61	0,17	0,61	0,50	0,43	28,41	28,99	6,15
Cykloheksan	–	–	–	0,04	0,02	0,02	2,23	0,87	0,55
Tetrahydrofuran	0,40	0,37	0,60	0,49	0,53	0,71	14,14	4,96	4,04
Węglowodory alifatyczne ^{c)}	4,83	2,24	1,85	0,81	0,91	1,09	68,52	28,41	17,32

^{a)} jako dwutlenek azotu (NO₂);

^{b)} jako suma izomerów;

^{c)} suma węglowodorów alifatycznych do C₁₂ (z wyjątkiem metanu).

Palenie kadzidełek generalnie powoduje dużo większe emisje poszczególnych substancji (z wyjątkiem tlenków azotu) niż palenie świec. Na uwagę zasługuje tutaj wysoka emisja tlenku węgla (zwłaszcza przy paleniu kadzidełka o zapachu „lilia”), styrenu (zwłaszcza przy paleniu kadzidełek typu „sandal” i „lilia”), a także ksylenu, kwasu octowego i tetrahydrofuranu (zwłaszcza przy paleniu kadzidełka typu „sandal”). Najwyższe emisje amoniaku wystąpiły podczas palenia kadzidełka o zapachu „lilia”. Z kolei najwyższe emisje benzenu, cykloheksanu i sumy węglowodorów alifatycznych obserwowane były podczas palenia kadzidełka o zapachu „sandal”, a najwyższe emisje formaldehydu i aldehydu octowego – podczas palenia kadzidełka o zapachu „opium”.

Porównując wyniki uzyskane dla poszczególnych rodzajów świec, można zauważyć pewne zróżnicowanie ilości zanieczyszczeń emitowanych podczas ich palenia, wynikające prawdopodobnie z różnic w składzie stosowanego w nich paliwa, w tym z ewentualnej obecności dodatków w postaci aromatów i barwników. W przypadku świec stołowych (zwłaszcza świecy nielakierowanej), cechujących się nieco większym płomieniem i szybszym spalaniem, uzyskano większe emisje tlenków azotu i sumy węglowodorów alifatycznych niż w przypadku pozostałych badanych świeczek. Z drugiej strony emisje niektórych substancji (np. aldehydu octowego czy cykloheksanu) zaobserwowano tylko w przypadku podgrzewaczy z aromatyzowanymi wkładami parafinowymi lub świecy zapachowej zalewanej w szkle. Generalnie podczas palenia świec emisja wielu substancji występowała poniżej dolnej granicy oznaczalności stosowanej metody pomiarowej (amoniak, benzen) lub była bardzo niska. W przypadku substancji, których stężenia w badanych gazach oscylowały na granicy oznaczalności (kwas octowy, formaldehyd, aldehyd octowy, cykloheksan czy niektóre węglowodory alifatyczne), w obliczanych wartościach średnich możliwe było uwzględnianie pojedynczych wyników chwilowych (związanych z 20-sekundowym próbkowaniem) o zerowej wartości stężenia, co mogło skutkować pewnym, zwykle niewielkim zaniżeniem podanych w tabeli 3 emisji średnich 1-godzinnych.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów ilości emitowanych zanieczyszczeń możliwe było oszacowanie skutków, jakie może powodować ta emisja dla jakości powietrza wewnętrznego. W tabeli 4 przedstawiono wyniki obliczeń średnich stężeń w powietrzu analizowanych substancji, których można się spodziewać w przykładowym pomieszczeniu o kubaturze 50 m^3 po 1 godzinie palenia poszczególnych rodzajów świec i kadzidełek, przy założeniu, że pomieszczenie to przez ten okres nie jest wentylowane. Z kolei w tabeli 5 wyniki te zostały odniesione do odpowiednich wartości odniesienia D_1 (uśrednionych dla okresu 1 godziny) lub D_8 (uśrednionych dla okresu 8 godzin), obowiązujących dla powietrza atmosferycznego i zestawionych wcześniej w tabeli 2. Natomiast w tabeli 6 zamieszczono szacunkowy, maksymalny czas bezpiecznego palenia badanych świec i kadzidełek (traktowanych jako pojedyncze źródło emisji), który nie powinien jeszcze spowodować przekroczenia wartości odniesienia D_1 lub D_8 .

Jak wynika z danych przedstawionych w tabelach 4–6, pewne zagrożenie dla jakości powietrza wewnętrznego mogą stanowić: w przypadku palenia świec – styren i dwutlenek azotu, a w przypadku palenia kadzidełek – styren, tetrahydrofuran, ksylen, cykloheksan, benzen, aldehyd octowy, kwas octowy i toluen. Palenie świec przez ok. 1 godzinę może spowodować w przykładowym pomieszczeniu o kubaturze 50 m^3 (w przypadku całkowitego braku jego przewietrzania) stężenia styrenu w powietrzu na poziomie rzędu $10\text{--}20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co stanowi 50–100 % wartości odniesienia D_1 określonej dla celów obliczeniowych w powietrzu atmosferycznym [17]. Możliwe jest także przekroczenie 1-godzinnego poziomu dopuszczalnego NO_2 w powietrzu wynoszącego $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ale wymagałoby to palenia w niewentylowa-

nym pomieszczeniu o tej kubaturze 2–3 świec na raz lub palenia jednej świecy przez ok. 2–3 godziny (tabela 6) ewentualnie występowania wysokiego tła NO_2 w powietrzu. W pomieszczeniach o sprawnie działającej wentylacji i dobrze przewietrzanych dla żadnej z analizowanych substancji nie powinny jednak wystąpić przekroczenia wartości odniesienia D_1 .

Tabela 4. Wyniki obliczeń średnich stężeń poszczególnych substancji w powietrzu w pomieszczeniu niewentylowanym o kubaturze 50 m^3 po 1 godzinie palenia badanych świec i kadzidełek [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Nazwa substancji	Świeca stołowa		Świeca zapach.	Podgrzewacz			Kadzidełko		
	biała	niebieska		biały	zielony	czerwony	sandal	lilia	opium
Tlenek węgla	138,0	128,2	133,0	130,5	147,0	139,7	1324	2172	1660
Dwutlenek azotu	141,7	115,7	82,4	63,6	56,6	87,4	65,4	66,3	12,3
Amoniak	–	–	–	–	–	–	8,9	38,6	9,0
Benzen	–	–	–	–	–	–	81,2	49,9	13,7
Toluen	4,8	0,6	15,2	7,1	7,2	12,0	117,1	88,8	7,8
Ksylene ^{a)}	16,8	22,2	10,6	15,1	16,3	22,6	462,8	186,2	45,4
Kwas octowy	0,9	2,4	1,4	2,8	3,8	1,9	393,0	91,6	68,4
Formaldehyd	1,0	1,0	0,4	3,0	1,5	1,3	13,6	16,5	42,0
Aldehyd octowy	–	–	0,9	2,4	1,5	1,0	46,7	29,3	57,5
Styren	20,3	12,2	3,4	12,1	10,1	8,6	568,2	579,9	123,0
Cykloheksan	–	–	–	0,9	0,4	0,3	44,5	17,3	11,0
Tetrahydrofuran	8,1	7,3	11,9	9,9	10,7	14,3	282,9	99,2	80,8
Węglowodory alifatyczne ^{b)}	96,7	44,8	37,1	16,2	18,2	21,7	1370	568,2	346,4

^{a)} jako suma izomerów;

^{b)} suma węglowodorów alifatycznych do C_{12} (z wyjątkiem metanu).

Zdecydowanie bardziej problematyczne jest kadzenie. Przykładowo palenie jednego kadzidełka o zapachu „sandal” lub „lilia” przez ok. 1 godzinę może spowodować w analizowanym pomieszczeniu bardzo wysokie stężenia styrenu, dochodzące niemal do $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a więc prawie 30 razy większe niż wynosi wartość odniesienia D_1 określona dla tej substancji w powietrzu atmosferycznym w Polsce [17] i 2 razy większe niż wynosi wartość odniesienia RW II zalecana dla powietrza wewnętrznego w Niemczech [20]. Pod tym względem bezpieczny czas palenia tego typu kadzidełek dla niewentylowanego pomieszczenia o kubaturze 50 m^3 wynosi niewiele ponad 2 minuty (z punktu widzenia D_1) oraz ok. 0,5 godziny (z punktu widzenia RW II). Stosunkowo szybkiego przekroczenia wartości odniesienia D_1 w powietrzu przy używaniu tych kadzidełek można się także spodziewać w przypadku tetrahydrofuranu (po ok. 11–30 minutach), ksylenu (po ok. 13–32 minutach), cykloheksanu (po ok. 14–35 minutach), benzenu (po ok. 22–36 minutach) i aldehydu octowego (po ok. 26–41 minutach). Pa-

lenie kadzidełka o zapachu „opium” wydaje się być nieco łagodniejsze w swoich skutkach, ale i w tym przypadku przekroczenie wartości odniesienia D_1 w powietrzu określonej dla styrenu możliwe jest już po ok. 10 minutach. Ww. czasy mogą oczywiście ulec skróceniu w przypadku mniejszych pomieszczeń lub wydłużeniu w przypadku większych pomieszczeń i działającej wentylacji.

Tabela 5. Porównanie średnich stężeń poszczególnych substancji w powietrzu wewnętrznym oszacowanych dla pomieszczenia niewentylowanego o kubaturze 50 m^3 po 1 godzinie palenia badanych świec i kadzidełek z odpowiednimi wartościami odniesienia D_1 i D_8

Nazwa substancji	Świeca stołowa		Świeca zapach.	Podgrzewacz			Kadzidełko		
	biała	niebieska		biały	zielony	czerwony	sandal	lilia	opium
[% D_1]									
Tlenek węgla	0,46	0,43	0,44	0,43	0,49	0,47	4,4	7,2	5,5
Dwutlenek azotu	70,9	57,8	41,2	31,8	28,3	43,7	32,7	33,1	6,2
Amoniak	–	–	–	–	–	–	2,2	9,7	2,3
Benzen	–	–	–	–	–	–	271	166	45,5
Toluen	4,8	0,65	15,2	7,1	7,2	12,0	117	88,8	7,8
Ksylene ^{a)}	16,8	22,2	10,6	15,1	16,3	22,6	463	186	45,4
Kwas octowy	0,47	1,2	0,70	1,4	1,9	1,0	197	45,8	34,2
Formaldehyd	2,0	2,0	0,78	6,0	3,0	2,6	27,2	33,0	84,0
Aldehyd octowy	–	–	4,3	12,0	7,7	4,8	234	147	288
Styren	102	61,2	16,8	60,5	50,4	43,1	2841	2899	615
Cykloheksan	–	–	–	8,6	3,8	3,3	445	174	111
Tetrahydrofuran	16,2	14,7	23,9	19,8	21,4	28,6	566	198	162
Węglowodory alifatyczne ^{b)}	3,2	1,5	1,2	0,54	0,61	0,72	45,7	18,9	11,5
[% D_8]									
Tlenek węgla	1,38	1,28	1,33	1,30	1,47	1,40	13,2	21,7	16,6

^{a)} jako suma izomerów;

^{b)} suma węglowodorów alifatycznych do C_{12} (z wyjątkiem metanu).

Teoretycznie możliwe jest także wystąpienie przekroczeń niektórych wartości NDS (najwyższych dopuszczalnych stężeń obowiązujących na stanowiskach pracy) [15], ale czas kadzenia w niewentylowanym pomieszczeniu o kubaturze 50 m^3 musiałyby trwać nieprzerwanie przez co najmniej kilkadziesiąt godzin. Podczas palenia kadzidełka o zapachu „sandal” wynosi on minimum 20 godzin w przypadku benzenu, 64 godziny w przypadku kwasu octowego i 88 godzin w przypadku styrenu. Bardziej prawdopodobna jest jednak sytuacja stosowania kadzidełek w pomieszczeniach w jakimś stopniu przewietrzanych, tak więc przekroczenie NDS dla ww. substancji wydaje się być mało prawdopodobne.

Tabela 6. Maksymalny czas palenia badanych świec i kadzidełek w pomieszczeniu niewentylowanym o kubaturze 50 m³ nie powodujący przekroczenia wartości odniesienia D₁ i dodatkowo D₈ (CO) [h]

Nazwa substancji		Świeca stołowa		Świeca zapach.	Podgrzewacz			Kadzidełko		
		biała	niebieska		biały	zielony	czerwony	sandal	lilia	opium
Tlenek węgla (CO)	D ₁	217,4	234,1	225,6	229,9	204,1	214,8	22,7	13,8	18,1
	D ₈	72,5	78,0	75,2	76,6	68,0	71,6	7,6	4,6	6,0
Dwutlenek azotu		1,4	1,7	2,4	3,1	3,5	2,3	3,1	3,0	16,2
Amoniak		–	–	–	–	–	–	44,7	10,4	44,3
Benzen		–	–	–	–	–	–	0,37	0,60	2,2
Toluen		21,0	153,9	6,6	14,1	14,0	8,3	0,85	1,1	12,9
Ksylen ^{a)}		6,0	4,5	9,4	6,6	6,1	4,4	0,22	0,54	2,2
Kwas octowy		214,1	81,8	143,0	71,1	53,1	103,1	0,51	2,2	2,9
Formaldehyd		51,1	50,4	128,9	16,8	33,7	38,9	3,7	3,0	1,2
Aldehyd octowy		–	–	23,5	8,3	13,0	21,0	0,43	0,68	0,35
Styren		1,0	1,6	6,0	1,7	2,0	2,3	0,035	0,034	0,16
Cykloheksan		–	–	–	11,6	26,4	30,4	0,22	0,58	0,91
Tetrahydrofuran		6,2	6,8	4,2	5,1	4,7	3,5	0,18	0,50	0,62
Węglowodory alifatyczne ^{b)}		31,0	67,0	80,9	184,7	165,2	138,1	2,2	5,3	8,7

^{a)} jako suma izomerów;

^{b)} suma węglowodorów alifatycznych do C₁₂ (z wyjątkiem metanu).

4. PODSUMOWANIE

Palenie świec i kadzidełek wewnątrz pomieszczeń może powodować istotne pogorszenie jakości powietrza wewnętrznego, zwłaszcza w sytuacji, gdy jest to realizowane w pomieszczeniach o źle działającej wentylacji i okresowo nieprzewietrzanych. W przypadku palenia świec stołowych lub zapachowych, ale także podczas używania małych podgrzewaczy z wkładami parafinowymi, do powietrza emitowane są pewne ilości zanieczyszczeń, wśród których na szczególną uwagę zasługują styren i tlenki azotu. Ich emisja w niewentylowanym pomieszczeniu zachodząca przez ponad 1 godzinę może spowodować stężenia w powietrzu wewnętrznym na poziomie zbliżonym do 1-godzinnych wartości odniesienia lub poziomów dopuszczalnych stosowanych w Polsce w ocenie jakości powietrza atmosferycznego.

Zdecydowanie większe zagrożenie dla jakości powietrza stwarza palenie kadzidełek, które zwykle powoduje co najmniej kilkukrotnie wyższe emisje poszczególnych substancji zanieczyszczających niż palenie świec. Spośród analizowanych zanieczyszczeń gazowych paląca się świeca może emitować w nieco wyższych ilościach jedynie tlenki azotu. Podczas kadzenia obserwowana jest wysoka emisja m.in. tlenku węgla i wielu węglowodorów alifatycznych, ale najbardziej problematyczna z punktu widze-

nia zanieczyszczenia powietrza wewnętrznego wydaje się być emisja styrenu, tetrahydrofuranu, ksylenu, cykloheksanu, benzenu i aldehydu octowego. W zasadzie już po kilku–kilkunastu minutach palenia niektórych rodzajów kadzidełek stężenia tych substancji w powietrzu w słabo przewietrzanych i małych pomieszczeniach mogą osiągać bardzo wysokie wartości.

W związku z powyższym nie zaleca się palenia kadzidełek w pomieszczeniach o niesprawnej wentylacji lub zbyt małych, a przypadku potrzeby ich używania czas kadzenia należy ograniczyć do niezbędnego minimum. Podczas palenia świec wewnątrz pomieszczeń należy unikać jednoczesnego palenia więcej niż jednej świecy, dobrze wietrząc dane pomieszczenie.

Praca powstała w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.150.008.

LITERATURA

- [1] DERUDI M., GELOSA S., SLIEPCEVICH A., CATTANEO A., ROTA R., CAVALLO D., NANO G., *Emissions of air pollutants from scented candles burning in a test chamber*, Atmospheric Environment, 2012, Vol. 55, 257–262.
- [2] DERUDI M., GELOSA S., SLIEPCEVICH A., CATTANEO A., CAVALLO D., ROTA R., NANO G., *Emission of air pollutants from burning candles with different composition in indoor environments*, Environmental Science and Pollution Research, 2014, Vol. 21, No. 6, 4320–4330.
- [3] EGGERT T., HANSEN O.C., *Survey and emission of chemical substances from incense*, Survey of chemical substances in consumer products, No. 39, Danish Environmental Protection Agency, 2004.
- [4] GRIFFITHS P.R., DE HASETH J.A., *Fourier transform infrared spectrometry*, John Wiley & Sons, 2007.
- [5] GUZIAŁKOWSKA J., *Charakterystyka surowców do produkcji świec i zniczy oraz ich wpływ na środowisko*, Chemik, 2013, Vol. 67, nr 10, 1027–1034.
- [6] LEE S.C., WANG B., *Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in a large environmental chamber*, Atmospheric Environment, 2004, Vol. 38, No. 7, 941–951.
- [7] LIN, T.C., KRISHNASWAMY G., CHI, D.S., *Incense smoke: clinical, structural and molecular effects on airway disease*, Clinical and Molecular Allergy, 2008, Vol. 6, No. 3.
- [8] LYNN K., LEVIN A., MENDENHALL C., *Candles and incense as potential sources of indoor air pollution – market analysis and literature review*, U.S. EPA, EPA–600/R–01–001, January 2001, https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=20899 (dostęp: 1.03.2018).
- [9] MANOUKIAN A., QUIVET E., TEMIME–ROUSSEL B., NICOLAS M., MAUPETIT F., WORTHAM H., *Emission characteristics of air pollutants from incense and candle burning in indoor atmospheres*, Environmental Science and Pollution Research, 2013, Vol. 20, No. 7, 4659–4670.
- [10] OLENIACZ R., KASJETCZUK M., KĘPKA P., *Wpływ rodzaju spalanych paliw i działań termomodernizacyjnych na oddziaływanie budynku jednorodzinnego na jakość powietrza*, [w:] *Powietrze atmosferyczne. Jakość – zagrożenia – ochrona*, pod red. K. Gaja, J. Kuropki, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2016, 253–266.
- [11] ONGWANDEE M., PIPITHAKUL W., *Air pollutant emissions from the burning of incense, mosquito coils, and candles in a small experimental chamber*, Applied Environmental Research, 2010, Vol. 32, No. 1, 69–79.
- [12] ORECCHIO S., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor emission from decorative candles*, Atmospheric Environment, 2011, Vol. 45, No. 10, 1888–1895.

- [13] PAGELS J., WIERZBICKA A., NILSSON E., ISAXON C., DAHL A., GUDMUNDSSON A., SWIETLICKI E., BOHGARD M., *Chemical composition and mass emission factors of candle smoke particles*, Journal of Aerosol Science, 2009, Vol. 40, No. 3, 193–208.
- [14] POŁEDNIK B., *Zanieczyszczenia a jakość powietrza wewnętrznego w wybranych pomieszczeniach*, PAN, Komitet Inżynierii Środowiska, Monografie nr 116, Lublin 2013.
- [15] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, tekst jednolity, Dz.U. 2017, poz. 1348.
- [16] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu, Dz.U. 2012, poz. 1031.
- [17] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu, Dz.U. 2010, Nr 16, poz. 87.
- [18] SEE S.W., BALASUBRAMANIAN R., *Characterization of fine particle emissions from incense burning*, Building and Environment, 2011, Vol. 46, No. 5, 1074–1080.
- [19] Tirlir W., Settimo G., *Incense, sparklers and cigarettes are significant contributors to indoor benzene and particle levels*, Ann Ist Super Sanità, 2015, Vol. 51, No. 1, 28–33.
- [20] Umweltbundesamt, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/kommissionen-arbeitsgruppen/ausschuss-fuer-innenraumrichtwerte-vormals-ad-hoc#textpart-1> (dostęp: 1.03.2018).
- [21] WANG B., LEE S.C., HO K.F., KANG, Y.M., *Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in temples, Hong Kong*, Science of the Total Environment, 2007, Vol. 377, No. 1, 52–60.
- [22] WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, World Health Organization 2010, http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf?ua=1 (dostęp: 1.03.2018).
- [23] ZABIEGAŁA B., *Organic compounds in indoor environments*, Polish Journal of Environmental Studies, 2006, Vol. 15, No. 3, 383–393.
- [24] ZHANG J., CHEN W., LI J., YU S., ZHAO W., *VOCs and particulate pollution due to incense burning in temples, China*, Procedia Engineering, 2015, Vol. 121, 992–1000.
- [25] ZIMNY H., *Co zagraża naszemu zdrowiu w domach, miejscach pracy i wypoczynku*, Problemy Ekologii, 2007, Vol. 11, 207–211.

EMISSION OF GASEOUS POLLUTANTS FROM BURNING OF CANDLES AND INCENSE AND ITS POTENTIAL EFFECT ON INDOOR AIR QUALITY

The work presents the measurement results of gaseous emissions to the air during burning of selected types of candles and incense, and the assessment of potential impact of these emissions on indoor air quality after the period of 1 hour usage of this type of candles or incense in a closed room. Various kinds of paraffin candles (table, scented and tea light types), and three types of incense were used in the research. The measurements of air pollutant concentrations in flue gases were carried out using a FTIR multiparameter gas analyzer. Among the emitted pollutants, particular attention has been paid to these substances for which air limit or reference values are defined. These values were used to assess the results of calculations of 1-hour air concentrations of analyzed substances determined for a non-ventilated room with a volume of 50 m³ and estimate the candle and incense burning time resulted exceeding these reference values.

Katarzyna PAŁASZYŃSKA*, Marek JUSZCZAK*,
Michał GOŁĘBIEWSKI*

STĘŻENIA TLENKU WĘGLA I TLENKU AZOTU ZE SPALANIA PELETÓW Z AGROBIOMASY W PALENISKU KORYTKOWYM KOTŁA O MOCY 25 KW

Pomierzono stężenie tlenku węgla i tlenku azotu ze spalania peletów z drewna, siana, łupin orzecha palmy olejowej, łusek kawy zmieszanych z peletami z drewna w stosunku wagowym 50 : 50 w palenisku korytkowym kotła o mocy 25 kW. Wartości stężeń tlenku węgla wyniosły 658, 1080, 6352, 6098; tlenku azotu: 170, 306, 175, 304 (wartości stężeń przeliczono na poziom 10% stężenia tlenu). Przedstawiono na wykresach zależność stężenia tlenku azotu od stężenia tlenku węgla. Obserwując niezupełnie zgodny z oczekiwaniami kształt powierzchni funkcji tlenku węgla i tlenku azotu od temperatury w komorze spalania i stężenia tlenu w spalinach, przypuszcza się, że wpływ na kształt tych powierzchni ma tlenek węgla, który redukuje tlenek azotu do azotu cząsteczkowego, utleniając się jednocześnie do dwutlenku węgla.

1. WPROWADZENIE

Spalanie agrobiomasy w paleniskach rusztowych napotyka na trudności, gdyż już w temperaturze ok. 800 °C w przypadku wielu rodzajów agrobiomasy tworzy się żużel [7, 17], zależnie od składu chemicznego biomasy i popiołu [1, 9, 14–16] utrudniając pracę paleniska. Powstają wtedy znaczne ilości tlenku węgla, który dobrze utlenia się do dwutlenku węgla dopiero powyżej temperatury 650 °C [13]. Można stosować w kotłach energetycznych dodatki podwyższające temperaturę spiekania popiołu w kotłach, np. haloizyt [8], jednak w kotłach o mocy do 50 kW może to prowadzić do powstawania osadów i zmniejszenia tym samym ich sprawności cieplnej [5]. Można też mieszać pelety z agrobiomasy z peletami drzewnymi ograniczając tworzenie się żużla [4]. Najlepszą techniką spalania agrobiomasy jest dwustopniowe spalanie (zgazowanie i spalanie gazu procesowego) [2], bowiem w strefie zgazowania temperatura jest naj-

* Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Ogrzewnictwa, Klimatyzacji i Ochrony Powietrza.

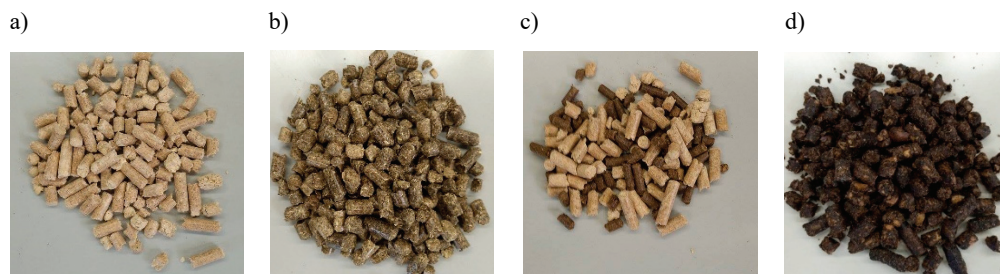
częściej w granicach 300–500 °C i nie tworzy się żužel. Brakuje jednak na rynku kotłów z dwustopniowym spalaniem o mocy do 50 kW, dostosowanych do spalania peletów z agrobiomasy, dlatego stosuje się często kotły z paleniskami rusztowymi dostosowanymi do spalania peletów drzewnych. Powstają jednak problemy ze spalaniem peletów z agrobiomasy w kotłach o mocy do 50 kW, dostosowanych do spalania drewna, gdyż temperatura w palenisku przekracza często temperaturę spiekania popiołu z agrobiomasy i tworzy się żužel.

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

Spalano pelety o średnicy 8 mm z: drewna, siana, łupin orzecha palmy olejowej, oraz mieszaninę peletów z łusek kawy i peletów z drewna w stosunku 50 : 50 (rys. 1). Skład chemiczny peletów i wartość opałową wyznaczoną wg [10] podano w tabeli 1. Wilgotność wszystkich rodzajów peletów wynosiła ok. 7%.

Tabela 1. Skład elementarny biomasy oraz wartość opałową wyznaczoną zgodnie z [9]

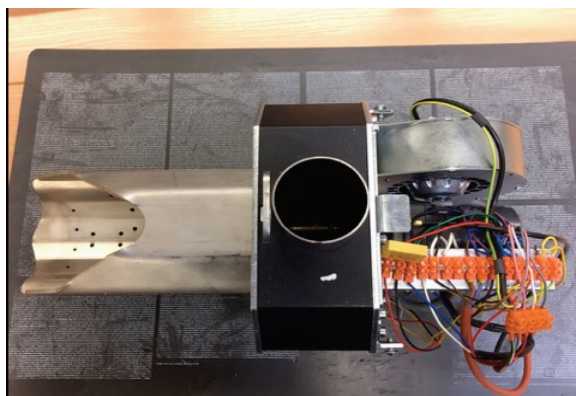
Biomasa/Parametr	C	H	N	S	Wartość opałowa
	%	%	%	%	kJ/kg
Drewno	56,8	6,3	0,22	0,08	19080
Siano	45,69	6,44	1	0,39	15120
Łupiny orzecha palmy olejowej	46,62	4,8	0,61	0,56	18100
Łuski kawy	48,8	4,9	0,6	0,6	18406
Łuski kawy i drewno 70:30% mas.	51,2	5,32	0,49	0,44	18610
Łuski kawy i drewno 30:70% mas.	54,4	5,88	0,33	0,24	18880



Rys. 1. Pelety z: a) drewna, b) siana, c) mieszanina peletów z łusek kawy i peletów drzewnych w stosunku mas. 50 : 50, d) pelety z łupin orzecha palmy olejowej

3. STANOWISKO DO BADAŃ, APARATURA, SPOSÓB POMIARU

Pelety spalano w palenisku korytkowym (rys. 2) o mocy 20 kW, umieszczonym w kotle o mocy 25 kW (trójciągowym z pionowymi ciągami spalin).



Rys. 2. Palenisko korytkowe o mocy 25 kW, KIPi

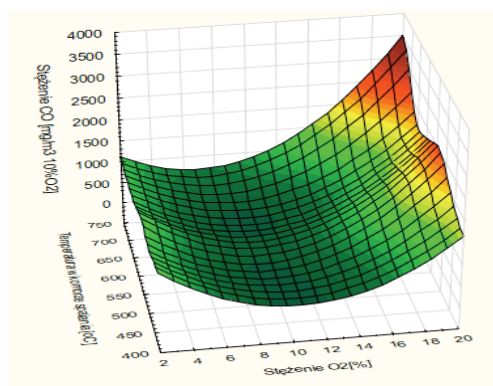
Kocioł był zamontowany w kotłowni badawczej IIŚ Politechniki Poznańskiej. Ciepło za pomocą sieci cieplnej było przekazywane do grzejników domku badawczego o powierzchni ok. 100 m². Badania były więc wykonywane w warunkach zbliżonych do tych, które istnieją u użytkownika. Stężenie tlenu węgla i węglowodorów mierzono w podczerwieni, a tlenu i tlenu azotu za pomocą cel elektrochemicznych analizatora spalin typu Vario Plus MRU. Temperaturę w komorze spalania (ok. 20 cm nad paleniskiem), mierzono za pomocą termopary PtRh-Pt w osłonie ceramicznej, dla zmniejszenia wpływu promieniowania. Strumień objętości wody kotłowej i jej temperaturę mierzono za pomocą ultradźwiękowego licznika ciepła Kamstrup. Pomierzone wartości przekazywano bezpośrednio do komputera co 5 s. Masę paliwa oznaczono wagowo. Wartość opałową oznaczono metodą kalorymetryczną [10]. Sprawność cieplną kotła określono metodą bezpośrednią jako stosunek ciepła przekazanego wodzie kotłowej, do iloczynu masy paliwa i wartości opałowej. Pomiar dla każdego rodzaju paliwa prowadzono w sposób ciągły przez kilka godzin. Wielkość strumienia powietrza do spalania ustalano ręcznie na początku testu (i nie zmieniano w czasie testu) tak, aby oczekiwać możliwie najmniejszych stężeń tlenu węgla w spalinach, które traktowano jako ważny wskaźnik jakości spalania.

4. WYNIKI BADAŃ

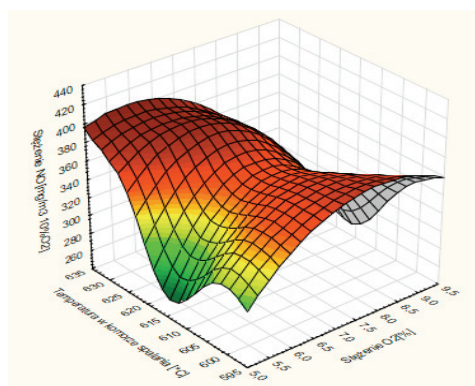
W tabeli 2 przedstawiono wartości średnie parametrów przebadanych w czasie pomiarów paliw.

Tabela 2. Wartości średnie parametrów badanych paliw

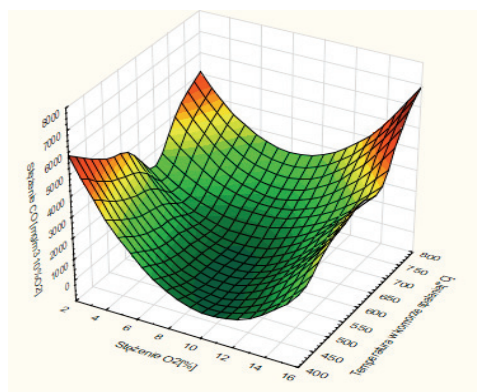
Parametr	Moc kotła	O ₂	CO ₂	Sprawność cieplna kotła	Temp. spalin za kotłem	Wsp. nadmiaru powietrza	Temp. w komorze spalania	Stężenie CO	Stężenie NO	Stężenie NO _x
	[kW]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[-]	[°C]	[mg/m ³ (10% O ₂)]	[mg/m ³ (10% O ₂)]	[mg/m ³ (10% O ₂)]
Drewno	11,7	12,2	9,0	88	170	2,3	502	658	170	261
Siano	14,2	9,6	12,0	71	190	1,7	637	1080	306	470
Łupiny orzecha palmy olejowej	11,0	13,1	7,9	63	140	2,6	528	6352	175	268
Łuski kawy i drewno 50:50 wag.	9,5	11,6	9,4	65	130	2,2	466	6098	304	466



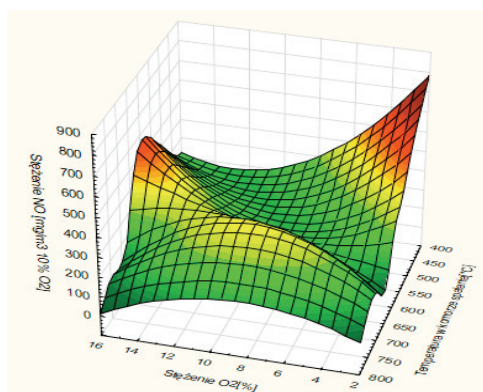
Rys. 3. Stężenie tlenku węgla CO w zależności od temperatury w komorze spalania i stężenia tlenu w spalinach – pelety drzewne



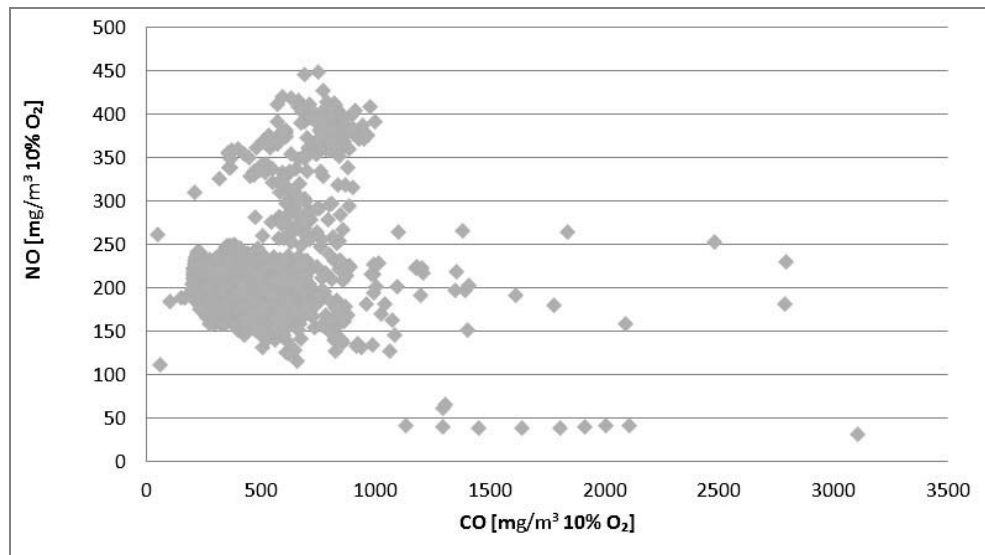
Rys. 4. Stężenie tlenku azotu NO w zależności od temperatury w komorze spalania i stężenia tlenu w spalinach – pelety drzewne



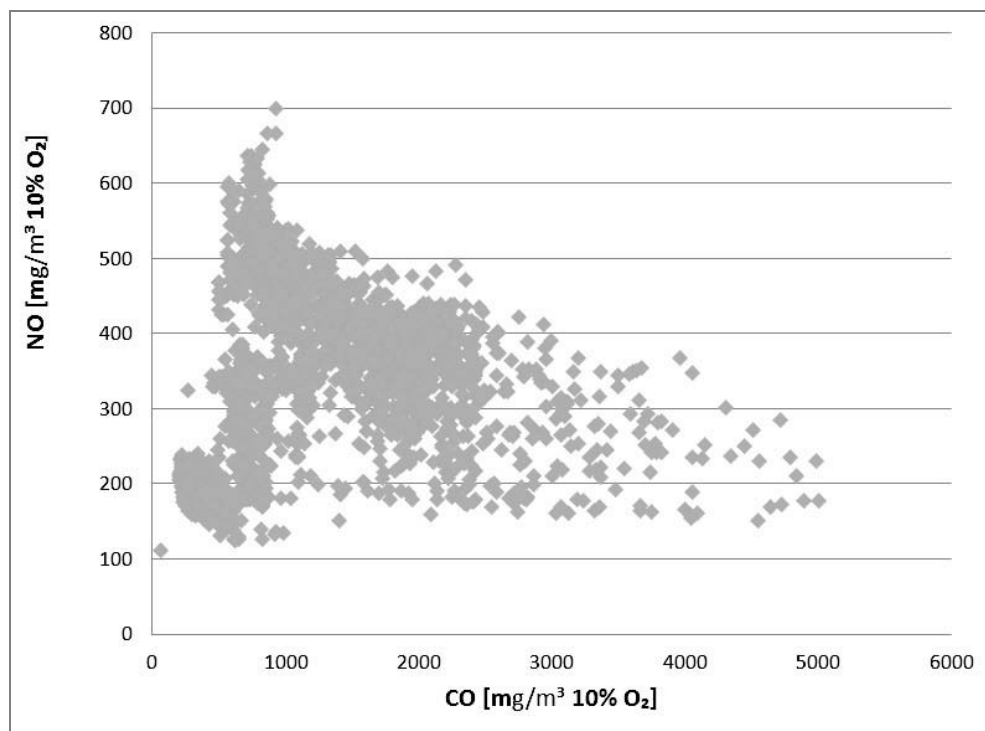
Rys. 5. Stężenie tlenku węgla CO w zależności od temperatury w komorze spalania i stężenia tlenu w spalinach – pelety z siana



Rys. 6. Stężenie tlenku azotu NO w zależności od temperatury w komorze spalania i stężenia tlenu w spalinach – pelety z siana



Rys. 7. Zależność stężenia tlenu azotu od stężenia tlenu węgla – pelety drzewne



Rys. 8. Zależność stężenia tlenu azotu od stężenia tlenu węgla – pelety z siana

Stężenie węglowodorów albo było pomijalnie małe albo niemierzalne. Temperatura w komorze spalania, mierzona ok. 0,2 m nad paleniskiem, była ok. 100 °C mniejsza niż temperatura w palenisku, co stwierdzono przy użyciu pirometru. Zależności przedstawione na rysunkach 3–8 ograniczono tylko do siana i porównano z drewnem. Dla innych rodzajów agrobiomasy zależności były podobne. Stwierdzono znacznie większą amplitudę zmian mierzonych parametrów procesu spalania w czasie (tleny, tlenku węgla, temperatury w komorze spalania) dla agrobiomasy w porównaniu z drewnem, co wskazuje na trudniejsze spalanie agrobiomasy.

5. Dyskusja

W tabeli 2 widać wyraźną różnicę w wartości stężenia tlenku węgla między peletami drzewnymi a peletami z agrobiomasy. Pelety z łusek kawy można było spalić dopiero po zmieszaniu z peletami drzewnymi w proporcji 50 : 50, bowiem w innych przypadkach powstający w dużych ilościach żużel uniemożliwiał spalanie. Generalnie, stężenie tlenku węgla w palenisku, wraz ze wzrostem stężenia tlenu początkowo maleje a następnie rośnie a maleje ze wzrostem temperatury w palenisku i komorze spalania. Stężenie tlenku azotu zależy od zawartości azotu w paliwie i rośnie ze wzrostem temperatury w komorze spalania i stężenia tlenu. Jednak powierzchnie przedstawione na rys. 3–6 nie odzwierciedlają dokładnie powyższych zależności, bowiem tlenek węgla redukuje tlenek azotu do azotu cząsteczkowego, utleniając się do dwutlenku węgla przez co zmniejsza się nie tylko stężenie tlenku azotu, ale także stężenie tlenku węgla, zgodnie z reakcją (1) [6]:



Jest to zjawisko opisane dla przypadku spalania drewna w paleniskach małej mocy [6]. Z tego powodu powierzchnie przedstawione na rys. 3–6 przybierają często niespodziewane kształty. Wykresy zależności stężenia tlenku azotu od stężenia tlenku węgla (rys. 7–8) wskazują, że ze wzrostem stężenia tlenku węgla maleje stężenie tlenku azotu, dokumentując redukcyjne działanie tlenku węgla, opisane zależnością (1).

Generalnie agrobiomasę należy spalać w paleniskach dwustopniowych (zgazowanie i spalanie gazu procesowego), bo w strefie zgazowania panuje temperatura w zakresie 250–500 °C i nie tworzy się żużel. Paleniska rusztowe ze względu na powstający żużel nie bardzo się nadają do spalania agrobiomasy. Spalanie nawet z zmieszaniem z drewnem prowadziło do wysokich stężeń tlenku węgla (tabela 2). Od stycznia 2020 stężenia dopuszczalne w spalinach tlenku węgla dla kotłów o mocy do 500 kW będzie obniżone do 500 mg/m³ (obecnie 3000 mg/m³) [11], a tlenków azotu NO_x ustalone na poziomie 200 mg/m³ [12] (obecnie dla kotłów o mocy do 500 kW nie jest normowane) [11].

6. PODSUMOWANIE

Pelety z agrobiomasy, ze względu na pojawiające się w spalinach wysokie stężenia tlenu węgla i tlenków azotu NO_x , przekraczające często stężenia dopuszczalne, można polecić do spalania w palenisku z rusztem korytkowym tylko rolnikom, u których ta agrobiomasa powstaje.

LITERATURA

- [1] FOURNEL S., PALACIOS J.H., MORISSETTE R., VILLENEUVE J., GODBOUT S., HEITZ M., SAVOIE P., *Influence of biomass properties on technical and environmental performance of a multifuel boiler during on-farm combustion of energy crops*, Applied Energy, 2015, 141, 247–259, DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.12.022.
- [2] GARCIA G.B., CALDERO DE HOCES M., GARCIA C.M., NOTES PALOMINO M.T., RONDA GALVES A., MARTIN-LARA M.A., *Characterization and modeling of pyrolysis of two-phase olive mill solid waste*, Fuel Processing Technology, 2014, 126, 104–111.
- [3] GEHRING M., JAEGER D., PELZ S.K., KIRCHHOF R., THORWARTH H., HASLINGER W., *Influence of a direct firebed cooling in a residential wood pellet boiler with an ash-rich fuel on the combustion process and emissions*, Energy Fuels, 2016, 30(11), 9900–9907, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02177.
- [4] JUSZCZAK M., LOSSY K., *Pollutant emission from a heat station supplied with agriculture biomass and wood pellet mixture*, Chemical and Process Engineering, 2012, 33, 231–242.
- [5] JUSZCZAK M., PAŁASZYŃSKA K., ROLIRAD K., JANICKI M., SZCZECHOWIAK E., *Próba zastosowania w peletach z agrobiomasy dodatków podwyższających temperaturę topnienia popiołu w celu uniknięcia tworzenia się żużla w palenisku*, Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja, 2017, t. 48, nr 8, s. 320–326.
- [6] MARUTZKY R., *Moderne Feuerungstechnik zur energetischen Verwertung von Holz und Holzabfällen*, Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. K.G, Dusseldorf 1997.
- [7] MUSIALIK-PIOTROWSKA A., KORDYLEWSKI W., CIOŁEK J., MOŚCICKI K., *Characteristics of air pollutants emitted from biomass combustion in small retort boiler*, Environment Protection Engineering, 2010, 36, 123–131.
- [8] MROCZEK K., KALISZ S., PRONOBIS M., SOŁTYS J., *The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass*, Fuel Processing Technology, 2011, 92, 845–855.
- [9] PN-EN 14961. *Biopaliwa stałe. Specyfikacja paliw i klasy. Część 1: Wymagania ogólne*, 2010.
- [10] PN-81/G-04513. *Paliwa stałe. Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej*.
- [11] PN-EN-305-5. *Kotły grzewcze na paliwa stałe z ręcznym i automatycznym zasypem paliwa o mocy nominalnej do 500 kW. Terminologia, wymagania, badania i oznakowanie*, 2012.
- [12] Rozporządzenie Komisji (UE) 2015/1189 z dnia 28 kwietnia 2015 r. w sprawie wykonania Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/125/WE w odniesieniu do wymogów dotyczących ekoprojektu dla kotłów na paliwo stałe.
- [13] RYBAK W., *Spalanie i współspalanie biopaliw stałych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- [14] VASSILEV S.V., BAXTER D., ANDERSEN L.K., VASSILEVA Ch.G., *An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges*, Fuel, 2013, 105, 19–39.

- [15] VASSILEV S.V., BAXTER D., ANDERSEN L.K., VASSILEVA Ch.G., *An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification*, Fuel, 2013, 105, 40–76.
- [16] VASSILEV S.V., BAXTER D., ANDERSEN L.K., VASSILEVA Ch.G., *An overview of the composition and application of biomass*, Fuel, 2010, 89, 913–933.
- [17] YANQUIN NIU, HOZHANG TAN, SHI'EN HUI, *Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slugging, silicate melt-induced slugging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures*, Progress in Energy and Combustion Sciences, 2016, 52, 1–61.

CONCENTRATIONS OF CARBON MONOXIDE AND NITRIC OXIDE
DURING THE COMBUSTION OF AGRICULTURAL BIOMASS PELLETS IN
A HORIZONTAL-FEED FURNACE OF A 25 KW BOILER

Carbon monoxide and nitric oxide concentrations were measured in a horizontal-feed furnace of a 25 kW boiler while firing pellets made of wood, hay, palm kernel shell, as well as coffee husks mixed with wood pellets in the weight proportion of 50 : 50. The concentration values of the respective fuel types mentioned above were for carbon monoxide 658, 1080, 6352, 6098; nitric oxide: 170, 306, 175, 304 (presented for 10% O₂ content in the flue gas). The correlation between nitric oxide concentration and carbon monoxide concentration was presented graphically. Having observed not quite the expected shape of the surfaces of carbon monoxide and nitric oxide concentrations as a function of temperature in the combustion chamber and pollutant concentration in the flue gas, it is suspected that the shape of these surfaces is influenced by carbon monoxide, which reduces nitric oxide to molecular nitrogen, at the same time oxidizing to carbon dioxide.

*pył respirabilny, PM_{2,5}, mierniki optyczne,
czujniki pyłu, stężenie masowe, monitoring*

Józef S. PASTUSZKA*, Jolanta CEMBRZYŃSKA**,
Cezary ORŁOWSKI***, Walter MUCHA*

ANALIZA MOŻLIWOŚCI MONITOROWANIA STĘŻEŃ PYŁU RESPIRABILNEGO PRZY POMOCY CZUJNIKÓW OPTYCZNYCH

W pracy przeanalizowano zasadność wykorzystania tanich czujników pyłu do monitorowania narażenia na pył respirabilny PM_{2,5}. W oparciu o przegląd danych literaturowych wykazano, że rosnące wymagania odnośnie prognoz niekorzystnych skutków zdrowotnych narażenia populacji generalnej na aerozol, zarówno w środowisku zewnętrznym, jak i wewnętrznym, wymagają znacznego zagęszczenia punktów pomiarowych, czego nie można osiągnąć poprzez istotne zwiększenie liczby stacji monitoringowych. Jedynym rozwiązaniem pozostaje zbudowanie gęstej sieci tanich czujników pyłu. W dalszej części pracy przedstawiono wstępne wyniki badań stężeń masowych pyłu PM_{2,5} w środowisku wewnętrznym, otrzymanych przy pomocy taniego sensora pyłu, oraz miernika optycznego Grimm, porównanych z wartościami stężeń otrzymanych metodą grawimetryczną przy użyciu samplera cząstek PM_{2,5}, firmy SKC. Wyniki pomiarów stężeń PM_{2,5} otrzymanych przy pomocy czujnika pyłu różniły się od wyników pomiarów otrzymanych metodą grawimetryczną, o około 100% (odchylenie względne), podczas gdy tak wyznaczone odchylenie stężeń otrzymanych miernikiem Grimm'a wynosiło około 40%. Otrzymane wyniki wskazują, że aktualnie sensory pyłu mogą być wykorzystane jedynie do wstępnej analizy zapylenia powietrza, ale jak się wydaje mogą być z powodzeniem stosowane do pomiarów/badań dynamiki zmian stężeń pyłu w czasie prawie (quasi) rzeczywistym. Zwiększenie dokładności wyznaczania stężeń pyłu PM_{2,5} wymaga poprawy procedury kalibracji czujników a w dalszej kolejności opracowania technologii pomiarów stężeń pyłu przy pomocy zaawansowanych metod opracowywania danych pomiarowych, korygowanych w oparciu o specyficzną charakterystykę fizykochemiczną cząstek aerozolu w konkretnym receptorze (Internet Rzeczy).

1. WPROWADZENIE

W szeregu miast polskich muszą zostać podjęte działania obniżające poziom stężeń pyłu. Muszą one objąć, między innymi:

* Politechnika Śląska, Katedra Ochrony Powietrza, Gliwice.

** Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Zakład Szkodliwości Biologicznych i Immunologii, Sosnowiec.

*** Wyższa Szkoła Bankowa w Gdańsku, Centrum Studiów Zaawansowanych IBM, Gdańsk.

1. Określenie zakresu informacji niezbędnych do wyznaczenia narażenia mieszkańców na zanieczyszczenia powietrza.

2. Hierarchizację informacji w aspekcie oceny narażenia na różnych poziomach dokładności w odniesieniu do narażenia aktualnego i prognozowanego.

3. Opracowanie syntetycznego wskaźnika zagrożeń zdrowia wynikających z ekspozycji na zanieczyszczenie powietrza w konkretnym mieście (lokalny wskaźnik zagrożenia).

4. Opracowanie procedury działania dla władz miasta dla różnych poziomów lokalnego wskaźnika zagrożenia.

5. Opracowanie narzędzi wspomagania efektywnych decyzji w zakresie inwestycji technicznych obniżających narażenie na poziomie lokalnym (dzielnice, osiedla).

Działania te będą bardzo kosztowne, przede wszystkim w zakresie inwestycji proekologicznych, jak również w odniesieniu do konieczności zainstalowania stosownych urządzeń pomiarowych, kontrolujących stężenia zanieczyszczeń, zarówno przed, jak i w trakcie działań redukujących emisję zanieczyszczeń, oraz po ich zakończeniu (bądź po zakończeniu wybranych etapów działań). Jednakże, dzięki znacznemu przyspieszeniu rozwoju technologii pomiarów optycznych pyłu w ostatniej dekadzie możliwe będzie zastosowanie dla celów kontroli jakości powietrza sieci sensorowych, co powinno umożliwić przy pomocy niewielkich nakładów finansowych, otrzymywanie ciągłego strumienia informacji o poziomie i dynamice zmian stężeń pyłu. W szczególności, stosowanie sieci sensorowych pozwoli otrzymywać dane o poziomie stężenia pyłu respirabilnego ($PM_{2.5}$) praktycznie w czasie rzeczywistym. Będzie więc możliwe ustalenie precyzyjnej dynamiki zmian stężenia, co jest trudne do przecenienia. Do tej pory wyznaczenie stężenia $PM_{2.5}$ metodą grawimetryczną, wymaga często poboru pyłu przez dobę, a niekiedy nawet dłużej.

Zbudowanie gęstej sieci tanich czujników pyłu pozwoliłoby także podnieść jakość prognoz niekorzystnych skutków zdrowotnych narażenia populacji generalnej na aerozol, zarówno w środowisku zewnętrznym, jak i wewnętrznym. Jak wiadomo, precyzyjne prognozy oddziaływania zanieczyszczeń powietrza na zdrowia, wymagają, między innymi, znacznego zagęszczenia punktów pomiarowych, czego nie można osiągnąć poprzez istotne zwiększenie liczby stacji monitoringowych.

Działanie czujników pyłu opiera się na analizie światła rozproszonego na cząstkach znajdujących się w niewielkiej objętości powietrza w przestrzeni roboczej czujnika. W wyniku pomiaru otrzymuje się stężenie liczbowe cząstek aerozolu w poszczególnych frakcjach. Stężenie liczbowe jest następnie automatycznie przeliczane na stężenie masowe przy założeniu, że badane cząstki są kulami, o jednostkowej gęstości (1 g/cm^3). Może to być źródłem poważnych błędów w sytuacji, gdy znaczna część cząstek aerozolu ma inny kształt, silnie odbiegający od kulistego, oraz cechuje się inną gęstością. Drugim źródłem błędów jest fakt, że klasyfikacja cząstek według ich wielkości do poszczególnych frakcji jest realizowana w czujnikach w oparciu o średnicę optyczną, a frakcje $PM_{2.5}$, PM_5 i PM_{10} są definiowane, co do zasady, w oparciu o średnicę aerodynamiczną. Tymczasem, zależność między średnicą optyczną a średnicą aerodynamiczną może się znacząco zmieniać przy zmianie morfologii cząstki i jej składu chemicznego, zwłaszcza na powierzchni

cząstki. Przykładowo, cząstki pyłu zawierające w swej warstwie powierzchniowej głównie węgiel elementarny (np. sadzę) przede wszystkim absorbują światło, natomiast cząstki o powierzchni składającej się głównie z siarczanów – rozpraszają światło. Dyfrakcja światła zależy także od rozmiarów cząstek. Przykładowo, najsilniej rozprasza światło frakcja cząstek drobnych (fine particles), tj. PM_1 i $PM_{2.5}$. Jak widać, zależność między stężeniem masowym wskazanym przez czujniki a stężeniem masowym otrzymanym metodą grawimetryczną jest bardzo złożona i zależy od charakterystyki badanego aerozolu, który z kolei zależy od szeregu parametrów, takich jak charakterystyka największych emitatorów pyłu, topografia terenu, warunki meteorologiczne itp.

Badania nad sensorami do pomiaru stężeń pyłu rozwijają się bardzo intensywnie [1–4], [6]. Ostatnie podsumowanie dotychczasowych badań nad wykorzystaniem do oceny jakości powietrza sensorów nisko-kosztowych, prowadzonych od czterech lat, między innymi przez: RIVM, TNO, NILU, Ricardo E&E (AEA), VITO, IUTA, oraz przez JRC, a także przez ATMOTERM (system hybrydowy: sensorowo-modelowy w Dąbrowie Górniczej) odbyło się w Utrechcie, Holandia, w dniu 13 lutego 2017 r. [5]. Seminarium zostało zorganizowane przez RIVM (holenderski Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego), wspólnie z JRC (Wspólne Centrum Naukowe Komisji Europejskiej). Na seminarium wyrażano przekonanie, że poważnym błędem byłoby nieuwzględnianie niskokosztowych sieci sensorowych, które mogą być niezwykle cennym uzupełnieniem oficjalnych sieci monitoringów krajowych, pod warunkiem zsynchronizowania ich za pomocą odpowiedniego modelowania kalibracyjnego.

Przedstawione dane uzasadniają intensyfikację badań nad sieciami sensorowymi do monitoringu aerozolu, zwłaszcza pyłu respirabilnego $PM_{2.5}$.

Celem strategicznym podjętych badań jest opracowanie nowej metody pomiarowej, która będzie oparta na wykorzystaniu sieci mierników sensorowych. Wartości stężeń pyłu otrzymywane z sieci sensorowych będą przeliczane przy pomocy specjalnego algorytmu na domniemane poziomy stężenie, które byłyby otrzymane przy użyciu urządzeń grawimetrycznych. Weryfikacja tej metody będzie polegała na systematycznym porównywaniu otrzymanych wyników z sieci monitoringowych z poziomami stężeń otrzymywanymi na stacjach monitoringowych. Pierwszym etapem planowanej pracy jest analiza możliwości monitorowania stężeń pyłu respirabilnego przy pomocy czujników optycznych, której wstępne wyniki przedstawiono w niniejszym artykule.

2. METODYKA

Badania przeprowadzono w dwóch mieszkaniach: w Katowicach i w okolicach Sosnowca (województwo śląskie), w których jednocześnie mierzono stężenia pyłu metodą grawimetryczną i optyczną (dwoma przyrządami). Do badań użyto sampler SKC (USA) z głowicą posiadającą selektor pyłu grubego o średnicy odcięcia $2,5 \mu\text{m}$, optyczny miernik pyłu firmy Grimm (Niemcy) – model 1.108, oraz tani laserowy sensor pyłu wyprodukowany przez firmę Shenzhen More-Suns Electronics Co., Ltd. (Chiny).

Wszystkie jednostki miernika Grimm serii 1.100 wykorzystują technologię rozpraszania światła do zliczania pojedynczych cząstek, przy czym jako źródło światła wykorzystywany jest laser półprzewodnikowy. Rozproszony sygnał z cząstki przechodzącej przez wiązkę lasera jest skupiany pod kątem około 90° w lustrze i odbijany (przenoszony) do diody odbiorczej. Sygnał diody przechodzi, po odpowiednim wzmocnieniu, do wielokanałowego klasyfikatora sygnału. Następnie, analizator wysokości impulsu klasyfikuje sygnał transmitowany w każdym kanale. Wartości te mogą być wyświetlane, a także przechowywane na karcie pamięci danych i mogą być przesyłane do komputera w celu dalszej analizy.

Powietrze jest zasysane do urządzenia za pomocą wewnętrznej pompy z wydajnością 1,2 litra / minutę. Próbka przechodzi przez tzw. komórkę próbki, omija detektor diody laserowej i jest zbierana na filtrze PTFE o średnicy 47 mm. Próbkę osadzoną na filtrze można zważyć w celu weryfikacji wyznaczonej optycznie masy pobranego aerozolu. Dodatkowo, można przeprowadzić dalszą analizę chemiczną zdeponowanych cząstek pyłu. Pompa dostarcza również niezbędne czyste powietrze osłonowe, które jest filtrowane i przechodzi przez regulator powietrza osłonowego z powrotem do komory optycznej. Ma to na celu zapobieganie kontaminacji pyłu w zespole laserowo-optycznym. Ten wolny od cząstek strumień powietrza jest również używany do testu zerowego odniesienia podczas autokalibracji.

Sensory pyłu są niewielkimi gabarytowo miernikami pasywnymi zaopatrzonymi w miniaturowy laser. Zliczanie obecnych w przestrzeni pomiarowej cząstek pyłu i ich klasyfikacja następuje wyłącznie w oparciu o analizę optyczną. Firma nie podaje żadnych szczegółów konstrukcyjnych, ale należy sądzić, że wyznaczanie stężeń liczbowych w poszczególnych frakcji pyłu i ich przeliczanie na stężenia masowe następuje przy założeniu, że wszystkie cząstki są kulami o gęstości 1 g cm^{-3} .

Wykorzystywany w badaniach sampler firmy SKC składa się z głowicy z filtrem podłączonej do zasilanej akumulatorem pompy, zaopatrzonej w urządzenie elektroniczne zapewniające stałą wydajność pompy w trakcie całodobowych pomiarów. Głowica pomiarowa zaprojektowana do poboru cząstek pyłu $\text{PM}_{2.5}$ wykorzystuje do separacji cząstek grubszych zjawisko inercjalnej impakcji (w przeciwieństwie do innych głowic, gdzie jako selektory pyłu grubego stosuje się cyklony).

W trakcie pomiarów odczytywano co godzinę wyniki stężeń frakcji PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, oraz PM_1 wskazywane czujnikiem. Również, co godzinę zapisywany był odczyt stężeń tych frakcji pyłów mierzonych miernikiem Grimm'a. Uśrednione, dobowe wartości stężeń pyłu $\text{PM}_{2.5}$ porównywano następnie ze stężeniem masowym $\text{PM}_{2.5}$, otrzymany metodą grawimetryczną przy użyciu samplera SKC.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Wstępne wyniki porównawcze stężeń masowych pyłu PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ i PM_1 otrzymane w środowisku wewnętrznym za pomocą pasywnego sensora optycznego, oraz la-

serowego licznika cząstek Grimm zamieszczono w tabeli 1. Są to stężenia całodobowe, uśrednione z odczytów godzinnych. Jak widać, stężenia wszystkich frakcji pyłu otrzymane sensorem były na ogół znacznie większe od stężeń otrzymanych miernikiem Grimm. Wyjaśnienie przyczyn występujących różnic wymaga dalszych badań. Można przypuszczać, że jednym z powodów jest różnica w pobieraniu powietrza; miernik Grimm jest miernikiem aktywnym a sensor jest miernikiem pasywnym. Należy jednak podkreślić, iż pomimo tych różnic, udziały frakcji $PM_{2,5}$, oraz PM_1 w pyłe zawieszonym PM_{10} wyznaczone obydwoma miernikami były niemal identyczne. Stosunek $PM_{2,5}/PM_{10}$ wyniósł 0,82 oraz 0,89 odpowiednio dla wyników otrzymanych miernikiem Grimm i sensorem, natomiast stosunek PM_1/PM_{10} wyniósł odpowiednio 0,63 i 0,60.

Tabela 1. Wyniki stężeń frakcji pyłu PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 otrzymane w środowisku wewnętrznym za pomocą pasywnego sensora optycznego oraz laserowego licznika cząstek GRIMM

Data	Stężenie frakcji pyłu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			Stężenie frakcji pyłu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			$C_{\text{GRIMM}}/C_{\text{Sensor}}$		
	Sensor PM_{10}	Sensor $PM_{2,5}$	Sensor PM_1	GRIMM PM_{10}	GRIMM $PM_{2,5}$	GRIMM PM_1	PM_{10}	$PM_{2,5}$	PM_1
27.10.2017	16,0	15,0	11,0	6,6	4,0	3,4	0,41	0,27	0,31
30.10.2017	4,0	3,0	3,0	2,3	1,4	1,0	0,57	0,47	0,33
03.11.2017	15,0	15,0	11,0	6,4	3,5	2,9	0,43	0,23	0,26
08.11.2017	32,1	31,1	19,0	9,7	8,3	7,6	0,30	0,28	0,40
21.11.2017	23,5	22,0	15,0	7,0	6,1	5,5	0,30	0,28	0,40
22.11.2017	43,0	34,1	28,0	13,7	12,3	11,3	0,32	0,36	0,40
17.12.2017	58,7	51,2	33,3	52,0	37,1	33,4	0,89	0,72	1,00
04.01.2018	14,9	13,3	9,2	5,6	5,1	4,5	0,38	0,38	0,49
07.01.2018	62,9	56,3	39,2	24,2	23,9	21,9	0,38	0,42	0,56
14.01.2018	12,0	11,0	9,0	2,8	2,8	2,6	0,23	0,25	0,29
20.01.2018	55,3	50,0	34,0	18,1	17,5	15,8	0,32	0,35	0,46
28.01.2018	135,8	117,8	74,5	41,4	41,1	38,8	0,30	0,35	0,52
03.03.2018	71,4	64,3	43,1	28,1	21,5	18,1	0,39	0,33	0,42
Średnia	41,9	37,2	25,3	16,8	13,8	10,5	0,40	0,36	0,45

W tabeli 2 przedstawiono dobowe wyniki stężeń pyłu $PM_{2,5}$ wyznaczone metodą grawimetryczną, z użyciem samplera SKC, oraz optyczną, otrzymane przy pomocy pasywnego sensora optycznego i aktywnego miernika Grimm.

W ostatnich dwóch kolumnach tabeli 2 zamieszczono wskaźniki odchylenia od stężenia grawimetrycznego (Δ), zdefiniowane następująco:

$$\Delta_{\text{sensor}} = \frac{|C_{\text{graw}} - C_{\text{sensor}}|}{C_{\text{graw}}}, \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{Grimm}} = \frac{|C_{\text{graw}} - C_{\text{Grimm}}|}{C_{\text{graw}}}. \quad (2)$$

Tabela 2. Wstępne wyniki stężeń pyłu respirabilnego PM_{2,5} w środowisku wewnętrznym, otrzymane przy pomocy metody grawimetrycznej (miernik SKC) oraz przy pomocy mierników optycznych.

Data	Stężenie pyłu PM _{2,5} [$\mu\text{g m}^{-3}$]			$\frac{C_{\text{graw}}}{C_{\text{sensor}}}$	$\frac{C_{\text{graw}}}{C_{\text{Grimm}}}$	Δ_{sensor} [%]	Δ_{Grimm} [%]
	C_{graw}	C_{sensor}	C_{Grimm}				
27.10.2017	12,4	15,0	4,0	0,83	3,10	21,0	67,7
08.11.2017	17,3	30,0	8,3	0,58	2,08	73,2	52,0
22.11.2017	18,3	39,0	12,3	0,47	1,49	113,1	32,8
17.12.2017	27,5	51,0	37,1	0,54	0,74	85,4	34,9
04.01.2018	10,4	13,0	5,1	0,80	2,04	25,0	51,0
07.01.2018	24,1	57,2	23,9	0,41	1,01	137,3	0,8
14.01.2018	4,2	11,5	2,8	0,37	1,50	173,8	33,31
20.01.2018	23,0	48,5	17,5	0,47	1,31	110,9	23,9
28.01.2018	46,6	117,6	41,1	0,40	1,13	152,4	11,8
03.03.2018	31,0	64,3	21,5	0,48	1,44	107,4	30,6
Średnia	21,5	44,7	17,4	0,54	1,58	99,97	33,9

Jak widać, stosunek stężeń otrzymanych metodą grawimetryczną do stężeń otrzymanych sensorem ($C_{\text{graw}}/C_{\text{sensor}}$) wynosił średnio 0,54 a dla pomiarów realizowanych przy pomocy miernika Grimm ($C_{\text{graw}}/C_{\text{Grimm}}$) – 1,58.

Średnia wartość wskaźnika odchylenia od stężenia grawimetrycznego wynosiła około 34% dla wyników pomiarów przeprowadzonych miernikiem Grimm, oraz 100% dla wyników otrzymanych sensorem. Pozwala to stwierdzić, że pomiary stężeń pyłu PM_{2,5} wykonywane miernikiem Grimm są znacznie dokładniejsze niż pomiary realizowane testowanym sensorem. Tym niemniej, 100-procentowe odchylenie od stężenia grawimetrycznego, charakteryzujące pomiary sensorowe stężeń pyłu PM_{2,5} nie przekreśla tej metodyki pomiarów. Należy pamiętać, że sensory są około dwudziestokrotnie tańsze niż mierniki firmy Grimm, oraz są wielokrotnie mniejsze i lżejsze. Można je stosować w badaniach dynamiki zmian stężeń i budować złożone sieci pomiarowe składające się z dużej liczby czujników. Szersze zastosowanie czujników do monitorowania stężeń pyłu respirabilnego wymaga jednak dalszych badań w celu opracowania odpowiednich algorytmów pozwalających przeliczać stężenia otrzymane sensorami na stężenia, które byłyby otrzymane metodami grawimetrycznymi. Same zależności korelacyjne do tego celu nie wystarczą, gdyż korelacje będą się zmieniać w zależności od dominującego składu chemicznego cząstek pyłu, a zwłaszcza składu chemicznego zewnętrznej warstwy cząstek pyłu, jak również od morfologii cząstek.

Wyznaczenie stosownych algorytmów będzie szczególnie ważne w przypadku pomiarów w powietrzu atmosferycznym. W oparciu o aktualny stan wiedzy można założyć, że dla wybranych obszarów, zmiana charakterystyki fizykochemicznej aerozolu będzie ściśle uzależniona od warunków meteorologicznych. Zatem, opracowanie bazy

danych parametrów fizyko-chemicznych cząstek aerozolu powiązanych z parametrami meteorologicznymi umożliwi opracowanie stosownego algorytmu:

$$C_{\text{graw}} = f(C_{\text{sensor}}, \text{współrzędne receptora, parametry meteorologiczne})$$

Pozwoli to przeliczyć stężenia masowe otrzymane sensorami na poprawne stężenia masowe, które byłyby otrzymane przy użyciu standardowej aparatury stosowanej na stacjach monitoringowych. Wydaje się, że do osiągnięcia tego celu niezbędne jest zastosowanie zaawansowanych metod analizy danych, opartych o tzw. Internet Rzeczy.

4. WNIOSKI

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań stężeń masowych pyłu $PM_{2.5}$ w środowisku wewnętrznym, otrzymanych przy pomocy taniego sensora pyłu, oraz miernika optycznego Grimm, porównanych z wartościami stężeń otrzymanych metodą grawimetryczną przy użyciu samplera cząstek $PM_{2.5}$, firmy SKC.

Odchylenie poziomów stężeń $PM_{2.5}$ otrzymanych przy pomocy czujnika pyłu od wyników pomiarów otrzymanych metodą grawimetryczną, wynosiło około 100%, podczas gdy tak wyznaczone odchylenie wyników otrzymanych miernikiem Grimma wynosiło około 40%.

Aktualnie sensory pyłu mogą być wykorzystane jedynie do wstępnej analizy zapylenia powietrza, ale jak się wydaje mogą być z powodzeniem stosowane do pomiarów/badań dynamiki zmian stężeń pyłu w czasie prawie (quasi) rzeczywistym.

Zwiększenie dokładności wyznaczania stężeń pyłu $PM_{2.5}$ wymaga poprawy procedury kalibracji czujników, a w dalszej kolejności opracowania technologii pomiarów stężeń pyłu przy pomocy zaawansowanych metod opracowywania danych pomiarowych, korygowanych w oparciu o specyficzną charakterystykę fizykochemiczną cząstek aerozolu w konkretnym receptorze.

Praca była realizowana w ramach badań statutowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach oraz Instytutu Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu.

LITERATURA

- [1] CASTELL N., DAUGE F.R., SCHNEIDER P., VOGT M., LERNER U., FISCHBAIN, BRODAY D., BARTNOVA A., *Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates?* Environment International, 2017, Vol. 99, 293–302.
- [2] HOLSTIUS D.M., PILLARISSETTI A., SMITH K.R., SETO E., *Field calibrations of a low-cost aerosol sensor at a regulatory monitoring site in California.* Atmos. Meas. Tech., 2014, Vol. 7, 1121–1131.
- [3] JOHNSON K.K., BERGIN M.H., RUSSEL A.G., HAGLER G.S., *Using low cost sensors to measure ambient particulate matter concentrations on on-road emission factors.* Atmos. Meas. Tech. Discuss., 2016, DOI: 10.5194/amt-2015-331.

- [4] TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED, *PM2.5/PM10 Particle sensor analog front-end for air quality monitoring design*, TI Report TIDUB65C, 2016.
- [5] Utrecht (2017). Link do strony internetowej: <https://www.samenmetenaanluchtkwaliteit.nl/minutes-intl-meeting-air-quality-sensors-13-2-2017>
- [6] WANG Y., LI J., ZHANG Q., JIANG J., BISWAS P., *Laboratory evaluation and calibration of three low-cost particle sensors for particulate matter measurement*, *Aerosol Science and Technology*, 2015, Vol. 49, 1063–1077.

ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF MONITORING OF THE CONCENTRATION LEVEL OF RESPIRABLE PARTICLES USING OPTICAL SENSORS

It was indicated that for many reasons it is very important to build a dense network of cheap dust sensors. The paper presents preliminary results of the measurements of PM_{2.5} mass concentrations in the indoor environment, obtained with the use of a cheap dust sensor, and the Grimm optical device, compared with the values obtained using the gravimetric method. These research indicate that the results of measurements of PM_{2.5} concentrations obtained with the use of a dust sensor differed from the results obtained by gravimetric method, by about 100% (relative deviation), while the so-determined deviation of concentrations obtained with the Grimm particle counter was about 40%.

Therefore, it can be concluded that currently dust sensors can be used only for preliminary analysis of the concentration of airborne particles, but it seems that they can be successfully used for measurements / studies of dynamics of changes in PM_{2.5} concentrations in almost (quasi) real time. Increasing the accuracy of determination of PM_{2.5} concentrations requires improvement of the sensor calibration procedure and further the development of technology for measuring PM_{2.5} concentrations by means of advanced methods of measuring data analysis, corrected on the basis of the specific physicochemical characteristics of aerosol particles in a specific sampling point.

Halina PAWLAK-KRUCZEK*
Krystian KROCHMALNY*

DESTRUKCJA CHLOROWANYCH MIKROZANIECZYSZCZEŃ W PYŁOWEJ KOMORZE PALENISKOWEJ

W pracy przedstawiono badania nad zachowaniem się toksycznych związków pochodzących ze spalania paliw odpadowych. Celem badań było zbadanie możliwości i skuteczności redukcji chlorowanych mikrozanieczyszczeń w komorze spalania opalanej węglem brunatnym. Stopień redukcji/rozkładu chlorowanych węglowodorów tj. związków PCDD/F zawartych w spalinach z spalarni odpadów (MSWI) w warunkach kotła pyłowego wymaga badań w zależności od warunków panujących w komorze. Emisja PCDD/F z kotła pyłowego PC zintegrowanego z MSWI zależy od zawartości chloru w spalonym węglu oraz zawartości związków chlorowanych w spalinach pochodzących z MSWI. Aby zredukować PCDD/PCDF, należy dobrać odpowiednie warunki spalania pyłu węgla brunatnego. Poprzez zmianę następujących parametrów można zoptymalizować proces spalania: temperatura, czas przebywania, stężenie O₂ (CO, SC), turbulencja, przy czym należy te parametry rozpatrywać łącznie. W pracy tej skoncentrowano się na określeniu emisji związków organicznych ze spalania węgla brunatnego z dodatkiem modelowych związków chlorowanych, tzn. hexachlorobenzenu (HCB), którego termiczne zniszczenie jest podobne lub trudniejsze niż PCDD/F.

1. WSTĘP

Redukcja/destrukcja związków PCDD/F zawartych w spalinach ze spalania komunalnych odpadów stałych (ang. *municipal solid waste incineration* – MSWI) w warunkach kotła pyłowego jest jednym z problemów występujących w technologii MSWI. Związki PCDD/F powstają prawie w każdym procesie spalania w obec-

* Politechnika Wroclawska, W9/Z1, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

ności związków prekursorowych zawierających węgiel, tlen, wodór i atomy fluorowców [1].

Emisja związków PCDD/F z kotła pyłowego PC zintegrowanego z MSWI może nastąpić na skutek spalania węgla zawierającego chlor i/lub dostania się spalin do kotła. Aby zniszczyć związki PCDD/PCDF wprowadzone do komory paleniskowej, należy odpowiednio dostosować warunki spalania. Proces spalania można zoptymalizować poprzez zmianę następujących parametrów: temperaturę, czas przebywania, stężenie O₂ (CO, SC) i turbulencję. Temperaturę, czas przebywania i turbulencję należy rozpatrywać łącznie. Wiele badań doświadczalnych pokazało, że więcej niż 90% związków PCDD/PCDF rozpada się w temperaturze 800 °C i czasie przebywania 1,5 sekundy [4]. W wyższych temperaturach wystarczy krótszy czas przebywania.

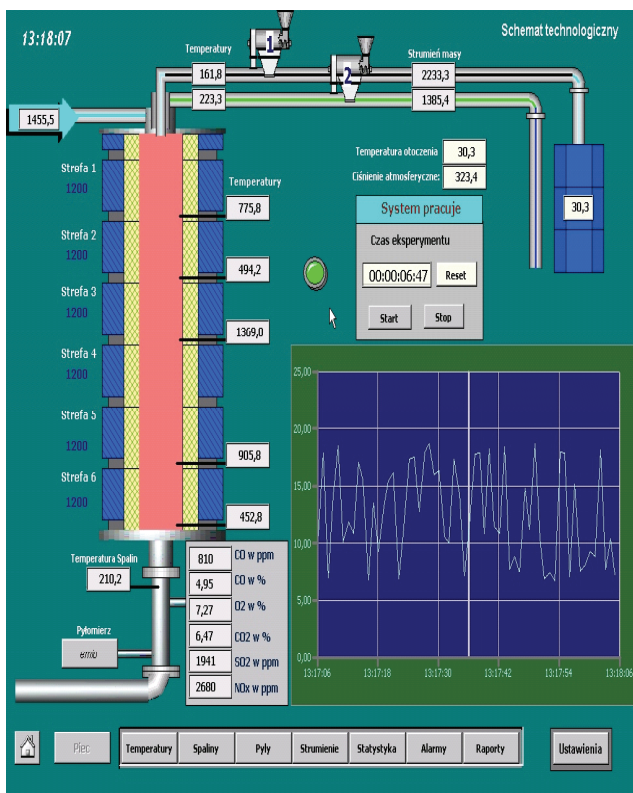
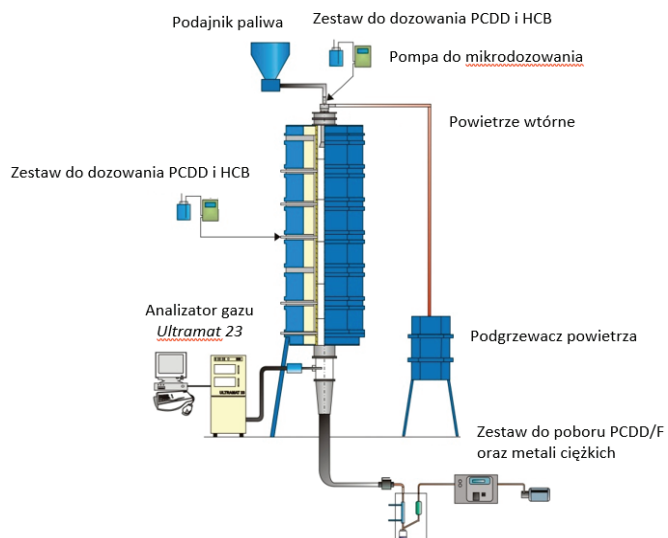
Badania przedstawione w tej pracy koncentrują się na wyznaczeniu emisji związków organicznych ze spalania węgla brunatnego z dodatkiem pewnych modelowych związków chlorowanych, takich jak heksachlorobenzen (HCB), którego termiczne zniszczenie jest podobne lub trudniejsze niż destrukcja związków PCDD/F [2, 3, 5, 6].

Celem pracy było zbadanie możliwości i skuteczności redukcji chlorowanych mikrozanieczyszczeń w warunkach komory paleniskowej opalanej węglem brunatnym.

2. BADANIA DESTRUKCJI ZWIĄZKÓW CHLOROWANYCH

2.1. STANOWISKO BADAWCZE

Badania destrukcji przeprowadzono w elektrycznie ogrzewanym reaktorze z przepływem izotermicznym (ang. *Isothermal Flow Reactor* – IFR), opalany pyłem węgla brunatnego, którego schemat przedstawiono na rysunku 1. Długość komory spalania IFR wynosi 2,5 m, a jej średnica 135 mm. Czas przebywania może być zmieniany od 0,5 do 5 sekund.



Rys. 1. Reaktor z przepływem izotermicznym

2.2. MATERIAŁY I WARUNKI BADAWCZE

We wszystkich badaniach związków chloroorganicznych użyto polskiego węgla brunatnego. Charakterystykę użytych węgla przedstawiono w tabeli 1. Wszystkie węgle pochodziły z KWB Turów. W pierwszej części badań jako modelowego związku chloroorganicznego użyto heksachlorobenzenu (HCB) C_6Cl_6 , który jest bardziej termostabilny niż związki PCDD/F. HCB dozowano do paleniska w postaci ciekłego roztworu w alkoholu.

W badaniach użyto roztworów o stężeniu HCB 10 000 ng/100 cm³, 23 000 ng/100 cm³, 46 000 ng/100 cm³ i 23 000 ng/5 cm³. Pierwsze badania przeprowadzono stosując wtryskiwanie roztworu z szybkością 100 cm³/h. Następnie w celu zmniejszenia wpływu rozpuszczalnika strumień roztworu zredukowano do 5 cm³/h. W wyniku wtryskiwania wyżej wymienionych roztworów stężenie HCB w spalinach w palenisku wynosiło odpowiednio 1700, 3900, 9400, 3900 ng/m³. Udział produktów spalania alkoholu nawet przy strumieniu 100 cm³/h wynosił mniej niż 1% całkowitej ilości spalin w komorze paleniskowej IFR.

Tabela 1. Charakterystyka paliwa (suchego).

Fuel Lignite	H ₂ O	Ash	C	H	N	S	Cl
	%	%	%	%	%	%	%
Turów I	4,34	19,00	55,65	4,81	0,52	0,92	–
Turów II	2,79	18,56	55,73	4,94	0,53	0,96	–
Turów VI	2,1	21,13	52,51	4,9	0,53	0,26	0,02
Turów IX	8,57	27,75	50,36	4,89	0,5	0,42	0,01

Próby destrukcji HCB przeprowadzono przy dwóch różnych temperaturach: 1200 i 1100 °C oraz dla dwóch lokalizacji wtrysku: wtrysk do palnika do strefy płomieniowej i wtrysk boczny do strefy popłomieniowej. W przypadku wtrysku do palnika czas przebywania zanieczyszczeń w palenisku wynosił około 5 sekund. W przypadku wtrysku do strefy popłomieniowej czas przebywania zmniejszono do ~2.5 sekund. Wszystkie rodzaje prób i ich szczegółowe parametry przedstawiono w aneksie (próby destrukcji zaznaczono na biało w tabeli 1). Ogólne parametry próby przedstawiono w tabeli 2.

Ponadto przeprowadzono próby destrukcji HCB w temperaturze 800 °C w mieszaninie gazowej azotu z tlenem w takich samych warunkach, jak w próbach z węglem brunatnym. Próby te przeprowadzono, tak aby wykazać wpływ obecności związków stałych w spalinach na destrukcję HCB. W trakcie każdej próby destrukcji najpierw spalano węgiel brunatny z wtryskiwaniem rozpuszczalnika alkoholowego, a następnie z wtryskiwaniem zanieczyszczonego roztworu. Pobrano próbki popiołu lotnego, kondensatu i spalin zaadsorbowanych na żywicy XAD i poddano je analizie. Jako dane

odniesienia przyjęto dane z prób spalania węgla brunatnego z wtryskiwaniem czystego rozpuszczalnika alkoholowego.

Tabela 2. Nastawy spalania podczas prób

Temperatura ścian reaktora	1100 °C, 1200 °C
Strumień paliwa	~0,7 kg/h–1 kg/h
Paliwo	Zmielony węgiel brunatny d < 0,2 mm
Współczynnik nadmiaru powietrza	1,1–1,3
Rozdział powietrza do spalania	
– powietrze pierwotne (zimne)	1,5 m ³ /h
– powietrze wtórne (podgrzane)	2,5 m ³ /h
Temperatura powietrza wtórnego	150°C
Strumień spalin	~6 m ³ _n /kg paliwa
Czas przebywania	~5 s (wtrysk do palnika), ~2,5 s (wtrysk boczny)
Modelowe spaliny ze spalarni MSW	
Spaliny modelowe	10, 23, 46 µg/100 cm ³ (23 µg/5 cm ³) HCB w alkoholu (wtrysk 100 cm ³ /h lub 5 cm ³ /h); 700 ng/5 cm ³ 12347PeCDD w alkoholu (wtrysk 5 cm ³ /h)
Wtrysk	Wtrysk boczny (strefa popłomienna), wtrysk do palnika

3. WYNIKI PRÓB DESTRUKCJI HCB

Wyniki prób destrukcji HCB przedstawiono w tabeli 3. Aby ocenić skuteczność redukcji HCB, unikając wpływu tła emisji, ilość niezredukowanego HCB obliczono odejmując całkowitą emisję HCB zmierzoną w próbie z wtryskiwaniem i całkowitą emisję z próby odniesienia (emisje z próby odniesienia zaznaczono na biało). Następnie obliczoną emisję porównano z wtrysniętą ilością HCB. Redukcję wtrysniętego HCB obliczono korzystając z następującego wzoru:

$$E_{HCB} = \frac{HCB_{(Ref+Meas)} - HCB_{Ref}}{HCB_{Inj}} \cdot 100\% \quad (1)$$

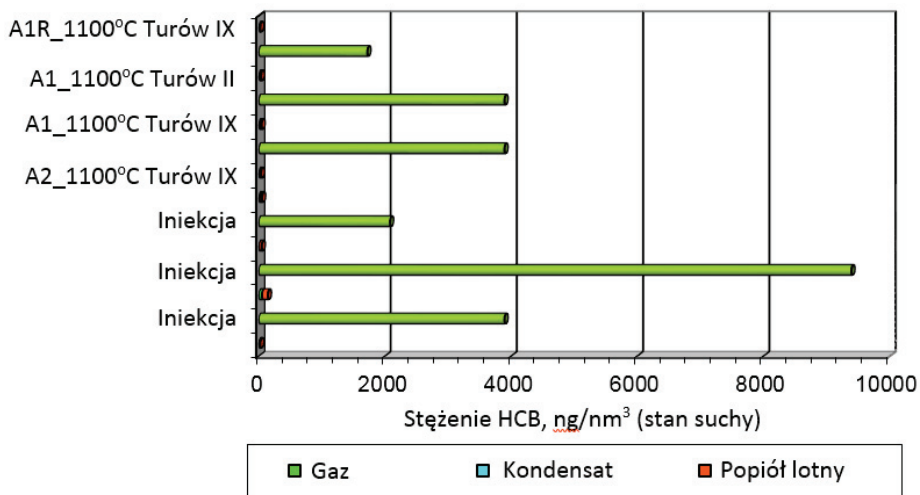
Ilość wtrysniętego HCB i ilość HCB zmierzonego na wylocie przeliczono na m³_n suchych spalin, aby ocenić skuteczność redukcji. W celu zilustrowania skuteczności destrukcji zmierzone stężenia porównano ze stężeniami wtrysniętego zanieczyszczenia (rys. 2). Rozdział HCB między produkty spalania przedstawiono na rys. 3. Główna część HCB była transportowana wraz z popiołami lotnymi, a następnie w postaci gazowej.

Tabela 3. Wyniki prób destrukcji HCB

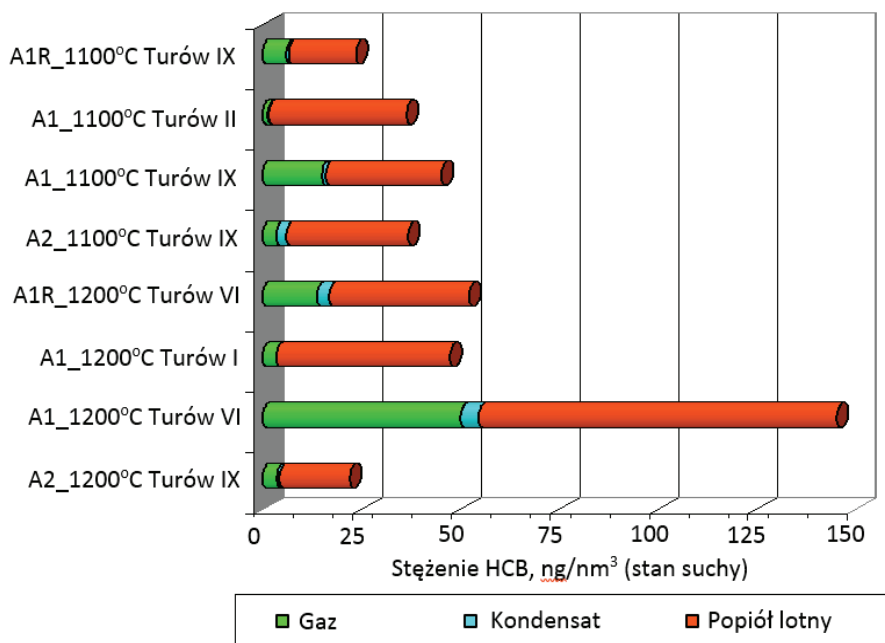
Próba	Wtrysnięta ilość HCB HCB_{inj}	XAD (gaz)	Kondensat	Popiół lotny	Całkowita ilość HCB $HCB_{(Ref+Meas)}$ HCB_{Ref}	Obliczona redukcja E_{HCB}
	ng/m^3_n (suchy)	ng/m^3_n (suchy)	ng/m^3_n (suchy)	ng/m^3_n (suchy)	ng/m^3_n (suchy)	%
Atmosfera N_2 800°C**	2220	0	0	0	0	100
Atmosfera N_2 1200°C**	2220	0	0	0	0	100
A1R_1100°C Turów IX	–	6,08	0,59	17,06	23,73	–
A1_1100°C Turów II	1722	1,39	0,26	34,84	36,49	99,26
A1_1100°C Turów IX	3894	15,02	0,94	29,42	45,38	99,44
A2_1100°C Turów IX	3894	3,43	2,64	30,87	36,94	99,66
A1R_1200°C Turów VI	–	13,87	3,08	35,44	52,39	–
A1_1200°C Turów I	2081	3,52	0	43,96	47,48	100
A1_1200°C Turów VI	9391	50,16	4,53	90,61	145,3	99,01
A2_1200°C Turów IX	3894	3,59	0,76	17,77	22,12	100

** – próby bez spalania węgla;

HCB_{Ref} – próby odniesienia – spalanie węgla brunatnego z niezanieczyszczonym roztworem.



Rys. 2. Porównanie stężenia wtrysniętego HCB i jego stężenia na wylocie z instalacji



Rys. 3. Rozdział HCB między analizowane próbki produktów spalania

3. WNIOSKI

Redukcja HCB w reaktorze izotermicznym opalanym węglem brunatnym we wszystkich próbach przekraczała 99%. W próbach w atmosferze azotowo-tlenowej ilość HCB była poniżej granicy wykrywalności, nawet w temperaturze 800 °C (tabela 2). Destrukcja HCB w próbie ze spalaniem węgla nie była całkowita, nawet w temperaturze 1200 °C. Oznacza to, że rozkład termiczny węgla jest nieco mniej skuteczny lub, że obecne gatunki węgla i popiół mogą tworzyć związki PCDD/F poprzez np. syntezę de-novo.

LITERATURA

- [1] BUMB R.R., CRUMMETT W.B., ARTIE S.S., GLEDHILL J.R., HUMMEL R.H., KAGEL R.O., LAMPARSKI L.L., LUOMA E.V., MILLER D.L., NESTRICK T.J., SHADROFF L.A., STEHL R.H., WOODS J.S., *Trace Chemistries of Fire: A Source of Chlorinated Dioxins*, Science, 1980, 210, s. 385–390.
- [2] DELLINGER B., TORRES J.L., ROBEY W.A., HALL D.L., GRAHAM J. L., *Determination of the Thermal Stability of Selected Hazardous Organic Compounds*, Hazardous Waste, 1984, 1(2), s. 137–157.

- [3] EL MEJDOUB N., SOUZI A., DELFOSSE L., *Experimental and numerical study of thermal destruction of hexachlorobenzene*, J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998, 47, s. 77–94.
- [4] HASBERG W., RÖMER R., Chem. Ingenieur Technik, 1988, 60, s. 435–443.
- [5] STANMORE B.R., *The formation of dioxins in combustion systems*, Combustion and Flame, 2004, 136, s. 398–427.
- [6] VOGG H., MERZ A., STIEGLITZ L., VEHLow J., *Chemical-Process Engineering Aspects of Dioxin Reduction in Waste Incineration Processes*. VGB Kraftwerkstechnik, 1989, 69, 693.

DESTRUCTION OF CHLORINATED MICRO-POLLUTANTS IN A BROWN COAL DUST FURNACE

The paper presents research on the behavior of toxic compounds from the combustion of municipal solid wastes MSW. The aim of the research was to examine the possibility and effectiveness of reduction of chlorinated micro impurities in a furnace fired with brown coal dust. The rate of reduction/decomposition of PCDD/F compounds contained in exhaust gases from MSWI in the conditions of a pulverized coal boiler requires testing depending on the conditions prevailing in the chamber. The emission of PCDD/F from a PC dust boiler integrated with MSWI depends on the content of chlorine in the coal being burned and the content of chlorinated compounds in the flue gas from thermal incineration of wastes. To reduce PCDD/PCDF, suitable conditions for burning brown coal dust should be selected. By changing the following parameters, the combustion process can be optimized: temperature, residence time, O₂ concentration (CO, SC), turbulence. The temperature, residence time and turbulence should be considered together. This work focuses on determining the emission of organic compounds from the combustion of lignite with the addition of some model chlorinated compounds as HexaChlorobenzene (HCB), whose thermal destruction is similar or more difficult than PCDD/F.

pył zawieszony, $PM_{2,5}$, PM_c , pierwiastki śladowe,
stężenia 1-godzinne, pobornik Streaker, analiza PIXE,
identyfikacja źródeł, PMF, Warszawa

Magdalena REIZER*, Katarzyna MACIEJEWSKA*, Katarzyna JUDA-REZLER*

ANALIZA WYNIKÓW PIERWSZEJ W POLSCE KAMPANII POMIAROWEJ SKŁADU PYŁU ZAWIESZONEGO W WYSOKIEJ ROZDZIELCZOŚCI (POBORNIK STREAKER)

Celem pracy jest identyfikacja źródeł pyłu zawieszzonego (PM) oraz analiza dobowego profilu składników pyłu, z wykorzystaniem danych o wysokiej 1-godzinnej rozdzielczości czasowej uzyskanych w ramach, przeprowadzonej po raz pierwszy w Polsce i w Europie Środkowo-Wschodniej, kampanii pomiarowej w punkcie tła miejskiego w Warszawie. Próbki $PM_{2,5}$ i PM_c zostały zebrane za pomocą dwustopniowego pobornika Streaker (PIXE International Corporation). Analiza filtrów z wykorzystaniem techniki analizy emisji promieniowania X wzbudzonego przez cząstki – protony PIXE (ang. *Particle Induced X-ray Emission*) pozwoliła na uzyskanie stężeń masowych 27 pierwiastków w 1-godzinnej rozdzielczości czasowej. Kampania pomiarowa została przeprowadzona w okresie od 18 lutego do 10 marca 2016 r. Identyfikacja źródeł dla obu frakcji PM przeprowadzona za pomocą modelu EPA PMF umożliwiła określenie 7 źródeł $PM_{2,5}$ oraz 5 źródeł PM_c . Transport drogowy był głównym źródłem PM_c (82% udziału), natomiast wtórny aerozol siarczanowy miał największy udział we frakcji drobnej (44%). Dobowe profile pierwiastków związanych z głównymi źródłami PM w Warszawie charakteryzowały się bimodalnym przebiegiem o maksymalnych stężeniach w godzinach porannych i popołudniowych.

1. WSTĘP

Aerozole atmosferyczne, a przede wszystkim pył zawieszony (PM, ang. *particulate matter*), stanowią istotny czynnik wpływający na zdrowie ludzkie oraz na jakość i stan środowiska, co prowadzi do podejmowania znacznych wysiłków w celu opracowania skutecznych metod redukcji zagrożeń, jakie niesie ze sobą zanieczyszczenie tymi substancjami. Znane są wyniki wielu badań wiążących narażenie na PM z występowaniem liczą-

* Politechnika Warszawska, Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska, ul. Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa.

nych chorób, w tym zwłaszcza układu krążenia i układu oddechowego, jak również ze wzrostem ryzyka przedwczesnego zgonu, np. [1, 2]. W przypadku oddziaływania na środowisko, aerozole – poza zjawiskami takimi jak zmniejszenie widoczności czy udział w powstawaniu kwaśnych opadów – mają szczególne znaczenie dla klimatu planety, poprzez szereg bezpośrednich i pośrednich oddziaływań i sprzężeń zwrotnych, wpływających na globalny bilans radiacyjny oraz cyrkulację hydrologiczną, jednakże ze względu na stopień złożoności tych zjawisk, ich zrozumienie i opis pozostają dotychczas niepełne [3].

Szereg właściwości pyłu, w tym przede wszystkim rozmiar jego cząstek oraz ich skład chemiczny, mają decydujące znaczenie dla rodzaju i wielkości jego oddziaływań. Najczęściej badanymi frakcjami uziarnienia są PM_{10} , $PM_{2,5}$ oraz PM_c , czyli cząstki pyłu o średnicach aerodynamicznych odpowiednio poniżej 10 μm , poniżej 2,5 μm oraz pomiędzy 2,5 a 10 μm . Skład chemiczny pyłu atmosferycznego zależy przede wszystkim od rodzaju naturalnego bądź antropogenicznego źródła lub procesu, z którego został wyemitowany oraz od przebiegu procesów tworzenia w atmosferze cząstek wtórnych. Pomimo zjawisk dyfuzji i transportu oraz transformacji w atmosferze, w pyłe zawieszonym stwierdza się charakterystyczne składniki oraz ich stosunki zmieszania, co pozwala wnioskować o źródle jego pochodzenia. Jednakże, tylko nieliczne pierwiastki czy substancje składowe pyłu jednoznacznie wskazują na konkretny rodzaj źródła, co wymusza zastosowanie metod wielowymiarowej analizy statystycznej, pozwalającej na jednoczesną identyfikację różnych typów źródeł (SA, ang. *source apportionment*) oraz ich udziałów w stężeniach PM obserwowanych w danym receptorze [4]. Wiele źródeł antropogenicznych, jak np. transport drogowy czy spalanie paliw, charakteryzuje się dużą zmiennością w czasie, a ich względne udziały w PM wahają się znacznie w perspektywie zaledwie kilku godzin [5].

Celem niniejszej pracy jest identyfikacja źródeł pyłu na podstawie jego składu pierwiastkowego określonego w wysokiej rozdzielczości czasowej. Przeprowadzona po raz pierwszy w Polsce, a także w Europie Środkowo-Wschodniej, kampania pomiarowa 1-godzinnych stężeń składników pyłu miała na celu zwiększenie precyzji identyfikacji źródeł pyłu i lepsze zrozumienie ich charakteru, dzięki uwzględnieniu zmienności ich aktywności w ciągu doby.

2. MATERIAŁY I METODY

Prezentowane badania pochodzą z 3-tygodniowej kampanii pomiarowej przeprowadzonej w okresie 18.02–10.03.2016 r. w Warszawie, w punkcie pomiarowym zlokalizowanym na terenie Filtrów Warszawskich Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji (MPWiK). Przyrządy pomiarowe umiejscowiono na otwartym terenie, w odległości przekraczającej 100 m od najbliższych zabudowań oraz ulic (za wyjątkiem asfaltowej drogi wewnętrznej MPWiK o pomijalnym natężeniu ruchu), w punkcie określonym jako reprezentatywny dla tła miejskiego Warszawy na podstawie analizy własnej wyników modelowania dyspersji zanieczyszczeń powietrza (dane niepublikowane).

1-godzinne próbki $PM_{2,5}$ i PM_c zbierane były za pomocą pobornika Streaker (PIXE International Corporation), wypożyczonego z Narodowego Instytutu Fizyki Nuklearnej (INFN) we Florencji (rys. 1A). Pobornik wyposażony jest we wstępny impaktor PM_{10} , uniemożliwiający penetrację większych cząstek do urządzenia. Przepływ przez Streaker wymusza gwałtowną zmianę kierunku strugi powietrza, prowadząc do separacji frakcji PM_c na pierwszym z filtrów (folia Kapton), a pozostałe cząstki ($PM_{2,5}$) przemieszczane są dalej i osadzone w drugim etapie na filtrze z materiału Nuclepore. Oba filtry osadzone są w okrągłej kasecie, która obraca się powoli ze stałą prędkością kątową. Dzięki temu, cząstki osadzają się w postaci wąskich pasków ułożonych promieniście wokół obwodu (rys. 1B), co pozwala na późniejszą analizę próbek w odstępach 1-godzinnych. Prędkość obrotu dobrano w taki sposób, by na jednej parze filtrów pobór trwał 168 h, co odpowiada długości 1 tygodnia. Prędkość przepływu powietrza przez Streaker to $1 \text{ dm}^3/\text{min}$. W trakcie pomiarów rejestrowano także zmienne meteorologiczne (temperaturę, ciśnienie, wilgotność względną, prędkość i kierunek wiatru oraz wysokość opadu) za pomocą stacji pogodowej Vantage Pro2 firmy Davis.



Rys. 1. Pobornik Streaker – PIXE International Corporation (A) oraz filtr z materiału Nuclepore z pyłem $PM_{2,5}$ zebrany w ciągu 1 tygodnia (B). Fot.: M. Reizer

Próbki zebrane przez pobornik Streaker na trzech parach filtrów zostały poddane analizie z wykorzystaniem techniki analizy emisji promieniowania X wzbudzonego przez cząstki – protony (PIXE, ang. *particle induced X-ray emission*). Jest to jedna z metod analizy spektralnej, pozwalająca na oznaczenie w próbce w krótkim czasie jednocześnie wielu pierwiastków (o liczbie atomowej $Z > 10$), z których wiele stanowi markery najważniejszych źródeł emisji PM. Dzięki temu, PIXE stanowi dobre narzędzie pozyskiwania danych dla celów identyfikacji źródeł pyłów z wykorzystaniem modeli receptorowych. Analizy zostały wykonane w laboratorium LABEC INFN, wyposażonym w 3 MV akcelerator Tandetron. Napromieniowanie kolejnych fragmentów filtrów, odpowiadających 1-godzinnym próbkom PM uzyskano za pomocą zewnętrznego działła protonowego, z wiązką o przekroju ok. 2 mm^2 i energii 3.2 MeV, przy natężeniu między 30 a 300 nA. Rozpędzone protony powodują wybitcie elektronów z atomów pierwiast-

ków obecnych w próbce, a ich miejsce zajmują elektrony pochodzące z wyższych powłok, emitując przy tym kwant promieniowania X, charakterystycznego dla danego pierwiastka. Uzyskane widma są analizowane komputerowo, a stężenia poszczególnych pierwiastków wyliczane są na podstawie porównania do standardowych wzorców. W zależności od pierwiastka, progi detekcji wahają się w przedziale 1–20 ng/m³, zaś niepewność pomiaru wynosi od kilku do ok. 25%. Dla lżejszych pierwiastków zastosowano korekcję ze względu na efekt auto-absorpcji promieniowania, zgodnie z metodyką opracowaną przez LABEC [5]. Łącznie analizie poddano próbki odpowiadające ok. 500 1-godzinnym pomiarom, osobno we frakcjach PM_{2,5} i PM_c.

Wyniki uzyskane z analizy PIXE wykorzystano w modelu receptorowym PMF (ang. *positive matrix factorization*) – dodatniej faktoryzacji macierzy, z użyciem oprogramowania PMF 5.0 opracowanego przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (EPA). PMF to model pozwalający określić profile chemiczne wyróżnionych źródeł pyłu oddziałujących na receptor, oraz wielkość wpływu tych źródeł na obserwowane stężenia PM, na podstawie danych o stężeniach poszczególnych substancji chemicznych (w tym wypadku pierwiastków) stwierdzonych w próbkach pyłu. Jest to zaawansowana technika analizy czynnikowej, wykorzystująca informację o niepewności pomiarów do ważenia wartości stężeń oraz nakładająca ograniczenie nieujemności wyników uzyskiwanych na drodze obliczeń ważoną metodą najmniejszych kwadratów [4].

3. WYNIKI I DYSKUSJA

W analizowanym okresie oznaczano jednocześnie metodą grawimetryczną średnie dobowe stężenia PM_{2,5}. Średnie stężenie PM_{2,5} w tym czasie wyniosło 27,7 µg/m³ (odchylenie standardowe 11 µg/m³); minimalną wartość (7,2 µg/m³) odnotowano w dniu 22.02.2016, zaś najwyższą (49,9 µg/m³) w dniu 27.02.2016. W okresie kampanii pomiarowej panowały warunki meteorologiczne typowe dla końca zimy w Polsce centralnej, charakteryzujące się dużą zmiennością pogody. Średnia dobowa temperatura powietrza wyniosła ok. 3 °C (min. –1 °C, max. 8 °C), obserwowano wysoką wilgotność powietrza (średnio 87%) i dość zmienne ciśnienie atmosferyczne (od 998 do 1021 hPa), związane z przechodzeniem przez Polskę kolejnych układów barycznych, początkowo związanych z cyrkulacją południowo-zachodnią, a następnie wschodnią i południowo-wschodnią. Wiatr przyziemny osiągał prędkości słabe i umiarkowane, z zakresu 1,1–3,9 m/s. W pierwszym tygodniu analizowanego okresu (zwłaszcza w dniach 19–23.02.2016) oraz w dniach 01–02.03.2016 wystąpiły opady deszczu ze śniegiem.

W wyniku analizy z wykorzystaniem metody PIXE, dla każdej frakcji określono zawartość 27 pierwiastków o liczbach atomowych w zakresie od 11 do 82 (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba, Pb), z czego 20 to metale, a 7 – pierwiastki niemetaliczne.

Analizę PMF przeprowadzono dla próbek 1-godzinnych, osobno dla frakcji PM_{2,5} oraz PM_c. W jej wyniku wyznaczono 7 typów źródeł w przypadku frakcji drobnej i 5

dla PM_{10} . Główne składniki zidentyfikowanych źródeł pyłu oraz procentowe udziały poszczególnych czynników zawarto w tabeli 1.

Tabela 1. Główne składniki i procentowe udziały źródeł $PM_{2,5}$ i PM_{10} zidentyfikowanych w analizie PMF.

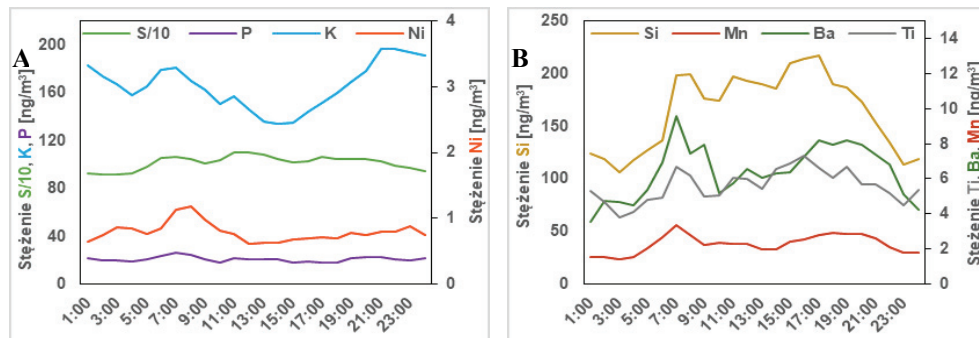
Rodzaj źródła		Główne składniki	Udział [%]
$PM_{2,5}$			
1a	Spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym	S, P, K, Ni	44,1
2a	Pył mineralny	Si, Al, Ca, Fe, Mg	13,6
3a	Pył ze ścierania opon i hamulców wymieszany z solą drogową	Na, Mg, Ni, Cr, Br, P	12,7
4a	Spalanie drewna i odpadów	Zn, Pb, K	10,2
5a	Środki chemiczne na bazie związków chloru	Cl	9,9
6a	Transport	Fe, Mn, Ni, Cr	7,7
7a	Huta stali	Cu, Pb	1,8
PM_{10}			
1b	Pył ze ścierania opon i hamulców wymieszany z kurzem drogowym	Al, Si, Ti, Ca, K, Sr, Mg, Fe, Ba, Ni, Mn, Zr	31,4
2b	Sól drogowa	Cl, Na, Mg	31,0
3b	Transport	Cu, Fe, Cr, Mn, Ca, Zr, Ba	20,3
4b	Spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym	S, P, Br, K, Ni	11,7
5b	Procesy wysokotemperaturowe	Zn, Mn, Pb, As	5,6

We frakcji drobnej dominujący (>44%) jest udział spalania paliw w sektorze komunalno-bytowym, charakteryzowanego przez pierwiastki S, P, K i Ni. Duża zawartość siarki świadczy o tym, że jest to pył pochodzący z dzielnic niepodłączonych do miejskiej sieci ciepłowniczej oraz z obszarów podmiejskich, gdzie spalany jest zaszarczony węgiel, co powoduje emisję SO_2 , przekształcającego się następnie w aerozol SO_4^{2-} . Obecność potasu wskazuje z kolei na opał w postaci biomasy. Pozostałe pierwiastki są również charakterystyczne dla spalania różnych typów paliw: Ni – węgla, drewna i paliw płynnych (olej opałowy), P – paliw płynnych oraz odpadów. Taka konfiguracja pierwiastków mających najsilniejszy związek z tym czynnikiem potwierdza więc zidentyfikowany typ źródła. W znacznie mniejszych udziałach występują pozostałe czynniki. Pył mineralny (Si, Al, Ca, Fe, Mg) to 13.6%, zaś pył pochodzący z dróg, a mający w składzie głównie cząstki ze ścierania opon i okładzin hamulcowych (Ni, Cr, Br, P) oraz pozostałości soli używanych do zimowego utrzymania dróg (Na, Mg), stanowi 12.7% pyłu. Kolejne co do wielkości udziału (10.2%) źródło zostało zidentyfikowane jako spalanie drewna (biomasy) i odpadów. Charakteryzują je pierwiastki: K, Zn i Pb. Czynniki 5a, z udziałem 9.9%, jest zdominowany zawartością Cl. Charakter tego źródła wskazuje, iż prawdopodobnie związane jest ono z czyszczeniem infrastruktury terminala paliw środkami na bazie chloru, który to proces może wiązać się z uwalnianiem znacznych ilości tego związku. Pozostałe dwa źródła (6a i 7a) zwią-

zane są z metalami śladowymi typowymi dla emisji z transportu drogowego (Fe, Mn, Ni, Cr) oraz z przemysłu metalurgicznego – w tym wypadku huty stali (Cu, Pb). Czynniki 6a i 7a odpowiadają za odpowiednio 7,7% i 1,8% pyłu $PM_{2,5}$.

W przypadku PM_c wybrane zostało rozwiązanie wskazujące na 5 głównych źródeł pochodzenia pyłu tej frakcji. Trzy dominujące czynniki mają w tym przypadku związek z emisjami pochodzącymi z dróg i ruchu ulicznego w mieście. Pierwszy z nich, odpowiedzialny za 31,4% PM_c to pył ze ścierania opon i hamulców, wymieszany z zalegającą na drogach materią pochodzącą zarówno z transportu, jak i ze źródeł naturalnych. Charakteryzuje go szereg pierwiastków pochodzenia mineralnego (Al, Si, Ti, Ca, Mg, K), jak i metali wiązanych z pozaspalinowymi emisjami z transportu (Sr, Fe, Ba, Ni, Mn, Zr). Drugim źródłem o niemal identycznym wkładzie (31,0%) jest posypywanie ulic solą w ramach zimowego utrzymania dróg. W profilu tego czynnika dominują 3 pierwiastki: Cl, Na i Mg, pochodzące z dwóch najczęściej stosowanych w tym przypadku soli: chlorku sodu i chlorku magnezu. Źródło 3b, z udziałem 20,3%, określono jako „Transport”, bez wyróżniania specyficznego typu emisji. Znalazły się tu bowiem zarówno pierwiastki będące markerami pyłu pochodzącego ze spalania paliwa w silniku, jak i ze ścierania elementów samochodu oraz nawierzchni drogi, a nawet z wtórnego unosu kurzu zalegającego na jezdni (Cu, Fe, Cr, Mn, Ca, Zr, Ba). 11.7% PM_c związanych jest z czwartym typem źródeł – spalaniem w sektorze komunalno-bytowym. Charakterystyczne pierwiastki to – podobnie jak w przypadku źródła zidentyfikowanego we frakcji drobnej – S, P, K i Ni, oraz dodatkowo Br, który jest charakterystyczny dla spalania węgla i drewna. Ostatnim z czynników, o udziale 5,6%, jest czynnik charakteryzowany przez trzy pierwiastki metaliczne (Zn, Mn, Pb) oraz jeden niemetaliczny – As. Wszystkie te pierwiastki mogą pochodzić z wielu różnych typów źródeł, najczęściej jednak wiązane są z procesami przemysłowymi, zaś obecność As wskazuje na spalanie węgla w dużych źródłach [6]. W związku z tym, źródło to zostało zidentyfikowane jako procesy wysokotemperaturowe, związane z sektorami energetyki oraz przemysłu na terenie Warszawy.

Na rysunku 2 przedstawiono profile dobowe stężeń głównych pierwiastków związanych ze źródłami pyłu o największym udziale we frakcjach $PM_{2,5}$ i PM_c . Zarówno dobowe profile stężeń pierwiastków związanych ze spalaniem paliw w sektorze komunalno-bytowym ($PM_{2,5}$), jak i dobowe profile stężeń pierwiastków związanych z pyłem pochodzącym ze ścierania opon i hamulców wymieszany z kurzem drogowym (PM_c) są dwumodalne. Charakteryzują się wzrostem stężeń w godzinach porannych (5–9 rano) oraz szerokim pikiem rozpoczynającym się w godzinach popołudniowych i osiągającym maksimum ok. godziny 17–19 w przypadku spalania paliw w sektorze komunalno-bytowym oraz 15–19 w przypadku pyłu drogowego. Takie przebiegi dobowe spowodowane są emisjami związanymi z ogrzewaniem domów oraz ruchem samochodowym, których nasilenie przypada właśnie na te godziny. W przypadku potasu maksimum stężeń występuje ok. godziny 21, co jest związane z wieczornym zapotrzebowaniem na ciepło, i potwierdza rolę K jako znacznika spalania biomasy.



Rys. 2. Profile dobowe stężeń głównych pierwiastków związanych ze źródłami pyłu o największym udziale we frakcjach: A) PM_{2,5} (spalanie paliw w sektorze komunalno-bytowym) i B) PM_c (pył ze ścierania opon i hamulców wymieszany z kurzem drogowym)

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy podjęto próbę zidentyfikowania głównych źródeł pochodzenia pyłu PM_{2,5} i PM_c w Warszawie, na podstawie wyników 3-tygodniowej kampanii pomiarowej 1-godzinnych próbek analizowanych za pomocą spektroskopowej analizy elementarnej metodą PIXE. Zidentyfikowane rodzaje źródeł świadczą o specyficznym charakterze zanieczyszczeń pyłowych obserwowanych w Warszawie. Zastosowany model receptorowy PMF pozwolił na identyfikację 7 źródeł w przypadku pyłu drobnego, z dominującym udziałem spalania paliw w sektorze komunalno-bytowym (ponad 44%), oraz 5 źródeł w przypadku pyłu grubego, gdzie dominujący udział miał pył wtórnie unoszony z dróg wraz z pozostałościami soli wykorzystywanej do zimowego utrzymania dróg. Całkowity udział sektora transportu – spalanie paliw oraz pył wtórnie unoszony z dróg, a pochodzący zarówno ze ścierania opon, hamulców i nawierzchni, jak również z posypywania ulic solą stanowił łącznie ponad 20% PM_{2,5} oraz ponad 82% PM_c. Dobbowe profile stężeń pierwiastków związanych z głównymi źródłami pyłu w Warszawie charakteryzowały się dwumodalnym przebiegiem z maksimum w godzinach porannych i popołudniowych. Prezentowane badanie jest pierwszą w Polsce i w Europie Środkowo-Wschodniej analizą źródeł pochodzenia pyłu przeprowadzoną na próbkach 1-godzinnych, których skład pierwiastkowy zbadano metodą PIXE.

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych w ramach konkursu OPUS 7, nr projektu UMO-2014/13/B/ST10/01096. Pragniemy podziękować Miejskiemu Przedsiębiorstwu Wodociągów i Kanalizacji (MPWiK) w Warszawie za możliwość przeprowadzenia badań na terenie Filtrów Warszawskich, a także laboratorium LABEC Narodowego Instytutu Fizyki Nuklearnej (INFN) we Florencji za wypożyczenie pobornika Streaker. Szczególnie dziękujemy Panu Piotrowi Rzepińskiemu z MPWiK oraz dr Giulii Calzolari z INFN za pomoc w przeprowadzeniu kampanii pomiarowej.

LITERATURA

- [1] BRUNEKREEF B., FORSBERG B., *Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health*, European Respiratory Journal, 2005, Vol. 26 (2), 309–318.
- [2] RÜCKERL R., SCHNEIDER A., BREITNER S. i in., *Health effects of particulate air pollution: A review of epidemiological evidence*, Inhalation Toxicology, 2011, Vol. 23, (9–11), 555–592.
- [3] MACIEJEWSKA K., JUDA-REZLER K., REIZER M., KLEJNOWSKI K., *Modelling of black carbon statistical distribution and return periods of extreme concentrations*, Environmental Modelling & Software, 2015, Vol. 74, 212–226.
- [4] BELIS C.A., KARAGULIAN F., LARSEN B.R., HOPKE P.K., *Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe*, Atmospheric Environment, 2013, Vol. 69, 94–108.
- [5] CALZOLAI G., LUCARELLI F., CHIARI M. i in., *Improvements in PIXE analysis of hourly particulate matter samples*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2015, Vol. 363, 99–104.
- [6] REIZER M., JUDA-REZLER K., *Explaining the high PM_{10} concentrations observed in Polish urban areas*, Air Quality, Atmosphere and Health, 2016, Vol. 9 (5), 517–531.

ANALYSIS OF THE RESULTS OF THE FIRST MEASUREMENT CAMPAIGN
OF PM ELEMENTAL COMPOSITION IN HIGH TIME RESOLUTION IN POLAND
(STREAKER SAMPLER)

The aim of present work is identification of particulate matter (PM) sources and analysis of daily profile of PM components using data with high 1-hour time resolution at urban background site in Warsaw, for the first time in Poland. Fine ($PM_{2.5}$) and coarse (PM_c) fractions of PM have been collected by a two-stage Streaker sampler (PIXE International Corporation). The filters have been analysed by Particle Induced X-ray Emission (PIXE) technique to obtain mass concentrations of 27 elements with hourly resolution. The measurement campaign were performed from 18th February to 10th March 2016. Source apportionment of fine and coarse PM fractions estimated by EPA PMF model allowed for the identification of 7 and 5 sources of $PM_{2.5}$ and PM_c , respectively. Traffic was found as the major source (82% share) in the coarse fraction, while fuel combustion in residential sector have the biggest share (44%) in the fine fraction. Daily profiles of elements in major PM sources showed the bimodal patterns with peak concentrations during morning and afternoon hours.

Elżbieta ROMANIK*

CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE PRODUKTÓW POWSTAJĄCYCH PODCZAS ODSIARCZANIA SPALIN METODĄ MOKRĄ WAPIENNĄ

W pracy omówiono produkty powstające podczas oczyszczania spalin energetycznych powstających w procesie spalania węgla kamiennego i brunatnego w pyłowych paleniskach kotłowych w polskich elektrowniach. Podano charakterystykę gipsu poreakcyjnego oraz ścieków powstających w procesie mokrego odsiarczania spalin. Wykazano, że proces konwersji węgla do gipsu sztucznego może być uznany za jedną z metod ochrony środowiska naturalnego.

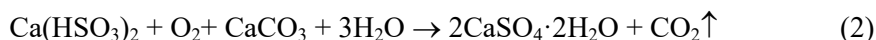
1. GIPS SYNTETYCZNY (POREAKCYJNY)

W wyniku funkcjonowania instalacji odsiarczania spalin (IOS) w Polsce w ciągu roku powstaje kilka milionów Mg produktów poreakcyjnych, w tym gipsu, który stanowi cenny produkt, mogący zastąpić naturalne surowce wykorzystywane w budownictwie, drogownictwie oraz górnictwie [5]. Zgodnie z katalogiem odpadów [9] produkty poreakcyjne instalacji odsiarczania spalin zaliczane są do grupy 10 „Odpady z procesów termicznych”, podgrupy 10 01 „Odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw” rodzaju: 10 01 05 stałe odpady z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych, 10 01 07 produkty z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych odprowadzane w postaci szlamu, 10 01 82 mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych (metody suche i półsuche odsiarczania spalin oraz spalanie w złożu fluidalnym).

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Inżynierii i Ochrony Atmosfery, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

1.1. CHARAKTERYSTYKA GIPSU SYNTETYCZNEGO (POREAKCYJNEGO)

Gips poreakcyjny (REA-gips, gips syntetyczny, gips energetyczny, gips techniczny) powstaje w wyniku reakcji sorbentu (mączki kamienia wapiennego) z dwutlenkiem siarki ze spalin. Reakcja przebiega w fazie ciekłej w kolumnie reakcyjnej (absorberze), a zachodzące reakcje chemiczne można zapisać następująco [5]:



Opisywany etap odsiarczania spalin jest zarazem pierwszym etapem pozyskiwania gipsu syntetycznego. Kolejnym procesem zachodzącym w IOS jest separacja kryształów gipsu dwuwodnego. Szlam gipsowy zbierający się w odstoju rozdziela się przy użyciu hydrocyklonów, a frakcje, o uziarnieniu poniżej wymaganego, zawracane są do absorbera, stanowiąc w nim zarodki do dalszej krystalizacji i wzrostu ziaren gipsu. Produkt główny kierowany jest do czwartego etapu procesu – płukania i odwadniania ziaren gipsu. Uzyskane kryształy gipsu oddzielane są od wody procesowej przy użyciu odstoju i filtrów. Końcowym elementem pozyskiwania gipsu jest przemywanie go czystą wodą dla oddzielenia pozostałości rozpuszczalnych w wodzie chlorków, związków sodu i magnezu. Produktem jest krystaliczny, drobnoziarnisty gips dwuwodny o wysokiej czystości chemicznej, zawierający około 10% masowych wilgoci [8, 12].

Do zalet gipsu powstającego w metodzie mokrej wapiennej zaliczono [14, 13]:

- wysoką czystość produktu, zawierającego z reguły ponad 95% dwuwodnego siarczanu wapnia,
- możliwość kontrolowania uziarnienia otrzymywanego produktu poprzez zawracanie drobnych frakcji do strefy wzrostu kryształów w reaktorze,
- małą zawartość wilgoci, będącą konsekwencją łatwej filtracji fazy ciekłej z materiału o jednorodnym uziarnieniu,
- małą zawartością zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie – pozostają one w ciekłym przesączu poreakcyjnym; pozostałości tego roztworu są dodatkowo wypłukiwane,
- duży stopień utleniania (poniżej 0,5% mas. zawartości siarczynu wapnia w produkcie),
- naturalny odczyn,
- barwę zbliżoną do gipsu naturalnego, bezwonność i nietoksyczność, będące konsekwencją stosowania dużej czystości sorbentu.

1.2. JAKOŚĆ GIPSU SYNTETYCZNEGO

Jakość gipsu jako produktu przemysłowego jest ważnym kryterium określającym pracę instalacji mokrego odsiarczania spalin i jest uzależniona od jakości zastosowanego reagenta, wody procesowej, jak również składu spalin.

Gips syntetyczny to materiał drobnoziarnisty, w którym większość ziaren mieści się w granicach 15–150 μm , ziarna mają kształt od wydłużonych form listwowych do zwartych form kulistych. Co najmniej 60% masy gipsu poreakcyjnego powinna mieć ziarna o rozmiarach większych od 32 μm . Wilgotność gipsu wynosi od 8 do 10% mas., gęstość nasypowa od 570 do 1270 kg/m^3 [6]. W ponad 95% gipsu poreakcyjnego składa się z dwuwodnego siarczanu wapnia ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a półwodny siarczyn wapnia ($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) stanowi mniej niż 0,5% masy. Pozostałe składniki to [5]: węgiel wapnia (CaCO_3), węgiel magnezu (MgCO_3), tlenki żelaza (Fe_2O_3), alkalia, niewielkie ilości substancji nierozpuszczalnych w HCl, śladowe ilości substancji organicznych (TOC) i metali ciężkich. Analizę gipsu prowadzi się w oparciu o instrukcję VGB „Analiza gipsu REA” [11].

Aby gips poreakcyjny mógł być wykorzystany w budownictwie musi spełniać odpowiednie wymagania jakościowe odbiorcy (tab. 1). W przeciwnym wypadku jest traktowany jako wymagający składowania odpad.

Tabela 1. Kryteria dotyczące jakości gipsu [1]

Parametr	Jednostka	Wartość
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	% mas	≥ 95
$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	% mas	$\leq 0,3$
CaCO_3	% mas	$\leq 1,5$
Wilgoć	% mas	$\leq 8-10$
Rozpuszczalny Na_2O	% mas	$\leq 0,06$
Rozpuszczalny K_2O	% mas	$\leq 0,06$
Rozpuszczalny MgO	% mas	$\leq 0,05$
Rozpuszczalne fluorki	% mas	$\leq 0,01$
Rozpuszczalne chlorki	% mas	$\leq 0,01$
Fe_2O_3	% mas	$\leq 0,08$
Al_2O_3	% mas	$\leq 0,3$
SiO_2 + części nierozpuszczalne w HCl	% mas	$\leq 1,5$
Całkowity węgiel organiczny (TOC)	% mas	$\leq 0,12$
Uziarnienie	%	Min 60% $> 32 \mu\text{m}$
pH		6–8
Zapach		Neutralny
Stopień białości wysuszonego gipsu	%	20% lub poniżej białości mączki kamienia wapiennego, którego R_y wynosi max. 70%
Promieniotwórczość naturalna		$f_1 \leq 1(+20\%)$
Wskaźnik aktywności pierwiastków promieniotwórczych (K40, Ra226, Th228)	Bq/kg	$f_2 \leq 200(+20\%)$

R_y – stopień białości, %

Gips poreakcyjny, charakteryzujący się parametrami podanymi w tabeli 1, stanowi pełnowartościowy surowiec do produkcji materiałów budowlanych, a wytworzone z niego produkty spełniają wszelkie normy stawiane tym materiałom. Przybliżoną ilość wytworzonego oraz zagospodarowanego w poszczególnych latach gipsu przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Przybliżona ilość wytworzonego i zagospodarowanego gipsu w Polsce (według [5, 6, 3])

Rok	Gips poreakcyjny z elektrowni na węglu brunatnym	Gips poreakcyjny z elektrowni na węglu kamiennym	Razem gips poreakcyjny	Zagospodarowanie
	Mg/rok	Mg/rok	Mg/rok	%
2008	713684	704849	1418533	87,3
2009	1169443	855630	2025063	88,6
2010	1357805	915745	2273550	82,5
2011	1382137	990902	2373039	82,5

Obecnie w Polsce powstaje około 2,4 mln Mg/a gipsu syntetycznego, z czego ponad 80% jest zagospodarowanych. Niewykorzystany, nadmiarowy gips jest umieszczany na składowiskach i traktowany jako odpad. O możliwości wykorzystania gipsu z instalacji odsiarczania spalin decydują jego parametry fizykochemiczne. Najczęstszym powodem dyskwalifikującym gips syntetyczny jako surowiec do produkcji spoiw gipsowych jest duża zawartość w nim chlorków, węglanów lub bardzo drobne uziarnienie [14].

Gips syntetyczny budowlany ma zbliżony skład chemiczny i właściwości do gipsu naturalnego, zwłaszcza po stwardnieniu, ale jego wytrzymałość na ściskanie jest większa niż gipsu naturalnego (o ok. 35–40%) i ma on bardzo krótki czas wiązania. Wyróżnia się kremową barwą. Posiada zróżnicowane uziarnienie, co czyni go trudniej urabialnym [5, 3, 4].

Wszelkie porównania i odniesienia właściwości gipsu syntetycznego do naturalnego utwierdzają w przekonaniu, że jest on materiałem, który pod względem wpływu na zdrowie człowieka porównywalny jest z wapnem i drewnem.

1.3. MOŻLIWOŚCI GOSPODARCZEGO WYKORZYSTANIA GIPSU SYNTETYCZNEGO

Największe możliwości wykorzystania gipsu istnieją podczas stosowania go jako zamiennika gipsu naturalnego. Główne kierunki wykorzystania oraz stali odbiorcy gipsu syntetycznego z krajowych elektrowni to [5, 6, 14]:

- z Elektrowni Bełchatów głównymi odbiorcami są firmy: Knauf, Knauf O/Brzezie, Knauf, Jaworzno, Baumit, oraz szereg innych odbiorców, głównie z Polski środkowej i zachodniej m.in.: Eko Gips, E-Gips, Cedat. Zakłady te produkują na bazie tego surowca płyty gipsowo-kartonowe, gipsy tynkarskie, szpachlowe i inne mieszanki gipsowe oraz bloczki gipsowe. Niewielkie ilości powstającego w elektrowni gipsu odbierane są przez cementownie,
- z Elektrowni Konin praktycznie jedynym odbiorcą jest firma Lafarge Gips produkująca suche mieszanki gipsowe (szpachle, tynki kleje), planująca docelowo rozszerzenie asortymentu o bloczki gipsowe. Niewielka ilość gipsu wykorzystywana jest przez krajowe cementownie,
- z Elektrowni Jaworzno III całość uzyskiwanego gipsu syntetycznego przetwarzana jest przez Knauf Jaworzno na spoiwa wykorzystywane do produkcji mie-

- szanek gipsowych oraz przez firmę VG Orth-Gipse do produkcji płyt gipsowych ściennych,
- z Elektrowni Opole jedynym odbiorcą jest firma Knauf O/Brzezie produkująca płyty gipsowo kartonowe,
 - z Elektrowni Połaniec gips sprzedawany jest głównie do cementowni oraz małych producentów wyrobów gipsowych z Polski południowo-wschodniej,
 - z Elektrowni Łaziska głównym odbiorcą gipsu jest krajowy przemysł cementowy zaś niewielkie ilości gipsu odbierają inni producenci,
 - z Elektrowni Dolna Odra całość uzyskiwanego w instalacji odsiarczania spalin gipsu syntetycznego przeznaczona jest dla przemysłu cementowego krajowego i skandynawskiego. Gips ten ze względu na drobne uziarnienie i wysoką zawartość chlorków nie może być stosowany do produkcji płyt gipsowo-kartonowych,
 - z Elektrowni Kozienice odbiorcą otrzymywanego w IOS gipsu syntetycznego jest cementownia Gorażdze. Pozostała część gipsu sprzedawana jest firmie Knauf O/Brzezie.

Inne możliwości zastosowań gipsu syntetycznego to m.in. betony komórkowe, drogownictwo, granulaty gipsowo-popiołowy, podłóża w pieczarkarniach, dodatki do produkcji cementu.

Gipsy syntetyczne pochodzące z IOS metodą mokrą wapienną są zagospodarowywane na bieżąco, a elektrownie nie tworzą zapasów tego surowca. Duże składowisko gipsu poreakcyjnego znajduje się jedynie w Bełchatowie, gdzie zgromadzone zostało ok. 800 tys. Mg materiału otrzymanego głównie podczas rozruchu i prób instalacji w latach 1994–1996 [14].

2. ŚCIEKI POWSTAJĄCE PODCZAS PROCESU ODSIARCZANIA SPALIN METODĄ MOKRĄ WAPIENNĄ

Ścieki powstające w instalacjach mokrego odsiarczania spalin charakteryzują się wysoką zawartością chlorków, siarczanów, obecnością metali ciężkich, zawieszin (głównie gips) oraz obciążone wysokim ładunkiem substancji organicznych (ChZT_{Cr}). Według danych pochodzących z badań prowadzonych przez Energopomiar, ścieki takie charakteryzują się stężeniem substancji rozpuszczonych w granicach 20–40 g/dm³ [2]. Wartości poszczególnych parametrów zarówno w ściekach surowych, jak i oczyszczonych przedstawiono w tabeli 3.

Konieczne jest oczyszczanie albo przynajmniej podczyszczanie tych ścieków przed odprowadzeniem ich do standardowych oczyszczalni ścieków lub wyprowadzeniem ich do odbiorników zewnętrznych. Ze względu na dużą zmienność warunków pracy reaktorów, w których zachodzi proces absorpcji, jest to zadanie niezwykle trudne. Ścieki charakteryzują się dużą zmiennością zarówno w aspekcie ilościowym, jak i jakościowym. W praktyce oczyszczanie takich ścieków sprowadza się przede

wszystkim do korekty pH, usunięcia zawiesin oraz metali ciężkich [7]. Graniczne wielkości tych parametrów, związane z miejscem zrzutu ścieków, są określone w rozporządzeniu Ministra Środowiska [10]. Ścieki powinny być poddawane kontroli z częstotliwością nie mniejszą niż raz na dwa miesiące.

Tabela 3. Charakterystyka ścieków powstających w mokrych IOS [1, 7]

Parametr	Jednostka	Wartość w ściekach surowych	Wartość w ściekach oczyszczonych
pH		4,99–6,81	7,3–8,6
Temperatura	°C	33–50	27–45
Zawiesina	g/dm ³	0,2–15,7	0,005–0,0265
Chlorki	g/dm ³	12,0–60,9	4,3–39,2
Siarczany	g/dm ³	0,78–1,88	0,38–1,5
Wapń w fazie rozpuszczonej	g/dm ³	7,4–17,3	2,7–21,6
Magnez w fazie rozpuszczonej	g/dm ³	0,78–7,88	0,049–0,368
ChZT _{Cr}	mg O ₂ /dm ³	397–483	134–257
Fluorki	mg/dm ³	6,0–22,0	2,8–14,4
Żelazo	mg/dm ³	<8,9	<0,35
Kadm	mg/dm ³	<0,011	<0,003
Rtęć	mg/dm ³	0,01–0,12	<0,026
Ołów	mg/dm ³	0–1,81	<0,028
Cynk	mg/dm ³	0,03–2,47	<0,19

Oczyszczanie ścieków z IOS pracujących mokrą metodą wapienną jest procesem stosowanym w energetyce przemysłowej i zawodowej.

Odciek ze skrubera (reaktora) obciążony jest ładunkiem metali ciężkich, więc jeżeli zostanie skierowany do konwencjonalnej oczyszczalni ścieków, to będzie zagrażał procesowi biologicznemu, będzie obniżał lub spowoduje utratę zdolności osadu czynnego do kłaczkowania, oraz może spowodować zasolenie odbiornika. Oczyszczalnia ścieków z mokrych IOS musi być w stanie w sposób ciągły uzdatniać doprowadzane do niej odcieki. Najczęściej proces ten polega na utlenianiu, koagulacji, fluktuacji, sedymentacji zawiesin, osadzaniu wytrąconych osadów oraz filtracji i korekty pH ścieków oczyszczonych.

Głównym celem pracy oczyszczalni ścieków z IOS jest usunięcie metali ciężkich. W tym celu stosuje się wodorotlenek sodu NaOH lub wodorotlenek wapnia Ca(OH)₂, które wchodzi w reakcje z metalami ciężkimi tworząc wodorotlenki. Poprzez dodanie koagulantów i polimerów, strąca się wodorotlenki w postaci osadu i odprowadza je do unieszkodliwiania. W ten sposób podczyszczony odciek jest kierowany do kanalizacji lub dalszego procesu oczyszczania. Wytrącone w postaci szlamu wodorotlenki lub siarczany metali kierowane są do odwodnienia (np. na prasach taśmowych), a następnie deponowane na składowisku odpadów. Oczyszczalnia ścieków z mokrych IOS

musi być w stanie uzdatnić ścieki przy każdym obciążeniu elektrowni. Warunki obciążenia oczyszczalni ścieków zależą od jakości spalanego węgla [7].

3. PODSUMOWANIE

Produktem końcowym odsiarczania spalin jest dwuwodny siarczan wapnia, zwany gipsem syntetycznym, o zawartości $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powyżej 95% i wilgoci do 10% oraz ścieki, które należy poddać procesowi oczyszczania.

Technologię odsiarczania spalin energetycznych metodą mokra wapienną można zaliczyć do metod ochrony środowiska naturalnego, ponieważ:

- ogranicza zużycie surowca naturalnego, jakim jest gips naturalny,
- zmniejsza ilość powstających odpadów w porównaniu z ilością odpadów powstających w procesach odsiarczania spalin innymi metodami niż mokra metoda wapienna, w której końcowym produktem jest gips syntetyczny,
- pozwala odzyskać zużyty sorbent (kamień wapienny) w postaci substancji o nowym przeznaczeniu, jakim jest gips syntetyczny o właściwościach nie gorszych od właściwości gipsu naturalnego

LITERATURA

- [1] BURZAŁA B., WOJNAR K., *Nadzór chemiczny nad procesami odsiarczania*, V Forum dyskusyjne *Doświadczenia eksploatacyjne IOS*, Tatrzańska Łomnica, 12–15 kwietnia 2011 r., Energopomiar 2011.
- [2] CHODUR M., *Nowoczesne metody oczyszczania ścieków z procesu odsiarczania spalin jako skuteczny sposób ochrony oczyszczalni przed negatywnym wpływem zasolenia i związków metali ciężkich oraz możliwość zawrotu wody z procesu Zero Liquid Discharge*, V Forum dyskusyjne *Doświadczenia eksploatacyjne IOS*, Tatrzańska Łomnica, 12–15 kwietnia 2011 r., Energopomiar, 2011.
- [3] EMITOR, *Emisja zanieczyszczeń środowiska w elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych, 1995–2012*, Agencja Rynku Energii, publikacje za lata 1994–2011, Warszawa 2012.
- [4] ENERGOPOMIAR, *Raport o potencjalnych skutkach wprowadzenia przez KE zmiany tzw. List of Waste, a w konsekwencji zmiany klasyfikacji odpadów z grupy 10 wg katalogu odpadów na odpady niebezpieczne*, Stowarzyszenie Polska Unia Ubocznych Produktów Spalania, członkowie Konsorcjum REACH, Gliwice 2012.
- [5] JAREMA-SUCHOROWSKA S., KUCZAK B., *Możliwości gospodarczego wykorzystania produktów poreakcyjnych instalacji odsiarczania spalin*, V Forum dyskusyjne *Doświadczenia eksploatacyjne IOS*, Tatrzańska Łomnica, 12–15 kwietnia 2011 r., Energopomiar 2011.
- [6] JAREMA-SUCHOROWSKA S., *Gips jako dobro narodowe*, [w:] *Sorbenty Mineralne, Surowce, Energetyka, Ochrona Środowiska, Nowoczesne Technologie*, pod red. T. Ratajczaka, G. Rzepy, T. Bajdy, AGH, Kraków 2013, s. 169–186.
- [7] LITWINOWICZ A., *Oczyszczalnie ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin*, V Forum dyskusyjne *Doświadczenia eksploatacyjne IOS*, Tatrzańska Łomnica, 12–15 kwietnia 2011 r., Energopomiar, 2011.
- [8] RENNEN H., GRUNWALD M., HILSCHER G., *Verwendung von Rauchgasgips (REA-Gips) für die Herstellung von Gipskartonplatten*, Zement-Kalk-Gips, 1989, 5(42), s. 217–222.
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów, Dz.U. nr 112, poz. 1206.

- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz.U. 2006, nr 137, poz. 984.
- [11] VGB PowerTech 2008, Instruction sheet, Analysis of FGD Gypsum, VGB-M 701e. 2nd Edition. VGB PowerTech e.V, 2008.
- [12] WIRSCHING F., HULER R., OLEJNIK R., *Gypsum from flue gas desulphurisation plants. Definitions and legalisation in the European Communities, in the OECD and in Germany*, Zement-Kalk-Gips, 1994, 2(47), s. 65–69.
- [13] WIRSCHING F., HULER R., *Betrachtungen zum Rauchgasgips-Qualitäts-Verstandnis*, Zement-Kalk-Gips, 1989, 5(42), s. 223–228.
- [14] WONS T., NIYIURSKA M., *Analiza jakości gipsów syntetycznych z krajowych instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną stosowanych jako substytut gipsu naturalnego do produkcji wyrobów budowlanych*, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, Kraków 2013.

CHARACTERISTICS AND APPLICATION OF PRODUCTS WHICH ARE CREATED IN WET FLUE GAS DESULFURIZATION (FGD)

The paper presents application of calcium carbonate, which is included in the limestone, for wet limestone method of desulphurization used for flue gas generated in hard and brown coal combustion in pulverized coal furnaces of power boilers. Conversion stages of calcium carbonate into calcium sulphate dihydrate, i.e., synthetic gypsum, are given. Its physicochemical characterization and properties which cause it to resemble natural gypsum are specified. It was proved that the process of converting calcium carbonate into synthetic gypsum meets all the conditions justifying recognizing the process as one of environmental control method.

Bartosz SZULCZYŃSKI*, Piotr RYBARCZYK*, Jacek GĘBICKI*

OCENA SKUTECZNOŚCI USUWANIA WYBRANYCH ZWIĄZKÓW ODOROWYCH Z POWIETRZA Z WYKORZYSTANIEM BIOFILTRA ZE ZŁOŻEM ZRASZANYM

Ze względu na niskie koszty operacyjne oraz zdolność do całkowitego rozkładu usuwanych związków, biofiltracja jest uważana za jedną z najbardziej skutecznych metod dezodoryzacji powietrza. W pracy omówiono najczęściej stosowane metody dezodoryzacji powietrza, zwracając uwagę na zróżnicowane właściwości chemiczne różnych grup związków zapachowych. Omówiono metodę biofiltracji, wskazując obecne kierunki rozwoju tej techniki. Przedstawiono wyniki badań dotyczących jednoczesnego usuwania α-pinenu i cykloheksanu, uzyskując wartości stopnia usunięcia wymienionych związków powyżej 80%. Badania prowadzono w trójsekcyjnym biofiltrze wypełnionym ceramicznymi pierścieniami Rashiga ze złożem zraszanym cieczą wzbogaconą w związek powierzchniowo czynny.

1. ODORY I METODY ICH USUWANIA Z POWIETRZA

Wiele obszarów działalności człowieka, w tym zagospodarowanie odpadów oraz oczyszczanie ścieków komunalnych i przemysłowych, stanowią źródła uciążliwości zapachowych. Występowanie tego problemu dotyczy zwłaszcza mieszkańców dużych aglomeracji, w których obiekty, np. oczyszczalnie ścieków czy składowiska odpadów, lokowane początkowo na obrzeżach miast, obecnie z powodu ich rozbudowy zaczynają sąsiadować z osiedłami mieszkalnymi. Dodatkowo, postęp w rozwoju gospodarczym i przemysłowym powoduje wzrost emisji zanieczyszczeń do powietrza. Zakłady przemysłowe, takie jak zakłady celulozowo-papiernicze, rafinerie, zakłady mięsne, browary i gorzelnie, a także gospodarstwa rolne wytwarzają i uwalniają do środowiska substancje odorowe o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych [2, 6]. Jest tak pomimo powszechnego wdrażania nowoczesnych technologii, ograniczających

* Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/1, 80-233 Gdańsk.

emisję substancji odorowych do środowiska. Odory są związkami lotnymi, wyczuwanymi przez zwierzęta i ludzi przez receptory węchowe w bardzo niskich stężeniach i identyfikowane przez mózg jako nieprzyjemne. Związki charakteryzujące się nieprzyjemnym zapachem obejmują:

- związki nieorganiczne – siarkowodór, amoniak, dwutlenek siarki, tlenek azotu, fluorowodór i arsenek wodoru,
- związki organiczne – tiole, siarczki i disiarczki, aminy, kwasy karboksylowe, aldehydy, ketony, węglowodory aromatyczne.

W tabeli 1 przedstawiono właściwości wybranych związków odorowych zidentyfikowanych w otoczeniu oczyszczalni ścieków i składowiska odpadów.

Tabela 1. Podstawowe właściwości wybranych związków zapachowych

Związek chemiczny	Grupa związków	Hydrofilowość	Rodzaj zapachu	Próg wyczuwalności zapachowej [ppm]
Aceton	ketony	duża $H < 0,1$	ostry	0,4–42
Trietyloamina	aminy		rybi	0,0054–0,37
Siarczek dimetylu	siarczek	średnia $0,1 < H < 1$	zgniły	0,0001–0,5
Styren	związki aromatyczne		nieprzyjemny	0,035–0,047
Toluen	związki aromatyczne		przyjemny, intensywny	0,021–2,8
α -pinen	terpeny	niska $H > 1$	leśny	0,0029–0,9
Cykloheksan	alkany		charakterystyczny	0,41–2,5

H – stała Henry'ego w temperaturze 25 °C.

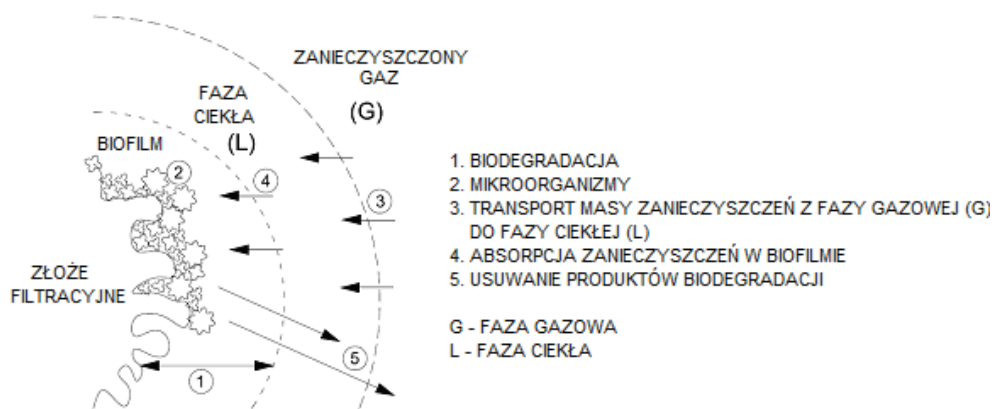
Tabela 2. Wady i zalety najczęściej stosowanych technik dezodoryzacji gazów

Technika dezodoryzacji	Wady	Zalety
Absorpcja	<ul style="list-style-type: none"> – problemy z regeneracją absorbentu i jego utylizacją – możliwa emisja wtórna ze zużytego absorbentu 	<ul style="list-style-type: none"> – niskie koszty operacyjne – możliwe oczyszczanie gazów o wysokiej zawartości związków odorowych
Adsorpcja	<ul style="list-style-type: none"> – problemy z regeneracją adsorbentu i jego utylizacją – konieczność regeneracji złoża z wykorzystaniem dużych objętości gazu 	<ul style="list-style-type: none"> – możliwość odzysku zaadsorbowanych związków
Metody termiczne	<ul style="list-style-type: none"> – wymagana jest duża zawartość niepalnych zanieczyszczeń – duże zapotrzebowanie energetyczne 	<ul style="list-style-type: none"> – duża skuteczność dezodoryzacji – prosta konstrukcja
Metody biologiczne	<ul style="list-style-type: none"> – oczyszczany gaz musi zawierać biodegradowalne zanieczyszczenia – problemy z nadmiernymi ilościami biomasy – duża powierzchnia instalacji (biofiltry) 	<ul style="list-style-type: none"> – niskie koszty operacyjne – duża skuteczność dezodoryzacji gazów o niskich zawartościach substancji odorowych

Odory w sposób naturalny stwarzają poczucie dyskomfortu, kojarzone są z zagrożeniem i mogą być przyczyną negatywnych objawów psychosomatycznych. Z tego powodu emisja do atmosfery gazów zanieczyszczonych związkami wonnymi stanowi istotny problem środowiskowy.

Istnieją cztery główne metody redukcji zawartości substancji odorowych w powietrzu: spalanie, metody adsorpcyjne, absorpcyjne oraz biologiczne. Zalety i wady najpopularniejszych metod dezodoryzacji gazów wymieniono w tabeli 2.

Jedną z biologicznych metod dezodoryzacji jest biofiltracja. Proces biofiltracji polega na rozkładzie zanieczyszczeń przez mikroorganizmy, zasiedlające porowate wypełnienie biofiltra. Mechanizm procesu biofiltracji obejmuje dyfuzję zanieczyszczeń z fazy gazowej do biofilmu, pokrywającego powierzchnię elementów wypełnienia. Zaabsorbowane w biofilmie związki ulegają następnie biodegradacji, a oczyszczony gaz opuszcza biofiltr (rys. 1) [7].



Rys. 1. Mechanizm biofiltracji

Ze względu na niskie koszty operacyjne, skuteczność oczyszczania dużych objętości gazów o względnie niskich stężeniach odorantów oraz zdolność do całkowitego rozkładu usuwanych związków (co nie powoduje przesunięcia problemu zanieczyszczenia w inną część środowiska), biofiltracja jest uważana za najkorzystniejszą metodę dezodoryzacji. Istotnym ograniczeniem stosowania tej metody jest względnie niska efektywność w usuwaniu tzw. związków hydrofobowych, ze względu na ich ograniczoną dostępność dla mikroorganizmów. Skuteczność usuwania związków odorowych w tego typu układach wynosi średnio ok. 75–85%, przy czym eliminacja związków o charakterze hydrofobowym zachodzi z niższą wydajnością.

Grupy aparatów do biofiltracji obejmują: biopłuczki, biofiltry i biofiltry ze złożem zraszanym. W biofiltrze ze złożem zraszanym, absorpcja i rozkład zanieczyszczeń zachodzą w jednym aparacie, którego wypełnienie zraszane jest cieczą wzbogaconą w składniki odżywcze dla mikroorganizmów. Biofiltry ze złożami zraszanymi wyka-

zują szereg zalet w stosunku do biofiltrów konwencjonalnych, zapewniając m.in. większą stabilność procesu, możliwość regulacji pH i temperatury cieczy zraszającej, mniejsze opory przepływu i mniejsze wymagania przestrzenne. Wymienione cechy sprzyjają trwającemu obecnie rozwojowi tej grupy bioreaktorów w procesach biofiltracji [5].

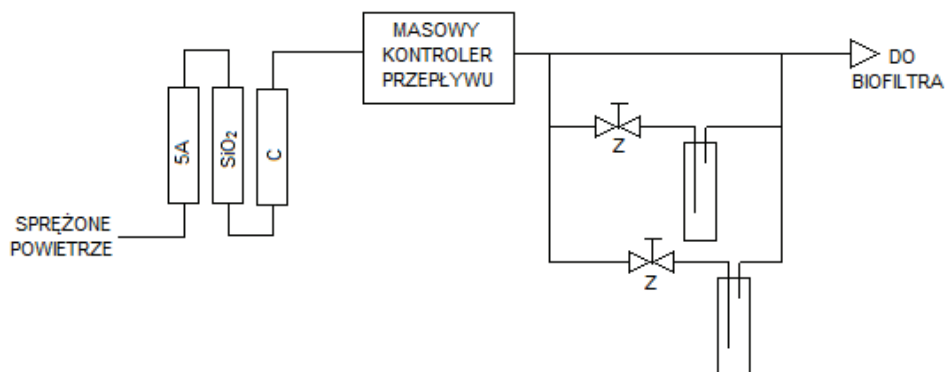
Skuteczność usuwania związków hydrofilowych w biofiltrach zależy od szybkości ich biodegradacji przez mikroorganizmy obecne w biofilmie. Z kolei biofiltracja związków hydrofobowych przebiega z dużo mniejszą wydajnością niż związków hydrofilowych, a skuteczność biofiltracji zależy w tym przypadku od szybkości transportu masy składnika hydrofobowego z fazy gazowej do biofilmu. Poprawa skuteczności usuwania związków hydrofobowych jest wyzwaniem w projektowaniu procesu biofiltracji i stanowi obecnie jeden z głównych tematów badań w tej dziedzinie [1].

W pracy zbadano skuteczność usuwania α -pinenu i cykloheksanu z ich mieszaniny z powietrzem w trójsekcyjnym biofiltrze ze złożem zraszonym. Wyżej wymienione związki, występujące m.in. w powietrzu na terenie składowisk odpadów, w tartakach czy w pobliżu złóż ropy naftowej, wytypowano ze względu na ograniczone, a jednocześnie zróżnicowane powinowactwo do fazy wodnej.

2. METODOLOGIA I ZAKRES BADAŃ

Do biofiltra doprowadzano dwuskładnikową mieszaninę związków zapachowych z powietrzem. Schemat stanowiska do generowania mieszanin zaprezentowano na rysunku 2.

Sprężone powietrze przepuszczano przez zestaw filtrów (sito molekularne 5A, żel krzemionkowy oraz węgiel aktywny) w celu jego oczyszczenia. Oczyszczony gaz kierowano do masowego kontrolera przepływu, w którym ustalano przepływ mieszaniny gazowej przez biofiltr.



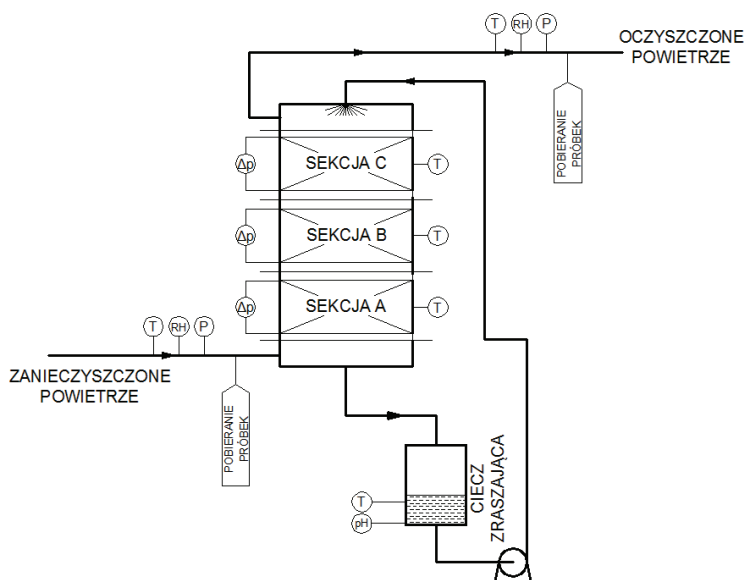
Rys. 2. Schemat systemu generowania gazowych mieszanin zapachowych

Związki odorowe wprowadzono do powietrza wykorzystując technikę barbotażu. Część powietrza zza kontrolera przepływu kierowano do fiolek wypełnionych cykloheksanem oraz α -pinenem. Zakładane natężenie przepływu powietrza przez barbotki uzyskano wykorzystując precyzyjne zawory iglicowe (Z). Stężenia związków w strumieniu gazu wlotowego określano na podstawie ubytku masy fiołki, zgodnie z zależnością:

$$c = \frac{\Delta m}{V \cdot t} \quad (1)$$

gdzie: c – stężenie [mg/dm^3], Δm – ubytek masy fiołki w czasie t [mg], V – masowe natężenie przepływu powietrza przez fiołkę [dm^3/min], t – czas [min].

W badaniach wykorzystywano trójsekccyjny biofiltr ze złożem zraszającym. Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat stanowiska do prowadzenia procesu biofiltracji w biofiltrze ze złożem zraszającym

Biofiltr wypełniono ceramicznymi pierścieniami Rashiga o wymiarach $10 \times 2,4$ mm (sekcja A) oraz $6 \times 1,5$ mm (sekcje B oraz C). Parametry złoża przedstawiono w tabeli 3. Złoże biofiltra, po uprzednim wyjałowieniu, zasiedlono wyselekcjonowanymi izolatami środowiskowymi grzybów z rodzaju *Candida* z kolekcji Katedry Mikrobiologii i Biologii Molekularnej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Pożywkę z drożdżami, zawierającą K_2HPO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , NH_4Cl i mikroelementy, w objętości $1,5 \text{ dm}^3$ wiano do bioreaktora, a następnie cyrkulowano przez

okres 5 dni (z natężeniem przepływu $50 \text{ cm}^3/\text{min}$). Po tym czasie uruchomiono dopływ powietrza zanieczyszczonego α -pinenem i cykloheksanem, wprowadzając jednocześnie związek powierzchniowo czynny (SDS, dodecylosiarczan sodowy) do zbiornika cieczy zraszającej. Co trzeci dzień, ok. 20% objętości cieczy zraszającej wymieniano na świeżą. Badania, licząc od uruchomienia procesu biofiltracji, prowadzono przez okres 21 dni. Wartości wybranych parametrów i warunków realizacji procesu biofiltracji przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 3. Parametry wypełnień stosowanych w biofiltrze

Parametr złoża	Sekcja A	Sekcja B	Sekcja C
Rodzaj	Pierścienie Rashiga		
Wymiary ziarna	$10 \times 2,4 \text{ mm}$	$6 \times 1,5 \text{ mm}$	
Średnica zastępcza	10,5 mm	6,6 mm	
Porowatość	$0,563 \pm 0,023$	$0,512 \pm 0,023$	
Powierzchnia właściwa	$1024 \pm 46 \text{ m}^2/\text{m}^3$	$1456 \pm 108 \text{ m}^2/\text{m}^3$	

Tabela 4. Wartości wybranych parametrów i warunków realizacji procesu biofiltracji

C_{wlot} (α -pinen)	$13 \text{ mg}/\text{dm}^3$
C_{wlot} (cykloheksan)	$11 \text{ mg}/\text{dm}^3$
Natężenie przepływu gazu, Q_g	$0,067 \text{ dm}^3/\text{s}$
Objętość biofiltra, V	$4,2 \text{ dm}^3$
Czas przebywania fazy gazowej w biofiltrze (liczony na pusty aparat), $EBRT$	62,7 s
Natężenie przepływu cieczy zraszającej, Q_L	$0,001 \text{ dm}^3/\text{s}$
Stężenie związku powierzchniowo czynnego w cieczy zraszającej, C_{SDS}	$80 \text{ mg}/\text{dm}^3$
Częstotliwość zraszania	1 min co 2. minutę

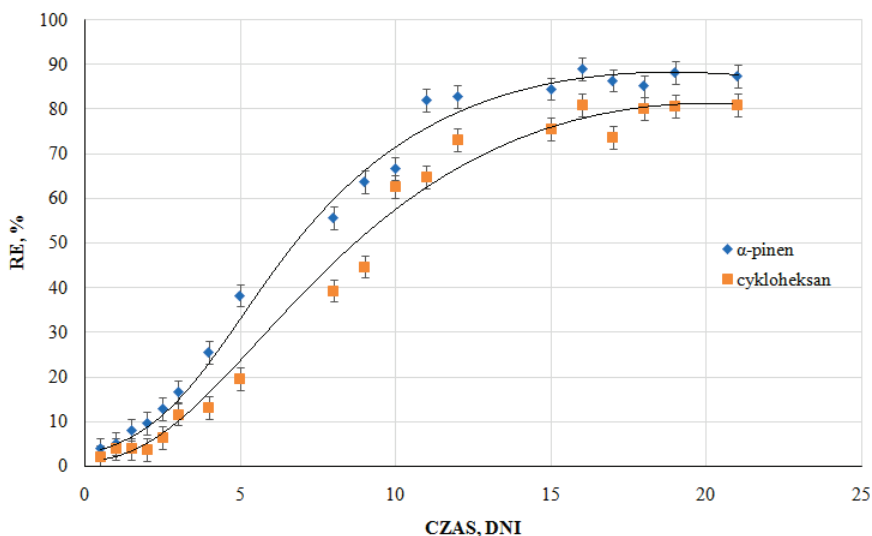
Dla każdej doby pracy instalacji pobierano trzy próbki gazu na wlocie i wylocie z instalacji. Stężenia cykloheksanu oraz α -pinenu w pobranych próbkach oznaczano z wykorzystaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) oraz kalibracji z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego. Na podstawie uzyskanych wartości stężeń składników zapachowych określono stopień usunięcia (RE) badanych związków odorowych, zgodnie z zależnością:

$$RE = 1 - \frac{C_{wylot}}{C_{wlot}} \quad (2)$$

gdzie $C_{wlot/wylot}$ – stężenia substancji na wlocie/wylocie z instalacji.

3. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI KOŃCOWE

Wyniki badań wskazują (rys. 4), że w zaproponowanym układzie biofiltra ze złożem zraszanym cieczą wzbogaconą w związek powierzchniowo czynny można usuwać z powietrza α -pinen i cykloheksan z dobrą skutecznością (powyżej 80%).



Rys. 4. Zmiany stopnia usunięcia badanych związków w funkcji czasu trwania procesu biofiltracji

Lopez i in. [3] uzyskali skuteczność usuwania α -pinenu wynoszącą poniżej 45% po 21 dniach eksploatacji złoża. Badania te prowadzono w biofiltrze ze złożem zraszanym, a α -pinen występował w mieszaninie z metanolem i H_2S . Biofiltr wypełniono polipropylenowymi pierścieniami Palla. Początkowe stężenie α -pinenu wynosiło poniżej $3,3 \text{ mg/dm}^3$. Badania prowadzono w bioreaktorze o roboczej objętości złoża $4,55 \text{ dm}^3$ dla wartości EBRT wynoszącej 38 s. Nie stosowano modyfikacji fazy wodnej w kierunku zwiększenia jej powinowactwa do związków o charakterze hydrofobowym.

Skuteczność usuwania cykloheksanu w biofiltrze ze złożem zraszanym, wypełnionym pianką poliuretanową i zasiedlonym przez *Acidovorax sp.* CHX100, badali Salamanca i in. [4]. Badania prowadzono w biofiltrze o roboczej objętości $7,9 \text{ dm}^3$. Początkowe stężenie cykloheksanu wynosiło $0,06\text{--}0,72 \text{ mg/dm}^3$. Dla wartości EBRT wynoszącej 37 s, po 21 dniach prowadzenia procesu uzyskano skuteczność usuwania cykloheksanu na poziomie 90–95%, co wiązano ze śladową zawartością w/w związku w strumieniu wlotowym.

W niniejszej pracy uzyskano wysokie wartości stopnia usunięcia, dla wyższych niż opisane powyżej wartości literaturowe stężeń wlotowych α -pinenu i cykloheksanu.

Dla pełniejszego opisu procesu i wiarygodnej oceny skuteczności zaproponowanego układu dla usuwania mieszaniny związków o niskim powinowactwie do fazy wodnej niezbędne jest przeprowadzenie dalszych badań, ujmujących m.in. wpływ zmian obciążenia złoża oraz zmian parametrów procesowych, w tym zawartości związku powierzchniowo czynnego oraz przepływu fazy gazowej.

Badania finansowane z Grantu NCN nr UMO-2015/19/B/ST4/02722.

LITERATURA

- [1] CHENG Y., HE H., YANG C., ZENG G., LI X., CHEN H., YU G., *Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds*, Biotechnology Advances, 2016, Vol. 34, 1091–1102.
- [2] LEWKOWSKA P., CIEŚLIK B., DYMERSKI T., KONIECZKA P., NAMIEŚNIK J., *Characteristics of odors emitted from municipal wastewater treatment plant and methods for their identification and deodorization techniques*, Environmental Research, 2016, Vol. 151, 573–586.
- [3] LOPEZ M.E., RENE E.R., MALHAUTIER L., ROCHER J., BAYLE S., VEIGA M.C., KENNES C., *One-stage biotrickling filter for the removal of a mixture of volatile pollutants from air: Performance and microbial community analysis*, Bioresource Technology, 2013, Vol. 138, 245–252.
- [4] SALAMANCA D., DOBSLAW D., ENGESSER K.-H., *Removal of cyclohexane gaseous emissions using a biotrickling filter system*, Chemosphere, 2017, Vol. 176, 97–107.
- [5] SCHIAVON M., RAGAZZI M., RADA E.C., TORRETTA V., *Air pollution control through biotrickling filters: a review considering operational aspects and expected performance*, Critical Reviews in Biotechnology, 2016, Vol. 36, 1143–1155.
- [6] SÓWKA I., MILLER U., SOBCZYŃSKI P., *Dynamic olfactometry and modeling as methods for the assessment of odour impact of public utility objects*, Environmental Protection Engineering, 2016, Vol. 42, 143–152.
- [7] SZULCZYŃSKI B., GĘBICKI J., NAMIEŚNIK J., *Monitoring and efficiency assessment of biofilter air deodorization using electronic nose prototype*, Chemical Papers, 2018, Vol. 72, 527–532.

EVALUATION OF THE REMOVAL EFFICIENCY OF SELECTED ODOROUS COMPOUNDS FROM AIR IN BIOTRICKLING FILTER

Low operating costs and the ability of complete degradation of removed odorous compounds, biofiltration is considered one of the most effective methods of air deodorization. The work discusses the most commonly used methods of air deodorization, with a special attention paid to the different chemical properties of various odorous compounds. Air biofiltration is discussed in this paper, indicating the current trends in the development of this technique. The results of research on the simultaneous removal of α -pinene and cyclohexane are presented. Values of the removal efficiency exceeding 80% were obtained for the abovementioned compounds. The research was carried out in a three-section biotrickling filter packed with Raschig ceramic rings. The trickling liquid was enriched with a surface active agent.

Anita TURAŁA*, Andrzej WIECZOREK**

BIOFILTRACJA ZANIECZYSZCZONEGO POWIETRZA – TRENDY ROZWOJOWE

Przedstawiono najnowsze informacje literaturowe dotyczące zarówno podstawowych zagadnień biofiltracji jak i nowych kierunków badawczych. Zaprezentowano aktualny obszar zastosowań biofiltracji oraz zaktualizowano informacje dotyczące budowy i działania biofiltrów oraz informacje o materiałach budulcowych źróź filtracyjnych. Zawarto dział poświęcony dodatkom poprawiającym biodostępność zanieczyszczeń. Omówiono nowości w zakresie rozwiązań konstrukcyjnych oraz układów hybrydowych łączących biofiltrację zanieczyszczeń z generacją prądu elektrycznego w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych.

1. WSTĘP

Wszelkim procesom produkcyjnym towarzyszy emisja odpadów, w szczególności gazów odlotowych. Wśród metod ich oczyszczania coraz ważniejszą rolę odgrywa biofiltracja. Jej istotą jest rozkład zanieczyszczeń powietrza przez mikroorganizmy osadzone na stałym nośniku. Konsorcja mikroorganizmów złożone zarówno z grzybów, jak i bakterii pokrywają biofilmem powierzchnię nośnika. Biofilm stanowią mikroorganizmy sklezione między sobą i z podłożem śluzowatą wydzieliną. Tak zorganizowane działają sprawnie i są w stanie przetrwać niesprzyjające im okresy głodu, przesuszenia, ekstremalnych temperatur, czy zatruwania toksynami [14].

Wśród rozwiązań biofiltrów głównie możemy wyróżnić biofiltry zwykłe oraz biofiltry z przemywaniem (ang. *biotrickling filters*). Złoża biofiltrów zwykłych są jedynie dowilżane, a przez wypełnienia biofiltrów z przemywaniem cały czas sączy się wodny roztwór pożywki zapewniając odpowiednie nawilżenie i dostawę pierwiastków nie-

* Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej.

** Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Budownictwa i Architektury, Katedra Ogrzewnictwa wentylacji i Ciepłownictwa.

zbędnych mikroorganizmom, a niewystępujących w strumieniu oczyszczanych gazów. Powodzenie oczyszczania gazów zależy od szeregu czynników takich jak materiał i struktura złoża, wilgotność jego i oczyszczanych gazów, temperatura, pH, substancje odżywcze, stężenie zanieczyszczeń na wlocie, mikroorganizmy. W związku z tym, że biofiltracja jest metodą biologiczną, zanieczyszczenia z założenia muszą być biodegradowalne.

2. OBSZAR ZASTOSOWAŃ

Klasyczne zastosowania biofiltracji to dezodoryzacja powietrza oraz oczyszczanie gazów odlotowych z procesów biologicznych, np. kompostowania, czy oczyszczania ścieków. Jest to konsekwencją tego, że ta metoda najlepiej sprawdza się w przypadku gazów wilgotnych o niskich stężeniach łatwo biodegradowalnych zanieczyszczeń, które są wydzielane w wymienionych procesach. Później zaczęto stosować ją do usuwania zanieczyszczeń występujących w wyższych stężeniach, substancji ksenobiotycznych i nieorganicznych oraz w przypadku gazów gorących i suchych.

W literaturze możemy znaleźć wiele opisów zarówno prac badawczych jak i praktycznego wykorzystania biofiltracji. Bardzo szeroki jest również wachlarz usuwanych zanieczyszczeń. Są wśród nich węglowodory nasycone i nienasycone, alifatyczne i aromatyczne występujące zarówno pojedynczo jak i w mieszaninach, takie jak toluen, ksyleny, trimetylobenzeny, styren. Obecne są także związki organiczne z tlenem w cząsteczce jak formaldehyd, octan etylu, aceton, metyloetyloketon, α -pinen, z azotem w cząsteczce jak trietyloamina [8], z siarką w cząsteczce, jak tiole, merkaptany i siarczki organiczne [9], czy trudno degradowalne chloropodstawione substancje jak trichloroeten, chloroform i chlorobenzen. Biofiltracji poddawano także powietrze zanieczyszczone wieloskładnikowymi mieszaninami związków organicznych i nieorganicznych, takich jak: benzen, toluen, chlorobenzen, etylobenzen, ksyleny, styren, aldehyd benzoesowy, trimetylobenzeny, octan *n*-butylu, siarczek dimetylu, disiarczek dimetylu, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon, amoniak, metanotiol, α -pinen, heksan, styren, aceton, amoniak, tlenki azotu i siarkowodór [9]. W drodze biofiltracji usuwane są także wyłącznie związki nieorganiczne jak siarkowodór czy amoniak [9].

3. BIOFILTR – PODZIAŁ, BUDOWA, DZIAŁANIE

Biorąc pod uwagę zasadę działania, biofiltry dzieli się na zwykłe (klasyczne) i przepłukiwane (ang. *trickling filters*). Budowa biofiltra klasycznego, a w zasadzie bioreaktora, jest bardzo zbliżona do adsorbera. Różnią się one przede wszystkim tym, że adsorber jedynie zatrzymuje zanieczyszczenia, a biofiltr zatrzymuje je i rozkłada w wyniku akcji mikroorganizmów. Ze względu na specyfikę procesów, złoża filtrów adsorpcyjnych utrzymywane są w stanie suchym, a biofiltrów w stanie wilgotnym, co

jest warunkiem koniecznym dla zasiedlenia ich przez mikroorganizmy. Kolonizując złoża mikroorganizmy wytwarzają na jego powierzchni wilgotną błonę zwaną biofilmem, zapewniającą im korzystne warunki dla rozwoju i przetrwania sytuacji stresowych np. przesuszenie czy zatrucie [14]. Biofiltry przepłukiwane wyposażone są w złoża przemywane pożywką dla mikroorganizmów, będącą roztworem odpowiednich minerałów i niekiedy różnych substancji organicznych jak np. witaminy. Ich złoża są z reguły skomponowane na bazie inertnych materiałów mineralnych lub polimerowych. Złoża biofiltrów klasycznych zwykle bazują na biodegradowalnych materiałach organicznych, które to są również podatne na łatwo zachodzącą degradację abiotyczną. Zanieczyszczone powietrze czy inne gazy wentylacyjne kierowane na złoża biofiltra powinny być wolne od nadmiernej ilości pyłów, ich wilgotność nie powinna być mniejsza niż 90%, a temperatura nie wyższa niż 40 °C. Jeśli te wymogi nie są spełnione to gazy wymagają wstępnego kondycjonowania, a w szczególności odpylenia i dokładnego nawilżenia. Typowy przemysłowy biofiltr posiada kształt krótkiej, prostopadłościennej lub cylindrycznej kolumny z rusztem u jej dołu. Na ruszcie spoczywa wypełnienie, ponad którym zamontowany jest system zraszających je dysz. Sam proces biodegradacji zanieczyszczeń na złożu biofiltra zachodzi zazwyczaj w warunkach tlenowych, a miejscowy niedostatek tlenu jest traktowany, jako jedna z przyczyn niskiej sprawności procesu. W pewnych sytuacjach jednakże brak tlenu jest zjawiskiem pozytywnym. Przykładowo biofiltracja biogazu w celu usunięcia z niego siarkowodoru w warunkach tlenowych jest niebezpieczna ze względu na możliwość wybuchu [7].

Projektowanie biofiltrów przemysłowych wbrew pozorom nie jest prostą czynnością. Stosunkowo łatwo jest zaprojektować biofiltr przeznaczony do oczyszczania gazów pochodzących z innych procesów biologicznych jak np. oczyszczanie ścieków czy kompostowanie. Pochodzące z nich gazy odlotowe są wilgotne, wchodzące w ich skład zanieczyszczenia biodegradowalne i występujące poniżej stężeń toksycznych. W takich przypadkach wystarczające jest oparcie procesu projektowego na ugruntowanych zasadach zapisanych w dostępnej literaturze inżynierskiej i naukowej. W przypadku gazów wentylacyjnych zanieczyszczonych gazami i parami substancji ksenobiotycznych, zawierających cząsteczki pyłów o nieznanymi właściwościami, często również toksycznych, jest to proces trudny i dla ograniczenia możliwości popełnienia dużych błędów powinien być poprzedzony badaniami.

4. ZŁOŻA BIOFILTRACYJNE

Najważniejszymi cechami wypełnienia stanowiącego kluczowy element biofiltra są duża powierzchnia właściwa niezbędna dla rozwoju mikroorganizmów, porowatość zapewniająca jednorodne rozprządzenie gazów, niskie opory przepływu oraz dobrą retencję wody, a także odpowiednie właściwości mechaniczne oraz niska cena.

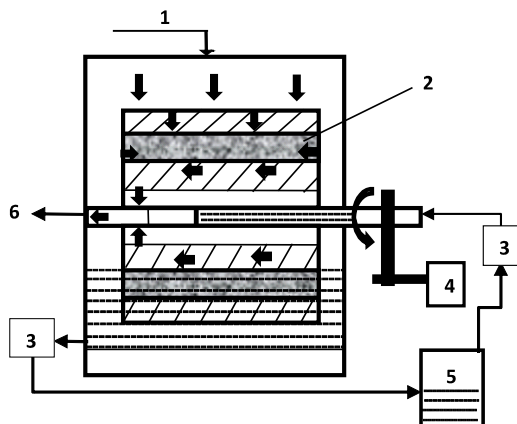
Złoża biofiltrów komponowane są na bazie produktów naturalnych, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, materiałów syntetycznych oraz mieszanin produktów naturalnych i syntetycznych. Do typowych materiałów organicznych pochodzenia naturalnego zalicza się komposty, torfy, zrębki i korę drewna, włókna kokosowe. Do mniej typowych można zaliczyć suszone kolby kukurydzy i skorupy orzechów. Wśród materiałów mineralnych naturalnych i syntetycznych znajdziemy skały wulkaniczne, wermikulit, perlit, maifanit (produkt otrzymywany z naturalnych krzemianów) [3], granulowane spienione szkło (poraver), węgiel drzewny. Wśród materiałów hybrydowych można wymienić mieszaniny i kompozyty z: węgla aktywnego, otręb pszennych i trocin w stosunku 1:2:1 [5], scorii (rodzaj lawy bazaltowej) i kompostu, skały koralowej, kory, porowatej ceramiki, węgla i kompostu w proporcjach 160:120:100:60:15 [15], keramzytu i kompostu [9] oraz peletu kompozytowego z odpadowego polietylenu wysokiej gęstości i włókien agawy w stosunku 70:30 [13]. Do tej ostatniej grupy zalicza się też złoża z syntetycznych polimerów typu polichlorek winylu, polipropylenowe pierścienie Palla [7] oraz piankę poliuretanową. Złożę dopasowane odpowiednio do potrzeb zwiększa skuteczność biofiltracji i ułatwia jej prowadzenie.

5. DODATKI POPRAWIAJĄCE BIODOSTĘPNOŚĆ

Większość zanieczyszczeń usuwanych w drodze biofiltracji stanowią związki organiczne, z których wiele jest trudno rozpuszczalnych w wodzie, a stąd i w płynach oraz wydzielinach komórkowych. Zdecydowanie utrudnia to przenoszenie zanieczyszczeń ze strumienia gazu do biofilmu i dalej do wnętrza komórek, mówiąc inaczej ogranicza to ich biodostępność. Jednym ze sposobów zwiększenia efektywności biofiltracji jest zastosowanie specjalnych dodatków poprawiających biodostępność, a w efekcie końcowym sprawność biodegradacji. W tym celu stosuje się substancje organiczne takie jak surfaktanty, w szczególności Tween 20 [4], olej silikonowy czy metanol [18]. Dodatki te niekiedy poprawiają również stabilność procesu biofiltracji.

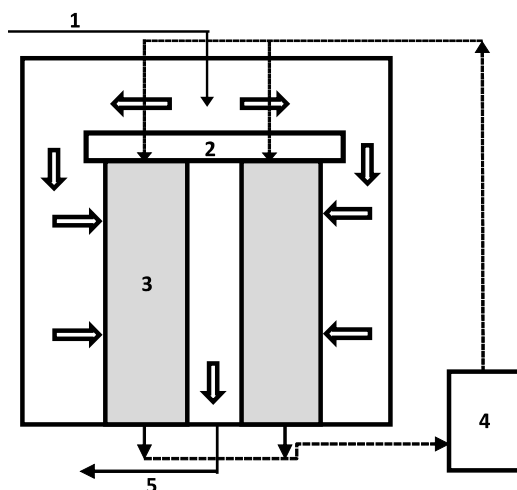
6. NOWOŚCI KONSTRUKCYJNE – PRZYKŁADOWE ROZWIĄZANIA

Biofiltry w porównaniu z klasycznymi urządzeniami do oczyszczania strumieni gazowych posiadają duże powierzchnie przekroju poprzecznego, co utrudnia równomierny przepływ strumienia gazów i nawilżanie złoża. Problemy te mogłyby być zła-godzone poprzez zastosowanie biofiltrów z obrotowym złożem. Na rysunku 1 przedstawiono takie urządzenie opracowane przez Chena ze współpracownikami [2].



Rys. 1. Schemat biofiltra z obrotowym bębniem [2]:
 1 – zanieczyszczone powietrze, 2 – wypełnienie biofiltra, 3 – pompa dozująca,
 4 – silnik, 5 – zbiornik z pożywką, 6 – oczyszczone powietrze

Biofiltry z obrotowym złożem w sposób oczywisty są kosztowniejsze zarówno na etapie inwestycji jak i w ruchu. Można tego uniknąć stosując biofiltr rurowy z nieruchomym złożem cylindrycznym (rys. 2) zaproponowany przez Chena ze współpracownikami [1]. Rozwiązanie to sprawdza się podczas obróbki gazów odlotowych o małych stężeniach zanieczyszczeń, nawet przy dużych natężeniach przepływu i długim okresie pracy.

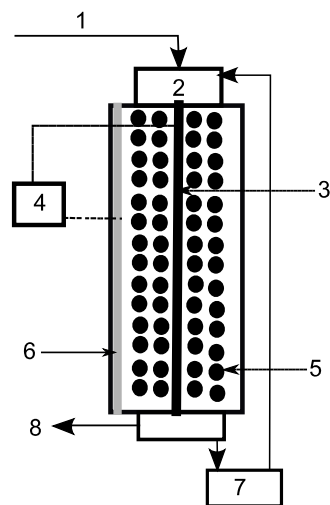


Rys. 2. Schemat rurowego filtra biologicznego [1]:
 1 – zanieczyszczone powietrze, 2 – dystrybutor roztworu pożywki,
 3 – grubościenna rura poliuretanowa, 4 – zbiornik z roztworem pożywki,
 5 – oczyszczone powietrze

7. SYSTEMY HYBRYDOWE

Jednymi z bardziej znanych rozwiązań tego typu są biofiltry wyposażone w bufor w formie przedfiltra z węglem aktywnym. Nowością jest natomiast system biofiltracji wspomagany utlenianiem fotokatalitycznym [10]. Fotodegradacja i biofiltracja zostały zintegrowane w celu poprawienia skuteczności usuwania zanieczyszczeń opornych. Półprodukty fotodegradacji zanieczyszczeń przepływają do biofiltra gdzie poddawane są rozkładowi biologicznemu. Wstępna obróbka promieniami UV nie tylko poprawia stopień usunięcia zanieczyszczeń, ale także ma pozytywny wpływ na społeczność mikrobiologiczną [12]. Takie rozwiązania sprawdzono w skali pilotowej. Wieloskładnikowe mieszaniny związków organicznych były eliminowane skutecznie i ekologicznie.

Przyszłościowym pomysłem jest wykorzystanie biofiltracji do równoczesnej generacji prądu elektrycznego. Zintegrowany system BF-MFC (*biofiltracja z generacją prądu elektrycznego*) (rys. 3) łączy biodegradację zanieczyszczeń gazów odlotowych z generacją prądu. Według klasycznego schematu w procesie beztlenowego rozkładu zanieczyszczeń przez mikroorganizmy uwalniane są elektrony, które następnie przenoszone są na anodę bezpośrednio lub za pomocą mediatora. Na katodzie zachodzi zaś reakcja tlenu z protonami i powracającymi poprzez obwód zewnętrzny elektronami [6].



Rys. 3. Schemat biofiltra z generacją prądu elektrycznego [17]:
 1 – zanieczyszczone powietrze, 2 – zraszacz, 3 – anoda (grafit),
 4 – multimetr, 5 – złożo (koks), 6 – polimerowa katoda,
 7 – zbiornik z wodą, 8 – oczyszczone powietrze

Według Wu i współpracowników [17] mechanizm proponowany przez Evelynę i współpracowników [6] polegający na wytwarzaniu w czasie biofiltracji zanieczyszczeń metabolitów posiadających funkcję transferu elektronów (mediatora) jest niezadawalający. Zaproponowano więc metodę uwzględniającą występowanie warstwy dyfuzyjnej gazu, w której odpadowy gaz dyfunduje do anody konwertującej go w prąd elektryczny [17].

Materiał wsadowy w takim biofiltrze powinien wykazywać cechy dobrego nośnika mikroorganizmów oraz posiadać przewodność elektryczną, co jest konieczne by mógł służyć, jako katoda ogniwa paliwowego drobnoustrojowego, która tworzy z redukującym się na niej tlenem elektrodę tlenową. W tym celu wykorzystuje się między innymi koks [16], wysokowydajny węgiel aktywny [11] oraz grafit [17].

8. PODSUMOWANIE

Biofiltracja pomimo upływu czasu wciąż cieszy się dużym zainteresowaniem wśród badaczy i inżynierów rozwoju w przemyśle. Ze względu na złożoność procesów biologicznych stanowiących podstawę działania wiele jej aspektów nie zostało wystarczająco dokładnie poznanych i stąd nadal stanowi ona przedmiot badań łączących ze sobą różne dziedziny nauki. Nadto ze względu na możliwość jej agregowania z innymi urządzeniami jak generatory promieniowania UV i ozonu oraz mikrobiologicznymi ogniwami paliwowymi otwierają się przed nią kolejne możliwości. Zaprezentowany przegląd danych literaturowych jest próbą zwrócenia uwagi na tę, stwarzającą wciąż nowe wyzwania, tematykę badawczą.

LITERATURA

- [1] CHEN H., YANG C., ZENG G., LUO S., YU G., *Tubular biofilter for toluene removal under various organic loading rates and gas empty bed residence times*, *Bioresource Technology*, 2012, Vol. 121, 199–204.
- [2] CHEN J., GU S., ZHENG J., CHEN J., *Simultaneous removal of SO₂ and NO in a rotating drum biofilter coupled with complexing absorption by FeII(EDTA)*, *Biochemical Engineering Journal*, 2016, Vol. 114, 87–93.
- [3] CHEN X., LIANG Z., AN T., LI G., *Comparative elimination of dimethyl disulfide by maifanite and ceramic-packed biotrickling filters and their response to microbial community*, *Bioresource Technology*, 2016, Vol. 202, 76–83.
- [4] CHENG Y., HE H., YANG C., YAN Z., ZENG G., QIAN H., *Effects of anionic surfactant on n-hexane removal in biofilters*, *Chemosphere*, 2016, Vol. 150, 248–253.
- [5] CHENG Z., LU L., KENNES C., YU J., CHEN J., *Treatment of gaseous toluene in three biofilters inoculated with fungi/bacteria: Microbial analysis, performance and starvation response*, *Journal of Hazardous Materials*, 2016, Vol. 303, 83–93.
- [6] EVELYN LI Y., MARSHALL A., GOSTOMSKI P.A., *Gaseous pollutant treatment and electricity generation in microbial fuel cells (MFCs) utilising redox mediators*, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 2014, Vol. 13, No. 1, 35–51.
- [7] FERNÁNDEZ M., RAMÍREZ M., PÉREZ R. M., GÓMEZ J. M., CANTERO D., *Hydrogen sulphide removal from biogas by an anoxic biotrickling filter packed with Pall rings*, *Chemical Engineering Journal*, 2013, Vol. 225, 456–463.
- [8] GANDU B., SANDHYA K., GANGAGNI RAO A.G., SWAMY Y.V., *Gas phase biofilter for the removal of triethylamine (TEA) from air: Microbial diversity analysis with reference to design parameters*, *Bioresource Technology*, 2013 Vol. 139, 155–160.
- [9] HERNÁNDEZ J., PRADO Ó.J., ALMARCHA M., LAFUENTE J., GABRIEL D., *Development and application of a hybrid inert/organic packing material for the biofiltration of composting off-gases mimics*, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol. 178, No. 1–3, 665–672.

- [10] HINOJOSA-REYES M., RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ V., ARRIAGA S., *Enhancing ethylbenzene vapors degradation in a hybrid system based on photocatalytic oxidation UV/TiO₂ – In and a biofiltration process*, Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 209–210, 365–371.
- [11] JANICEK A., GAO N., FAN Y., LIU H., *High Performance Activated Carbon/Carbon Cloth Cathodes for Microbial Fuel Cells*, Fuel Cells, 2015, Vol. 15, No. 6, 855–861.
- [12] JIANMING Y., WEI L., ZHUOWEI C., YIFENG J., WENJI C., JIANMENG C., *Dichloromethane (DCM) removal and microbial variations in a combination of UV pretreatment and biotrickling filtration*, Journal of Hazardous Materials, 2014, Vol. 268, 14–22.
- [13] ROBLEDO-ORTÍZ J.R., RAMÍREZ-ARREOLA D.E., PÉREZ-FONSECA A.A., GÓMEZ C., GONZÁLEZ-REYNOSO O., RAMOS-QUIRARTE J., GONZÁLEZ-NÚÑEZ R., *Benzene, toluene, and o-xylene degradation by free and immobilized P. putida F1 of postconsumer agave-fiber/ polymer foamed composites*, International Biodeterioration & Biodegradation, 2011, Vol. 65, No. 3, 539–546.
- [14] SAUER K., *The war on slime*, Scientific American, 2017, Vol. 317, 64–69.
- [15] SUN D., LI J., AN T., XU M., SUN G., GUO J., *Bacterial Community Diversity and Functional Gene Abundance of Structured Mixed Packing and Inert Packing Materials Based Biotrickling Filters*, Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2012, Vol. 17, No. 3, 643–653.
- [16] WU C.-H., LIN C.-W., *Electricity generation and kinetic aspects of a biotrickling filter-microbial fuel cell for the biofiltration of ethyl acetate vapor from waste gas*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, Vol. 68, 332–337.
- [17] WU C.-H., SHIH J.-C., LIN C.-W., *Continuous production of power using microbial fuel cells with integrated biotrickling filter for ethyl acetate contaminated air stream treatment*, International Journal of Hydrogen Energy, 2016, Vol. 41, No. 47, 21945–21954.
- [18] ZEHRAOUI A., HASSAN A.A., SORIAL G.A., *Effect of methanol on the biofiltration of n-hexane*, Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 219–220, 176–182.

BIOFILTRATION OF CONTAMINATED AIR – DEVELOPMENT TRENDS

The latest literature on both basic aspects of biofiltration and new research directions is presented. Presented is also the current area of biofiltration applications, information on the construction and operation of biofilters and information on construction materials of filtration media has been updated. A section devoted to additives improving the bioavailability of pollutants is provided. Novelties in the field of constructional solutions and hybrid systems combining biofiltration of pollutants with generation of electric current in microbial fuel cells were discussed.

Elwira ZAJUSZ-ZUBEK*, Anna MAINKA

PYŁ ZAWIESZONY A POPIOŁY LOTNE Z ELEKTROWNI OPALANYCH WĘGLEM KAMIENNYM

Obecnie brakuje danych naukowych dotyczących składu chemicznego pyłu, w tym analizy frakcyjnej pierwiastków śladowych w otoczeniu elektrowni. Niniejsze badania mają na celu wypełnienie tej luki w danych. Badanie to przedstawia zawartość pierwiastków śladowych w pyłe PM_{2,5-10} (As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb i Se) we frakcjach od najbardziej do najmniej mobilnych (F1–F4), w próbkach pyłu zebranych w otoczeniu elektrowni w południowej Polsce. Skupiono się na frakcji pyłu PM_{2,5-10}, ponieważ zawartość pierwiastków śladowych w F1 była najlepiej skorelowana z całkowitą zawartością tych pierwiastków w popiołach lotnych. Identyfikacja biodostępności wybranych czynników rakotwórczych i toksycznych w przyszłości może być wykorzystana jako dane wyjściowe do potencjalnych badań biologicznych i populacyjnych dotyczących oceny ryzyka. Jest to ważne w kontekście zagrożenia zanieczyszczenia powietrza dla zdrowia ludzkiego.

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie wpływem zanieczyszczeń zawartych w różnych frakcjach pyłu zawieszonego na stan środowiska i zdrowie ludzi. Skutki zdrowotne u ludzi występują nie tylko w związku z narażeniem na podwyższone masy stężenia pyłu zawieszonego, ale istotny jest jego skład chemiczny. Obok wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), szczególne zagrożenie stanowią pierwiastki śladowe, w tym metale ciężkie. Międzynarodowa Agencja Badań Chorób Nowotworowych (IARC) klasyfikuje najbardziej niebezpieczne pierwiastki śladowe według następujących grup:

Grupa 1 – pierwiastki kancerogenne dla ludzi, np. As, Cd, Cr, Ni.

Grupa 2 – pierwiastki prawdopodobnie kancerogenne dla ludzi, np. Co, Pb.

Grupa 3 – pierwiastki nieklasyfikowane jako kancerogenne dla ludzi, np. Se.

* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Ochrony Powietrza, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice; e-mail: Elwira.Zajusz-Zubek@polsl.pl

Dotychczasowe badania ekspozycji na pył dotyczą głównie całkowitej zawartości pierwiastków kancerogennych i toksycznych. Jednakże, informacja o całkowitej zawartości metali ciężkich nie oddaje w pełni potencjalnego zagrożenia, jakie stwarzają one dla środowiska, w tym zagrożenia zdrowia ludzi. Brakuje danych na temat różnicowania konkretnych form mobilnych pierwiastków kancerogennych i toksycznych, a to właśnie ich formy mobilne stanowią największe zagrożenie dla środowiska i wywołują negatywne efekty zdrowotne. Pierwiastki w cząstkach pyłu są związane w formach chemicznych o różnej biodostępności, które w zależności od warunków fizykochemicznych mogą być uwalniane i ponownie włączane do środowiska przyrodniczego, stanowiąc przez to zagrożenie dla człowieka. Formy biodostępne pierwiastków niebezpiecznych, w szczególności rozpuszczalnych w wodzie, powinny podlegać wnikliwym badaniom ze względu na ich zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi [11, 12]. Jednakże, dopiero zastosowanie ekstrakcji sekwencyjnej tzw. specjacji, umożliwia oszacowanie udziału mobilnych form pierwiastków zagrażających bezpieczeństwu ekologicznemu.

W odniesieniu do cząstek pyłu zawieszonych, jednym ze schematów analizy specjacyjnej jest procedura zaproponowana przez Tessiera [10]. Schemat Tessiera został zmodyfikowany przez innych badaczy [2, 8]. W naszych badaniach oparto się na schemacie chemicznego frakcjonowania zaproponowanym przez Schleicher i in. [9] przedstawionym w tabeli 1 oraz w publikacjach Zajusz-Zubek i in. [15, 16].

Tabela 1. Schemat chemicznego frakcjonowania [15]

Frakcja chemiczna	Odczynniki	Warunki analizy
Frakcja I (F1) – forma wymienna (rozpuszczalna w wodzie)	15 cm ³ H ₂ O	3 h mieszania w temp. pokojowej
Frakcja II (F2) – forma związana z węglanami i tlenkami metali	10 cm ³ NH ₂ OH·HCl (0,25 M)	5 h mieszania w temp. pokojowej
Frakcja III (F3) – forma metali związanych z materią organiczną	7,5 cm ³ H ₂ O ₂ (30%) + 7,5 cm ³ H ₂ O ₂ (30%) + 15 cm ³ CH ₃ COONH ₄ (2,5 M)	łaźnia wodna 95 °C odparowanie + powtórzenie + 90 minut mieszania w temp. pokojowej
Frakcja IV (F4) – pozostała forma pierwiastków trwale związanych z minerałami	10 cm ³ (HNO ₃ :HCl:HClO ₄) (6:2:5)	5 h mieszania w temp. pokojowej

1.1. CEL BADAŃ

Potrzeba scharakteryzowania form występowania pierwiastków w pyłe zawieszonym, skłoniła autorów do podjęcia badań z uwzględnieniem chemicznego frakcjonowania. Głównym celem badań było poznanie form występowania wybranych pierwiastków śladowych (As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb i Se) w pyłe zawieszonym pobranym w otoczeniu pracujących elektrowni węglowych zlokalizowanych na południu Polski. Nasze wcześniejsze badania [3] dowiodły, że pyły emitowane z obiektów energetycznych w czasie spalania węgla zawierają wysokie stężenia Cr, Cu, Mn, Ni,

Pb i Zn. Inne badania [6] podkreślają fakt, że popioły lotne z elektrowni wpływają na poziom pyłu zawieszonego na otaczającym je obszarze. W związku z tym podczas kampanii pomiarowej pobrano próbki popiołów lotnych w wybranych elektrowniach, w celu zbadania zależności między zawartością pierwiastków śladowych w popiele lotnym i w pyłe zawieszonym.

2. WYNIKI BADAŃ

2.1. LOKALIZACJA PUNKTÓW POMIAROWYCH

Lokalizację punktów pomiarowych wyznaczono w południowej Polsce, w otoczeniu wybranych czterech pracujących elektrowni opalanych węglem kamiennym. Punkty poboru usytuowano w odległości ok. 2 km w kierunku północno-wschodnim od odpowiedniego obiektu. Lokalizacja punktów pomiarowych była kompromisem uwzględniającym reprezentatywność receptora oraz możliwości podłączenia aparatury badawczej i zgody właścicieli posesji. Z uwagi na potrzebę wyeliminowania wpływu sezonu grzewczego, a szczególnie niskiej emisji, pokazanego w badaniach Zajusz-Zubek i in. [13], sesje pomiarowe przeprowadzono wyłącznie w okresie letnim.

2.2. POBIERANIE PRÓBEK

Próbki pyłu zawieszonego zebrano przy użyciu impaktora kaskadowego Dekati® PM₁₀ firmy Dekati z natężeniem przepływu powietrza 1,8 m³/h. Impaktor Dekati® PM₁₀ gwarantuje pobór próbek pyłu dla frakcji: <1; 1–2,5; 2,5–10 i >10 µm. Do poboru próbek na pierwszym, drugim i trzecim stopniu impaktora stosowano filtry poliwęglanowe. Na czwartym stopniu pył zbierano na filtrze teflonowym, na którym osadzają się cząstki o średnicy ≤ 1 µm. Na rysunku 1 zaprezentowano budowę impaktora Dekati® PM₁₀ wraz z filtrami.

Próbki pobierano na wysokości 1,5 m od powierzchni gruntu, czyli w strefie oddychania ludzi. Pobierano je w cyklach 7-dniowych w okresie od maja do września po 4 sesje w jednym punkcie. Długość cykli pomiarowych została uwarunkowana potrzebą zebrania odpowiedniej ilości materiału badawczego. Średnia objętość przepływającego przez filtry powietrza wynosiła około 300 m³. Skuteczność wychwytu impaktora charakteryzowała niepewność na poziomie poniżej 2,8%. W każdej sesji pomiarowej filtry ślepe przechowywano w miejscu poboru próbek, ale nie poddawano ich ekspozycji. Masę pyłu zebranego na poszczególnych stopniach impaktora wyznaczono metodą grawimetryczną i odniesiono do objętości przepuszczonego powietrza (µg/m³). Filtry były kondycjonowane przed i po poborze pyłu w temperaturze 20 ± 1°C (wilgotność względna 50 ± 5%) przez 48 h, a następnie ważone na mikrowadze z dokładnością do 1 µg (MXA5/1, RADWAG, Polska).

Rys. 1. Impaktor kaskadowy Dekati® PM₁₀

2.3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Fracje pyłu należy traktować jako odrębne grupy zanieczyszczeń i należy je oddzielnie kontrolować w badaniach jakości powietrza [1, 5]. Nawet w tym samym środowisku PM_{2,5}, PM₁₀ i PM_{2,5-10} mogą mieć różne źródła i skład.

Średnie stężenia PM_{2,5}, PM₁₀ i PM_{2,5-10} określone w czterech punktach pobierania próbek wynosiły 13,10 µg/m³ (zakres 6,86–19,65 µg/m³), 16,33 µg/m³ (zakres 10,39–22,08 µg/m³) i 3,23 µg/m³ (zakres odpowiednio 2,27–4,56 µg/m³). Kolejne etapy badań obejmowały chemiczne frakcjonowanie pobranych pyłów zgodnie ze schematem zawartym w tabeli 1 [17]. Roztwory otrzymane w wyniku analizy specyjnej (frakcje F1–F4) filtrowano przy użyciu systemu DigiFILTER, PerkinElmer (0,45 µm). Następnie w każdej frakcji oznaczono stężenia poszczególnych pierwiastków śladowych (As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb i Se). Całkowite stężenie wymienionych pierwiastków wyznaczono jako sumę czterech frakcji F1–F4 [4, 7]. Całkowite poziomy stężenie wybranych pierwiastków w próbkach popiołu lotnego oraz w pyłe zawieszonym przedstawiono w tabeli 2.

Zawartości pierwiastków śladowych w pyłe PM_{2,5} i PM₁₀ tworzyły taki sam szereg od najwyższej do najniższej zawartości: Cr > Pb > Se > Mn > Ni > Sb > Cd > As > Co. Jednakże we frakcji grubej PM_{2,5-10} odnotowano nieco inną kolejność, szczególnie w stosunku do pierwiastków o najmniejszej ich zawartości w pyłe: Cr > Pb > Se > Mn > Ni > Cd > Sb > Co > As. Ogólnie, wśród pierwiastków śladowych, najwyższe zawartości we wszystkich frakcjach PM okazały się mieć Cr (11526,76–4818,02 µg/g) i Pb (1313,68–4393,81 µg/g). W przypadku popiołów lotnych malejący szereg zawar-

tości pierwiastków śladowych prezentował się następująco: $Mn > Pb > Cr > Ni > Co > As > Sb > Se > Cd$, gdzie zawartość Mn (592,29 $\mu\text{g/g}$) przewyższała zawartości Pb (159,24 $\mu\text{g/g}$) i Cr (146,04 $\mu\text{g/g}$).

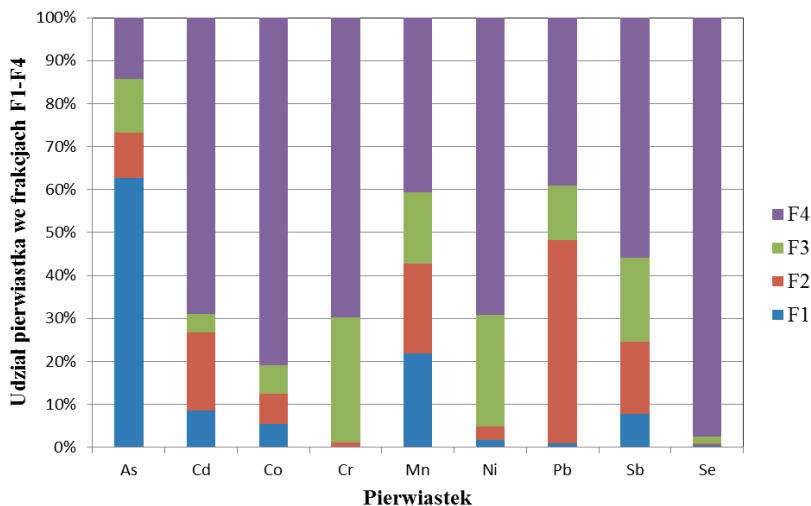
Tabela 2. Średnia zawartość pierwiastków śladowych w próbkach popiołu lotnego i frakcjach pyłu PM_{10} , $PM_{2,5}$ oraz $PM_{2,5-10}$, $\mu\text{g/g}$

Pierwiastek	Popiół lotny		$PM_{2,5}$		PM_{10}		$PM_{2,5-10}$	
	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD
As	32,53	3,13	118,76	21,48	130,74	21,41	11,99	3,56
Cd	0,95	0,09	148,30	47,18	215,33	80,64	67,03	46,60
Co	42,13	4,04	40,95	36,60	70,52	62,89	29,57	27,27
Cr	146,04	14,02	6708,74	3817,32	11526,76	6489,94	4818,02	2893,67
Mn	592,29	56,86	1672,87	499,43	2823,45	853,21	1150,58	418,24
Ni	117,59	11,29	597,19	442,13	979,07	833,24	381,89	408,82
Pb	159,24	15,29	3080,13	849,54	4393,81	1010,30	1313,68	618,75
Sb	9,44	0,91	183,76	83,61	234,49	97,34	50,73	32,42
Se	1,82	0,18	1745,08	1718,47	2906,40	2975,78	1161,32	1305,37

Chemiczne frakcjonowanie pobranych pyłów przebiegało zgodnie z przyjętym schematem (tabela 1), który uwzględnia występowanie pierwiastków w następujących frakcjach chemicznych: wymiennej – najbardziej biodostępnej (F1); związanej z węglanami i tlenkami (F2); związanej z materią organiczną (F3) oraz trwale związanej z minerałami (F4). Analiza według przyjętego schematu obejmuje chemiczne frakcjonowanie pyłu zawieszonoego na drodze ekstrakcji sekwencyjnej roztworami o wzrastającej sile ługowania. Taki sposób postępowania umożliwi symulację naturalnych i antropogenicznych warunków środowiskowych. Analizę jakościowo-ilościową poszczególnych roztworów wykonywano metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie, korzystając z przyrządu ICP-MS (NexION 300D, PerkinElmer). Dla wszystkich oznaczanych jednocześnie pierwiastków zastosowano te same parametry pracy przyrządu, które zestawiono w pracy Zajusz-Zubek i in. [14]. Poprawność oznaczenia zawartości pierwiastków zweryfikowano, wykorzystując certyfikowane materiały odniesienia: European Reference Material ERM[®]-CZ120 and Standard Reference Material SRM 1648a (National Institute of Standards and Technology, USA).

Dodatkowo zbadano korelację pomiędzy całkowitymi stężeniami pierwiastków śladowych w popiele lotnym i we frakcjach F1–F4 pyłu $PM_{2,5}$, PM_{10} oraz $PM_{2,5-10}$, w tym celu obliczono współczynniki korelacji Pearsona. Najwyższą korelację (0,89–0,97) stwierdzono pomiędzy zawartością pierwiastków śladowych we frakcjach rozpuszczalnych w wodzie (F1) pyłu zawieszonoego o średnicach zastępczych cząstek pomiędzy 2,5 μm i 10 μm , a próbkami popiołu lotnego, stąd w dalszych rozważaniach skupiono się na frakcji $PM_{2,5-10}$.

Dane z frakcjonowania chemicznego (rys. 2) dla pierwiastków zawartych we frakcji $PM_{2,5-10}$ przedstawiono jako procent sumy stężeń oznaczonych w czterech etapach procedury ekstrakcji sekwencyjnej. Liczby te wskazują, ile każdego pierwiastka śladowego występuje w każdej frakcji (F1–F4).



Rys. 2. Średni udział % pierwiastków w odpowiednich frakcjach wyekstrahowanych z pyłu $PM_{2,5-10}$ pobranych w otoczeniu elektrowni (P1-P4)

Ponieważ droga narażenia organizmów ludzkich na cząstki unoszące się w powietrzu odbywa się głównie podczas oddychania za pośrednictwem kontaktu powietrze–płuco, ilość rozpuszczalnej frakcji pierwiastków (F1) uwolnionych z wdychanych cząstek stałych wydaje się być jednym z kluczowych czynników toksyczności tych cząstek. Generalnie istnieje powszechna zgoda, że frakcje rozpuszczalne są prawie całkowicie biodostępne, stąd najbardziej niebezpieczne [11]. Spośród zbadanych pierwiastków śladowych w pyłe $PM_{2,5-10}$ najwyższą zawartość we frakcji F1 wykazywał As (>60%). Pozostałe z badanych pierwiastków kancerogennych (Cd, Cr i Ni) występowały głównie we frakcji rezydualnej, trwale związanej z minerałami. Zbadane pierwiastki prawdopodobnie kancerogenne (Pb i Co) wykazywały różny charakter. Pb występował głównie we frakcji F2 (związanej z węglanami i tlenkami), natomiast Co głównie w najmniej groźnej dla człowieka frakcji F4. Wśród pozostałych pierwiastków jedynie Mn charakteryzował się istotnym udziałem we frakcji F1 (>20%). Natomiast pozostałe pierwiastki występują głównie we frakcji F4. W związku z tym uzyskane dane wskazują, że rokowanie niekorzystnych skutków zdrowotnych wynikających z narażenia na podwyższone stężenia pierwiastków w otoczeniu obiektów energetycznych należy skorygować do bardziej pozytywnego scenariusza.

3. WNIOSKI

W rezultacie przeprowadzonych badań uzyskano wiedzę na temat udziałów mobilnych i niemobilnych form chemicznych pierwiastków śladowych występujących w pyłe $PM_{2,5-10}$ pobranym w otoczeniu elektrowni węglowych. Stwierdzono wysoką korelację pomiędzy zawartością pierwiastków śladowych we frakcji rozpuszczalnej w wodzie (F1) dla pyłu $PM_{2,5-10}$, a próbkami popiołu lotnego, co może wskazywać energetykę jako istotne źródło tej frakcji. Jednocześnie, spośród pierwiastków rakotwórczych i prawdopodobnie rakotwórczych dla ludzi wysoką biodostępność uzyskał jedynie As, dla pozostałych pierwiastków stwierdzono niski udział frakcji biodostępnych, co może skłaniać do mniej negatywnej oceny wpływu obiektów energetycznych na zdrowie ludzi zamieszkujących w ich otoczeniu.

Praca została wykonana w ramach pracy statutowej finansowanej przez Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Wszystkie wyniki wykorzystane w niniejszym artykule otrzymały dofinansowanie z NCN, projekt nr 2012/05/B/ST10/00524.

LITERATURA

- [1] CHENG Y., LEE S., GU Z. et al., *PM_{2.5} and PM_{10-2.5} chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway*, Particuology, 2015, Vol. 18, 96–104.
- [2] FERNÁNDEZ-ESPINOSA A.J., TERNERO RODRÍGUEZ M., BARRAGÁN DE LA ROSA F.J., JIMÉNEZ SÁNCHEZ J.C., RODR. M.T., FERN. A.J., BARRAG. J., ROSA D., JIM. J.C., *A chemical speciation of trace metals for fine urban particles*, Atmospheric Environment, 2002, Vol. 36, 773–780.
- [3] KONIECZYŃSKI J., ZAJUSZ-ZUBEK E., *Distribution of selected trace elements in dust containment and flue gas desulphurisation products from coal-fired power plants*, Archives of Environmental Protection, 2011, Vol. 37, No. 2, 3–14.
- [4] LI H., QIAN X., HU W., WANG Y., GAO H., *Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China*, Science of The Total Environment, 2013, Vol. 456–457, 212–221.
- [5] LI R., WIEDINMYER C., HANNIGAN M.P., *Contrast and correlations between coarse and fine particulate matter in the United States*, The Science of the total environment, 2013, Vol. 456–457, 346–358.
- [6] MANOUSAKAS M., PAPAETHYMIU H., ELEFTHERIADIS K., KATSANO K., *Determination of water-soluble and insoluble elements in PM_{2.5} by ICP-MS*, Science of the Total Environment, 2014, Vol. 493, 694–700.
- [7] RICHTER P., GRIÑO P., AHUMADA I., GIORDANO A., *Total element concentration and chemical fractionation in airborne particulate matter from Santiago, Chile*, Atmospheric Environment, 2007, Vol. 41, No. 32, 6729–6738.
- [8] SANCHEZ-RODAS D., SANCHEZ DE LA CAMPA A., OLIVEIRA V., DE LA ROSA J., *Health implications of the distribution of arsenic species in airborne particulate matter*, Journal of Inorganic Biochemistry, 2012, Vol. 108, 112–114.
- [9] SCHLEICHER N.J., NORRA S., CHAI F., CHEN Y., WANG S., CEN K., YU Y., STÜBEN D., *Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing – A contribution to health impact assessments of aerosols*, Atmospheric Environment, 2011, Vol. 45, No. 39, 7248–7265.

- [10] TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M., *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*, Analytical Chemistry, 1979, Vol. 51, No. 7, 844–851.
- [11] VOUTSA D., SAMARA C., *Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas*, Atmospheric Environment, 2002, Vol. 36, No. 22, 3583–3590.
- [12] WIERZBICKA M., *Ekotoksykologia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, 2015.
- [13] ZAJUSZ-ZUBEK E., MAINKA A., KORBAN Z., PASTUSZKA J.S., *Evaluation of highly mobile fraction of trace elements in PM10 collected in Upper Silesia (Poland): Preliminary results*, Atmospheric Pollution Research, 2015, Vol. 6, 961–968.
- [14] ZAJUSZ-ZUBEK E., KACZMAREK K., MAINKA A., *Trace elements speciation of submicron particulate matter (PM1) collected in the surroundings of power plants*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2015, Vol. 12, No.10, 13085–13103.
- [15] ZAJUSZ-ZUBEK E., MAINKA A., *Analiza występowania pierwiastków śladowych w formie mobilnej frakcji respirabilnej pyłu (PM2,5) pobranego w otoczeniu elektrowni węglowej*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2015, Vol. 18, No. 2, 245–258.
- [16] ZAJUSZ-ZUBEK E., RADKO T., MAINKA A., *Fractionation of trace elements and human health risk of submicron particulate matter (PM1) collected in the surroundings of coking plants*, Environmental Monitoring and Assessment, 2017, Vol. 189, No. 8, 1–19.
- [17] ZAJUSZ-ZUBEK E., *Ocena form występowania pierwiastków śladowych w pyłe zawieszonym (PM10) i we frakcji respirabilnej (PM2,5) w otoczeniu pracujących elektrowni węglowych i koksowni w okresie letnim*, Monografia nr 617, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2016.

APM AND FLY ASH: COMPARISON BETWEEN THE DIFFERENT SAMPLING SITES

There is limited availability of scientific data concerning the chemical composition of dust, including fractionation analyses of trace elements, in the surroundings of power plants. The present study offers important results in order to fill this data gap. This study reports the concentrations of PM_{2.5-10} trace elements (As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb and Se) content in highly mobile (F1), mobile (F2), less mobile (F3) and not mobile (F4) fractions in samples that were collected in the surroundings of power plants in southern Poland. The identification of the bioavailability of selected carcinogenic and toxic elements in the future might be used as output data for potential biological and population research on risk assessment. This is important in the context of air pollution being hazardous to human health.

*zanieczyszczenia powietrza, PM_{2,5}, sadza,
węgiel elementarny, węgiel organiczny*

Natalia ZIOŁA, Krzysztof KLEJNOWSKI,
Barbara BŁASZCZAK, Barbara MATHEWS,
Monika BŁASZCZAK*

ANALIZA ZMIENNOŚCI STĘŻEŃ AEROZOLU WĘGLOWEGO NA OBSZARZE POŁUDNIOWEJ POLSKI

Celem niniejszej pracy była analiza sezonowej zmienności stężeń aerozolu węglowego w powietrzu. Próbkę pyłu PM_{2,5} pobierano od lutego 2015 do grudnia 2016 na terenie gminy Racibórz. Badania nad ilościowym i jakościowym składem aerozolu węglowego (OC, EC, TC) przeprowadzono przy użyciu metody termo-optycznej, z kolei stężenia sadzy EBC określono przy zastosowaniu metody optycznej. Otrzymane wyniki pozwoliły na stwierdzenia znacznych różnic stężeń materii węglowej w aerozolu w zależności od pory roku. Sezonowa zmienność stężeń aerozolu węglowego jest determinowana zwiększonym udziałem emisji zanieczyszczeń ze spalania paliw kopalnych w sezonie grzewczym oraz warunkami meteorologicznymi. Analizom poddano również wpływ typów cyrkulacji atmosfery na stężenia aerozolu węglowego. Uzyskane dane wskazują na istotny udział zanieczyszczeń z lokalnych źródeł emisji oraz transportu samochodowego w kształtowaniu jakości powietrza.

1. WPROWADZENIE

Aerozole tworzą w powietrzu skomplikowane, wielofazowe agregaty wpływające na zmianę lokalnych i regionalnych warunków meteorologicznych oraz klimat [4]. Przyjmuje się, iż aerozole wywołują ujemne wymuszenie radiacyjne, jednakże jeden ze składników aerozolu miejskiego – sadza, powoduje odmienne zjawisko [1].

Sadza (ang. *Soot*) stanowi jeden ze składników materii węglowej aerozolu. W literaturze spotykane są również terminy: węgiel elementarny EC (ang. *Elemental Carbon*) oraz BC (ang. *Black Carbon*). Do ilościowego określenia BC w atmosferze stosowany jest termin EBC (ang. *Equivalent Black Carbon*). Obok węgla elementarnego na materię węglową aerozoli składa się również węgiel organiczny OC

* Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze.

(ang. *Organic Carbon*). Węgiel całkowity w aerozolach oznacza się jako TC (ang. *Total Carbon*) [4]–[6].

Sadza wymaga szczególnego omówienia ze względu na jej pośrednie i bezpośrednie oddziaływanie względem ludzi. Oddziaływanie pośrednie wynika ze zmian w środowisku, które powoduje sadza. Jej obecność w powietrzu wpływa na własności optyczne aerozolu. Dodatkowo wymuszenie radiacyjne spowodowane jest bardzo rozwiniętą powierzchnią sadzy i jej wysokim współczynnikiem absorpcji [4], [10].

Bezpośrednie oddziaływanie sadzy na ludzi zachodzi podczas procesu oddychania. Przez układ oddechowy dorosłego człowieka przepływa w ciągu jednej doby od 12 m³ do 20 m³ powietrza. Wraz z wdychanym powietrzem do płuc transportowane są szkodliwe substancje, na przykład metale ciężkie przyłączone na powierzchni sadzy. Jest to efekt zdolności sorpcyjnych tejże substancji [2], [3], [10].

Proces tworzenia sadzy zachodzi podczas niecałkowitego spalania paliw kopalnych, biopaliw, biomasy. Powstającymi w ten sposób pyłami są głównie pyły zawieszone PM_{2,5} o szczególnym zagrożeniu dla ludzkiego zdrowia [5], [6].

Sadza w powietrzu atmosferycznym nie ulega przemianom fizycznym i chemicznym, dlatego może stanowić bezpośredni wskaźnik stopnia zanieczyszczenia powietrza na obszarach miejskich [8]. Określenie koncentracji sadzy w troposferze stanowi więc szybki i łatwy sposób monitoringu jakości powietrza.

Tabela 1. Typy cyrkulacji z podziałem na cyrkulacje antycyklonalne i cyklonalne

Typy cyrkulacji			
antycyklonalne			cyklonalne
1	Na	11	Nc
2	NEa	12	NEc
3	Ea	13	Ec
4	SEa	14	SEc
5	Sa	15	Sc
6	SWa	16	SWc
7	Wa	17	Wc
8	NW	18	NWc
9	Ca – centrum wyżu	19	Cc – centrum niżu
10	Ka – klin wyżowy	20	Bc – bruzda w niżu
		21	x – niesklasyfikowane sytuacje

Zmienność sezonowa stężeń pyłów atmosferycznych związana jest ze zwiększonym zużyciem paliw kopalnych w okresie grzewczym, a także niską temperaturą i małą prędkością wiatru [7]. Poza zanieczyszczeniami z bezpośrednich emitorów na jakość powietrza wpływają substancje szkodliwe transportowane z obszarów oddalonych. Przy odpowiednim typie cyrkulacji zarówno pyły, jak i inne produkty spalania mogą być przenoszone wraz ze strumieniem powietrza nawet na odległości setki kilometrów [11]. Do określenia wpływu cyrkulacji mas powietrza na stężenie aerozolu

węglowego posłużono się komputerowym zbiorem cyrkulacji, w którym wyróżniono ich 21 typów (tab. 1) [9].

2. METODYKA

2.1. LOKALIZACJA STACJI POMIAROWEJ

Analizy przebiegu zmienności stężeń pyłu oraz sadzy w zależności od typów cyrkulacji zostały dokonane na podstawie ciągłych pomiarów w latach 2015–2016. Badania przeprowadzono w cyklu rocznym na terenie miasta Racibórz.

Gmina Racibórz leży w powiecie raciborskim, w południowo-zachodniej części województwa Śląskiego i graniczy od północy z gminami Rudnik i Nędza, od południa z gminami Krzyżanowice i Krzanowice, od wschodu z gminą Kornowac, a od zachodu z gminą Pietrowice Wielkie.

Racibórz jest miastem leżącym w dolinie górnej Odry. Wraz z innymi jednostkami krajobrazowymi tworzy Kotlinę Raciborsko-Oświęcimską, która stanowi zapadlisko tektoniczne powstałe na północnym przedpolu Karpat.

Gmina Racibórz należy do jednej z najcieplejszych stref klimatycznych w Polsce, która charakteryzuje się najdłuższym okresem wegetacji.

Na klimat lokalny ma wpływ głównie ukształtowanie terenu i charakter zagospodarowania terenu. Rolnictwo to jedna z głównych dziedzin rozwoju gospodarczego gminy. Dla rolnictwa i osadnictwa korzystne warunki klimatyczne występują na płaskowyżu. Odmienna sytuacja kształtuje się zwłaszcza w obrębie najniższych terenów pomiędzy wałami przeciwpowodziowymi. Klimat gminy Racibórz kształtowany jest przede wszystkim przez oddziaływanie Kotliny, jednakże modyfikuje go w znacznym stopniu oddziaływanie urbanizacji i przemysłu.

2.2. APARATURA POMIAROWA

Na określenie zawartości sadzy w powietrzu pozwalają dwie metody. Pierwszą z nich jest metoda optyczna. Bazuje ona na dokonywaniu obliczeń na podstawie absorpcji optycznej sadzy. W badaniach do pomiaru EBC wykorzystano aetalometr AE51 z umieszczonym wewnątrz filtrem o średnicy 3 mm, na którym dochodzi do depozycji pyłu. Zawartość EBC w atmosferze jest wyrażana w jednostkach absorpcji promieniowania. Drugą metodą wykorzystaną w badaniach jest metoda termooptyczna, która dostarcza wyniki stężeń sadzy EC. Do tego celu pobierano frakcje pyłu $PM_{2,5}$ za miernika firmy Atmoservice PNS LVS. W każdej dobie zdeponowano $PM_{2,5}$ na filtrach kwarcowych firmy QMA Whatman o średnicy 47 mm, które następnie kondycjonowano (48 h w laboratorium wagowym, przy stałej wilgotności $45 \pm 5\%$ i temperaturze powietrza 20 ± 2 °C). Zawartość OC i EC określono analizatorem węgla firmy Sunsetlaboratory.

3. WYNIKI I DISKUSJA

W ciągu prowadzonych pomiarów w latach 2015–2016 uzyskano miarodajne wyniki dla 318 dni w przypadku stężeń pyłów $PM_{2,5}$ oraz stężeń EC, OC i TC. Natomiast wartości EBC zarejestrowano dla 164 dni (tab. 2).

Tabela 2. Statystyczne zestawienie całorocznych pomiarów stężeń dobowych $PM_{2,5}$ oraz związanych z nim składników aerozolu węglowego w Raciborzu w 2015 i 2016 roku

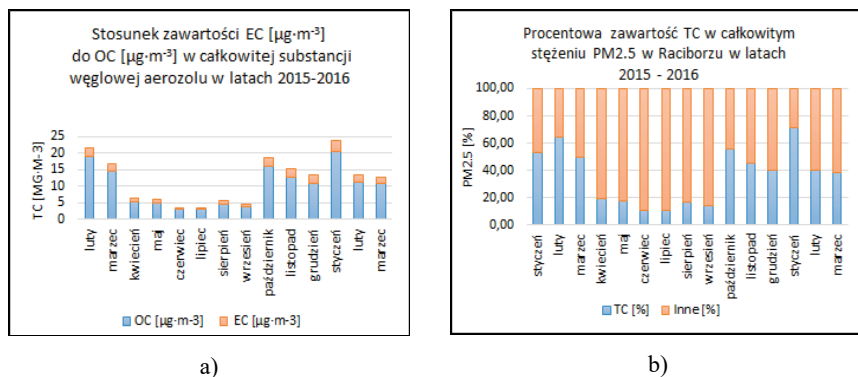
Wyszczególnienie	Ilość prób	Średnia	Odchylenie	Min	Max
2015					
$PM_{2,5}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	145	25,22	24,57	3,82	201,16
EBC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	101	2,11	1,80	0,28	9,85
EC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	145	1,47	1,23	0,17	5,97
OC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	145	8,94	9,13	1,42	46,90
TC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	145	10,40	10,30	1,38	52,86
2016					
$PM_{2,5}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	173	23,06	18,03	3,22	103,72
EBC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	63	1,19	1,05	0,06	5,07
EC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	173	1,59	0,06	0,22	7,73
OC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	173	9,31	8,19	1,37	49,94
TC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	173	10,11	9,45	1,60	55,81

W wyniku przeprowadzonych analiz uzyskano stężenia węgla organicznego (OC) oraz elementarnego (EC) (tab. 3). Ponadto w tabeli 3 został wskazany stosunek OC/EC oraz procentowa zawartość OC, EC oraz TC w pobranych próbkach pyłu.

Tabela 3. Średnie miesięczne stężenia wybranych zanieczyszczeń atmosferycznych [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] i ich stosunki [%] W Raciborzu w 2015 i 2016 roku

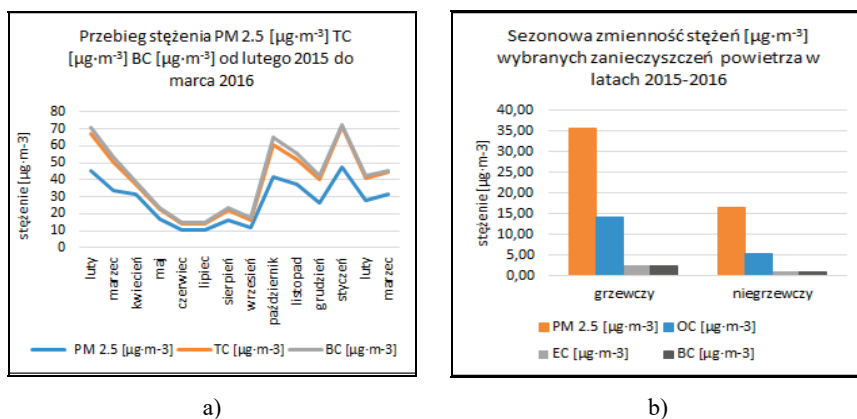
Miesiąc	$PM_{2,5}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	OC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	EC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	TC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	OC/EC [$\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$]	OC/ $PM_{2,5}$ [%]	EC/ $PM_{2,5}$ [%]	TC/ $PM_{2,5}$ [%]
Styczeń	33,37	15,28	2,42	17,70	6,31	45,78	7,25	53,04
Luty	45,24	18,89	2,72	21,61	6,95	56,62	8,14	64,77
Marzec	34,00	14,44	2,18	16,62	6,64	43,27	6,52	49,80
Kwiecień	31,25	5,52	0,90	6,42	6,12	16,54	2,70	19,24
Maj	16,88	5,07	0,89	5,96	5,70	15,19	2,67	17,86
Czerwiec	10,38	3,04	0,49	3,54	6,15	9,12	1,48	10,60
Lipiec	10,29	3,13	0,47	3,60	6,72	9,38	1,40	10,77
Sierpień	16,51	4,74	0,87	5,62	5,42	14,21	2,62	16,83
Wrzesień	11,84	3,71	0,96	4,68	3,86	11,13	2,89	14,02
Październik	42,01	16,03	2,68	18,72	5,97	48,04	8,04	56,09
Listopad	36,99	12,77	2,36	15,14	5,40	38,28	7,08	45,36
Grudzień	26,68	11,03	2,41	13,45	4,57	33,06	7,24	40,29
Styczeń	47,42	20,47	3,25	23,72	6,30	61,35	9,74	71,09
Luty	27,62	11,24	2,22	13,46	5,07	33,69	6,64	40,33
Marzec	31,49	10,81	1,95	12,76	5,56	32,40	5,83	38,23

Zestawione w powyższej tabeli dane wskazują na miesięczną zmienność stężeń OC i EC oraz stężenia całkowitego pyłu o frakcji $PM_{2,5}$, z którym OC i EC są związane. W przedstawionych danych zaznacza się większy udział OC w stosunku do EC w całkowitej zawartości aerozolu węglowego (TC) (rys. 1a). Ponadto istotne znaczenie ma udział części węglowej w całkowitym stężeniu pyłu $PM_{2,5}$. W tym przypadku również zaznacza się zmienność tej wartości w zależności od miesiąca, a więc od sezonu grzewczego i niegrzewczego co zostało przedstawione na wykresie (rys. 1b).



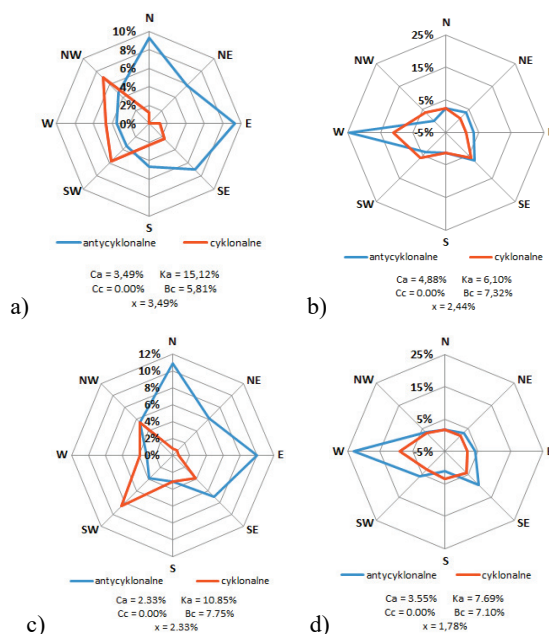
Rys. 1. Miesięczna zmienność zawartości wybranych zanieczyszczeń atmosferycznych w Raciborzu w roku 2015 i 2016 (1a – stosunek zawartości EC do OC, 1b – udział procentowy całkowitej substancji węglowej w stężeniu pyłu $PM_{2,5}$)

Na powyższym wykresie (rys. 1b) została przedstawiona zawartość substancji węglowej w ogólnym stężeniu pyłów $PM_{2,5}$. Dane graficzne potwierdzają zwiększony udział węgla w danych próbkach w okresie grzewczym, gdzie wynosi on ponad 50%.



Rys. 2. Zmienność stężeń wybranych zanieczyszczeń powietrza (2a – miesięczny przebieg zmienności stężeń $PM_{2,5}$, TC i EC; 2b – zmienność stężeń $PM_{2,5}$, OC, EC i BC – okres grzewczy i niegrzewczy)

Podobną zależność zauważa się w przypadku stężeń EBC (rys. 2a). Przebieg miesięczny dla tych wartości wskazuje na zwiększony udział EBC w powietrzu w okresie grzewczym na terenie gminy Racibórz. Zbieżnie kształtuje się zmienność miesięczna dla stężeń dla $PM_{2.5}$. Dane o zawartości sadzy w powietrzu uzyskane dwoma metodami wykazują spójność odnośnie jej wzrostu w okresie grzewczym (rys. 2b).



Rys. 3. Róża wiatrów udziału zanieczyszczenia z danego kierunku wiatru w całym okresie pomiarowym (3a – dla TC w okresie niegrzewczym, 3b – dla TC w okresie grzewczym, 3c – dla EBC w okresie niegrzewczym, 3d – dla EBC w okresie grzewczym)

Na powyższych wykresach (rys. 3) zostały przedstawione analizy kierunków przemieszczania się zanieczyszczeń zgodnie z typami cyrkulacji powietrza. Na podstawie danych zaprezentowanych w formie wykresów zauważa się zależność pomiędzy poszczególnym sezonem, a kierunkiem transportu zanieczyszczeń. Zarówno w przypadku TC (rys. 3a) jak i EBC (rys. 3c) w okresie niegrzewczym główną rolę w przenoszeniu zanieczyszczeń mają cyrkulacje typu N oraz E. Jednocześnie dane te świadczą o udziale dalekiego transportu w kształtowaniu poziomu zanieczyszczeń powietrza. Natomiast w okresie grzewczym istotnym czynnikiem wpływającym na stężenia materii węglowej w aerozolu jest udział lokalnych źródeł emisji i transportu. Typem cyrkulacji mas powietrza przy którym obserwuje się najwyższe stężenia TC (rys. 3b) i EBC (rys. 3d) jest typ W, a następnie SE. We wszystkich przypadkach transportu TC i EBC zauważa się dominujący wpływ cyrkulacji antycyklonalnych na przemieszczanie aerozoli węglowych.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdza się znaczny udział substancji węglowych w całkowitym stężeniu aerozoli. W szczególności jest to zauważalne w okresie grzewczym, gdy intensywność spalania paliw kopalnych jest większa w porównaniu do okresu nie grzewczego. Największe ilości związków węgla w powietrzu odnotowuje się w styczniu i lutym, natomiast najmniejsze w czerwcu i lipcu. Sezonowe zmiany stężeń EC, OC i EBC związane są zarówno z działalnością człowieka i zmiennymi warunkami atmosferycznymi. W sezonie grzewczym obserwuje się najwyższe poziomy stężenie sadzy i węgla organicznego przy adwekcji Wa, a najniższe przy adwekcji Sa i Nw.

Przeprowadzona analiza wpływu typów cyrkulacji na stężenia EC, OC i EBC wskazuje na istotną rolę cyrkulacji antycyklonowych w kształtowaniu jakości powietrza.

Praca finansowana była w ramach badań statutowych nr A1-104/2015 pt. *Wpływ czynników lokalnych i synoptycznych na skład fizykochemiczny aerozoli i wybranych substancji gazowych*, realizowanych w latach 2015–2017 przez Zakład ochrony Powietrza w IPIŚ PAN, oraz w ramach projektu badawczego Air Silesia System informacji o jakości powietrza na obszarze pogranicza polsko-czeskiego w rejonie Śląska i Moraw, realizowanego w latach 2010–2013.

Autorzy składają podziękowania Katedrze Klimatologii Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu za możliwość wykorzystania komputerowego zbioru klasyfikacji typów cyrkulacji atmosfery.

LITERATURA

- [1] BOND T.C., DOHERTY S.J., FAHEY D.W., FORSTER P.M., BERNTSEN T., DEANGELO B.J., FLANNER M.G., GHAN S., KÄRCHER B., KOCH D., KINNE S., KONDO Y., QUINN P.K., SAROFIM M.C., SCHULTZ M.G., SCHULZ M., VENKATARAMAN C., ZHANG H., ZHANG S., BELLOUIN N., GUTTIKUNDA S.K., HOPKE P.K., JACOBSON M.Z., KAISER J.W., KLIMONT Z., LOHMANN U., SCHWARZ J.P., SHINDELL D., STORELVMO T., WARREN S.G., *Bounding the role of blackcarbon in the climate system: A scientific assessment*, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, Vol. 118, 5380–5552.
- [2] JABŁOŃSKA M., *Skład fazowy pyłów atmosferycznych w wybranych miejscowościach Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2003.
- [3] JABŁOŃSKA M., *Wskaźnikowe składniki mineralne w tkance płucnej osób narażonych na pyłowe zanieczyszczenia powietrza w konurbacji Katowickiej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2013.
- [4] JUDA-REZLER K. (red.), TOCZKO B. (red.), *Pyły drobne w atmosferze*, pod red. K. Judy-Rezler, Toczko B., Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2016.
- [5] KLEJNOWSKI K., ROGULA P., BŁASZCZYK J., ROGULA-KOZŁOWSKA W., *c bibliografia prac instytutu, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze*, Zabrze 2003.
- [6] KOLWASA M., STACEWICZ T., ZWOŹDZIAK A., *Badania aerozolu miejskiego*, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2007.
- [7] KOZŁOWSKA-SZCZĘSNA T., KRAWCZYK B., KUHCNICIK M., *Wpływ środowiska atmosferycznego na zdrowie i samopoczucie człowieka*, monografie 4, Polska Akademia Nauk Instytut Geografii i Przestrzennego Zagospodarowania Im. Stanisława Leszczyńskiego, Warszawa 2004.

- [8] LEWANDOWSKA A., FALKOWSKA L., *Węgiel elementarny i organiczny w PM_{10} – marker zanieczyszczenia powietrza w strefie brzegowej Morza Bałtyckiego*, Streszczenie (Raport projektu RX-2-711-2009), Wydawnictwo Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2009.
- [9] NIEDŹWIEDŹ T., *Kalendarz typów cyrkulacji atmosfery dla Polski południowej – zbiór komputerowy*, Uniwersytet Śląski, Katedra Klimatologii, Sosnowiec.
- [10] PAWLYTA M., HERCMAN H., *Transmission electron microscopy (TEM) as a tool for identification of combustion products: Application to Black layers In speleothems*, Annales Societatis Geologorum Poloniae, 2016, 86, 237–248.
- [11] SCHEJBAL-CHWASTEK M., TARKOWSKI J., *Mineralogia przemysłowych pyłów atmosferycznych i ich wpływ na zmiany geochemii środowiska w parkach narodowych Południowej Polski*, prace mineralogiczne 80, Polska Akademia Nauk, Kraków 1988.

VARIABILITY OF CARBON AEROSOL CONCENTRATIONS IN THE SOUTHERN AREA OF POLAND

The aim of this study was to analyze the seasonal variability of carbon aerosol concentrations in the ambient air. $PM_{2.5}$ samples were collected from February 2015 to December 2016 in Racibórz. Studies on carbon aerosol composition (OC, EC, TC) were carried out using the thermal-optical method, whereas the soot concentration (EBC) was determined using the optical method. The obtained results revealed significant differences in the concentrations of carbonaceous matter in $PM_{2.5}$ along with clear seasonal variation. Seasonal variability of carbon aerosol concentrations is determined by increased emission of pollutants from fossil fuel combustion during the heating season as well as unfavorable meteorological conditions. The influence of the types of atmospheric circulation on concentrations of coal aerosol was also investigated. The obtained data indicate a significant impact of low-level and traffic emission sources on air quality.

PATRONAT HONOROWY



Główny Inspektorat
Ochrony Środowiska



Politechnika Wrocławska

PATRONAT MEDIALNY



TERAZ
ŚRODOWISKO.pl

Aktualności i praca w ochronie środowiska

ENERGIA
RECYKLING
GOSPODARKA OBIEGU ZAMKNIĘTEGO

SPONSORZY

RAFAKO

GRUPA PBG





Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w księgarni,
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław, budynek D-1 PWr., tel. 71 320 29 35
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową: zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-020-8