

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE**



WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Praca doktorska pt.

**„Funkcjonowanie składowiska odpadów
z recyrkulacją odcieków”**

Agnieszka Lipniacka – Piaskowska

Promotor:
prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski

Szczecin styczeń 2010

Składam serdeczne podziękowania
Promotorowi prof. dr hab. inż. Antoniemu W. Morawskiemu
za pomoc i motywacje do napisania niniejszej pracy

Spis treści

Spis treści.....	3
Lista użytych skrótów	5
Spis rysunków.....	6
Spis tabel.....	8
Spis tabel.....	8
1. Wstęp	10
2. Aspekty prawne budowy i użytkowania składowisk odpadów	10
3. Składowiska odpadów komunalnych w Polsce	12
4. Morfologia odpadów.....	15
5. Składowisko jako reaktor.....	16
5.1. Biochemiczne procesy przekształceń	17
5.1.1. Tlenowe procesy rozkładu	18
5.1.2. Beztlenowe procesy rozkładu	19
5.1.3. Warunki środowiskowe beztlenowych procesów rozkładu.....	21
5.2. Fizykochemiczne procesy przekształceń	27
6. Emisje ze składowiska	29
6.1. Ocieki.....	30
6.1.1. Bilans wodny	30
6.1.2. Ilość odcieków	33
6.1.3. Skład odcieków	35
6.1.4. Technologie w gospodarce odciekami.....	40
6.1.4.1. Metody obróbki odcieków bez oddzielenia zanieczyszczeń	42
6.1.4.2. Metody obróbki odcieków z oddzieleniem zanieczyszczeń	44
6.2 Gaz składowiskowy (biogaz).....	50
6.2.1. Ilość gazu	51
6.2.2. Skład gazu.....	52
6.2.3. Technologie obróbki biogazu	55
7. Dotychczasowe badania dotyczące wpływu recykulacji odcieków na emisje ze składowiska.....	56
8. Cel i zakres pracy.....	60
9. Opis instalacji	61
9.1. Składowisko S-REC-O	62
9.2. Składowisko S-REC-Z.....	63
9.3. Składowisko S-O	63
10. Metody analityczne.....	64
10.1. Ocieki.....	64
10.2. Gaz składowiskowy	68
10.3. Morfologia odpadów.....	68
11. Wyniki badań i dyskusja.....	69
11.1. Badania odcieków	69
11.1.1. Odczyn pH	69
11.1.2. Przewodność elektrolityczna	72
11.1.3. Ogólny węgiel organiczny (OWO).....	74
11.1.4. Cynk.....	76
11.1.5. Chrom	79

11.1.6. Ołów.....	83
11.1.7. Miedź	85
11.1.8. Stosunek BZT ₅ do ChZT	87
11.2. Badania gazu.....	93
11.2.1. Składowisko S-O	93
11.2.2. Składowisko S-REC-Z.....	95
11.2.3. Składowisko S-REC-O	96
11.3. Opady atmosferyczne	99
11.4. Ilość powstających odcieków	100
11.5. Morfologia przyjmowanych odpadów	103
11.5.1. Składowisko S-O	103
11.5.2. Składowisko S-REC-O	104
11.6. Podsumowanie i wnioski	104
12. Literatura.....	106

Lista użytych skrótów

GUS	– Główny Urząd Statystyczny
DDT	– dichlorodifenylotrichloroetan
ChZT	– chemiczne zapotrzebowanie tlenu
BZT ₅	– pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu
OWO	– ogólny węgiel organiczny
AOX	- adsorbowalne organicznie związane chlorowce
UV	- promieniowanie ultrafioletowe
TOC (Total Organic Carbon)	– ogólny węgiel organiczny
TC (Total Carbon)	– ogólny węgiel
IC (Inorganic Carbon)	– węgiel nieorganiczny
IR	- podczerwień
A _B	Odływ odcieków [mm]
N	Opady atmosferyczne lub kontrolowana infiltracja wody [mm]
V _E	Ewaporacja (parowanie) [mm]
V _T	Transpiracja [mm]
A _O	Spływ powierzchniowy [mm]
S	Magazynowanie wody (pojemność glebowa) [l/m ²]
R	Opóźnienie odpływu (wolno drenująca woda) [l/m ²]
W _B	Tworzenie/zużywanie wody w procesach biologicznych [l/m ²]
W _K	Oddawanie wody w wyniku procesu konsolidacji [l/m ²]
G _E	potencjalna produkcja gazu na jednostkę odpadów [m ³ /Mg]
C _{org}	zawartość węgla organicznego w odpadach [kgC/Mg]
T	temperatura [°C]
G _t	produkowana ilość gazu w czasie t [m ³ /Mg]
G _E	potencjalna produkcja gazu na jednostkę odpadów [m ³ /Mg]
k	stała szybkości rozkładu [rok ⁻¹]
t	czas [rok]

Spis rysunków

Rysunek 1.	Ilość i rozmieszczenie instalacji służących zagospodarowaniu odpadów w Polsce	14
Rysunek 2.	Zestawienie przemian w składowisku odpadów komunalnych	17
Rysunek 3.	Schematyczne przedstawienie przekształceń substancji w warunkach tlenowego rozkładu	19
Rysunek 4.	Produkty i grupy bakterii beztlenowego rozkładu	21
Rysunek 5.	Względna mobilność pierwiastków przy różnych wartościach odczynu i warunkach redoks	28
Rysunek 6.	Schematyczne przedstawienie bilansu wodnego na składowisku	31
Rysunek 7.	Rozwój zdolności do zatrzymywania wody w zależności od szybkości budowy korpusu składowiska dla modelowego 20 m składowiska wg Ramke	34
Rysunek 8.	Jakościowy rozwój typowych składników odcieków	37
Rysunek 9.	Podstawowe metody obróbki odcieków	40
Rysunek 10.	Możliwe kombinacje procesów obróbki odcieków	41
Rysunek 11.	Schemat instalacji do oczyszczania odcieków z użyciem węgla aktywnego wg Sickerwasserreinigung und Deponiegasnutzung Kreismülldeponie Scheinberg	44
Rysunek 12.	Schemat systemu BIOMEMBRAT® firmy WEHRLE Umwelt GmbH	46
Rysunek 13.	Przekrój modułu membranowego wg Deponie Ihlenberg Einblicke und Einsichten	47
Rysunek 14.	Schemat procesu odparowywania i suszenia wg Sickerwasserreinigung Deponie Dortmund Nord - Ost	48
Rysunek 15.	Czynniki wpływające na produkcję gazu składowiskowego (biogazu)	50
Rysunek 16.	Zmiany koncentracji głównych komponentów w gazie składowiskowym podczas kolejnych faz rozkładu odpadów w składowisku odpadów komunalnych	52
Rysunek 17.	Możliwości obróbki biogazu z jego wykorzystaniem	56
Rysunek 18.	Schemat horyzontalnego systemu zawracania odcieków	59
Rysunek 19.	Schemat wertykalnego systemu zawracania odcieków	60
Rysunek 20.	Schemat instalacji do rozlewania i rozsączania odcieków.	62
Rysunek 21.	Kwartalne wartości odczynu w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	70
Rysunek 22.	Średnie roczne wartości odczynu w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	71
Rysunek 23.	Kwartalne wartości przewodności elektrolitycznej w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	73
Rysunek 24.	Średnie roczne wartości przewodności elektrolitycznej w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	74
Rysunek 25.	Kwartalne stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO) w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007	75
Rysunek 26.	Średnie roczne stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO) w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007	76
Rysunek 27.	Kwartalne stężenia cynku w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	77
Rysunek 28.	Średnie roczne stężenia cynku w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 – 2007	78

Rysunek 29.	Korelacja pomiędzy średnimi rocznymi stężeniami cynku a średnimi rocznymi wartościami pH dla składowiska S-O tj. bez recyrkulacji.....	79
Rysunek 30.	Kwartalne stężenia chromu w odciekach badanych składowisk w latach 2004 – 2007	80
Rysunek 31.	Średnie roczne stężenia chromu w odciekach badanych składowisk \ w latach 2004-2007.....	81
Rysunek 32.	Korelacja pomiędzy średnimi rocznymi stężeniami chromu a średnimi rocznymi wartościami przewodności elektrolitycznej na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją.....	82
Rysunek 33.	Korelacja pomiędzy średnimi rocznymi stężeniami chromu a średnimi rocznymi wartościami przewodności elektrolitycznej na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją.....	82
Rysunek 34.	Kwartalne stężenia ołowiu w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	83
Rysunek 35.	Średnie roczne stężenia ołowiu w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	84
Rysunek 36.	Kwartalne stężenia miedzi w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	86
Rysunek 37.	Średnie roczne stężenia miedzi w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	87
Rysunek 38.	Stężenia BZT ₅ i ChZT w okresie I kwartał 2004 r. – II kwartał 2006 r. na składowisku S-REC-O	88
Rysunek 39.	Stosunek BZT ₅ do ChZT w okresie I kwartał 2004 r. – II kwartał 2006 r. na składowisku S-REC-O	89
Rysunek 40.	Suma opadów atmosferycznych w latach 2004 – 2007 dla badanych składowisk	99

Spis tabel

Tabela 1.	Liczba składowisk odpadów w latach 1991 – 2000 na podstawie danych GUS..13
Tabela 2.	Skład morfologiczny odpadów miejskich, wiejskich i z obiektów infrastruktury14
Tabela 3.	Morfologia odpadów wykonana zgodnie z Polską Normą PN-93/Z-15006 składowanych na 5 obiektach16
Tabela 4.	Stymulujące i inhibitujące działanie kationów25
Tabela 5.	Synergistyczne i antagonistyczne kombinacje kationów25
Tabela 6.	Silnie inhibitujące działanie jonów metali26
Tabela 7.	Hamujące lub toksyczne stężenia różnych metali26
Tabela 8.	Relatywne (względne) zmiany koncentracji metali w odciekach w związku ze zmianami warunków środowiska29
Tabela 9.	Ilość odcieków ze składowisk odpadów komunalnych przy użytkowaniu różnego sprzętu do zagęszczania odpadów33
Tabela 10.	Częstotliwość występowania mniejszego od założonego odpływu odcieków ze składowisk zależnie od stanu składowiska35
Tabela 11.	Bilans masowy substancji występujących w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych36
Tabela 12.	Parametry w odciekach, dla których występują różnice pomiędzy fazą kwaśną i metanową39
Tabela 13.	Parametry w odciekach, dla których nie występują różnice pomiędzy fazą kwaśną i metanową39
Tabela 14.	Przydatność metod oczyszczania odcieków do usuwania niektórych związków42
Tabela 15.	Rodzaj techniki i wielkość oddzielanych zanieczyszczeń45
Tabela 16.	Zawartości głównych składników biogazu w poszczególnych fazach powstawania biogazu54
Tabela 17.	Zakresy stężeń substancji śladowych występujących w biogazie55
Tabela 18.	Średnie roczne wartości odczynu pH w odciekach badanych składowisk w latach 2004-2007.....70
Tabela 19.	Średnie roczne wartości przewodności elektrolitycznej w $\mu\text{S}/\text{cm}$ w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 200772
Tabela 20.	Średnie roczne stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO) w $\text{mg C}/\text{dm}^3$ w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 200775
Tabela 21.	Średnie roczne stężenia cynku w $\text{mg Zn}/\text{dm}^3$ w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....77
Tabela 22.	Średnie roczne stężenia chromu w $\text{mg Cr}^{+6}/\text{dm}^3$ w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....80
Tabela 23.	Średnie roczne stężenia ołowiu w $\text{mg Pb}/\text{dm}^3$ w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....84
Tabela 24.	Średnie roczne stężenia miedzi w $\text{mg Cu}/\text{dm}^3$ w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....85
Tabela 25.	Stężenia BZT ₅ i ChZT określone w okresie I kwartał 2004 r. – II kwartał 2006 r. na składowisku S-REC-O88
Tabela 26.	Kwartalne wartości odczynu pH w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....90
Tabela 27.	Kwartalne wartości przewodności elektrolitycznej w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 – 200790

Tabela 28.	Kwartalne stężenia ogólnego węgla organicznego w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	90
Tabela 29.	Kwartalne stężenia cynku w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	91
Tabela 30.	Kwartalne stężenia chromu w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	91
Tabela 31.	Kwartalne stężenia ołowiu w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	91
Tabela 32.	Kwartalne stężenia miedzi w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007.....	92
Tabela 33.	Zawartość metanu w gazie składowiskowym na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2005 - 2007.....	93
Tabela 34.	Zawartość dwutlenku węgla w gazie składowiskowym na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2005 - 2007.....	94
Tabela 35.	Zawartość tlenu w gazie składowiskowym na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2005 - 2007.....	94
Tabela 36.	Średnia miesięczna zawartość metanu w gazie składowiskowym na składowisku S-REC-Z w latach 2004 - 2007.....	95
Tabela 37.	Zawartość metanu w kominku nr 6 i 9 na składowisku S-REC-O w latach 2005 - 2007.....	96
Tabela 38.	Zawartość dwutlenku węgla w kominku nr 6 i 9 na składowisku S-REC-O w latach 2004 - 2007.....	97
Tabela 39.	Zawartość tlenu w kominku nr 6 i 9 na składowisku S-REC-O w latach 2004 - 2007.....	98
Tabela 40.	Suma rocznych opadów atmosferycznych w latach 2004 - 2007 dla badanych składowisk	99
Tabela 41.	Teoretyczna ilość odcieków powstających z powierzchni 3,87 ha składowiska S-REC-O w latach 2005 - 2007	100
Tabela 42.	Łączna ilość odcieków doprowadzonych do zbiornika odcieków na składowisku S-REC-O w latach 2005 - 2007 oraz różnice między ilością odcieków doprowadzonych do zbiornika a ilością odcieków powstałych w wyniku odpadów atmosferycznych.....	100
Tabela 43.	Łączna ilość odcieków wypompowanych ze zbiornika odcieków na składowisku S-REC-O w latach 2005 - 2007 oraz różnice między ilością odcieków wypompowanych a optymalną ilością odcieków, która winna być doprowadzona na powierzchnię 1,84 ha.....	101
Tabela 44.	Łączny czas pracy pompy doprowadzającej i wypompowującej odcieki do zbiornika na składowisku S-REC-O w latach 2005 - 2007	101
Tabela 45.	Zmierzone objętości odcieków w zbiorniku odcieków na składowisku S-REC-O w latach 2004 - 2007	102
Tabela 46.	Procentowy udział poszczególnych składników w badaniach morfologicznych odpadów przyjmowanych na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2004 - 2007.....	103
Tabela 47.	Procentowy udział poszczególnych składników w badaniach morfologicznych odpadów przyjmowanych na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją w latach 2005 - 2007.....	104

1. Wstęp

Każdy z nas jest wytwórcą odpadów trafiających w Polsce w większości na składowiska. Skład odpadów trafiających na składowiska na przestrzeni ostatnich 40 lat uległ znacznym przemianom. W tym samym okresie uległa też przemianom świadomość możliwego negatywnego wpływu na środowisko tych obiektów. Przemiany te doprowadziły do powstania wielu technologii umożliwiających ograniczenie ich negatywnego oddziaływania. Składowiska, na których składowane są odpady komunalne, to obiekty szczególne, gdyż ich „życie”, a właściwie emisje związane z przemianami biochemicznymi nie kończą się wraz ze złożeniem ostatniego kilograma odpadów. W wyniku przemian biochemicznych następuje emisja gazu składowiskowego, zawierającego m.in. metan. Skład emitowanego gazu składowiskowego uzależnia dalszy sposób jego obróbki: spalanie w pochodniach, która to metoda generuje koszt po stronie zarządzającego składowiskiem, odzysk energetyczny pozwalający na osiągnięcie dochodu zarządzającemu składowiskiem czy też bezpośrednią emisję do środowiska – jako najgorszy dla środowiska sposób postępowania. Inną emisją są odcieki, zawierające wiele zanieczyszczeń, na których ilość również wpływają zachodzące w składowisku biochemiczne przemiany. Skład odcieków wpływa na sposób i koszt ich oczyszczania.

2. Aspekty prawne budowy i użytkowania składowisk odpadów

Przez szereg lat brak było uregulowań prawnych dotyczących lokalizacji, budowy i monitorowania składowisk odpadów. W latach 70-tych i 80-tych składowiska lokalizowano bardzo często w wyrobiskach po eksploatacji żwiru, gliny itp. Do początku lat 90-tych nikt nie planował urządzeń służących zabezpieczeniu środowiska przed wpływem składowisk, takich jak sztuczne uszczelnienie, systemy zbierania odcieków czy systemy odgazowania. Dopiero w ustawie z dnia 7.07.1994 – Prawo budowlane w art. 3 składowisko odpadów zaliczono do budowli. W ustawie z dnia 27.06.1997 r. o odpadach pojawiły się też pierwsze bardziej szczegółowe wymagania. W art. 22 tejże ustawy określono, że to organy

administracji architektoniczno - budowlanej zobowiązane są do określenia w decyzji administracyjnej, jaką jest pozwolenie na budowę składowiska następujących wymagań:

- określenie warunków technicznych urządzania składowiska,
- ustalenie sposobu eksploatacji składowiska, w tym ograniczenia co do rodzaju składowanych odpadów, ich selekcji i sposobu izolowania oraz stopnia wykorzystania pojemności eksploatacyjnej składowiska,
- obowiązek opracowania instrukcji eksploatacji składowiska,
- określenie sposobu odprowadzania, gromadzenia i oczyszczania wód odciekowych,
- obowiązek prowadzenia stałych lub okresowych badań wpływu składowiska na stan ochrony życia i zdrowia ludzi oraz środowiska,
- określenie sposobu i terminu docelowego zagospodarowania terenu składowiska odpadów.

Ustawa z 1997 r. nie była zgodna z postanowieniami dyrektyw Unii Europejskich dotyczących gospodarki odpadami oraz nie obejmowała wszystkich zagadnień uregulowanych m.in. dyrektywą składowiskową 1999/31/EC. W związku z powyższym Polska przed wstąpieniem do Unii Europejskiej musiała dostosować swoje przepisy. Stąd też ustawę z 1997 r. zastąpiła nowa ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r. W ustawie tej znalazło się kilka przepisów szczegółowo regulujących sprawy budowy składowisk, zarządzania nimi oraz ich zamykania, a także delegacje dla ministra środowiska do wydania aktów wykonawczych dotyczących składowisk odpadów. Wydanie rozporządzenia z dnia 24.03.2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk oraz rozporządzenia z dnia 9.12.2002 r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów stanowiło implementację ww. dyrektywy składowiskowej. Rozporządzenia te szczegółowo określają wymogi techniczne i organizacyjne dotyczące składowisk. W zakresie wyposażenia dotyczącego odcieków i gazu składowiskowego wymogi te przedstawiają się następująco:

- składowisko, na którym składowane są odpady ulegające biodegradacji wyposaża się w instalację do odprowadzania gazu składowiskowego;
- gaz składowiskowy oczyszcza się i wykorzystuje do celów energetycznych, a jeżeli jest to niemożliwe – spala w pochodni;
- ocieki ze składowiska gromadzi się w specjalnych zbiornikach lub bezpośrednio odprowadza do kanalizacji;

- pojemność zbiorników do gromadzenia odcieków oblicza się na podstawie bilansu hydrologicznego;
- na składowiskach, na których składowane są odpady ulegające biodegradacji dopuszcza się wykorzystanie odcieków do celów technologicznych.

Monitoring składowiska winien obejmować m.in. badania:

- wielkości opadu atmosferycznego, która może być mierzona bezpośrednio na składowisku lub pozyskiwana w reprezentatywnej dla terenu składowiska stacji meteorologicznej,
- emisji oraz składu gazu składowiskowego w zakresie stężenia metanu, dwutlenku węgla i tlenu wykonywane raz w miesiącu,
- objętości wód odciekowych wykonywane raz w miesiącu,
- składu wód odciekowych wykonywane raz na 3 miesiące.

Spełnienie wymagań określonych w ww. rozporządzeniach jest wypełnieniem tzw. najlepszej dostępnej techniki, co jest warunkiem koniecznym dla uzyskania dla składowiska pozwolenia zintegrowanego. Ostateczny termin uzyskania tego pozwolenia dla już istniejących składowisk przypadał zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 26.09.2003 r. w sprawie późniejszych terminów uzyskania pozwolenia zintegrowanego na dzień 30.04.2007 roku.

3. Składowiska odpadów komunalnych w Polsce

Składowiska w Polsce do 2001 roku dzielono na: składowiska odpadów komunalnych i składowiska odpadów przemysłowych.

Pierwsze dane dotyczące liczby składowisk odpadów komunalnych w Polsce znaleźć można w raportach GUS za lata 1992 - 2000. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1 liczba składowisk na przestrzeni lat dziewięćdziesiątych wzrastała od 614 w roku 1991 do 999 w roku 2000.

W 2000 roku istniało w Polsce 999 zorganizowanych składowisk komunalnych o łącznej powierzchni 3125 ha [1]. Największymi powierzchniami składowania odpadów komunalnych dysponowały województwa: wielkopolskie (13% ogólnej powierzchni składowisk) i dolnośląskie (11%), obok pomorskiego, warmińsko-mazurskiego, opolskiego

i mazowieckiego (po 8-9% każde). Przeciętny wiek składowiska komunalnego w 2000 roku był równy 7,4 lat, średnia powierzchnia – 3,3 ha, zaś średnia docelowa wysokość gromadzenia odpadów – 8,1 m [2].

Tabela 1. Liczba składowisk odpadów w latach 1991 – 2000 na podstawie danych GUS

Rok	Liczba składowisk	Liczba składowisk posiadająca instalacje odgazowania
1991	614	-
1993	786	-
1995	830	-
1996	884	-
1998	965	73
1999	998	82
2000	999	96

Okolo 57% ogólnej liczby składowisk komunalnych prowadziło w 2000 r. uporządkowaną gospodarkę odciekami. Najnowocześniejszą bazę w tym zakresie posiadały województwa: kujawsko-pomorskie i śląskie, gdzie niemal wszystkie składowiska (ponad 95% ogólnej liczby) były uszczelnione. Dość korzystna sytuacja występowała w województwach: lubelskim, opolskim i mazowieckim (ok. 70-80% składowisk uszczelnionych), zaś niekorzystna – w województwach: lubuskim i warmińsko-mazurskim (jedynie ok. 20-30% składowisk uszczelnionych). Te z nich, na których była prowadzona uporządkowana gospodarka odciekami, posiadały uszczelnienie wykonane głównie z folii (61%) i gliny (30%). Ocieki były ujmowane przeważnie drenażem (79%) bądź rowami opaskowymi (20%) i gromadzone w studniach zbiorczych i zbiornikach retencyjnych. Tylko ok. 10% ogólnej liczby składowisk komunalnych w 2000 roku wyposażonych było w instalacje do ujmowania gazu składowiskowego. W 78% przypadków gaz bezproduktywnie odprowadzany był wprost do atmosfery, w 7% spalany w palnikach lub pochodniach zbiorczych, a tylko w 15% wykorzystywany był w pełni racjonalnie, gdyż służył do produkcji energii cieplnej lub elektrycznej.

Wejście w życie wspomnianej ustawy z dnia 27.04.2001 r. o odpadach spowodowało zmianę nomenklatury dotyczącej składowisk odpadów. Zgodnie z nią składowiska odpadów dzieli się obecnie na:

- składowiska odpadów obojętnych;
- składowiska odpadów niebezpiecznych;
- składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne.

Dotychczasowe składowiska odpadów komunalnych wg nowej nomenklatury stały się składowiskami odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne. W zależności od wielkości składowiska oraz jego położenia trafiają na nie tylko odpady komunalne z gospodarstw domowych oraz od przedsiębiorców lub także niektóre odpady tzw. „przemysłowe”. Także udział jednych w stosunku do drugich bywa różny. Stąd też pojawiły się trudności we wskazaniu liczby składowisk odpadów komunalnych w Polsce. W Krajowym Planie Gospodarki Odpadami [3] zawarto informacje, iż wg stanu na dzień 31.12.2005 r. w Polsce istniało 762 legalnych składowisk odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, na których składowane były odpady komunalne. Wg danych zebranych z poszczególnych Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Środowiska wynika, że w 2006 r. eksploatowanych było 1000 składowisk, na których składowano odpady komunalne. Ponadto na koniec roku 2005 w Polsce istniało 59 sortowni odpadów komunalnych zbieranych selektywnie, 19 sortowni zmieszanych odpadów komunalnych oraz 25 sortowni, w których sortowano zarówno selektywnie zbierane, jak i zmieszane odpady komunalne. Funkcjonowało także 58 kompostowni odpadów zielonych i selektywnie zebranych odpadów organicznych, 6 zakładów fermentacji odpadów komunalnych, 20 zakładów mechaniczno-biologicznego przekształcania zmieszanych odpadów komunalnych oraz jedna spalarnia zmieszanych odpadów komunalnych. Rozmieszczenie tych instalacji przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1. Ilość i rozmieszczenie instalacji służących zagospodarowaniu odpadów w Polsce [3]

4. Morfologia odpadów

W Krajowym Planie Gospodarki Odpadami [3] zawarto dane dotyczące składu odpadów komunalnych w podziale na trzy źródła: odpady miejskie, odpady wiejskie i odpady z obiektów infrastruktury. Skład ten przedstawia tabela nr 2. Na podstawie danych zawartych w Krajowym Planie Gospodarki Odpadami [3] stwierdzić można, że ilość odpadów biodegradowalnych znajdujących się w odpadach komunalnych przedstawia się następująco: odpady miejskie – 57%, odpady wiejskie 36% i odpady z obiektów infrastruktury – 40%.

Tabela 2. Skład morfologiczny odpadów miejskich, wiejskich i z obiektów infrastruktury [3]

Lp	Frakcja	Odpady miejskie udział %	Odpady wiejskie udział %	Odpady z obiektów infrastruktury udział %
1	Odpady kuchenne ulegające biodegradacji	33	18	10
2	Odpady zielone	2	4	2
3	Papier i tektura	20	12	27
4	Opakowania wielomateriałowe	4	3	18
5	Tworzywa sztuczne	14	12	18
6	Szkło	8	8	10
7	Metal	5	5	5
8	Odzież, tekstylia	1	1	3
9	Drewno	2	2	1
10	Odpady niebezpieczne	1	1	1
11	Odpady mineralne	10	11	5

W tabeli 3 przedstawiono wykonane w 2006 r. zgodnie z Polską Normą PN-93/Z-15006 badania składu morfologicznego odpadów składowanych na pięciu składowiskach znajdujących się w województwie zachodniopomorskim. Niestety, badań morfologii odpadów wykonywanych na składowiskach nie można wprost porównać z danymi zawartymi w tabeli 2 ze względu na inny podział frakcji. Mimo to warto zauważyć, że procentowy udział poszczególnych frakcji na badanych obiektach był bardzo zróżnicowany. Tylko na jednym składowisku stwierdzono występowanie wszystkich 10 frakcji. Na jednym zaś z badanych obiektów stwierdzono występowanie tylko 7 frakcji.

Do odpadów biodegradowalnych należy zaliczyć 4 frakcje: odpady spożywcze pochodzenia roślinnego, odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego, odpady papieru i tektury oraz odpady organiczne pozostałe. Stąd też ilość odpadów biodegradowalnych wahała się na poszczególnych obiektach pomiędzy 25,33% a 48,56%. Średnio zaś wyniosła 32,8 %.

Poza składem odpadów drugim istotnym elementem wpływającym na procesy zachodzące na składowisku jest wilgotność odpadów. Na podstawie badań odpadów komunalnych we Wrocławiu Jędrzejczak i Szpadt [4] podają, że wilgotność odpadów zależy od wielkości frakcji i pory roku. Przy czym najmniejszą wilgotnością charakteryzowała się frakcja < 10 mm, dla której wahała się ona w przedziale 20-40%, najwyższą zaś frakcja 10-40 mm, dla której w całym roku wilgotność wyniosła powyżej 60%. Dla frakcji 40-80 mm wilgotność utrzymywała się w przedziale 40-60%.

Tabela 3. Morfologia odpadów wykonana zgodnie z Polską Normą PN-93/Z-15006 składowanych na 5 obiektach

Nr	Nazwa składnika	Obiekt 1	Obiekt 2	Obiekt 3	Obiekt 4	Obiekt 5
		Procentowa zawartość				
1	odpady spożywcze pochodzenia roślinnego	0	12,3	0	0	0
2	odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego	2,51	10,1	0	0	0
3	odpady papieru i tektury	8,73	4,2	29,61	21,2	7,26
4	odpady tworzyw sztucznych	23,52	10,9	17,56	9,97	14,8
5	odpady materiałów tekstylnych	0	8,6	0	19	1,77
6	odpady szkła	13,84	9,7	14,85	19,4	3,9
7	odpady metali	4,97	2,8	0	2,3	10,4
8	odpady organiczne pozostałe	16,97	9,8	18,95	4,13	18,3
9	odpady mineralne pozostałe	15,62	20,1	10,51	17,9	6,41
10	frakcja drobna < 10 mm	13,84	11,5	8,52	6,1	37,16

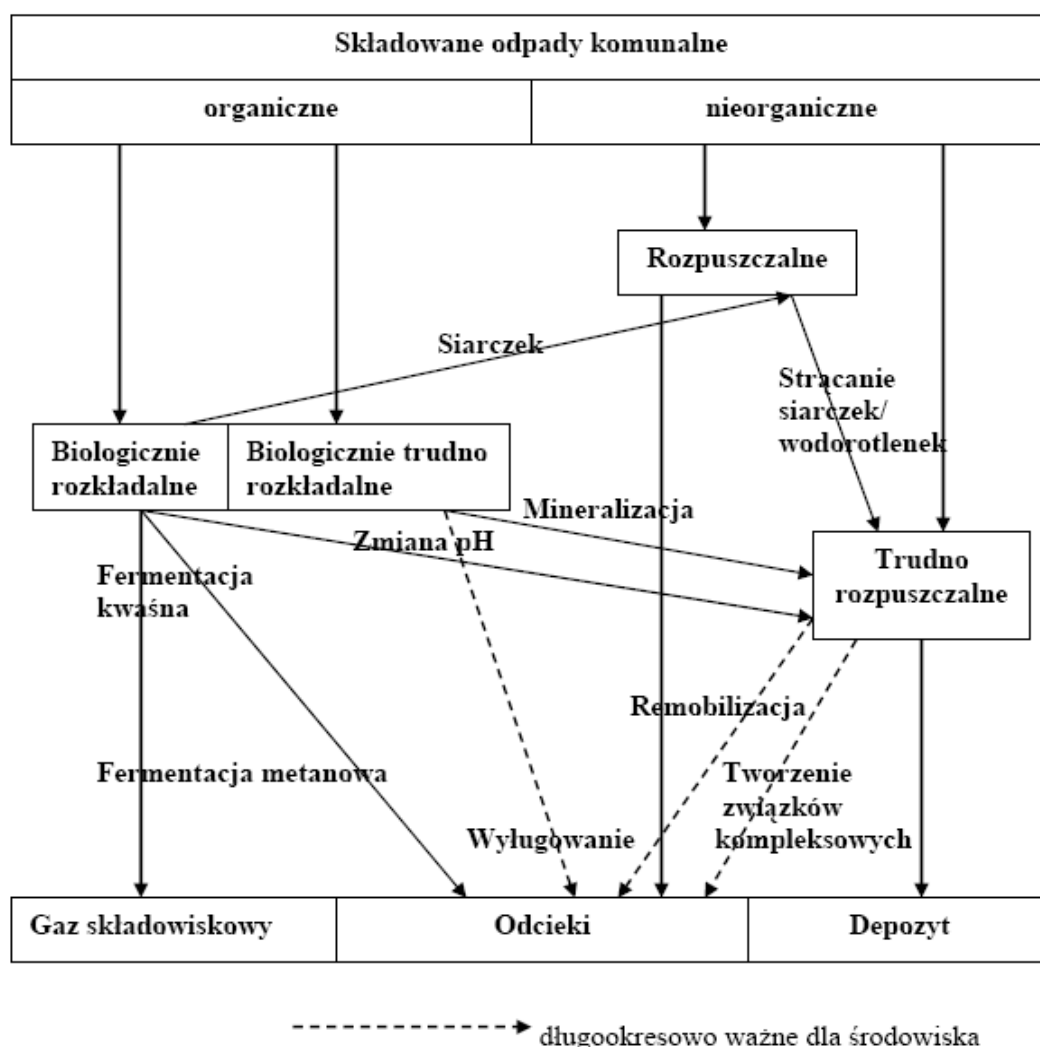
5. Składowisko jako reaktor

Składowiska odpadów, na których składowane są niepoddane wstępnej obróbce odpady komunalne oraz odpady przemysłowe mogą być ze względu na strukturę odpadów oraz bilans wodny traktowane jako „biochemiczny reaktor”. Wiedza na temat fizycznych, chemicznych i biologicznych procesów zachodzących w składowisku jest kluczem dla stwierdzenia, kontroli

a także redukcji jego wpływu na środowisko [5]. Na składowiska odpadów komunalnych trafiają odpady zawierające w swym składzie substancje organiczne, co oznacza mikrobiologiczne procesy rozkładu i stabilizacji prowadzące do dwóch najważniejszych emisji ze składowiska: produkcji gazu składowiskowego (biogazu) i wynoszenia substancji do

odcieków. Nie jest możliwe dokładne opisanie biologicznych i fizyko – chemicznych procesów zachodzących w czasie konkretnego składowiska. Przyczyną jest nieznajomość dokładnego składu odpadów trafiających na poszczególne części składowiska oraz brak dokładnej wiedzy o warunkach tam panujących. Obraz wielości możliwych reakcji i procesów zachodzących w składowisku odpadów przedstawia rysunek 2.

W tym rozdziale zostaną opisane istotne procesy, które mogą zachodzić w składowisku.



Rysunek 2. Zestawienie przemian w składowisku odpadów komunalnych [6]

5.1. Biochemiczne procesy przekształceń

Biochemiczne procesy przekształceń substancji organicznej stanowią część naturalnego obiegu substancji w przyrodzie. Procesy te, także w składowisku, mogą zachodzić na drodze tlenowej i beztlenowej, jak też kombinacji obu tych form. Substrat stanowią znajdujące się

w odpadach komunalnych frakcje biodegradowalne, których ilość w polskich składowiskach, jak wynika z danych przedstawionych w rozdziale 4, może wynosić nawet 57%, średnio zaś wynosi ok. 33%. Zakres, rozmiar i znaczenie zachodzących procesów rozkładu zależy głównie od bilansu wodnego, składu odpadów oraz stosowanej technologii na składowisku. Procesy tlenowego rozkładu zachodzą bezpośrednio po złożeniu odpadów na składowisku do czasu zagęszczenia odpadów powodującego odcięcie dopływu powietrza. Istotne procesy biologicznego rozkładu zachodzące w składowisku odbywają się przeważnie w warunkach beztlenowych, tj. przy nieobecności powietrza.

5.1.1. Tlenowe procesy rozkładu

W warunkach tlenowego rozkładu substancje organiczne zostają utlenione przez mikroorganizmy w obecności tlenu, dwutlenku węgla i wody. W przypadku pełnego katabolizmu jako końcowe produkty utleniania powstają dwutlenek węgla, woda i części mineralne (mineralizacja). Poza tym budowana jest nowa biomasa oraz kompleksowe struktury organiczne (humifikacja). W trakcie tych procesów zostaje wyzwolona energia, która w ok. 40% wykorzystywana jest przez mikroorganizmy, a w 60% oddawana jako ciepło [5]. Tlenowy rozkład glukozy opisać można następującym równaniem reakcji [5]:



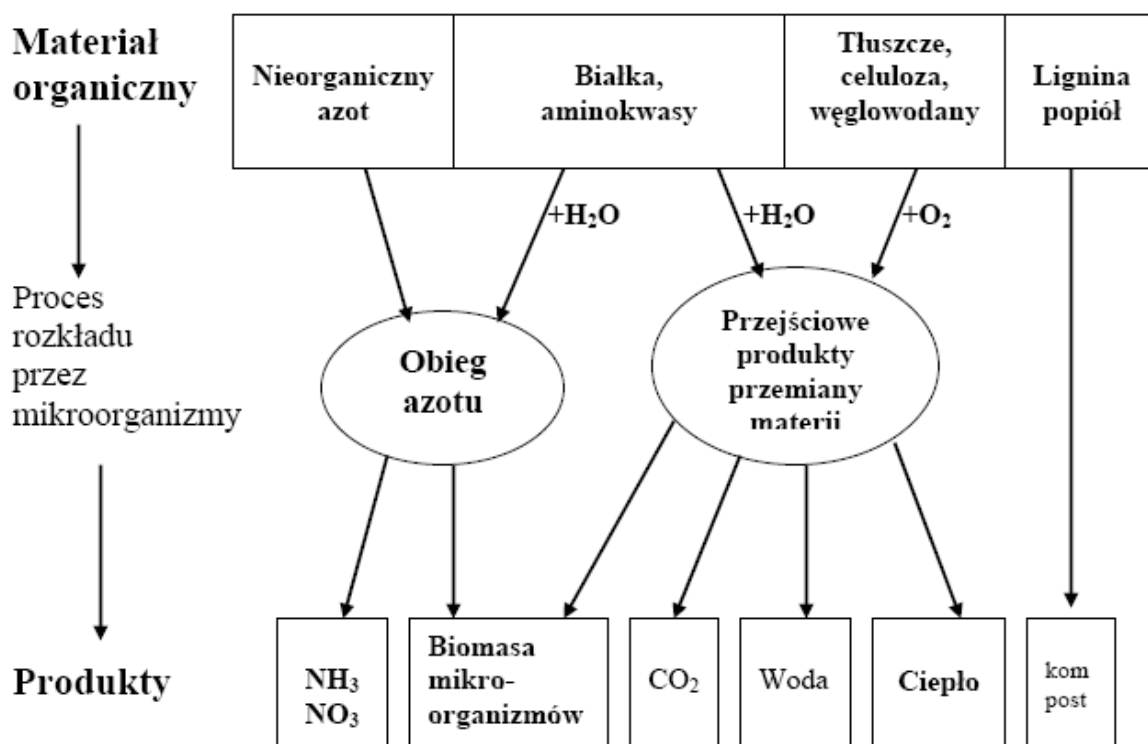
W zależności od substancji wejściowych mogą powstawać także inne produkty końcowe jak: sole mineralne, związki próchniczne lub siarczan. Na rysunku 3 zestawiono przemianę materii zachodzącą w tlenowych procesach rozkładu.

Przebieg tlenowych procesów rozkładu kształtuje wiele różnych czynników, jak: zawartość tlenu, stosunek C/N, zawartość wody, wartości pH, temperatura, objętość porów i wymiana gazowa (tlen/dwutlenek węgla) [5].

Przy wartościach C/N to < 20 zachodzi szybszy rozkład substancji organicznych, a przy wartościach > 20 rozkład jest wolniejszy i mogą powstawać zawierające dużo azotu produkty końcowe [7]. Korzystny stosunek C/N w początkowej fazie tlenowego rozkładu dla większości odpadów wynosi 25:1 do 30:1.

Według Webera [8] istnieją następujące zależności związane z zawartością wody, która kontroluje proces:

- przy zawartości ok. 40 –60 % procesy zachodzą w sposób optymalny
- zawartość ok. < 30% i ok. > 60% działa w sposób hamujący
- zawartość ok. < 15% zatrzymuje procesy



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie przekształceń substancji w warunkach tlenowego rozkładu [7]

Optymalna wartość odczynu kształtuje się w zależności od rodzaju mikroorganizmów w różnym przedziale: dla grzybów w okolicy lekko kwaśnej, a dla bakterii w neutralnym i lekko alkalicznym [5].

5.1.2. Beztlenowe procesy rozkładu

Istotne procesy rozkładu w składowisku zachodzą przez większość czasu w warunkach beztlenowych. Pełny beztlenowy rozkład substancji organicznej w przeciwieństwie do rozkładu tlenowego zachodzi w czterech fazach, w które zaangażowane są różne grupy organizmów. Rysunek 4 pokazuje związki pomiędzy początkowymi powiązaniem, zaangażowanymi mikroorganizmami i produktami rozkładu aż po metan i dwutlenek węgla.

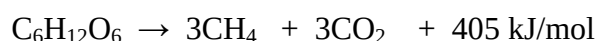
Pierwszą fazą beztlenowego rozkładu jest hydroliza w trakcie, której zawarte w biomacie polimery, takie jak: białka, tłuszcze, węglowodany zostają w obecności egzoenzymów przez mikroorganizmy (względnie beztlenowce) przetworzone w rozpuszczone monomery takie jak: aminokwasy, kwasy tłuszczowe, cukry proste.

Druga fazę stanowi acidogeneza, zwana także fermentacją kwaśną. W jej trakcie powstałe podczas hydrolizy monomery zostają przekształcone przez bakterie acidogenne (względne beztlenowce) w krótkołańcuchowe kwasy organiczne np. mrówkowy, pirogronowy, masłowy, propionowy oraz alkohole, np. etanol, metanol i produkty gazowe - dwutlenek węgla oraz wodór. Charakterystyczną cechą tego procesu jest znaczne obniżenie się odczynu nawet do $\text{pH} = 5,5$. Jest ono jednak buforowane jednoczesną przemianą powstających związków do produktów końcowych, co powoduje utrzymywanie odczynu w granicach 6,8 – 7,4.

Trzecia faza to octanogeneza (acetogeneza) – bakterie octanowe, względne lub obligatoryjne beztlenowce rozkładają powstałe w trakcie acidogenezy produkty przejściowe do wodoru, dwutlenku węgla i kwasu octowego. Powstający w trakcie rozkładu kwasów organicznych wodór działa niekorzystnie na bakterie fazy octanogennej. Niezbędna jest więc symbioza z autotroficznymi bakteriami metanowymi zużywającymi wodór oraz bakteriami redukującymi siarczan. Bakterie redukujące siarczan redukują go do siarkowodoru i mogą stanowić konkurencję dla bakterii octanowych i metanowych.

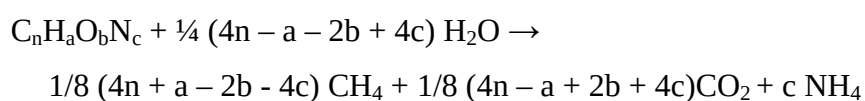
Ostatnią fazą jest metanogeneza, która prowadzona jest przez obligatoryjne beztlenowe bakterie metanowe, które przetwarzają produkty poprzednich faz na metan i dwutlenek węgla. Przy czym 72% powstającego metanu produkowane jest z kwasu octowego przez bakterie heterotroficzne, a 28% metanu powstaje przy udziale bakterii autotroficznych w wyniku reakcji redukcji dwutlenku węgla.

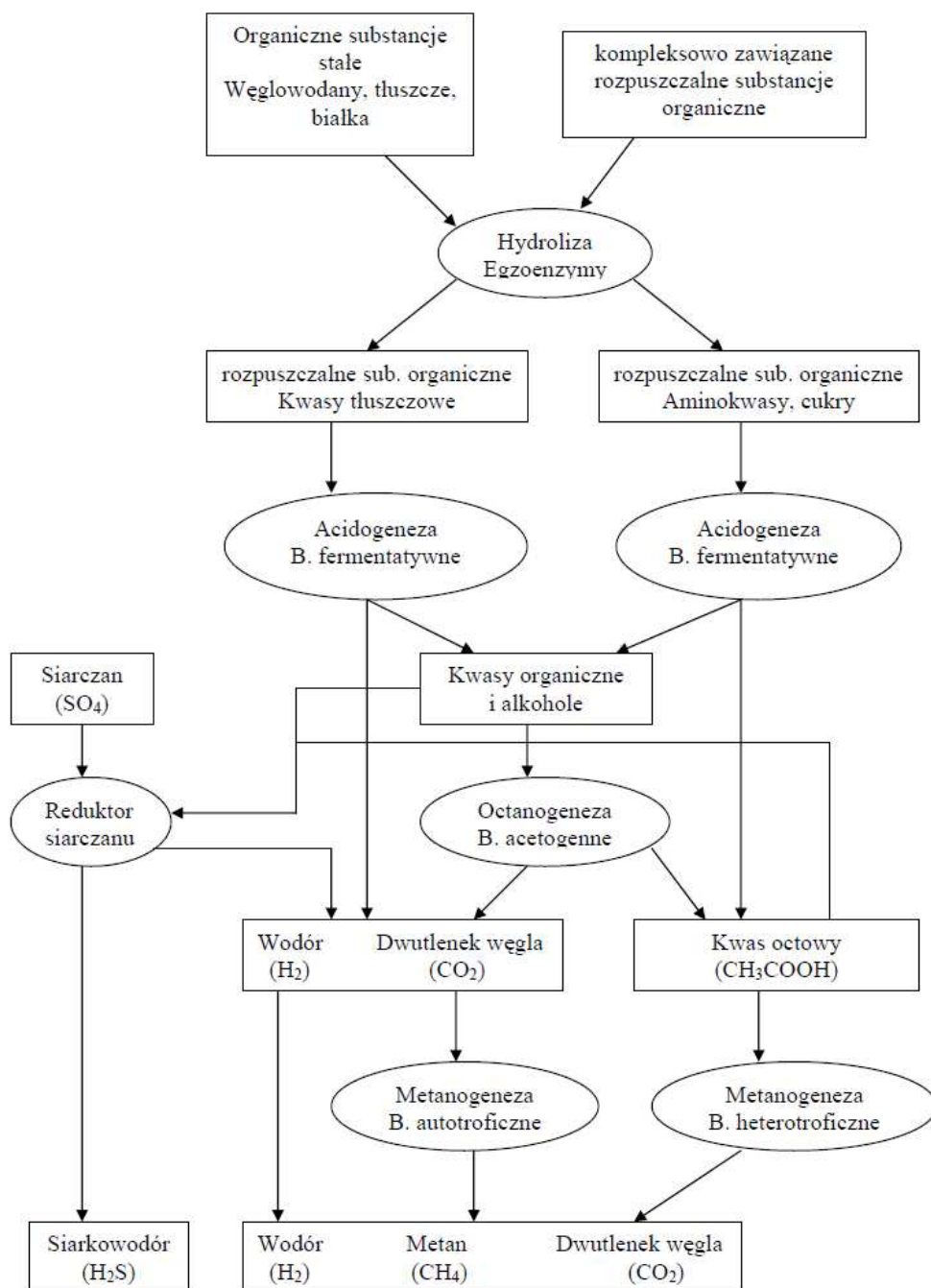
W uproszczeniu beztlenowy rozkład glukozy opisać można następującą reakcją [5]:



Energia wyzwolana w trakcie beztlenowego rozkładu jest wyraźnie mniejsza niż przy rozkładzie tlenowym.

Udział produktów końcowych beztlenowego rozkładu, metanu i dwutlenku węgla jest zależny od substancji wyjściowych. Uproszczony schemat beztlenowego rozkładu można przedstawić następująco [9]:





Rysunek 4. Produkty i grupy bakterii beztlenowego rozkładu [5]

5.1.3. Warunki środowiskowe beztlenowych procesów rozkładu

Podstawowymi parametrami, które decydują o prawidłowym przebiegu procesu fermentacji metanowej są przede wszystkim [10]:

- zawartość wody;

- odczyn;
- temperatura;
- zakres potencjału utleniająco - redukującego;
- zawartość substancji odżywczych.

Zarówno zmiany odczynu, wahania temperatury, przypadkowy dopływ tlenu z powietrzem atmosferycznym czy obecność substancji toksycznych może zahamować rozwój bakterii [10]. Na bakterie metanowe działają toksycznie zarówno związki mineralne, w tym metale ciężkie, jak i związki pochodzenia organicznego. Właściwości toksyczne mogą wykazywać również produkty powstałe w wyniku przemian biochemicznych substratów [11]. Są to:

- kwasy organiczne powstałe w wyniku fazy acidogennej,
- siarkowodór jako produkt rozkładu organicznych połączeń siarki lub redukcji siarczanów,
- amoniak jako produkt rozkładu organicznych połączeń azotu.

Efekt toksyczności tych związków jest zależny od stężeń jakie osiągają, od wartości odczynu i związanej z tym równowagi chemicznej oraz stopnia ich zdysocjowania. Związki niezdisocjowane są toksyczne już w niewielkich stężeniach, natomiast jony tych związków stają się niebezpieczne dopiero w stężeniach wysokich [11].

Poniżej opisano ww. parametry środowiskowe i czynniki toksyczne wpływające na bakterie metanowe.

Zawartość wody

Według Webera [8] istnieją następujące zależności dotyczące procesów beztlenowych związane z zawartością wody:

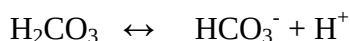
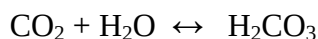
- przy zawartości > 50% procesy zachodzą w sposób optymalny;
- zawartość ok. < 30% działa w sposób hamujący;
- zawartość ok. < 15% zatrzymuje procesy.

Wartość odczynu i działanie buforowe

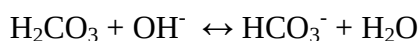
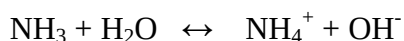
Bardzo ważnym czynnikiem mającym wpływ na proces tworzenia metanu jest odczyn. Optymalny jego zakres dla rozwoju bakterii metanowych wynosi 6,8 – 7,4 [12]. Wartość pH jest rezultatem działania słabych kwasów (węglowego, lotnych kwasów organicznych), siarkowodoru oraz słabych zasad, np. wodorotlenku amonu. Związki te powodują

buforowanie układu i pozwalają utrzymać pH w optymalnym dla bakterii metanowych zakresie. Regulacja odczynu związana jest także z zasadowością układu i obecnością dwutlenku węgla w gazie [11]. W trakcie tego procesu zachodzą następujące reakcje równowagi:

$\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^-$ bufor w przedziale wartości pH 6,5-7,5 [12]



Amoniak jest buforem w przedziale wartości pH 6,5-8,0 [5]



Pojemność buforową określa się jako zasadowość w $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$. Jako wartość optymalną Sadecka [10] podaje zasadowość na poziomie 1500-3000 $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$.

Temperatura

Bakterie metanowe ze względu na charakterystyczne zakresy temperatur, w których się rozwijają dzieli się na [12]:

- mezofilne wzrastające w temperaturze 25-45⁰C, optimum 30-40⁰C
- termofilne wzrastające w temperaturze 40-75⁰C, optimum 55-60⁰C.

Wzrost produkcji gazu powiązany jest ze wzrostem temperatury. Jednocześnie gwałtowne obniżenie temperatury o 5 - 10⁰ może doprowadzić do obumarcia istniejącej populacji bakterii.

Substancje odżywcze

Odpady, będące substratem, nie podlegają na składowisku żadnej cyrkulacji lub mieszaniu. W związku z tym transport substancji odżywczych odbywa się tylko poprzez fazę ciekłą. Optymalny stosunek substancji odżywczych wynosi: BZT : N : P = 100 : 0,44 : 0,08 [13].

Potencjał redoks

Bakterie metanowe potrzebują do swojego wzrostu bardzo niskich wartości potencjału redoks, charakterystyczna dla warunków beztlenowych. Jako wartości minimalną potrzebną do wzrostu bakterii metanowych określono -330 mV [12]. Jako wartość optymalną Braun [12] wskazuje -520 do -530 mV. Zmiany potencjału redoks z pozytywnych do negatywnych

związane są z eliminacją tlenu oraz tworzeniem metabolitów, takich jak octan, mrówczan, jabłczan, wodór, HS^- [12].

Kwasy organiczne

Do prawidłowego przebiegu procesu fermentacji metanowej musi być zachowana równowaga między ilością wytwarzanych przez bakterie acidogenne kwasów organicznych, a możliwością ich przetworzenia przez bakterie aceto- i metanogenne. W przypadku dominacji fazy acidogennej i nadmiernego wzrostu stężenia kwasów organicznych dochodzi do załamania fazy metanotwórczej i wyraźnego obniżenia produkcji gazu, przy jednoczesnej zmianie jego składu, w którym przede wszystkim występuje CO_2 , ale także znacznie może wzrosnąć zawartość wodoru. Toksyczność kwasów organicznych maleje ze wzrostem stopnia ich zdysocjowania [11]. Stopień toksyczności kwasów lotnych zależy również od odczynu i maleje wraz z jego wzrostem. Stwierdzono, że stężenie kwasów lotnych rzędu 2000 mg/dm^3 przy $\text{pH}=6,8$ powoduje 50% hamowanie fazy metanotwórczej, natomiast to samo stężenie przy $\text{pH}=7,4$ nie wywołuje objawów hamowania [11]. Stąd za toksyczne przyjmowane są wartości w granicach $2000 - 15000 \text{ mg/dm}^3$ [5]

Na prawidłowy przebieg procesów metanotwórczych oprócz stężenia kwasów lotnych ma wpływ także ich rodzaj. Metabolity fazy kwaśnej ze względu na prawidłowy przebieg metanogenezy można uszeregować następująco: kwas masłowy, metanol (etanol), kwas octowy, kwas propionowy, wyższe kwasy organiczne [11].

Siarkowodór

Siarkowodór powstaje w wyniku biologicznej redukcji siarczanów lub rozkładu organicznych połączeń siarki poprzez bakterie siarkowe. Bakterie te zajmują uprzywilejowaną pozycję w stosunku do metanotwórczych i konkurują ze sobą o te same substraty tj. kwas octowy i wodór [13]. Różne badania potwierdziły, że pomiędzy bakteriami redukującymi siarkę i bakteriami metanowymi zachodzi swoiste zjawisko symbiozy i synergizmu. Redukcja siarczanów i rozkład organicznych połączeń siarki prowadzi do pojawienia się siarkowodoru w trzech formach: gazowej, rozpuszczonej – najsilniej toksycznej i w postaci zdysocjowanych jonów HS^- i S^{2-} . Toksyczność siarkowodoru, podobnie jak niższych kwasów organicznych, wzrasta silnie wraz z obniżeniem odczynu. Związane jest to bezpośrednio ze stopniem dysocjacji [11].

Hamujący wpływ siarkowodoru na metanogenezę rozpoczyna się już przy stężeniach 25-50 mg/dm³ w temperaturze 30°C i zawartości H₂S w gazie 1-2%. Przy stężeniach H₂S w postaci niezdisocjowanej 200 – 300 mg/dm³ tworzenie metanu z kwasu octowego zostaje całkowicie wstrzymane, a zawartość siarkowodoru w gazie wzrasta do 10% [11].

Amoniak i sole

Obecność amoniaku jest wynikiem rozkładu organicznych połączeń azotu tzw. amonifikacja. Toksyczne działanie tego związku jest również powiązane z równowagą chemiczną i stopniem zdysocjowania, który jest uwarunkowany przede wszystkim wartościami odczynu [10]. Wpływ stężenia amoniaku na procesy fermentacji metanowej przedstawiono w tabeli 4.

Szereg badań potwierdziło wpływ także innych kationów na proces fermentacji metanowej. Zarówno odpady, jak i odcieki zawierają sole nieorganiczne, które w małych stężeniach wpływają stymulująco na procesy beztlenowego rozkładu, przy bardzo wysokich działają zaś hamująco [10]. Wpływ stężeń niektórych kationów również przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Stymulujące i inhibitujące działanie kationów [14]

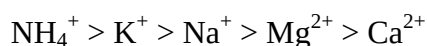
Kation	Stężenia mg/dm ³		
	Stymulująca	Średnia inhibicja	Silna inhibicja
NH ₄ ⁺	50-200	1500 – 3000	> 3000
Ca ²⁺	100 - 200	2500 – 4500	8000
Mg ²⁺	75 – 150	1000 – 1500	3000
K ⁺	200 – 400	2500 – 4500	12000
Na ⁺	100 - 200	3500 - 5500	8000

W tabeli 5 przedstawiono zaś synergistyczne i antagonistyczne kombinacje kationów.

Tabela 5. Synergistyczne i antagonistyczne kombinacje kationów [14]

Kation toksyczny	Synergiczne kationy (zwiększanie toksyczności)	Antagonistyczne kationy (zmniejszanie toksyczności)
NH ₄ ⁺	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺	Na ⁺
Ca ²⁺	NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺	K ⁺ , Na ⁺
Mg ²⁺	NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺	K ⁺ , Na ⁺

Ehrig [15] przedstawił toksyczność kationów w następującej kolejności:



Wcześniej przedstawione koncentracje można przenosić na stosunki panujące na składowiskach tylko w ograniczonym zakresie, ponieważ występują tam mechanizmy adopcyjne, jak też efekty synergiczne i antagonistyczne [5], co bardziej komplikuje oddziaływania.

Metale ciężkie

Metale ciężkie oddziałują na procesy metanowe tylko w formie rozpuszczonej [5]. Stężenia rozpuszczonych form metali zależne są od: zdolności budowania związków kompleksowych, alkaliczności i zawartości jonów siarczanowych [12]. Według Brauna [12] kadm, nikiel i ołów posiadają wyższą toksyczność dla procesów metanotwórczych, a chrom, miedź i cynk są mniej toksyczne. Stężenia jonów metali działające toksycznie przedstawiono w tabeli 6 i 7.

Tabela 6. Silnie inhibitujące działanie jonów metali [14]

Kation	Stężenia mg/dm ³	
	forma rozpuszczalna	ogółem
Cu ²⁺	0,5	50 -70
Cr ⁶⁺	3,0	200 - 600
Cr ³⁺		180 – 240
Ni ²⁺	2,0	30
Zn ²⁺	1,0	

Tabela 7. Hamujące lub toksyczne stężenia różnych metali [12]

Metal	Stężenia mg/dm ³
Żelazo	9800
Cynk	111 – 4300
Chrom	200 - 2100
Miedź	89 – 1200
Nikiel	62 – 1000
Ołów	650
Kadm	73 - 290

5.2. Fizykochemiczne procesy przekształceń

Na fizykochemiczne procesy zachodzące w składowisku, takie jak strącanie i wyługowanie wpływają przede wszystkim dwa czynniki: wartość odczynu i potencjał redoks, które są zależne od mikrobiologicznych procesów rozkładu. Substancje organiczne wpływają na aktywność mikrobiologiczną, która w zasadniczy sposób wpływa na warunki środowiska w mikro i makro skali.

Mobilność substancji organicznych określają procesy sorpcji. Sorpcja powierzchniowa na cząsteczkach ciał stałych zależy od rodzaju grupy funkcyjnej, wielkości i formy cząsteczek, jak też wielkości powierzchni i jej ładunku [13]. Förstner [16] na tej podstawie wyróżnił cztery kategorie substancji:

- kationowe lub zasadowe substancje, które reagują z naładowanymi powierzchniami ciał stałych i mocno lub w sposób nieodwracalny zostają połączone, np. herbicydy;
- substancje działające jako sole, jak np. chlorofenol, które przez ujemny ładunek minerału i materiał organiczny zostają odepchnięte. Na relatywnie małą wielkość sorpcji wpływa wartość odczynu;
- niepolarne, lotne substancje, które tylko w niewielkim stopniu reagują z cząstkami fazy stałej i tworzą słabe hydrofobowe wiązania, np. toluen;
- niepolarne, nielotne substancje, np. DDT, które wykazują relatywnie mocne hydrofobowe siły wiązania na cząstkach fazy stałej. Wzrastają one z obniżeniem rozpuszczalności substancji w wodzie. Ponadto wielkość sorpcji danej substancji jest zależna z jednej strony od zawartości substancji organicznej, a z drugiej strony od rozpuszczalności tej substancji w tłuszczach.

O mobilności metali ciężkich w składowisku nie decyduje ich zawartość, lecz ich chemiczne wiązania w odpadach, warunki środowiskowe i zawartość wody. Metale ciężkie i ich związki w składowisku w początkowej fazie znajdują się w formie stałej. Według Förstnera [17] główne znaczenie mają następujące formy wiązania:

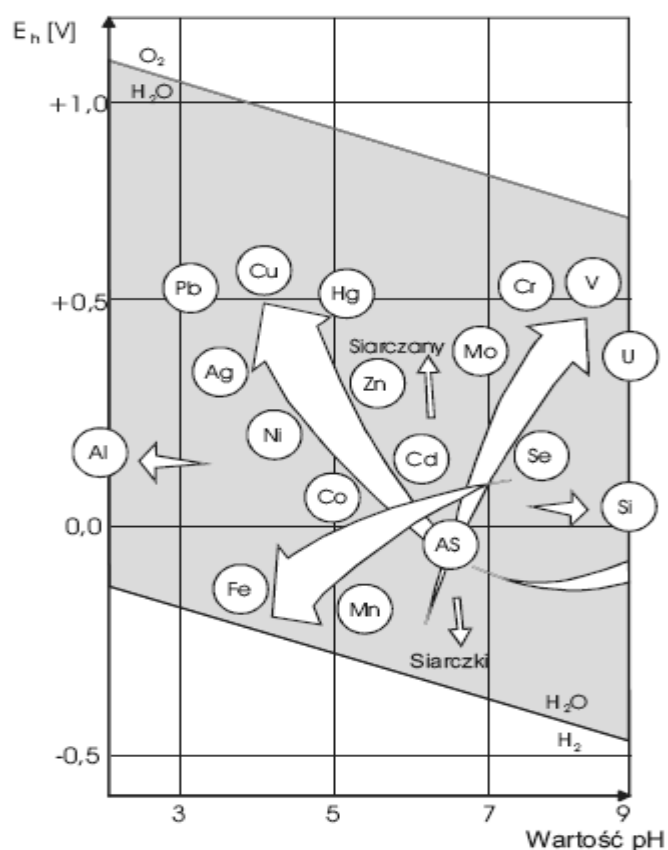
- wiązania adsorpcyjne na materiałach drobnoziarnistych;
- wytrącanie w formie pojedynczych soli,
- współstrącanie z minerałami żelazowymi, fosforanowymi, siarczanowymi, węglanowymi,
- wiązanie w organicznej fazie ciał stałych,

- wiązanie w chemicznie inertnych materiałach.

Uwolnienie metali z substancji stałych albo osłabienie sorpcji może zachodzić w następujących sytuacjach [18]:

- przy obniżeniu wartości odczynu wskutek zużycia pojemności buforowej,
- przy zmianie warunków utleniająco – redukujących w środowisku redoks,
- ze wzrostem rozpuszczalności kompleksów metaloorganicznych ze zmianą odczynu,
- przy wyższych zawartościach soli w środowisku w wyniku wymiany jonowej,
- w wyniku utlenienia połączeń siarczkowych.

Zmiana warunków z redukujących do utleniających jest dla rozpuszczalności metali w formie siarczków najważniejszą i jest opisywana poprzez potencjał redoks. Wzrost potencjału redoks i spadek wartości odczynu, który występuje w kwaśnej fazie składowania odpadów prowadzi między innymi do większej mobilności takich metali, jak: kadm, miedź, cynk, ołów i rtęć. Chrom zaś jest bardziej mobilny przy wzroście odczynu i potencjału redoks [13]. Rysunek 5 ilustruje względną mobilność pierwiastków przy różnych wartościach odczynu i warunkach redoks.



Rysunek 5. Względna mobilność pierwiastków przy różnych wartościach odczynu i warunkach redoks [16]

Wg Stergmanna [19] krytyczną fazą dla uruchomienia metali jest faza kwaśna. Ehrig [20] doszedł do wniosku, że wraz ze wzrastającą produkcją metanu i związanym z tym zużywaniem kwasów karboksylowych dochodzi do redukcji związków siarczanowych do siarkowodoru. Siarkowodor reaguje ze związkami metali i tworzy siarczki metali. Poza chromem wszystkie metale ciężkie tworzą trudno rozpuszczalne siarczki [12]. Wytrącanie się siarczków uznawane jest jako dominujący mechanizm obniżenia stężenia metali w odciekach. Ponadto stężenia metali uzależnione jest także od możliwości tworzenia ze składnikami organicznymi np. kwasami humusowymi związków kompleksowych oraz chelatynowych, które powodują wzrost rozpuszczalności metali. [15]. Oddziaływania warunków środowiska na zawartość metali w odciekach wg Kruse [18] przedstawione są w tabeli 8.

Tabela 8. Relatywne (względne) zmiany stężenia jonów metali w odciekach w związku ze zmianami warunków w środowisku [18]

	Relatywne (względne) zmiany koncentracji				
środowisko	Beztlenowe				Tlenowe
Warunki brzegowe	odczyn ↓	SO ₄ ↓	odczyn ↑	Org. obciążenie ↓	SO ₄ ↑, odczyn ↑
Na, K	0	0	(-)	0	(-)
Li, Ca, Mg, Sr, Al.	+	0	-	0	(-)
Fe	+	-	0	0	-
Ni, Zn, Cd, As	+	-	(+)	0	+
Cu, Pb, Cr	0	(-)	+	-	+

0 brak wpływu; () niewielki wpływ; - obniżenie stężenia; + wzrost stężenia

6. Emisje ze składowiska

Na składowisku, które znajduje się w fazie eksploatacji występują następujące rodzaje emisji:

- gaz składowiskowy (biogaz),
- ocieki,
- pylenie,
- hałas,
- odory.

Emisje te są wynikiem biologicznych, chemicznych i fizycznych procesów i zależą w dużej mierze od rodzaju składowanych odpadów i bilansu wodnego składowiska. Liczne badania

wykazały, że ok. 70% substancji organicznych trafiających na składowiska zostaje rozłożonych na drodze mikrobiologicznej i wyniesionych w 90% w postaci gazu składowiskowego i w 10% w postaci odcieków. Po zamknięciu i wykonaniu rekultywacji, ze składowiska nadal przez wiele lat emitowane będą gaz składowiskowy i odcieki. W związku z powyższym poniżej zostaną opisane zjawiska związane z emisją odcieków i gazu składowiskowego.

6.1. Ocieki

W składowisku zagadnienia związane z bilansem wodnym, biologicznymi procesami przemiany oraz procesami ługowania nie mogą być od siebie oddzielane [13]. Ocieki ze składowisk powstają w głównej mierze poprzez wsiąkanie wód opadowych, wilgotność składowanych odpadów i w wyniku biologicznych procesów przemiany. Jak blisko powiązane są między sobą te procesy przedstawione zostanie poniżej.

6.1.1. Bilans wodny

Poza rodzajem i składem odpadów także bilans wodny decyduje o przebiegu emisji ze składowiska. Bilans wodny zależy poza czynnikami klimatycznymi takimi jak: wielkość opadów atmosferycznych i ewaporacja, w dużej mierze od tego czy składowisko jest przykryte warstwami zamykającymi i sposobu budowy tych warstw.

Znajomość bilansu wodnego składowiska jest podstawą szacowania emisji ze składowiska i możliwości wpływu na jej przebieg, np. poprzez kontrolowane napowietrzanie czy nawadnianie. Bilans wodny składowiska można przedstawić za pomocą następującego równania [5]:

$$A_B = N - V_E - V_T - A_O - S \pm R \pm W_B + W_K \quad [\text{mm}]$$

A_B Odpływ odcieków

N Opady atmosferyczne lub kontrolowana infiltracja wody

V_E Ewaporacja (parowanie)

V_T Transpiracja

A_O Spływ powierzchniowy

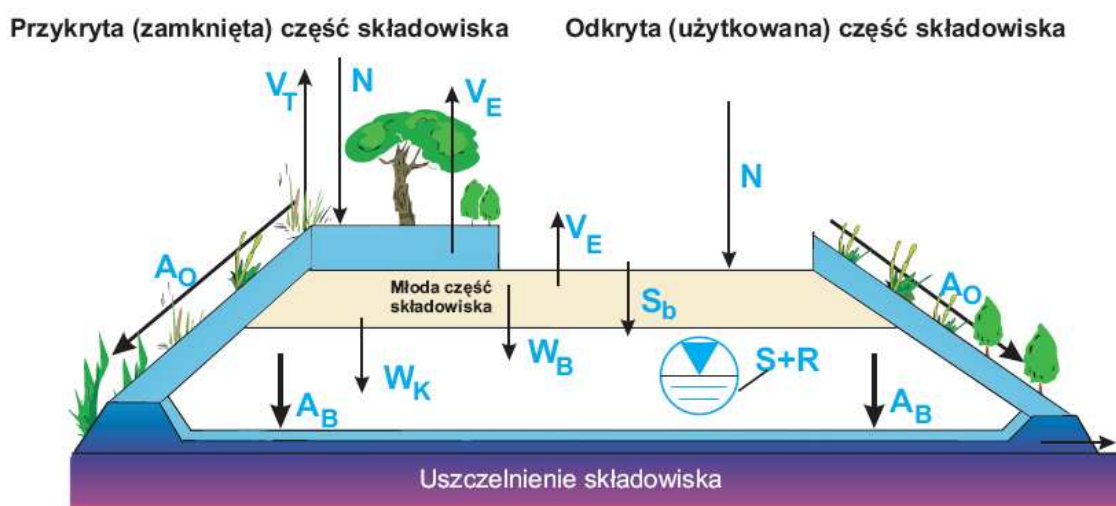
S Magazynowanie wody (pojemność glebowa)

- R Opóźnienie odpływu (wolno drenująca woda)
- W_B Tworzenie/zużywanie wody w procesach biologicznych
- W_K Oddawanie wody w wyniku procesu konsolidacji

Część

$$N - V_E - V_T - A_O = (S_b) \quad [\text{mm}]$$

przedstawiana jest jako klimatyczne tworzenie się odcieków [21]. Pokazuje ona tę część opadów atmosferycznych, która po odjęciu ewaporacji, transpiracji i spływu powierzchniowego wsiąka do wnętrza składowiska. Na rysunku 6 został przedstawiony schematyczny bilans wodny składowiska.



Rysunek 6. Schematyczne przedstawienie bilansu wodnego na składowisku [5]

Spływ powierzchniowy A_O

Spływ powierzchniowy zależy od nachylenia i sposobu zabudowy składowiska. W przypadku składowiska eksploatowanego jest bardzo niski i występuje tylko przy bardzo dużych (nawalnych) opadach atmosferycznych. W przypadku czasy zamkniętej zależy od nachylenia, rodzaju zastosowanego podłoża i roślinności.

Ewaporacja V_E i klimatyczne tworzenie się odcieków S_b eksploatowanego (otwartego) składowiska

Ewaporacja (parowanie) opadów atmosferycznych ze składowiska zależy nie tylko od jego pokrycia, ale też od czynników meteorologicznych, takich jak: temperatura powietrza, wilgotność powietrza, ciśnienie atmosferyczne, nasłonecznienie i siła wiatru.

Parowanie z zamkniętej części składowiska jest trochę wyższe niż rzeczywiste, gdyż przy badaniu realnej ewaporacji w jej skład wchodzi także pewna część parowania roślin (transpiracji), która nie występuje na składowisku eksploatowanym [5].

Zakładając, że w przypadku eksploatowanej części składowiska spływ powierzchniowy jest pomijalny to jako S_b można przedstawić różnicę pomiędzy opadami atmosferycznymi a parowaniem.

Magazynowanie wody S i opóźnienie odpływu R

Magazynowanie wody i opóźnienie jej odpływu wg Maak [22] zależą od:

- wysokości składowiska,
- początkowej zawartości wody,
- składu odpadów,
- miąższości odpadów,
- stanu rozkładu.

Niejednorodność struktury i składu składowanych odpadów decyduje o procesie wsiąkania wody. Średnia szybkości przesiąkania odcieków została określona na ok. 0,6 m/rok [13], zaś maksymalna szybkość na 0,115 m/d, a nawet 0,167 m/d [13]. Według Ehriga [20] skład odpadów ma znaczny wpływ na zdolność do zatrzymywania wody a w związku z tym na ilość powstających odcieków. Składowanie gruzu budowlanego i ziemi związane jest ze znacznym zmniejszeniem zdolności do zatrzymywania wody. Poprzez to pogarsza się możliwość zagęszczania i powiększa się wielkość porów złoża. Oznacza to w sumie duży wzrost ilości odcieków wskutek małej zwłoki w odpływie spowodowanej poprzez małą zdolność do zatrzymywania wody w połączeniu z szybkim przesiąkaniem i redukcją parowania. Zdolność do zatrzymywania wody przez odpady komunalne Ehrig [23] określił na 90-160 kg/t suchej masy, a Kruse [18] na 90-330 kg/t suchej masy.

Według Ramke [21] dla osiągnięcia dużej zdolności do zatrzymywania wody rozstrzygające znaczenie ma grubość warstwy składowanych odpadów. Przy szybkim budowaniu korpusu

(czaszy) składowiska powyżej 2 m/rok występująca zdolność do zatrzymywania wody przekracza klimatyczne powstawanie odcieków tak, że przy wysokim składowaniu i tempie budowania korpusu składowiska wystąpienie odcieków może nastąpić dopiero po zakończeniu eksploatacji składowiska. Według zaprezentowanego przez Ramke [21] modelu, w zależności od szybkości budowy składowiska zdolność do zatrzymywania wody może się kształtować w granicach 1000-4800 mm/rok. Rozwój zdolności do zatrzymywania wody w zależności od szybkości budowy korpusu składowiska dla modelowego 20 m składowiska przedstawia rysunek 7.

Woda z biologicznych procesów rozkładu W_B

W zależności od warunków środowiskowych woda z procesów mikrobiologicznych w bilansie wodnym składowiska stanowi pozytywny lub negatywny czynnik ($\pm W_B$). Wg Ramke [21] przy pełnym tlenowym rozkładzie może zostać wytworzone 250 kg wody na tonę świeżych odpadów, zaś przy beztlenowym procesie rozkładu zużycie wody może wynosić 0,275 l/m³ gazu.

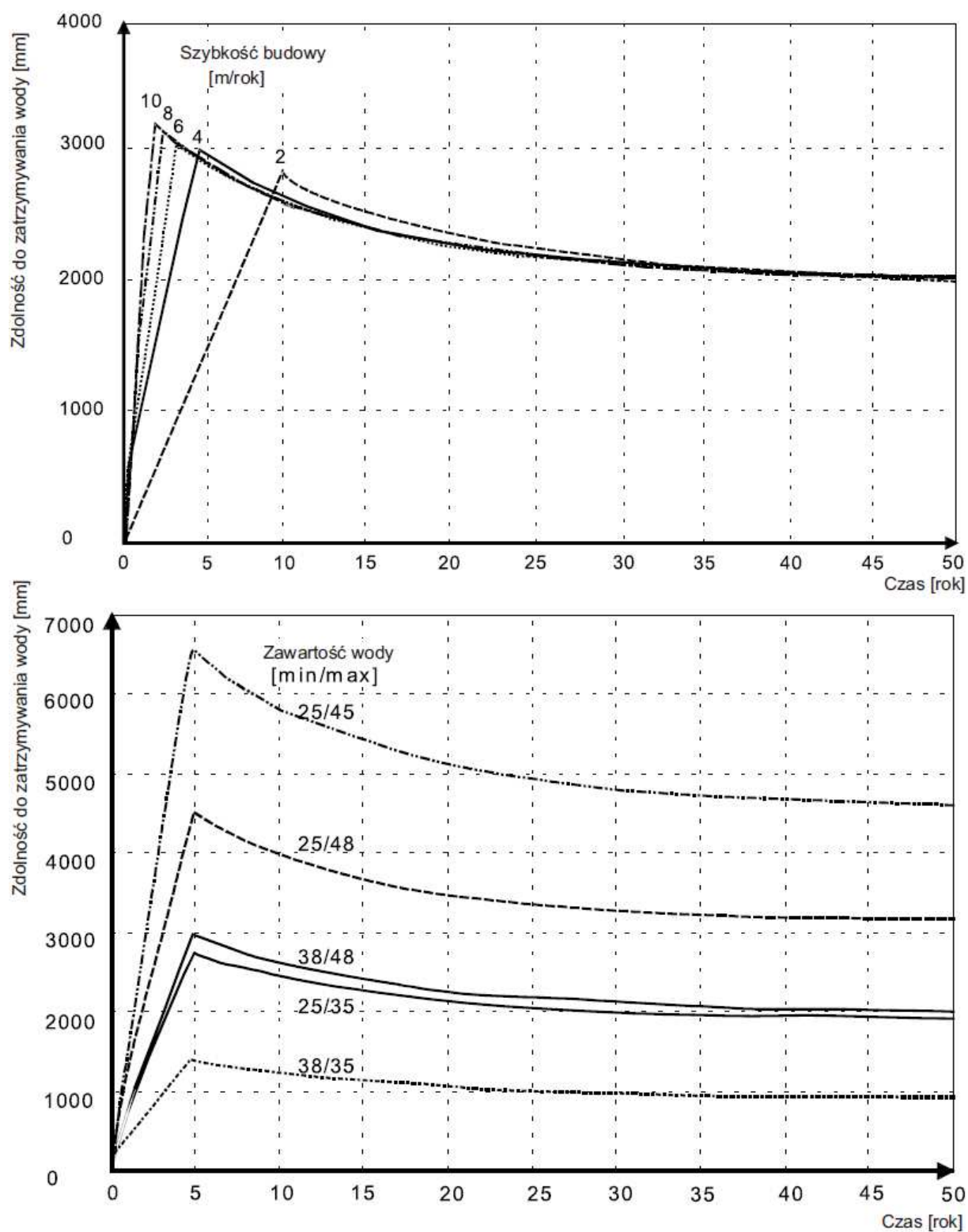
6.1.2. Ilość odcieków

Ilość odcieków poza wspomnianymi już wyżej warunkami klimatycznymi zależy także od stosowanych urządzeń zagęszczających odpady. W tabeli 9 przedstawiono informacje [24] o ilości powstających odcieków w zależności od użytego sprzętu.

Tabela 9. Ilość odcieków ze składowisk odpadów komunalnych przy użytkowaniu różnego sprzętu do zagęszczania odpadów [24]

Zastosowany sprzęt do zagęszczania odcieków	Ilość odcieków przy opadach = 700 mm/ rok			
	% z opadów	mm/rok	m ³ /ha/dobę	mm/dobę
Spychacz gąsienicowy	40	280	7,7	0,8
Kompaktor	25	175	4,8	0,5

Należy jednak zauważyć [5], że różnice związane z użytkowanym sprzętem będą się zmniejszały wraz z długością użytkowania składowiska. Przyczynami są osiadanie, wyczerpanie zdolności do zatrzymywania wody, biologiczne procesy rozkładu, zagęszczenie.



Rysunek 7. Rozwój zdolności do zatrzymywania wody w zależności od szybkości budowy korpusu składowiska dla modelowego 20 m składowiska wg Ramke [21]

Ehrig [23] zbadał codzienne odpływy odcieków z użytkowanych składowisk wraz z przekroczeniem częstości odpływu. Ramke [21] przebadiał ilość powstających odcieków dla

5 obiektów. Dla oszacowania ilości powstających odcieków rozróżnił następujące grupy składowisk:

- z wolnymi zdolnościami do zatrzymywania wody i nienasyconym korpusem składowiska (grupa 1),
- z nasyconym korpusem składowiska (grupa 2),
- z przesyconym korpusem składowiska wskutek intensywnego krążenia odcieków (grupa 3).

Odływ odcieków z 16 składowisk w Niemczech północnych, które nie posiadały jeszcze technicznego zamknięcia, był przedmiotem badań Kruse [18]. Stwierdził on mniejsze odpływy odcieków niż Ramke [21]. Wyniki badań Ehriga [23], Ramke [21] i Kruse [18] zestawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Częstotliwość występowania mniejszego od założonego odpływu odcieków ze składowisk zależnie od stanu składowiska [5]

Częstotliwość występowania %	Odływ odcieku mm /dobę	Odływ odcieku w powiązaniu ze stanem składowiska mm/dobę		
		Grupa 1 (nienasycone)	Grupa 2 (nasycone)	Grupa 3 (przesycone)
99,0	2,12	0,56	3,80 – 8,19	7,77 – 18,92
97,5	1,62	-	-	-
95,0	1,27	0,54	2,19 – 3,20	6,47 – 13,46
90,0	0,97	0,92	1,44 – 2,10	5,21 – 10,71
67,0	0,52	0,41	0,94 – 1,08	1,60 – 5,77
50,0	-	0,27	0,66 - 0,89	1,06 – 4,82
Średniorocznie		0,29	0,76	1,80

Badania pojedynczych składowisk potwierdziły wartości średnioroczne. Na północnoniemieckich składowiskach z recyrkulacją odcieków stwierdzono dobowy odpływ odcieków do 2 mm (grupa 3, przesycone). W momencie zamknięcia (przykrycia) składowiska i zatrzymania recyrkulacji odcieków odpływ odcieków spadł do ok. 0,25 mm/dobę [5].

6.1.3. Skład odcieków

Jakość odcieków jest ważną wskazówką biochemicznego stanu składowanych odpadów. Zależy ona w pierwszej linii od następujących czynników:

- składu składowanych odpadów,
- zastosowanej techniki budowy składowiska,
- wieku składowiska / odpadów,
- zawartości wody.

Duże zróżnicowanie składu odpadów powoduje występowanie szeregu substancji w odciekach. Wśród głównych składników należy wymienić:

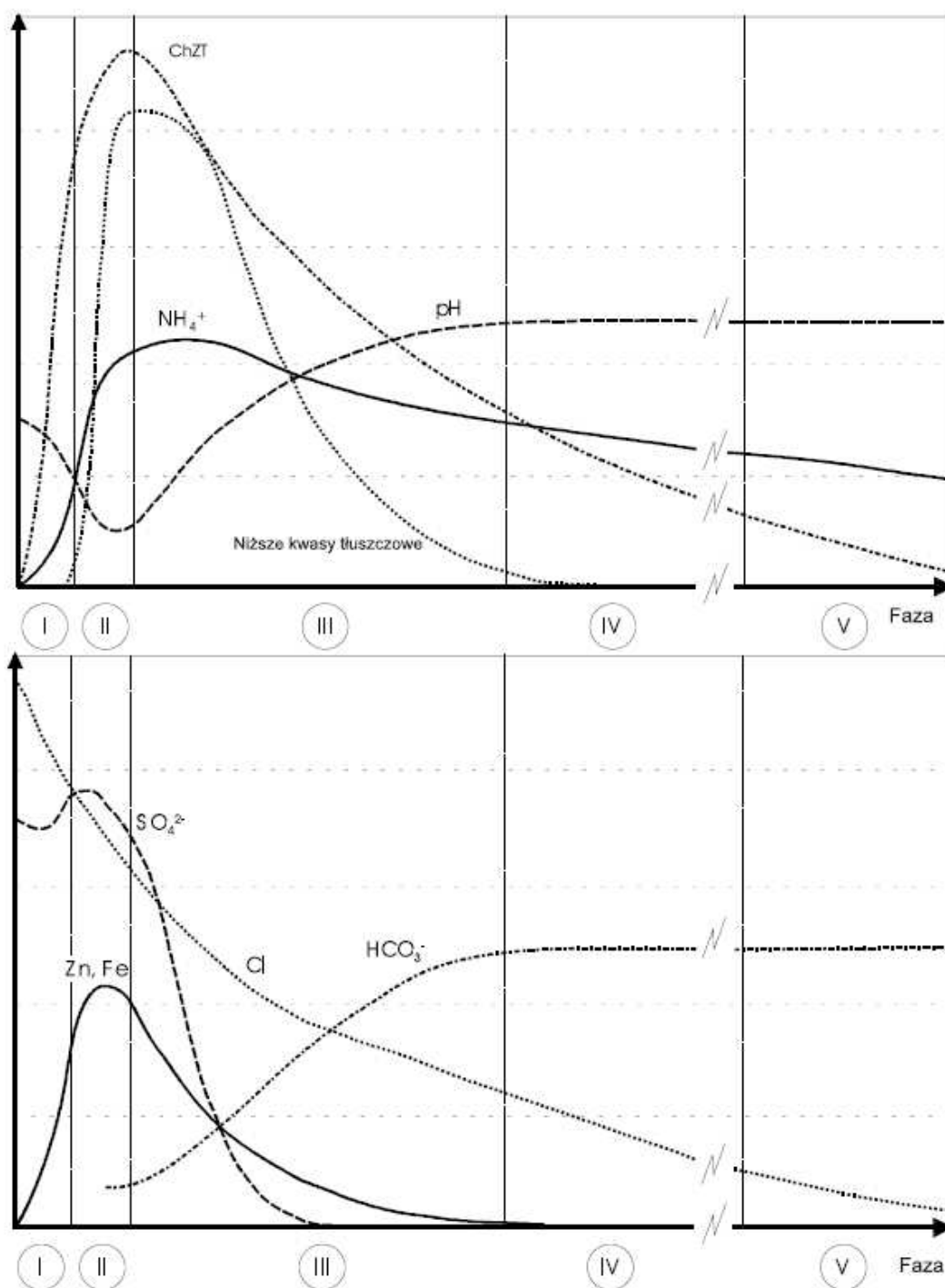
- substancje organiczne: których zawartość mierzona jest takimi parametrami sumarycznymi jak: ChZT, BZT₅, OWO, AOX;
- azot, głównie w formie N-NH₄, ale także jako N-NO₃, N-NO₂, N_{org};
- substancje nieorganiczne, jak np. chlorki, jony potasu, jony sodu, jony wodorowęglanu, jony magnezu, jony wapnia;
- jony metali ciężkich.

Zakładając, że 1000 g odcieków składa się z 985 do 998 g wody i 2-15 g pozostałych substancji, wg Nienhausa [25] substancje te rozkładają się w sposób określony w tabeli 11.

Tabela 11. Bilans masowy substancji występujących w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych [25]

Substancje organiczne: ChZT, BZT ₅ , OWO, AOX 0,1-3g (5-20% wagowych)					
Substancje nieorganiczne: 1,6 – 14,3 g (80-95% wagowych)					
Azot 0,3 – 2 g		Jony 1,3 – 12,3 g		Metale ciężkie 0,0005 – 0,004 g	
N-NH ₄	97%	Wodorowęglan:	57%	Cynk:	35%
N-NO ₂	1%	Chlorki:	17%	Chrom:	15%
N-NO ₃	2%	Sód:	11%	Nikiel:	15%
		Potas:	8%	Ołów:	12%
		Inne:	7%	Miedź:	12%
				Kadm:	5%
				Arsen:	4%
				Rtęć:	2%

W czasie eksploatacji składowiska skład odcieków ulega modyfikacji w związku ze zmianami aktywności bakterii oraz zmieniającymi się warunkami otoczenia. Charakterystyczne zmiany składu typowych odcieków przedstawia rysunek 8. Najwyraźniejsze różnice między fazą kwaśną a stabilną metanową obserwuje się w stężeniach BZT₅ i ChZT, które wskazują na zawartość substancji organicznych w odciekach. W trakcie stabilnej fazy metanowej ich stężenia obniżają się i wynoszą około jednej dziesiątej stężenia wyjściowej fazy kwaśnej.



Rysunek 8. Jakościowy rozwój typowych składników odcieków [26]

I Faza tlenowa, II Faza kwaśna, III Faza metanowa niestabilna, IV Faza metanowa stabilna, V Faza tlenowa końcowa

Także stężenia niektórych metali ciężkich zmieniają się w zależności od fazy. W fazie kwaśnej, przy niskich wartościach odczynu, wpływających na zwiększenie rozpuszczalności metali w wodzie występują najwyższe stężenia metali. Wraz ze wzrostem wartości odczynu stężenia te się obniżają.

Zawartość związków azotu również waha się, ale w przeciwieństwie do innych parametrów wahania te kształtują się inaczej. Osiągają one najwyższe stężenie dopiero po zakończeniu fazy kwaśnej. Przeważająca część azotu w korpusie składowiska w środowisku beztlenowym występuje w postaci amonowej, ponieważ zostaje ona wyzwolona w procesie rozkładu zawierającej azot materii organicznej (amonifikacja). W przeciwieństwie do tlenu jon amonowy utleniany jest poprzez azotany (III) do azotanów (V) [27].

Istotnym kryterium pozwalającym na określenie fazy biologicznego rozkładu jest stosunek $BZT_5/ChZT$. W fazie kwaśnej kształtuje się on na poziomie $\geq 0,4$ w fazie przejściowej pomiędzy 0,4 - 0,2, a w fazie stabilnej metanowej spada do wartości poniżej 0,2 [18].

Jako ważny parametr wpływający na jakość odcieków zarówno Ehrig [15], jak i Kruse [18] wskazali szybkość budowania poszczególnych warstw odpadów, ponieważ decyduje ona o czasie przebywania świeżych odpadów w kontakcie z powietrzem atmosferycznym i w związku z tym o udziale tlenowych procesów rozkładu.

Ponadto Kruse [18] stwierdził proporcjonalny związek między wysokością składowiska i zanieczyszczeniem odcieków. Im wyższe jest składowisko tym większe jest zanieczyszczenie odcieków.

Obszerne badania jakości odcieków prowadzone były przez Ehriga [15] i Kruse [18]. W trakcie nich dokonano podziału parametrów ze względu na ich stężenia w różnych fazach biologicznego rozkładu. Stwierdzono, że w przypadku:

- BZT_5 , $ChZT$, OWO , AOX , SO_4^{2-} , jonów: wapnia, magnezu, żelaza, manganu i cynku występują różnice stężeń pomiędzy fazą kwaśną i metanową,
- azotu organicznego, fosforu całkowitego, chlorków, jonów: potasu, sodu, kadmu, chromu, miedzi, niklu, arsenu, ołowiu, $N-NH_4$, $N-NO_3$, $N-NO_2$, nie stwierdzono istotnych różnic w stężeniach niezależnie od fazy biologicznego rozkładu.

W tabelach 12 i 13 zestawiono reprezentacyjne wartości i przedziały dla zanieczyszczeń stwierdzonych w odciekach przez obu badaczy.

Ehrig [15] w swych badaniach korzystał z wyników badań odcieków z drugiej połowy lat siedemdziesiątych, Kruse [18] zaś z badań odcieków prowadzonych po 1985 r. Można zauważyć, że dla parametrów, dla których nie stwierdzono zależności od fazy biologicznego rozkładu występuje dobra zbieżność. Wyraźnie zaś widać różnice w przypadku substancji organicznych w fazie kwaśnej, co należy powiązać ze zmianą techniki składowania odpadów.

Tabela 12. Parametry w odciekach, dla których występują różnice pomiędzy fazą kwaśną i metanową [15] i [18]

Parametr	Jednostka	Faza kwaśna wg Ehriga [15]		Faza kwaśna wg Kruse [18]		Faza metanowa wg Ehriga[15]		Faza metanowa wg Kruse [18]	
		Wartość średnia	Przedział	Wartość średnia	Przedział	Wartość średnia	Przedział	Wartość średnia	Przedział
pH	-	6,1	4,5-7,5	7,4	6,2 – 7,8	8,0	7,5 – 9,0	7,6	7,0 – 8,3
BZT ₅	mg/l	13 000	4000 - 40000	6300	600 - 27000	180	20 - 550	230	20 – 700
ChZT	mg/l	22 000	6000 – 60000	9500	950 - 40000	3000	500 – 4500	2500	460 – 8300
AOX	µg/l	1674	540-3450	2400	260 - 6200	1040	524 - 2010	1750	195 – 3500
SO ₄ ²⁻	mg/l	500	70-1750	200	35 - 925	80	10 – 420	240	25 – 2500
Wapń	mg/l	1 200	10-2500	650	80 - 2300	60	20 – 60	200	50 – 1100
Magez	mg/l	470	50-1150	285	30 - 600	180	40 – 350	150	25 – 300
Żelazo	mg/l	780	20-2100	135	3 - 500	15	3 – 280	25	4 – 125
Mangan	mg/l	25	0,3-65			0,7	0 03 – 45		
Cynk	mg/l	5	0,1-120	2,2	0,05 - 16	0,6	0,03 – 4	0,6	0,09 – 3,5

Tabela 13. Parametry w odciekach, dla których brak różnic pomiędzy fazą kwaśną i metanową [15] i [18]

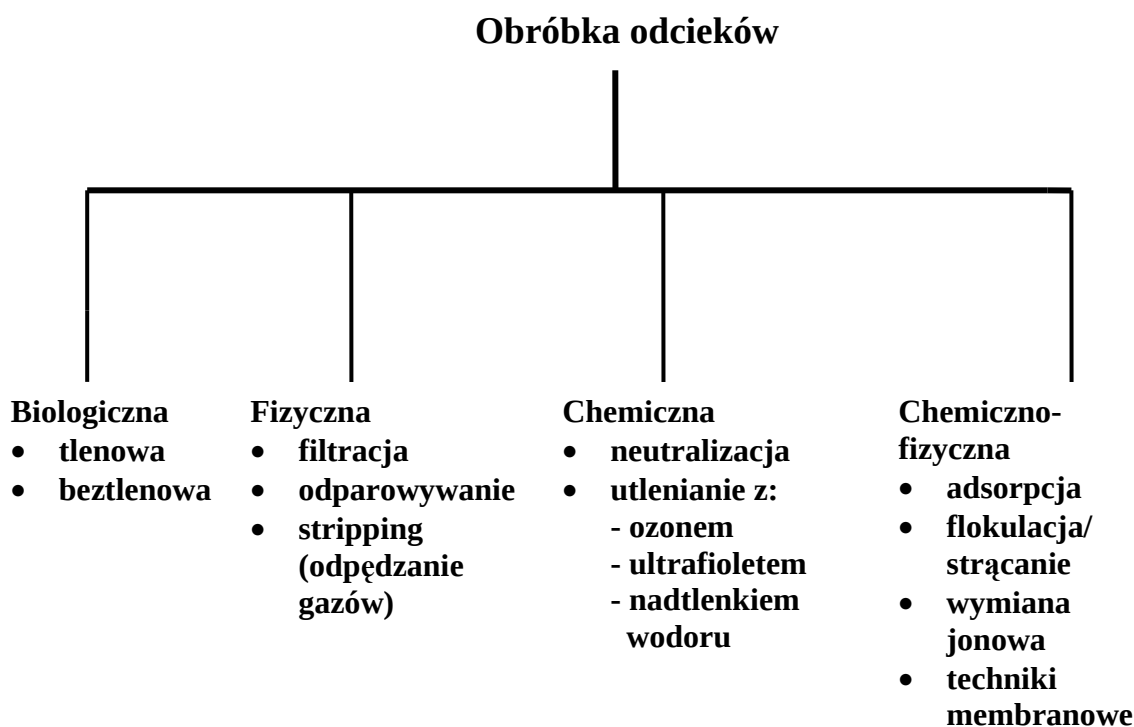
Parametr	Jednostka	Dane wg Ehriga [15]		Dane wg Kruse [18]	
		Wartość średnia	Przedział	Wartość średnia	Przedział
Przewodność elektrolityczna	µ S/cm	Nie badano	Nie badano	12000	2000-50000
N-NH ₄	mg/l	750	30 – 3000	740	17- 650
Suma fosforu	mg/l	6	0,1 - 30	6,8	0,3 – 54
Chlor	mg/l	2 100	100 – 5000	2150	315-12400
Sód	mg/l	1 350	50 - 4000	1150	1-6800
Potas	mg/l	1 100	10 – 2500	880	170-1750
Nikiel	mg/l	0,2	0,02 – 2,05	0,19	0,01-1
Ołów	mg/l	0,090	0,008 – 1,02	0,16	0,008 – 0,4
Chrom	mg/l	0,3	0,03 – 1,6	0,155	0,002-0,52
Miedź	mg/l	0,08	0,004 – 1,4	0,09	0,005-0,56
Arsen	mg/l	0,160	0,005 – 1,6	0,0255	0,0053-0,11
Kadm	mg/l	0,006	0,0005 – 0,140	0,0375	0,007-0,525
Rtęć	mg/l	0,01	0,0002 – 0,01	0,0015	0,000002-0,025

6.1.4. Technologie w gospodarce odciekami

Sposoby postępowania z odciekami przedstawiają się następująco:

- Oczyszczanie w oczyszczalniach ścieków komunalnych. Jest to najczęściej stosowana metoda oczyszczania odcieków w Polsce.
- Oczyszczanie w oczyszczalni znajdującej się na składowisku lub w jego pobliżu.
- Częściowe lub całkowite zawracanie odcieków na kwatery składowiska.
- Spalanie po zateżeniu w spalarni. W Polsce metody tej nie stosuje się.

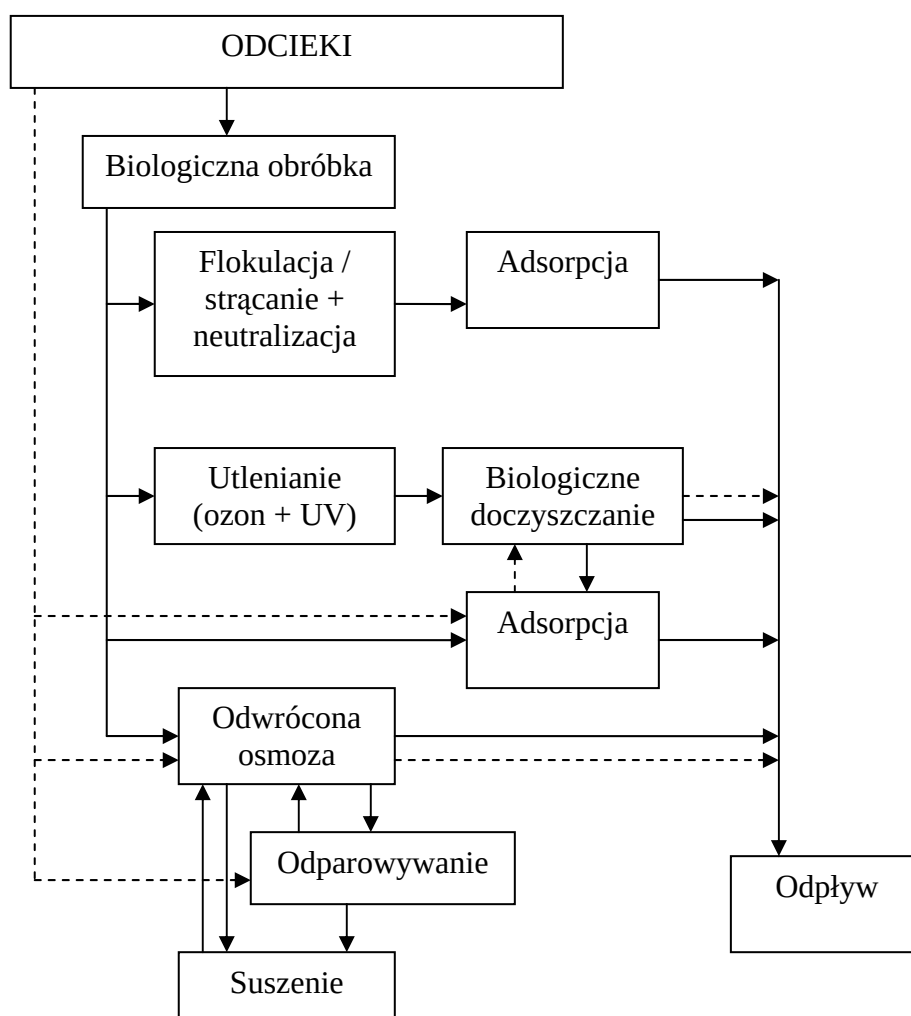
W oczyszczaniu odcieków stosowane są różne procesy i technologie oraz ich kombinacje. Podział stosowanych metod obróbki odcieków przedstawia rysunek 9.



Rysunek 9. Podstawowe metody obróbki odcieków

Ze względu na różnorodność związków zawartych w odciekach często konieczne jest zastosowanie kombinacji procesów. Na rysunku 10 przedstawiono możliwe kombinacje tych procesów. Wybór procesu obróbki lub kombinacji procesów dla danego odcieku należy dobierać indywidualnie dla każdego przypadku stosując następujące kryteria:

- rodzaj i stopień koncentracji substancji w odciekach,
- wymagania dotyczące oczyszczonych odcieków,
- ilość powstających odcieków (obecnie i w przyszłości),
- możliwości odzysku / unieszkodliwiania pozostałości,
- dostępny rodzaj energii,
- ekonomiczne możliwości zarządzającego,
- uwarunkowania miejscowe.



Rysunek 10. Możliwe kombinacje procesów obróbki odcieków [28]

linia ciągła – włącznie z obróbką biologiczną; linia przerywana – bez obróbki biologicznej

Wyżej wymienione procesy można dzielić wg różnych kryteriów. Jednym z częściej stosowanych jest podział na procesy z oddzieleniem i bez oddzielenia zanieczyszczeń. W procesach oddzielających zanieczyszczenia są one usuwane z wody. W optymalnym

przypadku powstaje czysta woda i koncentrat składający się z usuniętych zanieczyszczeń. W przypadku procesów z brakiem oddzielenia zanieczyszczeń pozostają one w wodzie i zostają biologicznie lub/i chemicznie inaczej związane, zniszczone, przekształcone i w ten sposób stają się nieszkodliwe. W tabeli 14 przedstawiono zastosowanie poszczególnych metod do usuwania różnego rodzaju zanieczyszczeń, powstające w tym procesie pozostałości oraz określenie czy proces związany jest z oddzieleniem zanieczyszczeń.

Tabela 14. Przydatność metod oczyszczania odcieków do usuwania niektórych związków [29]

Rodzaj procesu	Oddzielanie zanieczyszczeń	Pozostałość	Azot	BZT	ChZT	AOX	Węglowodory
Biologiczne	nie	Osady	■	■	●	●	●
Utlenianie chemiczne	nie		Δ	●	●	●	●
Adsorpcja	tak	Adsorbent	Δ	●	●	■	■
Odwrócona osmoza	tak	Koncentrat	●	●	●	■	■
Odparowywanie	tak	Koncentrat, destylat	●	■	■	●	●
Stripping (odpędzanie gazów)*	tak		■	Δ	●	●	●
Flokulacja/ Strącanie	tak	Szlam	Δ	Δ	●	●	●
Wymiana jonowa	tak	Regenerat	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
Filtracja	tak	Ścieki	Δ	●	●	●	Δ

*usunięcie azotu w formie amoniaku

■ przydatna; ● warunkowo przydatna lub częściowa eliminacja jako dodatkowy efekt;
Δ nieprzydatna

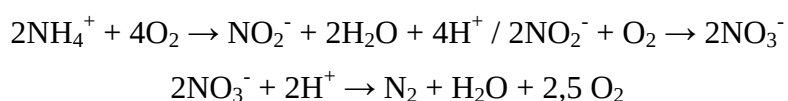
6.1.4.1. Metody obróbki odcieków bez oddzielenia zanieczyszczeń

Metody biologiczne

Spośród 41 składowisk w Północnej Nadrenii Westfalii prowadzących oczyszczanie odcieków bezpośrednio na składowisku, na 27 obiektach zastosowano metody biologiczne [29].

Biologiczne metody oczyszczania ścieków wykorzystują możliwości wybranych mikroorganizmów do włączania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w procesy metabolizmu [30].

Celem obróbki odcieków metodami biologicznymi jest eliminacja BZT, ChZT oraz związków azotu. Przy pomocy mikroorganizmów w warunkach tlenowych węgiel organiczny zostaje przekształcony do dwutlenku węgla i wody. Rozkład związków organicznych zależy od stosunku BZT₅/ChZT. Zaobserwowano, że przy stosunku BZT₅/ChZT ≥ 0,4 (odcieki z fazy kwaśnej) można liczyć na ponad 80% wydajność oczyszczania, przy stosunku BZT₅/ChZT ≤ 0,2 (odcieki z fazy metanowej) wydajność spada do 40 – 60%. Jony amonowe występujące w wodzie lub odciekach ulegają procesom nityfikacji i denityfikacji. W przypadku zastosowania obu procesów można osiągnąć usunięcie jonów amonowych rzędu 98% [30]. Uproszczony schemat procesu nityfikacji i denityfikacji przedstawić można za pomocą następujących reakcji:



Jako źródło węgla w przypadku oczyszczania odcieków dodawany jest metanol. W przypadku AOX możliwe jest obniżenie stężenia o 30-40%, przy czym nie zachodzi tu rozkład AOX, lecz adsorpcja na biocenozie [30]. Korzyścią biologicznych metod jest ich prostota i niezbyt wysokie koszty oraz to, że w wielu wypadkach są one wystarczające. Wadami zaś zależność przemian biologicznych od temperatury, niebezpieczeństwo obumarcia organizmów w przypadku zawartości toksycznych substancji w odciekach. Biologiczne metody oczyszczania odcieków stosowane są jako proces wstępny zwiększający wydajność wielu chemicznych/fizycznych metod obróbki.

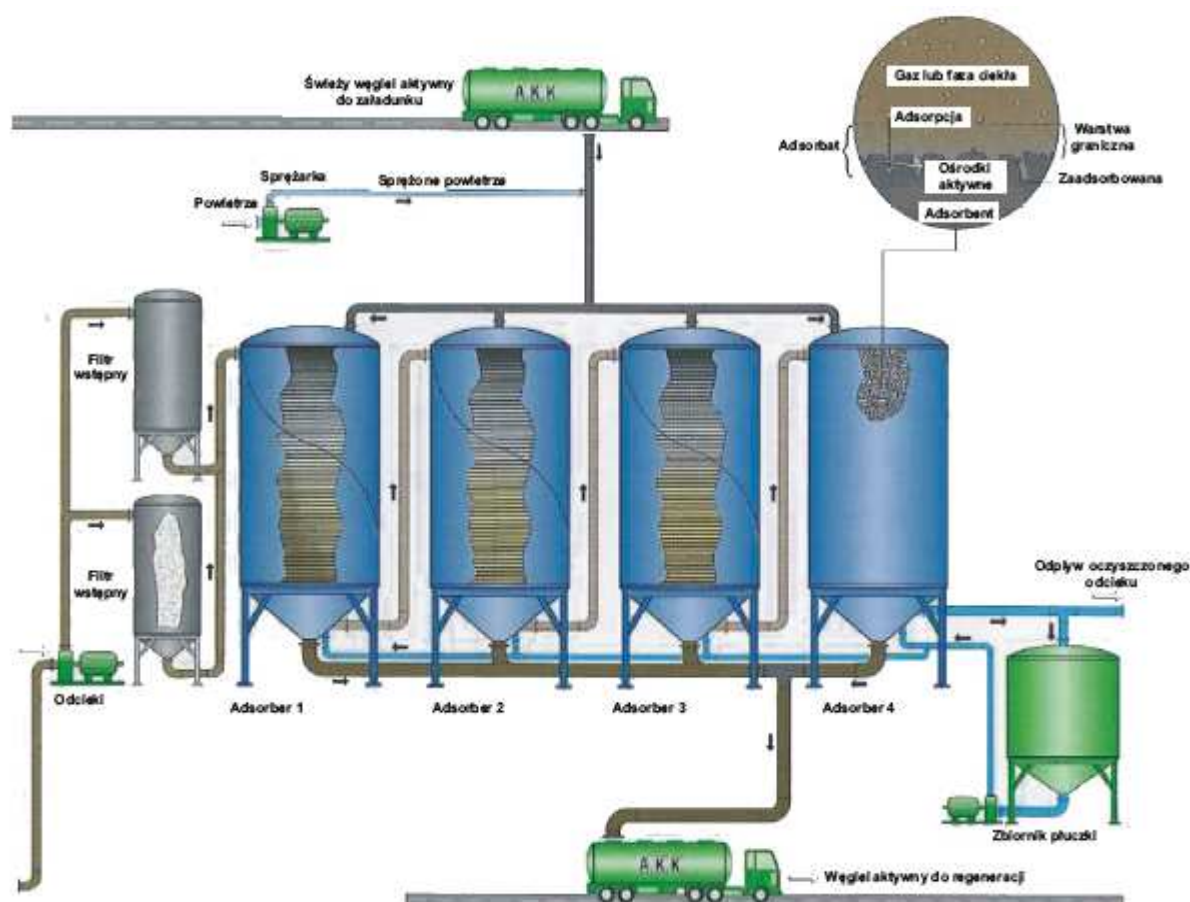
Utlenianie

Trudno rozkładalne i toksyczne zanieczyszczenia, które po obróbce biologicznej znajdują się jeszcze w odciekach, mogą zostać wyeliminowane dzięki chemicznemu utlenieniu. Zniszczenie tych substancji następuje dzięki zastosowaniu silnych środków utleniających. Przede wszystkim stosowany jest ozon lub woda utleniona samodzielnie lub w kombinacji z promieniowaniem UV lub w procesach katalitycznych. Przy daleko idącej przemianie następuje całkowita mineralizacja zanieczyszczeń lub zostają one przeprowadzone w biologicznie rozkładalne substancje, wymagające dalszej obróbki. Zaletą tej metody jest, że nie powstają prawie w ogóle odpady wymagające zagospodarowania. Tego rodzaju proces zastosowano na 3 składowiskach w Północnej Nadrenii Westfalii jako uzupełnienie procesu biologicznego [29].

6.1.4.2. Metody obróbki odcieków z oddzieleniem zanieczyszczeń

Adsorpcja na węglu aktywnym

Ten rodzaj oczyszczania odcieków stosowany był na 17 składowiskach w Północnej Nadrenii Westfalii [29], jako dopełnienie oczyszczania biologicznego. Przy adsorpcji na węglu aktywnym zostają zaadsorbowane na jego aktywnej powierzchni substancje biologicznie nierozkładalne. Powierzchnia aktywna 1 g węgla aktywnego wynosi ponad 1000 m². Z tego właśnie powodu węgiel aktywny jest znakomitym sorbentem i potrafi pochłoniąć substancje w ilości blisko 20% własnej masy. Po określonym czasie pojemność węgla wyczerpuje się i konieczna jest jego wymiana. Jego oczyszczanie – desorpcja następuje w procesie wysokotemperaturowym. Po oczyszczeniu węgiel może zostać ponownie użyty. Schemat instalacji adsorpcji na węglu aktywnym przedstawia rysunek 11.



Rysunek 11. Schemat instalacji do oczyszczania odcieków z użyciem węgla aktywnego wg Sickerwasserreinigung und Deponiegasnutzung Kreismülldeponie Scheinberg

Procesy membranowe

W procesach membranowych w technikach ciśnieniowych rozpuszczone i nierozpuszczone substancje zostają oddzielone z fazy ciekłej (permeat) i zatężone (retentat). Na wielkość substancji zatrzymanych w retentacie decydujący wpływ ma charakterystyka zastosowanych membran i rodzaj procesu membranowego. W tabeli 15 podano rodzaj procesu oraz wielkość oddzielanych zanieczyszczeń.

Tabela 15. Rodzaj techniki i wielkość oddzielanych zanieczyszczeń [30]

Rodzaj techniki	Wielkość oddzielanych zanieczyszczeń	Przykładowy rodzaj zanieczyszczeń
Mikrofiltracja	0,1 – 10 μm	Bakterie, zawiesiny
Ultrafiltracja	0,1 – 0,01 μm	Wirusy, pigmenty, koloidy
Nanofiltracja	0,01 -0,001 μm	Cząsteczki cukrów, jony
Odwrócona osmoza	0,001 – 0,0001 μm	Jony

Istotnym dla wydajności procesów membranowych, poza wielkością oddzielanych zanieczyszczeń, jest dobór odpowiedniej membrany. Stosowane są moduły: rurowe, płytowo-ramowe i spiralne wyposażone w membrany polimerowe i nieorganiczne.

Techniki membranowe stanowią najczęściej jeden ze stopni oczyszczania odcieków. Na 8 składowiskach w Północnej Nadrenii Westfalii, po procesie biologicznego oczyszczania stosowano ultrafiltrację [29]. Przykładem łączenia technik membranowych z procesami biologicznymi i adsorpcją na węglu aktywnym jest system BIOMEMBRAT® firmy WEHRLE Umwelt GmbH. System ten został zastosowany m.in. w roku 1996 na składowisku odpadów komunalnych Cronheim w Bawarii, a w 1998 na powiatowym składowisku w Scheinberg. Schemat przedstawia rysunek 12.

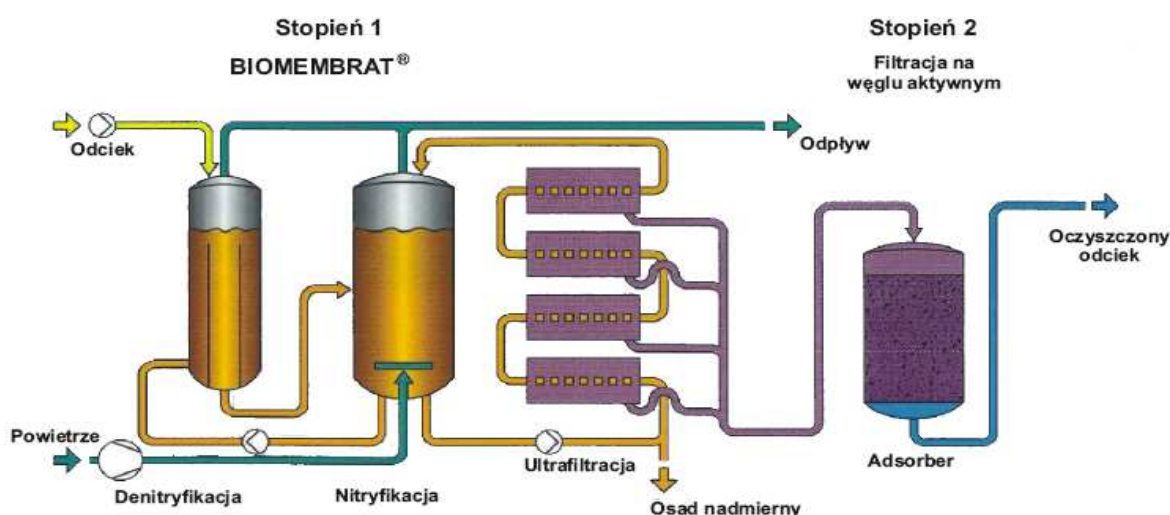
Zaletami technik membranowych są:

- mała zależność od rodzaju i stężeń zanieczyszczeń,
- bardzo duża wydajność i możliwość regularnego oczyszczenia,
- wysoki stopień automatyzacji, łatwość rozbudowy, niewielka powierzchnia potrzebna pod zabudowę,
- brak emisji do powietrza (systemy zamknięte),
- szybkie i łatwe osiąganie właściwych parametrów oczyszczania po przestojach, naprawach itp.,

- małe zapotrzebowanie na dodatkowe substancje pomocnicze

Do wad technik membranowych zalicza się:

- wysokie koszty inwestycyjne,
- wrażliwość membran na oddziaływania termiczne, chemiczne i mechaniczne,
- konieczność obróbki i unieszkodliwienia powstającego koncentratu/osadu.



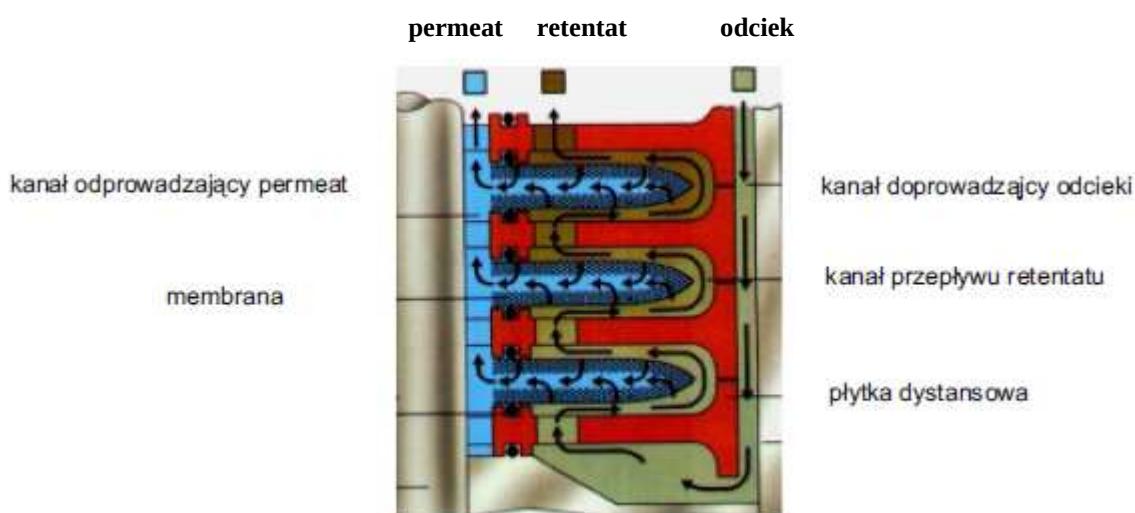
Rysunek 12. Schemat systemu BIOMEMBRAT® firmy WEHRLE Umwelt GmbH wg Deponiesickerwasserreinigung, Beispiel: Sondermülldeponie Billigheim

Odwrócona osmoza

Na pięciu składowiskach w Północnej Nadrenii Westfalii, po procesie biologicznego oczyszczania zastosowano proces odwróconej osmozy. Na dwóch kolejnych, odwrócona osmoza stosowana była bez wcześniejszej biologicznej obróbki [29]. Proces odwróconej osmozy stosowany jest też na dwóch największych składowiskach w Meklemburgii Pomorza Przednim.

Podstawą procesu jest zjawisko osmozy polegające na transporcie rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną, tzn. przepuszczalną dla rozpuszczalnika, a nieprzepuszczalną dla substancji rozpuszczonych. Siłą napędową w osmozie jest różnica aktywności rozpuszczalnika w roztworach rozdzielanych membraną. Jeżeli membrana oddziela roztwory o różnym ciśnieniu osmotycznym, następuje osmotyczny przepływ rozpuszczalnika do roztworu o większym stężeniu. Rozcieńczanie roztworu bardziej stężonego będzie się odbywało do momentu, w którym różnica ciśnień po obu stronach membrany będzie równa ciśnieniu osmotycznemu, (które jest charakterystyczne dla danego roztworu), tj. do uzyskania równowagi osmotycznej. Przyłożenie po stronie roztworu bardziej stężonego ciśnienia

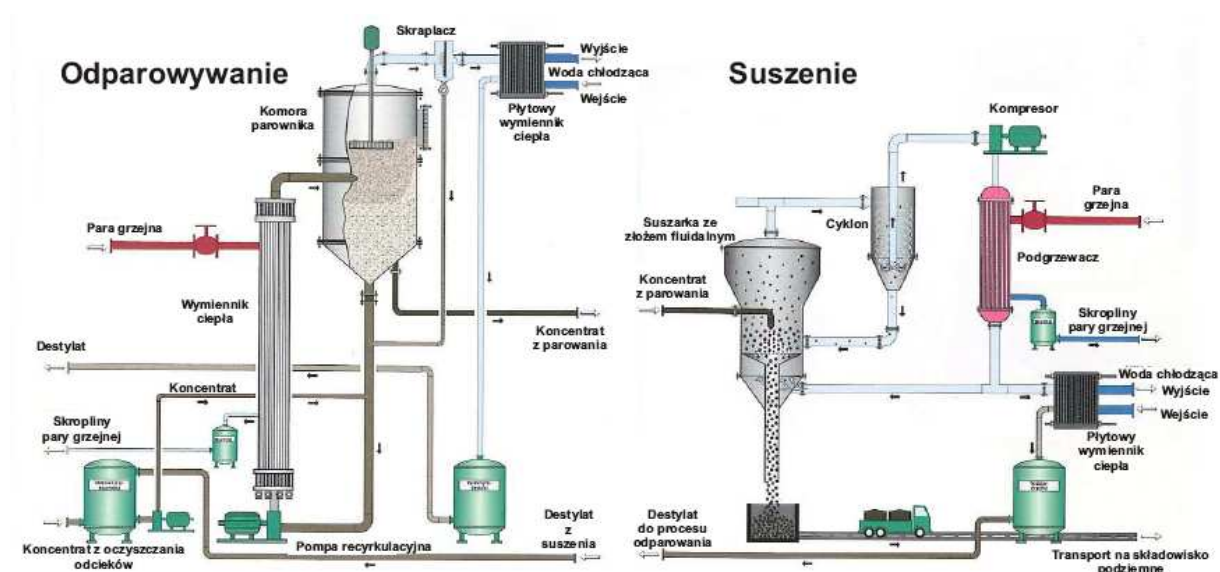
zewnętrznego, równego ciśnieniu osmotycznemu, również doprowadzi układ do równowagi. Zwiększenie ciśnienia zewnętrznego powyżej wartości ciśnienia osmotycznego powoduje wzrost potencjału chemicznego rozpuszczalnika w roztworze i jego przepływ przez membranę z roztworu bardziej stężonego do rozcieńczonego. Zjawisko takie nazywa się odwróconą osmozą. Do odwróconej osmozy stosuje się membrany z poliamidów aromatycznych. Są to membrany „ściśle” zdolne do zatrzymywania frakcji substancji rozpuszczonej o średnicy mniejszej od 10^{-10} m. W praktyce proces odwróconej osmozy realizuje się stosując moduły membranowe zapewniające dużą powierzchnię rozdziału. Stosuje się cztery zasadnicze rozwiązania konstrukcyjne modułów: rurowe, spiralne, kapilarne i płytowo – ramowe. Odwrócona osmoza jest procesem wysokociśnieniowym. Aby proces przebiegał właściwie, ciśnienie robocze (na wejściu do modułu membranowego) powinno być większe o ok. 1,4 MPa od ciśnienia osmotycznego roztworu zateżonego (retentatu). Konfiguracja modułu membranowego, rodzaj membrany i ciśnienie zewnętrzne współdecydują o sprawności zatrzymywania substancji rozpuszczonych. W celu zwiększenia wydajności instalacji można stosować równoległe połączenia modułów membranowych, natomiast w celu zwiększenia stopnia separacji układy wielostopniowe. W przypadku odcieków zostają one wpompowane pod ciśnieniem (zazwyczaj 65 bar do 120 bar) do modułu membranowego, gdzie następuje rozdział na strumienie: permeatu (filtratu), który przepływa przez membrany i retentatu, które jest przez nie zatrzymywane. Granica rozdziału wynosi 50-300 Daltonów [30]. Stopień retencji substancji rozpuszczonych przekracza 99%. Przekrój modułu oczyszczającego stosowanego w oczyszczaniu odcieków przedstawia rysunek 13.



Rysunek 13. Przekrój modułu membranowego wg Deponie Ihlenberg
Einblicke und Einsichten

Odparowywanie i suszenie

Odparowywanie należy do procesów termicznego rozdziału. Wskutek działania wysokiej temperatury dochodzi do odparowania zawartej w odciekach wody, a zanieczyszczenia pozostają. Oddzielenie jest możliwe tylko wtedy, gdy zanieczyszczenia nie odparowują razem z wodą. Odparowywanie jest bardzo rzadko stosowane jako samodzielna metoda obróbki odcieków. Najczęściej służy dodatkowemu zagęszczaniu retentatu z procesu odwróconej osmozy. Zanieczyszczenia takie jak ChZT, BZT₅, AOX, sole i jony metali ciężkich pozostają w retentacie. Woda odparowana za pomocą wody chłodzącej zostaje skondensowana i zawrócona do instalacji odwróconej osmozy. Przykład tego rodzaju instalacji przedstawia rysunek 14. Układ tego rodzaju wraz z odwróconą osmozą został zastosowany np. na składowisku w Dortmundzie do obróbki powstałego po procesach odwróconej osmozy retentatu. Odparowana woda po kondensacji jest łączona z permeatem z odwróconej osmozy.



Rysunek 14. Schemat procesu odparowywania i suszenia wg Sickerwasserreinigung Deponie Dortmund Nord - Ost

Stripping (odpędzanie amoniaku)

W metodzie tej azot amonowy, występujący w postaci kationu amonowego NH_4^+ przeprowadza się w postać amoniaku gazowego. W strippingu z reguły wymagane są wysokie wartości pH i wysoka temperatura, ponieważ pomiędzy jonami amonowymi, jak też odpędzanym amoniakiem utrzymuje się równowaga reakcji dysocjacji. Z obciążonego

odpływu odpędzone komponenty muszą znów zostać usunięte (np. węglowodory chlorowane poprzez adsorpcję) [28]. Tego rodzaju proces stosowany jest zamiast biologicznego oczyszczania jako oczyszczanie w przypadku nie wystąpienia przed instalacją odwróconej osmozy. Wadą tej metody jest bardzo wysokie zapotrzebowanie na energię i chemikalia. Ponadto powstający siarczan amonowy, ze względu na zanieczyszczenia musi najczęściej być unieszkodliwiany jako odpad niebezpieczny [30].

Flokulacja, strącenie

Podstawowym celem stosowania procesów flokulacji/strącania w oczyszczaniu odcieków jest redukcja zanieczyszczeń organicznych (ChZT, AOX). Optymalną redukcję ChZT (50%) można uzyskać stosując sole żelaza lub glinu przy pH 4. Efektywność procesów flokulacji/strącania powiązana jest ze stosunkiem ChZT/BZT₅. Najlepsze rezultaty uzyskuje się, gdy wynosi on poniżej 0,1. Wskazane jest, zatem aby przed tymi procesami odcieki poddać biologicznej obróbce [30]. Zaletami procesu są:

- niskie koszty inwestycyjne,
- prostota procesu,
- małe wymagania w zakresie zasilania energią.

Do wad należą:

- konieczność utylizacji szlamu i soli powstających w ilości ok. 35 kg/m³ odcieku,
- wysokie zapotrzebowanie na chemikalia,
- konieczność korekty odczynu.

Wymiana jonowa

Stosowana jest do usuwania substancji rozpuszczonych. Podczas wymiany jonowej obecne w odciekach jony i cząsteczki obdarzone ładunkiem elektrycznym wiązane są przez jonit oddający jednocześnie do roztworu inne jony. W procesie tym oprócz „czystej” wymiany jonowej, zachodzą zjawiska sorpcji. Jeżeli istnieje konieczność usuwania kationów to stosuje się proces dekationizacji na kationitach, jeżeli anionów – to deanionizacji na anionitach. Ta metoda jest często stosowana tylko jako jeden z końcowych elementów układu oczyszczania odcieków [30].

6.2. Gaz składowiskowy (biogaz)

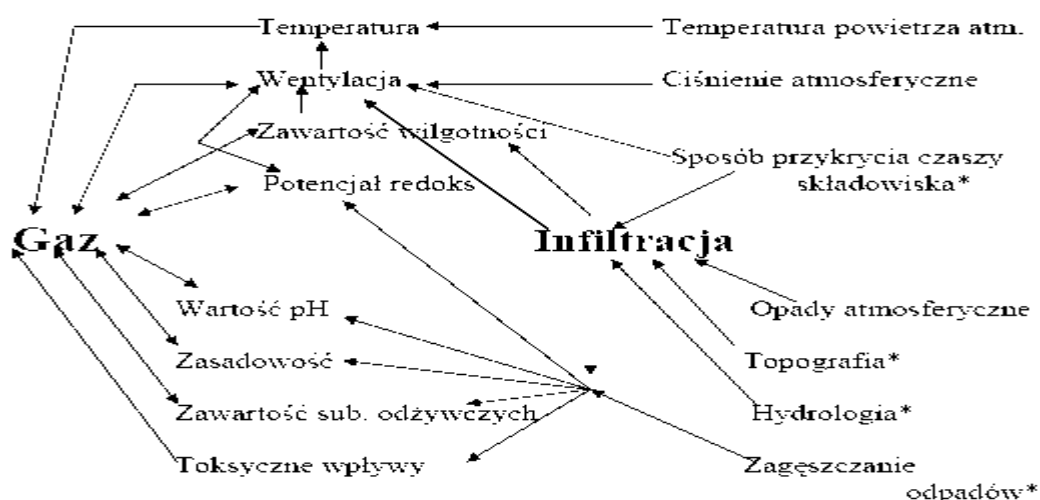
Gaz składowiskowy (biogaz) powstaje w wyniku:

- biochemicznego rozkładu biomasy,
- przejścia rozpuszczonych, zaadsorbowanych, płynnych i stałych substancji w fazę gazową,
- chemicznej reakcji między składowanymi substancjami a opadami atmosferycznymi i odciekami.

Produkcja biogazu na drodze biochemicznego rozkładu stanowi jedyne istotne źródło gazu. Dotychczasowe badania potwierdziły, że ponad 90% biochemicznie przekształconych organicznych związków węgla znajdujących się w korpusie składowiska, po tym przekształceniu zostaje wyemitowanych z biogazem [13]. Istotnymi czynnikami, które mogą wpływać na produkcję metanu w składowisku są:

- wilgotność,
- zasadowość i wartość pH,
- potencjał redoks,
- temperatura,
- ilość i skład odpadów.

Zależności pomiędzy poszczególnymi czynnikami podczas produkcji biogazu przedstawia rysunek 15.



* czynniki, na które poprzez plan i /lub sposób użytkowania składowiska można wywierać wpływ

Rysunek 15. Czynniki wpływające na produkcję gazu składowiskowego (biogazu) [31]

6.2.1. Ilość gazu

Ilość produkowanego gazu nie jest jednoznacznie możliwa do zmierzenia, gdyż nie jest on ujmowany w całości. Niekontrolowana emisja gazu ma miejsce podczas zapewniania poszczególnych części składowiska tak długo, dopóki nie zostanie zainstalowany system jego ujmowania. Ale nawet po rozpoczęciu użytkowania systemu ujęcia biogazu, ilość ujmowanego gazu leży poniżej jego produkcji. Do określenia produktywności gazowej składowisk stosuje się najczęściej modele oparte na reakcji pierwszego rzędu, zakładające stałą szybkość i nieodwracalność rozkładu materii organicznej [32]. Teoretycznie przy pełnej przemianie z 1 kg węgla organicznego powstanie 1,868 m³ biogazu.

W rzeczywistości możliwa do uzyskania ilość gazu jest zawsze mniejsza, ponieważ tylko część substratu jest rozkładana, reszta zaś zużywana do syntezy masy mikroorganizmów. Tabasaran [33] stwierdził liniową zależność pomiędzy łączną ilością węgla organicznego przemienionego w gaz a łączną ilością związków organicznych i temperaturą. Na tej podstawie potencjalną ilość powstającego biogazu na jednostkę masy odpadów można określić z zależności:

$$G_E = 1,868 \times C_{org} \times (0,014T + 0,28)$$

gdzie:

G_E potencjalna produkcja gazu na jednostkę odpadów [m³/Mg]

C_{org} zawartość węgla organicznego w odpadach [kg C/Mg]

T temperatura [°C]

Tabasaran [33] uzyskał również równanie opisujące zmienność produkcji biogazu w czasie:

$$G_t = G_E \times (1 - e^{-kt})$$

gdzie:

G_t produkowana ilość gazu w czasie t [m³/Mg]

G_E potencjalna produkcja gazu na jednostkę odpadów [m³/Mg]

k stała szybkości rozkładu [rok⁻¹]

t czas [rok]

Weber [8] określił, iż stałą szybkości rozkładu można określać z czasu połowicznego rozkładu $T_{1/2}$, na podstawie zależności:

$$k = -\ln 2 / T_{1/2}$$

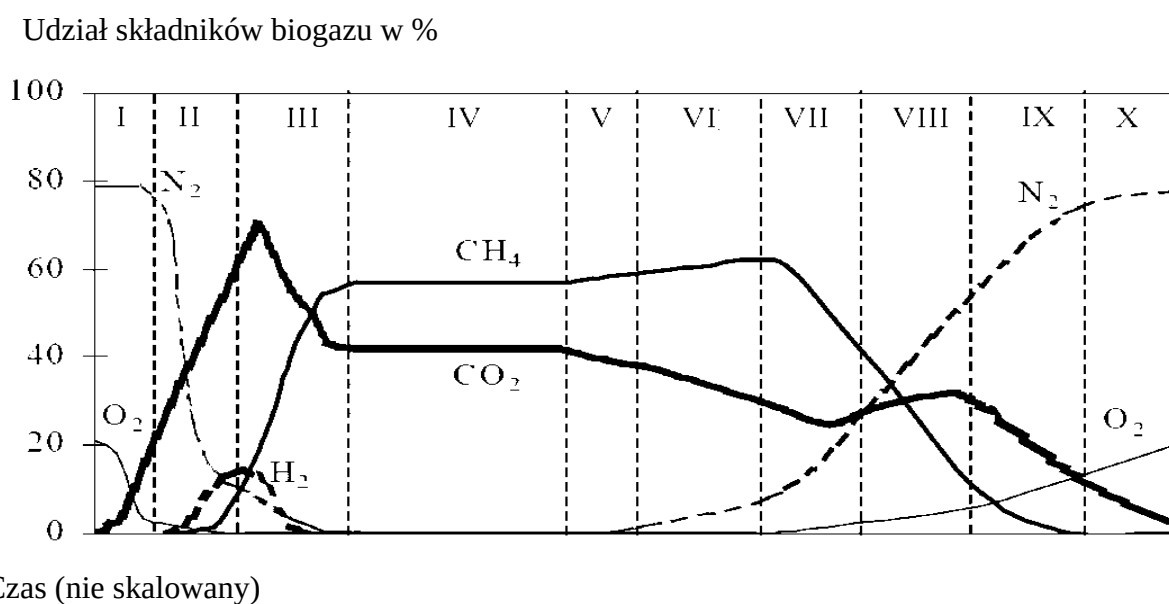
Inni autorzy cytowani przez Gaj i Cybulska [32] podają wartości stałej szybkości rozkładu:

- Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) $0,003 - 0,21 \text{ rok}^{-1}$
- Marticoren – $0,033 - 0,25 \text{ rok}^{-1}$
- Tabarsen $0,07 \text{ rok}^{-1}$
- Weber $1,0 - 0,007 \text{ rok}^{-1}$

W obliczeniach produktywności gazowej składowisk, za podstawę obliczeń przyjmuje się często jednostkową produkcję biogazu lub metanu, czyli jego potencjalną masę lub objętość powstającą z 1 Mg odpadów [32]. Jak podają Gaj i Cybulska [32] przyjmowane wartości różnią się dość znacznie np. Tabasaran podaje – $60 - 180 \text{ m}^3 \text{ biogazu/Mg s.m.}$, Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska $6 - 270 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{Mg s.m.}$, Marticoren – $65 \text{ CH}_4/\text{Mg s.m.}$. Istnieją także inne modele umożliwiające szacowanie ilości powstającego biogazu, np. Model LANDFILL opracowany przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska w 1996 r. pozwala na oszacowanie emisji metanu, dwutlenku węgla oraz niemetanowych organicznych składników biogazu. Do programu można wprowadzić własne stężenia składników biogazu lub skorzystać z udostępnionych danych [32].

6.2.2. Skład gazu

Możliwy długoterminowy rozwój składu gazu składowiskowego opisał Rettenberger [34] rysunek 16.



Rysunek 16. Zmiany koncentracji głównych komponentów w gazie składowiskowym podczas kolejnych faz rozkładu odpadów w składowisku odpadów komunalnych [34]

Okres kształtowania się składu gazu składowiskowego został podzielony na dziesięć faz, przy czym średnio i długoterminowy okres kształtowania się składu gazu charakteryzują fazy od IV do X [34].

- I. Faza tlenowa – przy wystarczającej obecności powietrza atmosferycznego w warunkach tlenowych biomasa zostaje przekształcona do dwutlenku węgla i wody.
- II. Faza beztlenowej kwaśnej fermentacji - przy niewystarczającym dla procesów tlenowych zaopatrzeniu w powietrze, tłuszcze, węglowodany i białka w warunkach beztlenowych zostają przekształcone w kwasy tłuszczowe, aminokwasy i glukozę, a te w kwasy karboksylowe, alkohole, wodór i dwutlenek węgla.
- III. Faza beztlenowej niestabilnej fermentacji metanowej – z zakończeniem beztlenowej kwaśnej fermentacji rozpoczyna się produkcja metanu. Bakterie metanowe, przekształcają wytworzone kwasy karboksylowe i alkohole w dwutlenek węgla i metan.
- IV. Faza beztlenowej stabilnej fermentacji metanowej – z reguły zaczyna się około 6-ciu do 3 lat po rozpoczęciu składowania odpadów. Tworzenie gazu kształtuje się na poziomie maksymalnym. Metan występuje w koncentracjach ok. 55%, a dwutlenek węgla na poziomie ok. 44%. Powietrze i azot nie występują lub występują w wartościach śladowych. Stosunek CH_4 do CO_2 wynosi 1,2.
- V. Faza metanowa – obserwuje się jeszcze lekki wzrost zawartości metanu do poziomu 59-60% oraz obniżenie zawartości dwutlenku węgla do poziomu 40-41%. Stosunek CH_4 do CO_2 wynosi powyżej 1,5.
- VI. Faza długotrwała – biogaz wydostaje się ze składowiska, stąd też nie ma możliwości przeniknięcia powietrza atmosferycznego do wnętrza składowiska. Zawartość metanu wynosi powyżej 60%, podczas gdy zawartość CO_2 wyraźnie obniża się. Stosunek CH_4 do CO_2 utrzymuje się na poziomie 4 : 1.
- VII. Faza wnikania powietrza – faza ta została wyodrębniona dlatego, że tak dalece obniża się produkcja biogazu, że powietrze może przedostać się do wnętrza składowiska powodując zatrzymanie wzrostu bakterii beztlenowych. Rozrzedzenie biogazu wnikającym powietrzem następuje chwilowo i miejscowo, w sposób homogeniczny tak, że możliwe jest zaobserwowanie wpływu powietrza na warstwy powierzchniowe, podczas gdy warstwy wewnętrzne pozostają jeszcze bez

tego wpływu. Typowym dla tej fazy jest pojawienie się azotu w koncentracjach 10-30% przy równoczesnym braku tlenu. Metan występuje w koncentracji 10-40%, a dwutlenek węgla w 5-30%. Gwałtowne obniżenie produkcji gazu powoduje także zanik nadciśnienia i swobodnego wypływu gazu.

- VIII. Faza utleniania się metanu – z powodu obniżenia produkcji biogazu powietrze przenika do wnętrza składowiska, co powoduje, że metan utleniany jest przez bakterie do CO₂. Stosunek CH₄ do CO₂ obniża się poniżej 1,0. Wyraźne jest występowanie tlenu w zawartości do 5%.
- IX. Faza dwutlenku węgla – zawartość metanu kształtuje się maksymalnie w granicach 2-5%, zaś dwutlenku węgla pomiędzy 5-20%. Koncentracja azotu osiąga wartości powyżej 60%. Wyraźnie też wzrasta zawartość tlenu do 15%.
- X. Faza powietrza – w tej fazie zawartość dwutlenku węgla obniża się poniżej 4%, metanu kształtuje się w okolicach 0, tlenu waha się w granicach 18-10%, a azotu osiąga wartości ok. 78%.

Szczegółowe zmiany zawartości czterech głównych składników biogazu tj. metanu, dwutlenku węgla, azotu i tlenu przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Zawartości głównych składników biogazu w poszczególnych fazach powstawania biogazu [9]

Faza	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
I tlenowa	obniża się		< 20%	
II kwaśnej fermentacji beztlenowej		całkowicie wyparty	maksymalna	
III niestabilnej fermentacji metanowej			obniża się	< 55%
IVa stabilnej fermentacji metanowej (początek)	Śladowa	śladowa	Ok. 44%	Ok. 55%
IVb stabilnej fermentacji metanowej (koniec)			Ok. 40%	Ok. 59%
V długotrwała			obniża się	> 60%
VI wnikania powietrza		10-30%	5-30%	10-40%
VII utleniania metanu	5%	45%	30%	Do 20%
VIII dwutlenku węgla	do 15%	> 60%	5 – 20%	2-5%
IX powietrza	18-20%	Ok. 78%	< 4%	Około 0

W biogazie występują też składniki, które ze względu na chemiczno – fizyczne właściwości, takie jak rozpuszczalność w wodzie, duża prężność pary i powinowactwo adsorpcji mają skłonność do przejścia ze składowanych odpadów w fazę gazową. Z tego też powodu stwierdzono występowanie wielu węglowodorów pochodzenia antropogenicznego, których

najwyższe stężenia zmierzono w fazie kwaśnej fermentacji beztlenowej. W małych stężeniach występować mogą także dioksyny, furany, siloksany, związki aromatyczne [5].

W tabeli 17 przedstawiono zakresy stężeń niektórych substancji śladowych występujących w biogazie. Z toksykologicznego punktu widzenia istotne jest występowanie siarkowodoru, który jest tworzony przez bakterie siarkowe, szczególnie w obecności odpadów zawierających gips.

Tabela 17. Zakresy stężeń substancji śladowych występujących w biogazie [35]

Substancja	Jednostka	Stężenie
Amoniak	mg/m ³	0,01 – 2,5
Eten	mg/m ³	0,7 - 31
Etan	mg/m ³	0,8 - 48
Etylobenzen	mg/m ³	0,5 - 236
Siarkowodór	mg/m ³	10 – 30000
Chloroetan	mg/m ³	0 - 264
Benzen	mg/m ³	0,03 – 7
Nonan	mg/m ³	0,05 - 400
Toluen	mg/m ³	0,2 - 615
Heksan	mg/m ³	3 – 18

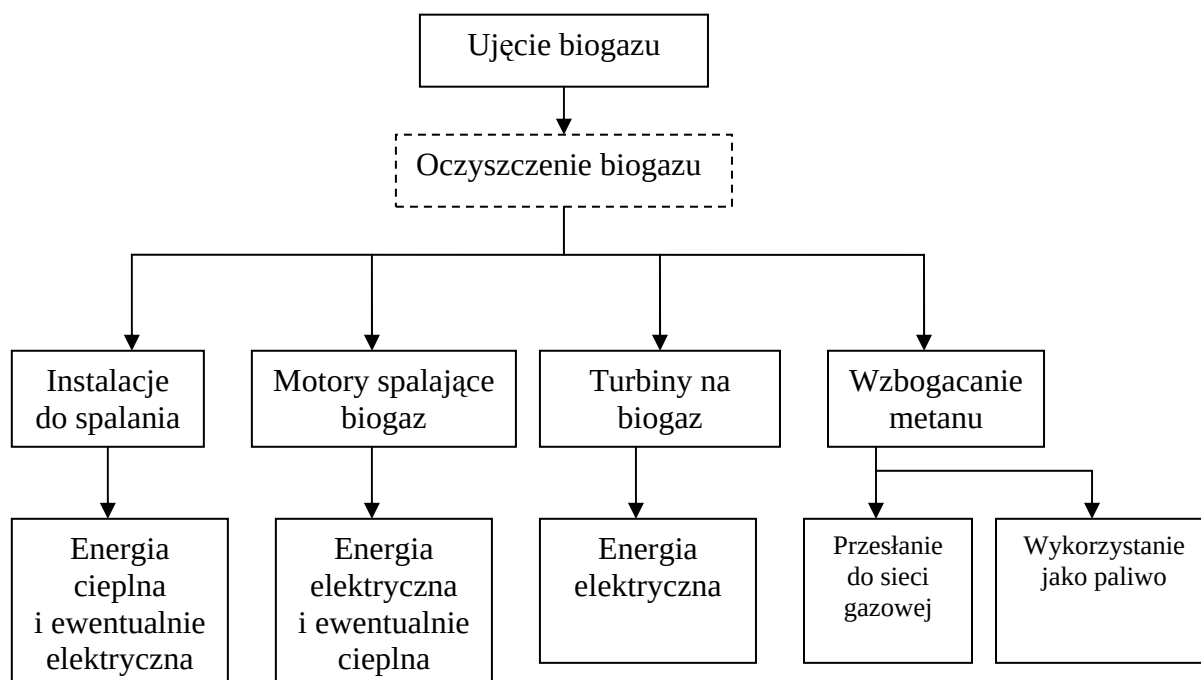
6.2.3. Technologie obróbki biogazu

Systemy odprowadzania biogazu ze składowiska dzielimy na dwie grupy:

1. Odgazowanie bierne - polega na wykonaniu odwiertów w składowisku, przez całą jego głębokość i zainstalowaniu tylko kominków wentylacyjnych. Jest to najczęstszy, choć nierekomendowany, sposób odgazowywania stosowany na polskich składowiskach.
2. Odgazowywanie aktywne - różni się od odgazowania biernego tym, iż studnie poboru gazu połączone są ze sobą kolektorami poziomym, a całość podłączona jest do odpowiednich urządzeń wytwarzających w układzie podciśnienie o stałej wartości.

W przypadku odgazowania aktywnego ujmowany biogaz może być wykorzystywany lub tylko spalany w palniku. Różne możliwości wykorzystania biogazu w przypadku zastosowania aktywnej form odgazowywania przedstawia rysunek 17.

Zastosowanie poszczególnych technik obróbki gazu związane jest z jego jakością i ilością. Przy ilości $> 25 \text{ m}^3/\text{h}$ i zawartości metanu 25-45% ze względów bezpieczeństwa i ochrony środowiska zalecane jest spalanie biogazu w pochodni [35]. Przy zawartości metanu powyżej 45% i emisji w ilości $> 100 \text{ m}^3/\text{h}$ zaleca się wykorzystanie energetyczne biogazu. Przy zawartości metanu poniżej 25% i emisji poniżej $25 \text{ m}^3/\text{h}$ proponuje się zastosowanie oksydacji metanu na biofiltrach, biooknach itp.



Rysunek 17. Możliwości obróbki biogazu z jego wykorzystaniem [36]

7. Dotychczasowe badania dotyczące wpływu recyrkulacji odcieków na emisje ze składowiska

Badania dotyczące wpływu nawadniania i nawilżania na emisje ze składowisk były prowadzone przez wielu badaczy w formie badań laboratoryjnych, lizometrycznych [37] lub bezpośrednio na składowiskach. W badaniach tych jednak nie chodziło o reaktywację biologicznych procesów rozkładu, lecz oczyszczenie wysoko zanieczyszczonych substancjami organicznymi odcieków z fazy kwaśnej, kiedy to czasza składowiska traktowana była jak reaktor. Kolejnym celem była redukcja ilości powstających odcieków.

Przykładem składowiska, w którym kontrolowaną ilość odcieków zawracano na składowisko celem pobudzenia aktywności biologicznej było składowisko w Erbenschwang w Bawarii. Składowisko to posiadało już techniczne zamknięcie. Przed rozpoczęciem nawadniania średnia zawartość wody wynosiła 25,2%, zaś w czasie nawadniania wzrosła do 35,5%. Po ok. 6 miesiącach nawadniania stwierdzono znaczny wzrost produkcji biogazu w części nawadnianej w stosunku do nienawadnianej. W trakcie całego okresu nawadniania stwierdzono więcej niż 3,6-krotne zwiększenie ilości odpompowanego gazu niż z części bez nawadniania. Nawilżanie składowiska powinno być tak prowadzone, żeby nie doprowadzić do wzrostu ilości powstających odcieków. Prowadzone badania wykazały, że 83% wprowadzonej wody rzeczywiście zostało wykorzystane do podniesienia wilgotności, 17% zaś z powrotem wypłynęło jako odcieki. Podczas 4,5-letniego kontrolowanego zawracania odcieków nie stwierdzono negatywnego wpływu na stężenia organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń w odciekach. Nie odnotowano także wzrostu stężeń metali ciężkich [5].

Na innym składowisku odpadów komunalnych z technicznym zamknięciem, na którym nastąpiło obniżenie produkcji biogazu, po podaniu do składowiska 15 – 30 mm wody na niektórych częściach zaobserwowano wzrost produkcji gazu. Podlegał on jednak dużym wahaniom. Na innych częściach składowiska nie zaobserwowano w ogóle wzrostu produkcji gazu. Prawdopodobnie doprowadzona ilość wody była zbyt mała lub brak wzrostu produkcji gazu nie był możliwy w związku z wiekiem i rodzajem składowanych odpadów. Nie bez znaczenia jest również zawartość tlenu rozpuszczonego w dostarczanej wodzie [5].

Dress [13] prowadziła badania wpływu nawilżania składowiska na emisje na dwóch składowiskach. Została stwierdzona zależność pomiędzy zawróconymi ilościami wody a produkcją biogazu. Zawrócenie wody w ilości 2 mm/dobę na badaną powierzchnię prowadziło do optymalnej produkcji gazu, większe lub mniejsze ilości prowadziły do zmniejszenia jego produkcji.

Wszystkie wyżej opisane badania odnosiły się do składowisk nieużytkowanych, wyposażonych w warstwy zamykające.

Badania dotyczące składowiska znajdującego się jeszcze w użytkowaniu przeprowadziła Schneider [9]. Obiektem, na którym przeprowadzono badania było składowisko Rosenow w Meklemburgii Pomorza Przedniego. Składowisko zostało oddane do użytku w roku 1997 i trafia na nie średnio 180000 Mg odpadów rocznie. Jako system nawadniania zainstalowano

rury perforowane w horyzontalnych systemach odgazowania. Obszar badawczy wynosił 0,83 ha i było na nim składowane ok. 115 101 Mg odpadów. Zostało do niego doprowadzone w ciągu roku 730 mm tj. 6087 m³/ha oczyszczonych odcieków, co nie spowodowało znacznego wzrostu tworzenia się nowych odcieków. Nie stwierdzono także wzrostu stężeń zanieczyszczeń. Stwierdzono jednak wyraźny związek pomiędzy zasilaniem wodą a wzrostem ładunku cynku, ołowiu i chromu w odciekach. W odniesieniu do metali ciężkich zostało rachunkowo udowodnione, że większość ładunku metali ciężkich pochodziła z infiltracji odcieków i nie nastąpiła także widoczna sorpcja rozpatrywanych metali ciężkich. Badania na składowisku Rosenow potwierdziły również istotną zależność pomiędzy zasilaniem wodą a ładunkiem BZT. Na początku okresu badawczego wzrosły stężenia BZT, natomiast pod koniec okresu badawczego stwierdzono trend obniżający dla stężenia BZT. Podobną sytuację zaobserwowano w stosunku do OWO. Jednakże po roku zawracania odcieków stężenia OWO osiągnęły wartość początkową.

Schatz [38] wskazuje następujące kryteria, jako minimalne dla składowisk, na których dopuszczalne może być zawracanie odcieków:

- uszczelnienie,
- funkcjonujący system drenażu odcieków,
- funkcjonujący aktywny system odgazowania,
- techniczne zamknięcie,
- odpowiednie ilości możliwych do rozkładu substancji organicznych w czaszy składowiska,
- urządzenia do regularnej i kontrolowanej infiltracji oraz kontroli zawartości gazu i wody w celu ograniczenia infiltracji do koniecznej wielkości,
- dowody świadczące o wystarczającym stanie bezpieczeństwa czaszy składowiska, uwzględniające dodatkowe dostarczanie wody.

W praktyce stosowane są następujące systemy rozprowadzania odcieków [39]:

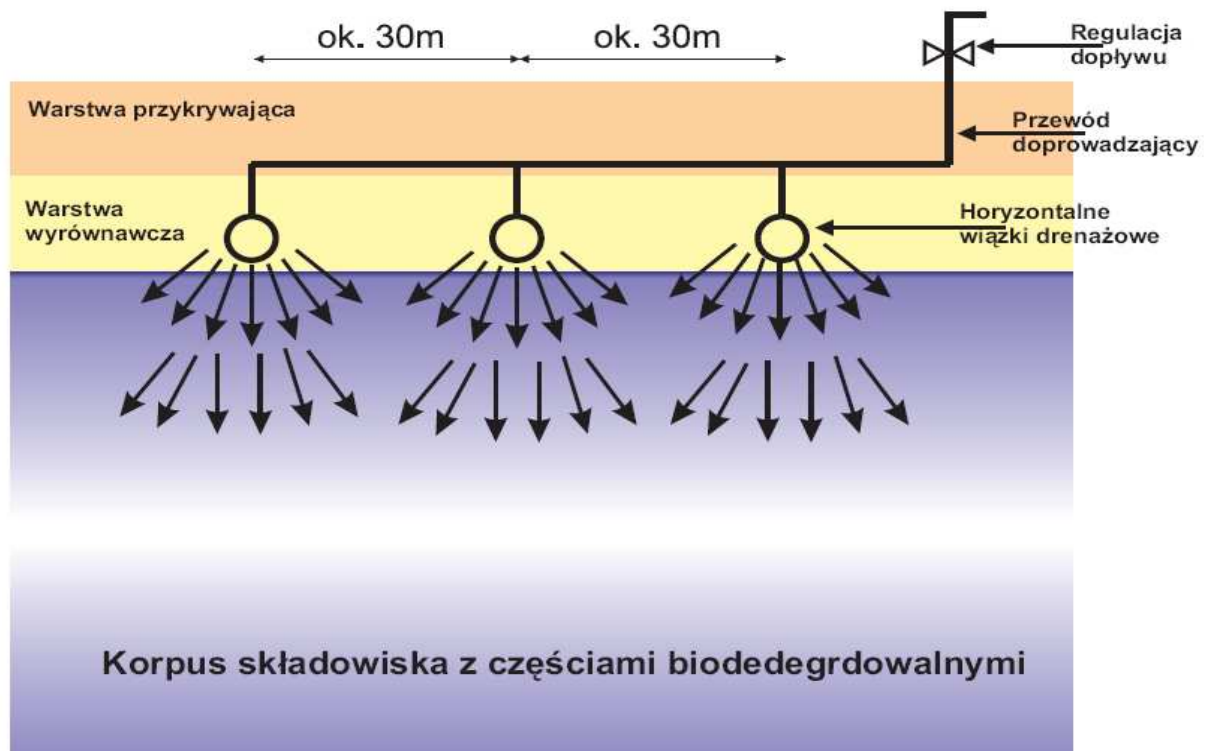
- horyzontalne
 - powierzchniowe
 - liniowe
- wertykalne systemy infiltracji
 - użycie istniejących wertykalnych studni odgazowujących,
 - wertykalne studnie,
 - lance infiltracyjne umieszczane w siatce z krótkimi odstępami.

Przykład horyzontalnego systemu rozprowadzania odcieków przedstawia rysunek 18.

Zaletami tego systemu są:

- łatwa i niezbyt kosztowna budowa,
- możliwość rozprowadzania powierzchniowego,
- mała ilość rur przebijających warstwę technicznego zamknięcia.

Wady to: słaba możliwość kontroli.



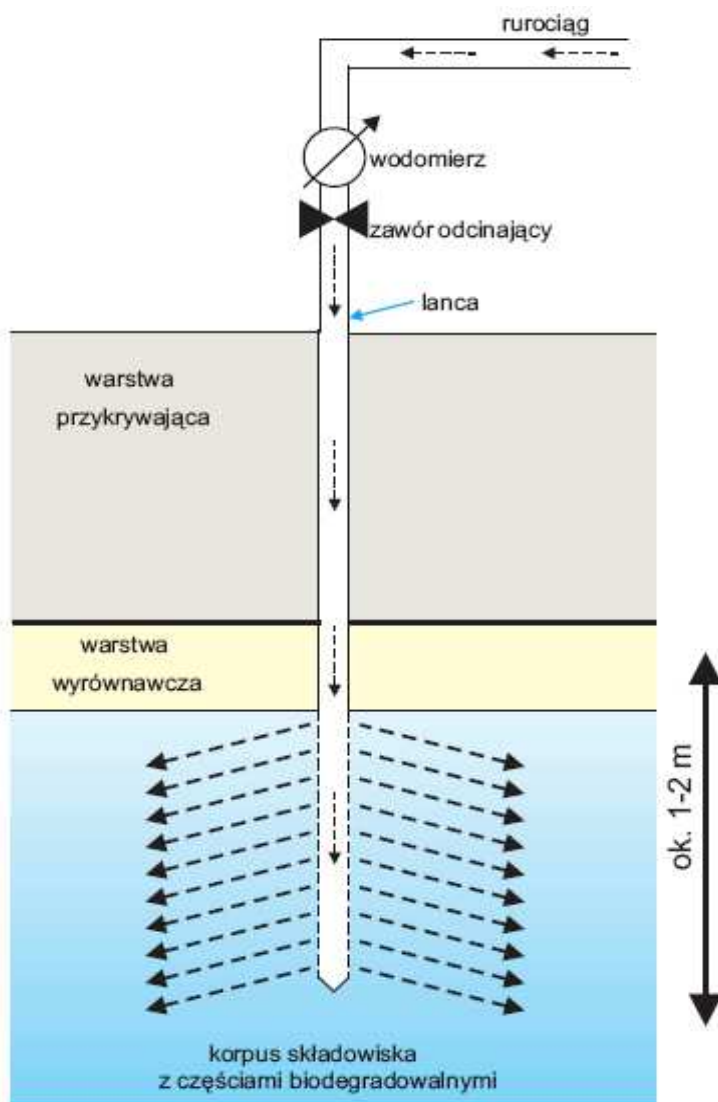
Rysunek 18. Schemat horyzontalnego systemu zawracania odcieków [39]

Przykład wertykalnego systemu rozprowadzania odcieków przedstawia rysunek 19. Zaletami tego rodzaju systemu są:

- łatwa budowa przy zamkniętym składowisku,
- możliwość dobrej kontroli,
- możliwość dawkowania odcieków.

Wady to:

- wysokie koszty,
- konieczność budowania wielu studni,
- utrudnienia w pielęgnacji okrywy biologicznej.



Rysunek 19. Schemat wertykalnego systemu zawracania odcieków [39]

8. Cel i zakres pracy

Jak wynika z przeglądu literatury w składowiskach odpadów, na których składowane są odpady komunalne zachodzi wiele różnych procesów zależnych od licznych czynników. Ze względu na skład gazu składowiskowego oraz skład chemiczny odcieków najważniejszymi procesami są beztlenowe procesy rozkładu. W ich wyniku, w gazie składowiskowym zaczyna dominować metan, który można wykorzystać energetycznie. Następuje także zmniejszenie stężeń zanieczyszczeń w odciekach. Głównym czynnikiem wpływającym na procesy biochemiczne prowadzące do produkcji metanu jest woda. Stąd też

pojawił się pomysł zawracania powstających na składowisku odcieków, jako źródła wody. Jednak odcieki zawierają wiele związków, które mogą negatywnie oddziaływać na produkcję metanu.

Dotychczasowe badania dotyczyły głównie składowisk zamkniętych, a więc takich, na których dokonano uszczelnienia ograniczając lub uniemożliwiając przedostawanie się do odpadów opadów atmosferycznych. Wyniki tych badań nie są jednoznaczne.

Celem przedmiotowej pracy jest analiza funkcjonowania niezamkniętego składowiska z recyrkulacją odcieków w porównaniu do składowiska zamkniętego z recyrkulacją oraz składowiska bez recyrkulacji. W wyniku analizy zostanie podjęta próba odpowiedzi na następujące pytania:

- Czy zawracanie odcieków ma wpływ na skład gazu składowiskowego?
- Czy zawracanie odcieków ma wpływ na ich skład chemiczny?
- Czy zawracanie odcieków ma wpływ na ilość powstających odcieków?

Analizie poddany został skład chemiczny odcieków oraz skład gazu składowiskowego i ich zmienność w badanym okresie. Ponadto w pracy zostaną przedstawione wyniki pomiarów opadów atmosferycznych, objętości odcieków i morfologii odpadów.

9. Opis instalacji

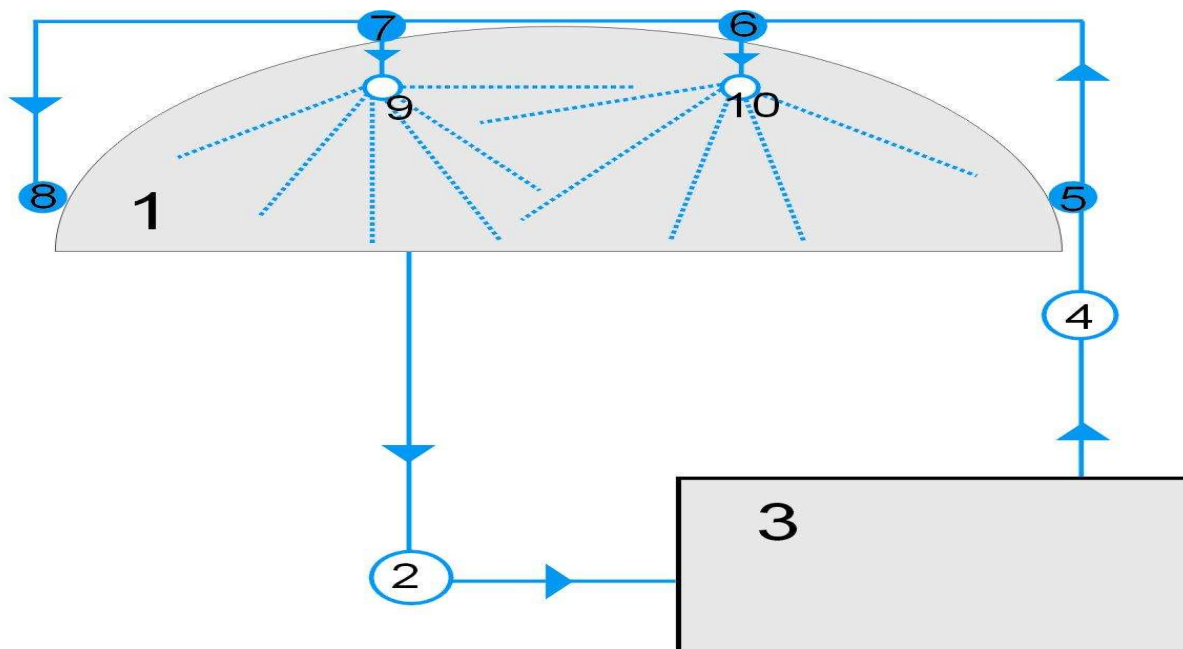
Do celów badawczych zostały wykorzystane trzy obiekty badawcze:

- składowisko odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne ze składowaniem odpadów komunalnych, na którym odcieki recyrkulowane są na kwatery użytkowane, które nie zostały przykryte żadną warstwą zamykającą – w dalszej części pracy składowisko oznaczono **jako S-REC-O**
- składowisko odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne, na którym składowano odpady komunalne, na którym odcieki recyrkulowane są na kwatery zamknięte, przykryte 50 cm warstwą ziemi porośniętą trawą – w dalszej części pracy składowisko oznaczono **jako S-REC-Z**
- składowisko odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne ze składowaniem odpadów komunalnych, z kwaterą użytkowaną, na którą nie zwracano odcieków – w dalszej części pracy składowisko oznaczono **jako S-O**

9.1. Składowisko S-REC-O

Składowisko to charakteryzuje się następującymi parametrami:

- powierzchnia kwater, z których zbierane są odcieki wynosi łącznie 3,87 ha, powierzchnia na którą zawracane są odcieki wynosi 1,84 ha;
- odpady składowane są podpoziomowo w warstwie ok. 8 m;
- łączna ilość odpadów składowanych na badanych kwaterach w latach 1997-2007 wynosi ok. 337 tys. Mg;
- kwatery uszczelnione są folią PEHD o gr. 1,5 mm i wyposażone w system zbierania odcieków;
- zbierane odcieki są kierowane są do otwartego zbiornika odcieków o pojemności użytkowej 1440 m³;
- recyrkulacje odcieków rozpoczęto w 2000 r. po zainstalowaniu systemu rozdeszczania i rozlewania odcieków przedstawionych na rysunku 17;
- na obszarze, na którym prowadzone jest rozdeszczanie odcieków znajdują się 2 kominki odgazowujące.



Rysunek 20. Schemat instalacji do rozlewania i rozsączania odcieków.

1. Czasza składowiska, 2. Pompa ujęcia odcieków, 3. Otwarty zbiornik odcieków o poj. 1440 m³, 4. Pompa instalacji rozlewania i rozsączania odcieków, 5 - 8. Hydranty, 9. i 10. Studzienki z rurociągiem rozsączającym

Na analizowanym obiekcie monitoring prowadzony jest w następujący sposób:

- ilość odpadów atmosferycznych mierzona jest codziennie bezpośrednio na terenie składowiska;
- objętość odcieków mierzona jest raz w miesiącu na podstawie odczytów wskazań łąty wodowskazowej zamontowanej w otwartym zbiorniku odcieków;
- badanie składu chemicznego odcieków prowadzone jest co 3 miesiące;
- pomiary składu gazu składowiskowego dokonywane są raz w miesiącu w dwóch kominkach odgazowujących.

9.2. Składowisko S-REC-Z

Składowisko to charakteryzuje się następującymi parametrami:

- badana powierzchnia kwater wynosi łącznie 4,19 ha;
- odpady składowano nadpoziomowo w pryzmie o wysokości ok. 30 m;
- kwatery były użytkowane w latach 2000 – 2004, a łączna ilość zgromadzonych odpadów wynosi ok. 544 tys. Mg;
- badane kwatery zostały przykryte 50 cm warstwą ziemi i obsiane trawą;
- kwatery uszczelnione są folią PEHD o gr. 1,5 mm i wyposażone w systemem zbierania odcieków;
- zbierane odcieki odprowadzane są do zamkniętego zbiornika odcieków o pojemności użytkowej 50 m³;
- recyrkulacje odcieków rozpoczęto w 2004 r.;
- kwatery wyposażone są w instalacje do zbierania gazu składowiskowego, który wykorzystywany jest energetycznie.

Na analizowanym obiekcie monitoring prowadzony jest w następujący sposób:

- ilość odpadów atmosferycznych ustalana na najbliższej położonej stacji meteorologicznej;
- badanie składu chemicznego odcieków prowadzone jest co 3 miesiące;
- pomiary składu gazu składowiskowego dokonywane są codziennie .

9.3. Składowisko S-O

Składowisko to charakteryzuje się następującymi parametrami:

- powierzchnia użytkowanej kwatery wynosi 1,0 ha;

- odpady składowane nadpoziomowo w przyźmie o wysokości ok. 12 m;
- użytkowanie kwatery rozpoczęto w 2002 roku;
- łączna ilość odpadów składowanych na badanej kwaterze w latach 2002 - 2007 wynosi ok. 145 tys. Mg;
- użytkowana kwatera uszczelniona jest folią PEHD o gr. 2,5 mm i wyposażona w systemem zbierania odcieków;
- do 2005 r. zbierane odcieki były kierowane do otwartego zbiornika odcieków o pojemności użytkowej 1400 m³, od 2006 r. odprowadzane są bezpośrednio do kanalizacji;
- kwatera wyposażona jest 2 kominki odgazowujące.

Na analizowanym obiekcie monitoring prowadzony jest w następujący sposób:

- ilość odpadów atmosferycznych mierzona jest codziennie bezpośrednio na terenie składowiska;
- ilość odprowadzanych odcieków ustalana była do 2005 r. na podstawie objętości wywożonych odcieków, a od 2006 r. mierzona jest przepływomierzem;
- badanie składu chemicznego odcieków prowadzone jest co 3 miesiące;
- pomiary składu gazu składowiskowego dokonywane są raz w miesiącu w dwóch kominkach odgazowujących.

10. Metody analityczne

10.1. Odcieki

Wody odciekowe były pobierane zgodnie z normą PN-ISO 5667-10:1997. W trakcie poboru próbek uwzględniano pionową stratyfikację jakości odcieku. Zwracano szczególną uwagę, aby w czasie pobierania próbek nie doszło do jej zanieczyszczenia zawiesiną, która na skutek ciągłej sedymentacji wykazuje dużą miąższość w zbiorniku.

Badania obejmowały skład chemiczny odcieków w zakresie następujących parametrów: odczyn, przewodność elektrolityczna właściwa, ogólny węgiel organiczny, miedź, chrom, ołów i cynk. Badania wykonywane były raz na 3 miesiące. Stąd też w dalszej części pracy mowa będzie o „badaniach kwartalnych”.

Odczyn

Do określenia odczynu użyto pH/jonometr CPI-501 ELMETRON. Pomiaru dokonano wg polskiej normy PN-90 C-04540/01. Metodę stosuje się do oznaczania pH w zakresie 1-14 w wodzie i ściekach. Oznaczenie odczynu polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa w układzie: elektroda odniesienia (elektroda kalomelowa) – roztwór badany – próbka wody lub ścieków, elektroda pomiarowa (elektroda szklana). Oznaczenie wykonano w następujący sposób. Elektrode szklaną wyjęto z wody, a elektrodę odniesienia z nasyczonego roztworu chlorku potasowego. Obie elektrody spłukano wodą, osuszono, a następnie spłukano roztworem buforowym. Elektrody zamocowano w pehametrze, zanurzono w roztworze buforowym i wykonano pomiar kontrolny. Po pomiarze kontrolnym elektrody ponownie spłukano wodą, osuszono i spłukano niewielką objętością badanej próbki. Badaną próbkę przed pomiarem wymieszano i zmierzono jej temperaturę. Następnie zanurzono obie elektrody w badanej próbce. Dokonano trzykrotnego pomiaru odczynu. Wynik końcowy oznaczenia określono jako średnią arytmetyczną ze skorygowanych odczytów zaokrągloną z dokładnością do 0,1.

Przewodność elektrolityczna właściwa

Do określania przewodności elektrolitycznej użyto konduktometr/Solomierza CC-501 ELMETRON. Analizę wykonano zgodnie z normą EN 27888:1993. Metodę stosuje się do pomiaru przewodności elektrolitycznej właściwej dla wód powierzchniowych, wód poddawanych obróbce na stacjach uzdatniania wody oraz ścieków. Przewodność elektrolityczna właściwa jest miarą prądu przewodzonego przez jony obecne w wodzie (przewodniki drugiego rzędu) i zależy od stężenia jonów, natury jonów, temperatury roztworu i jego lepkości. Aby dokonać pomiaru przygotowano sprzęt do użycia i upewniono się, iż dobrano naczynko o znanej, odpowiedniej dla danego zakresu pomiarowego stałej. Pomiaru dokonano, gdy próbka i przyrząd będący z nią w bezpośrednim kontakcie osiągnęły równowagę w temperaturze 25⁰C.

Ogólny węgiel organiczny (OWO/TOC)

Analizator ogólnego węgla organicznego SHIMADZU TOS-5050. Działanie aparatu oparte jest o katalityczne spalanie związków organicznych do dwutlenku węgla oraz wypieranie CO₂ z jego związków nieorganicznych przy pomocy 25% roztworu kwasu fosforowego (V)

i oznaczanie ilości powstałego w ten sposób gazu spektrofotometrycznie metodą podczerwieni IR. Próbkę pobrana z kolby lub naczynka umieszczonego w autosamplerze kierowana jest przez automatyczny zawór czterodrożny do jednego z dwóch ciągów analitycznych. W ciągu TC (Total Carbon) znajduje się piec wypełniony katalizatorem platynowym (680 °C). W obiegu IC (Inorganic Carbon) dokonywana jest analiza węgla nieorganicznego – znajduje się tam naczynie wypełnione 25% kwasem fosforowym. Do nagrzewania detektora wykorzystywany jest tlen medyczny o czystości 5.0. W programie analizatora są zapamiętane krzywe kalibracyjne sprawdzane każdorazowo podczas analizy z wykorzystaniem roztworów wzorcowych. Aparat nie posiada możliwości zapisywania wyników w pamięci. Wyniki podawane są na wydruku podczas wykonywania analizy. Wynik TOC (Total Organic Carbon) aparat podaje jako różnicę TC - IC. Analizę wykonano zgodnie z normą PN-C-04633-3. Metodę stosuje się do oznaczania ogólnego węgla organicznego w zakresie 0,3 do 1000 mg/l. Wyższe stężenia mogą być oznaczane po uprzednim rozcieńczeniu próbki. Pobraną próbkę doprowadzono do odczynu poniżej 2 za pomocą kwasu fosforowego wobec papierka wskaźnikowego. Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml odmierzono kolejno roztwór wzorcowy roboczy węgla organicznego. Stężenia węgla w kolejnych roztworach wzorcowych wynosiły: 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 i 25,0 mg/l. Próbkę wzorcową wprowadzono kolejno do odpowiedniego kanału analizatora węgla. Analizy roztworów wzorcowych wykonano bezpośrednio przed analizą badanej próbki. Badaną próbkę wprowadzono do analizatora, tak jak wzorce, zachowując te same warunki pomiarowe. W przypadku, gdy wskazania przyrządu były wyższe niż wskazania uzyskane dla ostatniego wzorca, badaną próbkę odpowiednio rozcieńczano wodą destylowaną. Za wynik końcowy oznaczenia przyjmowano średnią arytmetyczną wyników dwóch równolegle wykonywanych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż 10% wyniku mniejszego.

Metale - cynk

Do analizy cynku użyto spektrometr absorpcji atomowej AMANTA PM z deuterową korekcją tła. Analizę wykonano zgodnie z normą PN-ISO 8288:2002. Po pobraniu próbkę zakwaszono kwasem azotowym do uzyskania pH od 1 do 2. Zapisano ilość dodanego kwasu w celu użycia tej samej objętości do przygotowania próby ślepej. W celu wykonania analizy w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml umieszczono z zakwaszonej próbki taką próbkę analityczną, aby zawartość metalu wynosiła do 1 mg. Następnie próbkę uzupełniono wodą do

kreski. Równolegle z oznaczaniem wykonano próbę ślepą, stosując taki sam sposób postępowania oraz te same ilości wszystkich odczynników, jakie zastosowano podczas pobierania i oznaczania, zastępując próbkę analityczną wodą. Przed każdą serią pomiarów przygotowano z każdego roztworu wzorcowego, co najmniej cztery roztwory do kalibracji. Przed wykonaniem pomiaru spektrometrycznego wprowadzono roztwór do kalibracji i ustawiono spektrometr zgodnie z instrukcją obsługi. Zoptymalizowano zasysanie i parametry płomienia (szybkość zasysania, rodzaj płomienia, położenie wiązki optycznej w płomieniu) Wprowadzono wodę, nastawiając sygnał przyrządu na zero absorbancji. Wprowadzono serie roztworów do kalibracji i jako wzorzec zerowy roztwór do próby ślepej. Wprowadzono do płomienia próbkę analityczną. Zmierzono absorbancję. Wykorzystywany aparat zapisuje wszystkie wyniki w programie komputera sprzężonym z aparatem. Występuje również możliwość zapamiętywania krzywych kalibracyjnych oraz przeliczania wyników w zależności od żądanej jednostki.

Metale – chrom, ołów, miedź

Do analizy użyto spektrometr absorpcji atomowej VARIAN SPECTRA AA 400 ze wzbudzeniem elektrotermicznym (GF-AAS). W spektrometrze tym, do korekcji tła wykorzystywany jest wzdłużny efekt Zeemana w połączeniu z efektem odwróconym, ponieważ pole magnetyczne jest przyłożone równolegle do wiązki światła i bezpośrednio do chmury atomów analitu. Zastosowanie takiego układu oznacza, że przy braku pola magnetycznego poziomy energetyczne nie są rozszczepiane, a pierwotna linia rezonansowa jest absorbowana przez atomy analitu i materiały bez charakterystycznej absorbancji. W wyniku tego mierzy się całkowitą absorbancję. W fazie włączonego pola magnetycznego poziomy energetyczne atomów są rozszczepione, w wyniku, czego tylko składowe σ stanowią promieniowanie absorbujące. W tej fazie następuje pomiar tła. Zmierzony sygnał absorbancji tła jest odejmowany następnie od całkowitej absorbancji, dając poszukiwaną wielkość absorbancji atomowej. Piec grafitowy, w którym następuje atomizacja i wzbudzenie atomów oznaczanego pierwiastka jest ogrzewany podłużnie. Analizę wykonano zgodnie z normą PN-ISO 15586:2003. Ze względu na prawdopodobne występowanie w próbce chlorków, które mogą wywierać silny wpływ przeszkadzający w technice z piecem grafitowym do mineralizacji próbki użyto kwasu azotowego. Mineralizacje wykonano w piecu mikrofalowym. Przed przystąpieniem do analizy, roztwór po mineralizacji uzupełniono wodą. Przygotowano jeden roztwór próby ślepej, postępując tak jak z próbkami do badań. W celu

wyeliminowania spektralnych i niespektralnych czynników przeszkadzających, występujących w próbce (wpływ matrycy) zastosowano w zależności od badanego metalu odpowiedni modyfikator chemiczny. Roztwór modyfikatora dozowano automatycznym podajnikiem, bezpośrednio do atomizera, po wprowadzeniu próbki. Do aparatu wprowadzono badaną próbkę. Zastosowano temperatury i czasy zalecane przez producenta. W czasie etapu atomizacji zatrzymano przepływ argonu. Wartość stężeń analitu w roztworach próbki analitycznej, roztworze z próby ślepej odczynnikowej oraz w roztworze z próby ślepej odczytano z wykresu krzywej kalibracyjnej.

10.2. Gaz składowiskowy

Badania obejmowały skład gazu składowiskowego, w którym badano procentowy udział metanu, tlenu i dwutlenku węgla. W przypadku badań gazu z kominków odgazowujących do pomiaru wykorzystywany był przenośny analizator gazu w podczerwieni GA 94 A, GA 45, GA 45+. Pomiar zawartości metanu i dwutlenku węgla za pomocą analizatora GA 94 A polega na pomiarze absorpcji promieniowania IR; stężenie tlenu zaś na metodzie elektrochemicznej. Przed rozpoczęciem pomiarów przeprowadzono kalibrację miernika oraz dokonano pomiaru gazu o znanym stężeniu CH_4 , CO_2 , O_2 . Pomiar stężenia gazu składowiskowego odbywał się poprzez umieszczenie sondy z miernika do pomiaru stężenia gazu w studni odgazowującej, która była odizolowana od czynników zewnętrznych. Następnie uruchomiano pompę, która doprowadza gaz do celi pomiarowej miernika gdzie następuje pomiar przez 45 s. Następnie po upływie 30 – 60 s następowała stabilizacja wyników pomiaru, które były przedstawione na wyświetlaczu miernika. Po skończonym pomiarze przepompowano miernik w bezpiecznej atmosferze. Dokonano pomiaru ciśnienia atmosferycznego. Wyniki pomiaru stężenia metanu, dwutlenku węgla, tlenu oraz temperatury i ciśnienia gazu wpisano do protokołu pomiaru gazów.

W przypadku badań gazu wykorzystywanego energetycznie pomiar był dokonywany automatycznie przez urządzenia zainstalowane w instalacji do odzysku gazu.

10.3. Morfologia odpadów

Oznaczenie składu morfologicznego przeprowadzono zgodnie z normą PN-93/Z-15006 dotyczącą oznaczenia składu morfologicznego stałych odpadów komunalnych. W tym celu pobrano średnią próbkę laboratoryjną i odważono próbkę o masie ok. 5 kg. Następnie za

pomocą sita rozdzielono ją na 2 frakcje otrzymując frakcję I o wielkości cząstek poniżej 10 mm i frakcję II o wielkości cząstek równych i powyżej 10 mm. Z pozostałej na sicie frakcji II wyselekcjonowano poszczególne składniki: odpady spożywcze pochodzenia roślinnego, odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego, odpady papieru i tektury, odpady tworzyw sztucznych, odpady materiałów tekstylnych, odpady szkła, odpady metali, odpady organiczne pozostałe i odpady mineralne pozostałe. Wszystkie składniki z frakcji II oraz frakcję I zważono z dokładnością do 0,5 g. Następnie obliczono zawartość procentową frakcji I oraz poszczególnych składników frakcji II.

11. Wyniki badań i dyskusja

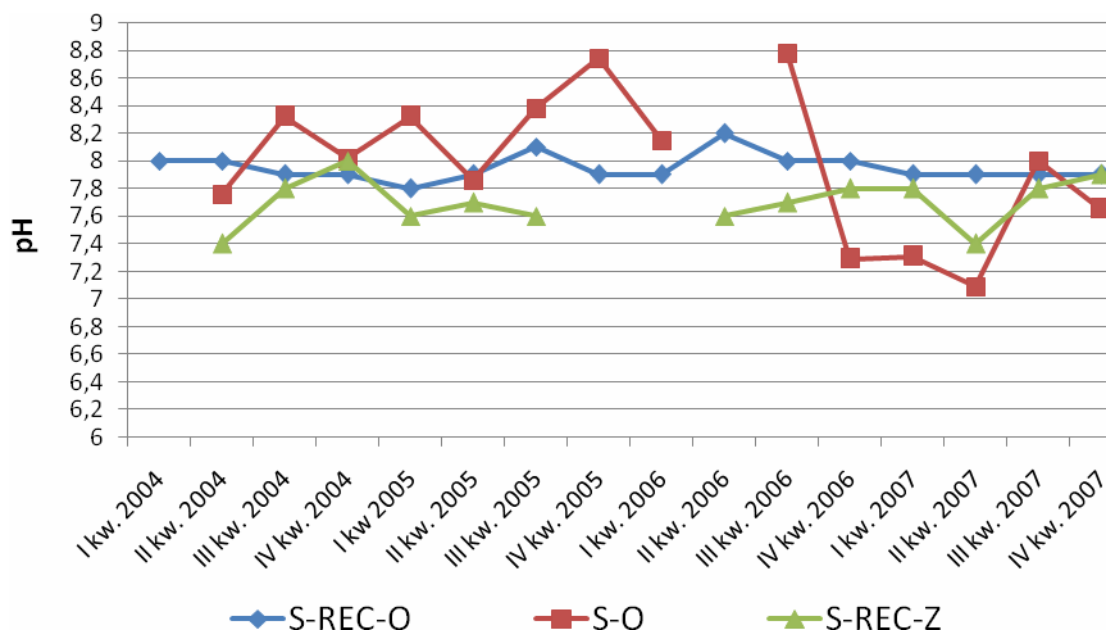
11.1. Badania odcieków

11.1.1. Odczyn

W tabeli 26 przedstawiono oznaczone w poszczególnych kwartałach badanych lat 2004 - 2007 wartości odczynu. Natomiast na wykresie (rys.21) przedstawiono graficznie oznaczone kwartalne wartości odczynu. Zaobserwowano, że na składowisku S-REC-O tj. z recyrkulacją bez zamknięcia, w całym okresie badawczym występowały najmniejsze wahania wartości odczynu. Odczyn kształtował się w granicach 7,8 – 8,2. W przypadku składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recyrkulacją, wartości odczynu kształtowały się poniżej wartości występujących na składowisku S-REC-O. Zauważyć należy jednak, że różnice te poza badaniami prowadzonymi w II kwartałach roku 2004, 2006 i 2007, były niewielkie. Największe wahania w wartości odczynu zaobserwowano na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji i to w następujących po sobie kwartałach 2006 roku. Ponadto tylko na tym składowisku w badanych latach trzykrotnie wartość odczynu obniżyła się poniżej 7,4 (najniższa wartość odczynu oznaczona dwukrotnie dla składowiska S-REC-Z), a także dwukrotnie wzrosła powyżej 8,6.

Porównując uzyskane wyniki wartości odczynu z danymi literaturowymi (tabela 12) należy stwierdzić, że na składowiskach z recyrkulacją tj. S-REC-O i S-REC-Z wszystkie wyniki mieszczą się w przedziale określonym w literaturze dla fazy metanowej. Natomiast

w przypadku składowiska S-O tj. bez recyrkulacji w 6 przypadkach wyniki są wyższe niż przedział wskazany w literaturze dla fazy metanowej.



Rysunek 21. Kwartalne wartości odczynu w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

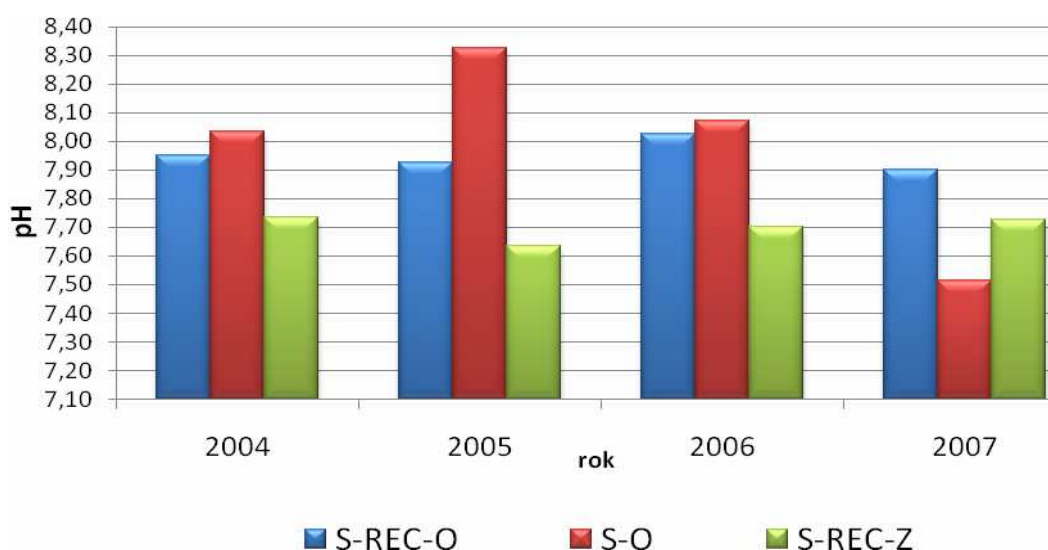
Wyliczono także średnie roczne wartości odczynu dla poszczególnych składowisk. Przedstawia je tabela nr 18. Na wykresie (rys. 22) przedstawiono graficznie wyliczone średnie.

Tabela 18. Średnie roczne wartości odczynu w odciekach badanych składowisk w latach 2004-2007

Oznaczenie składowiska	Średnia			
	Rok 2004	Rok 2005	Rok 2006	Rok 2007
S-REC-O	7,95	7,93	8,03	7,90
S-O	8,03	8,33	8,07	7,51
S-REC-Z	7,73	7,63	7,70	7,73

Analizując te dane, należy stwierdzić, że na składowiskach z recyrkulacją tj. S-REC-O i S-REC-Z średnie wartości odczynu w badanych latach są stabilne i wahają się w niewielkim

zakresie: 0,13 dla S-REC-O i 0,10 dla składowiska S-REC-Z. Natomiast dla składowiska S-O tj. bez recyrkulacji różnica ta wynosi 0,83. Zaobserwować można jednak, iż w obrębie składowisk z recyrkulacją średnie wartości odczynu na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym są niższe niż na składowisku S-REC-O, tj. otwartym. Na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji średnie wartości odczynu w trzech pierwszych latach są wyższe od wartości zaobserwowanych na obu składowiskach z recyrkulacją, natomiast w ostatnim roku badawczym są wyraźnie niższe od wartości stwierdzonych na składowiskach z recyrkulacją. Dodatkowo, można zauważyć, że na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w pierwszych latach odczyn był najwyższy, a później stopniowo ulegał obniżeniu. Jest to charakterystyczne dla procesów związanych z rozwojem fazy metanowej.



Rysunek 22. Średnie roczne wartości odczynu w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Porównując uzyskane średnie roczne wartości odczynu do średnich określonych w literaturze (tabela 12) należy stwierdzić, że wszystkie średnie dla składowisk z recyrkulacją tj. S-REC-O i S-REC-Z przekraczają średnią stwierdzoną dla fazy metanowej, ale mieszczą się we wskazanym przedziale. W przypadku składowiska S-O tj. bez recyrkulacji średnie z roku 2004 i 2006 mieszczą się w przedziale określonym w literaturze dla fazy metanowej. Średnia z roku 2005 w niewielkim zakresie przekracza najwyższą określoną w literaturze wartość. Natomiast średnia z roku 2007 jest niższa niż średnia określona w literaturze, wynosząca 7,6.

11.1.2. Przewodność elektrolityczna

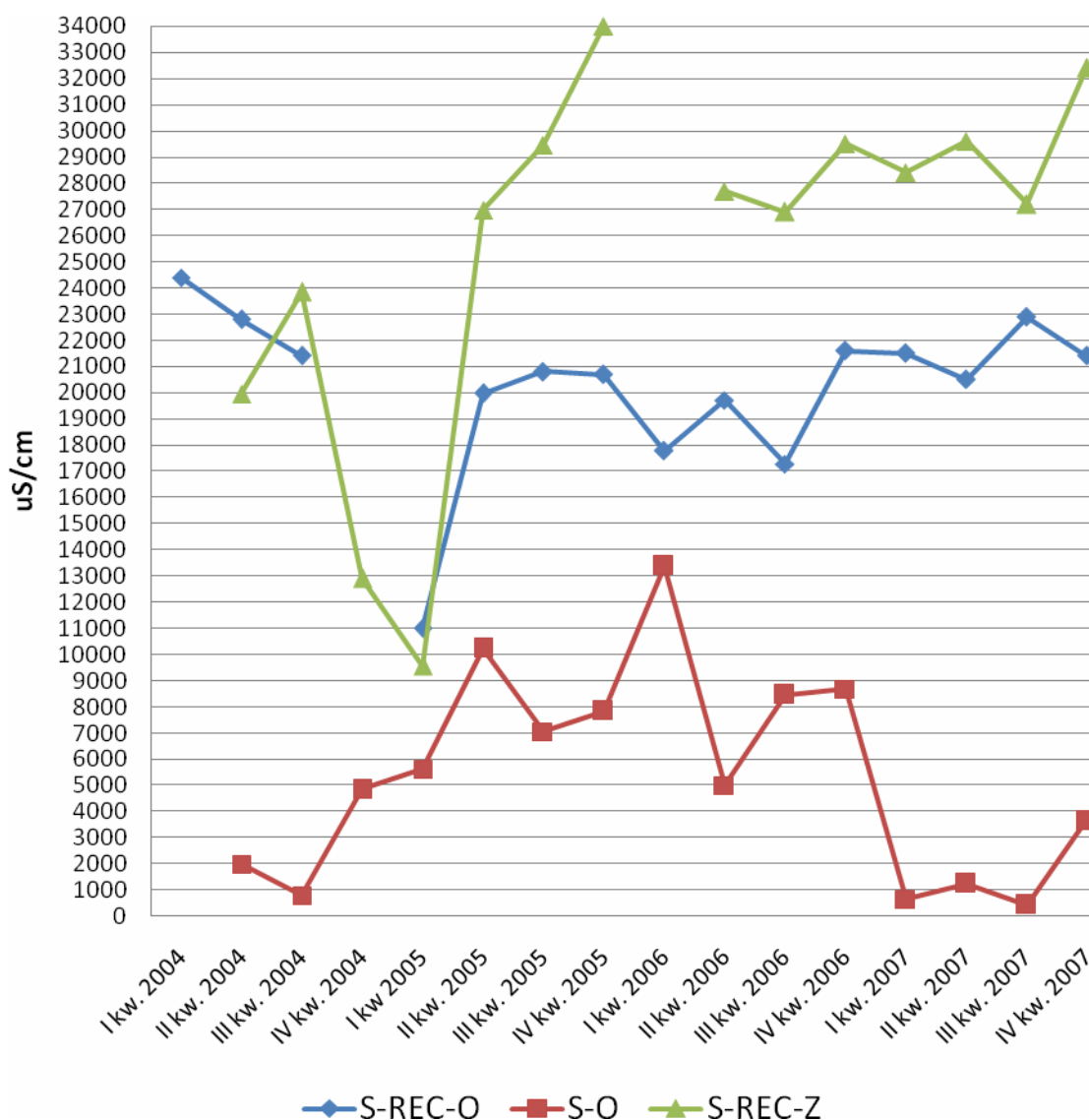
W tabeli 27 przedstawiono oznaczone w poszczególnych kwartałach badanych lat 2004 - 2007 wartości przewodności elektrolitycznej. Natomiast na wykresie (rys.23) przedstawiono graficznie oznaczone kwartalne wartości przewodności elektrolitycznej. Zaobserwowano, że wartości przewodności elektrolitycznej zmierzonej w badanych latach 2004 – 2007 na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji są w całym badanym okresie znacząco niższe niż na składowiskach S-REC-O i S-REC-Z, gdzie prowadzono recyrkulację. Przy czym większe różnice występują w przypadku składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recyrkulacją niż S-REC-O tj. otwartego z recyrkulacją. Ponadto z badań wynika, że od II kwartału 2005 r. oznaczone wartości przewodności elektrolitycznej występującej na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją są niższe i wahają się w granicach 17790 – 22900 $\mu\text{S/cm}$ niż na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją, gdzie wahają się w granicach 26970 – 34000 $\mu\text{S/cm}$.

Wyliczono także średnie roczne wartości przewodności elektrolitycznej dla poszczególnych składowisk. Przedstawia je tabela nr 19. Na wykresie (rys. 24) przedstawiono graficznie wyliczone średnie.

Tabela 19. Średnie roczne wartości przewodności elektrolitycznej w $\mu\text{S/cm}$ w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

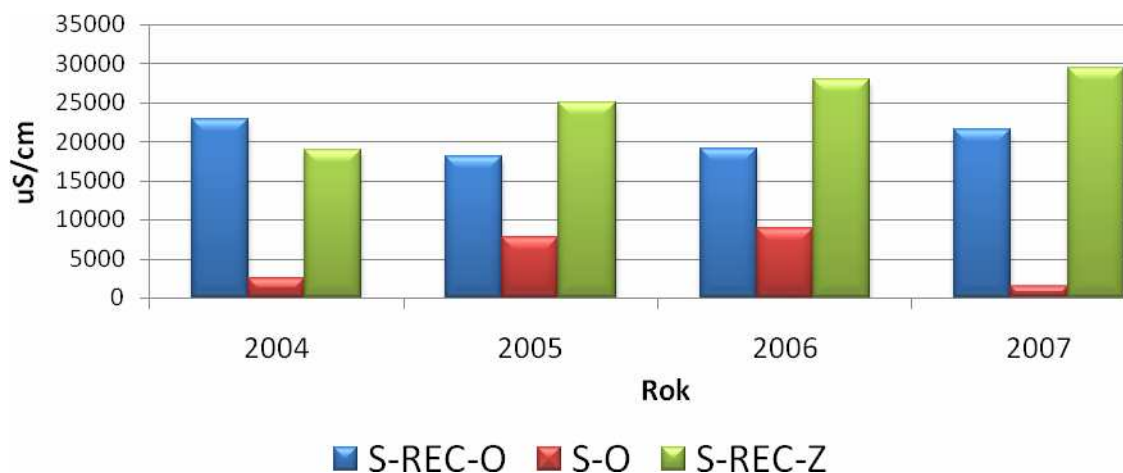
Oznaczenie składowiska	Średnia			
	Rok 2004	Rok 2005	Rok 2006	Rok 2007
S-REC-O	22867	18119	19095	21575
S-O	2550	7685	8882	1502
S-REC-Z	18900	24995	28033	29400

Wyliczone średnie potwierdzają dane kwartalne tj. występowanie znacznie niższych wartości przewodności elektrolitycznej na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji niż na składowiskach z recyrkulacją tj. S-REC-O i S-REC-Z. Ponadto stwierdzono, że poza rokiem 2004 wyliczone średnie wartości przewodności elektrolitycznej właściwej występujące na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją są wyższe niż na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją.



Rysunek 23. Kwartalne wartości przewodności elektrolitycznej w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Porównując uzyskane dane z danymi określonymi w literaturze zawartymi w tabeli 13 należy stwierdzić, że dla obu składowisk z recyrkulacją tj. S-REC-O i S-REC-Z uzyskane średnie roczne, jak też większość wyników kwartalnych przekracza średnią określoną w literaturze. Odwrotną sytuację zaobserwowano dla składowiska S-O tj. bez recyrkulacji. Przewodność elektrolityczna jest miarą ilości rozpuszczonych w wodzie soli. Emisja soli na składowiskach jest związana z procesami wyługowania. Stąd też ich ilość jest zależna od zasilania wodą. Na składowiskach z dodatkową wodą w postaci recyrkulacji odcieków ich zawartość jest wyższa niż na składowisku bez recyrkulacji.

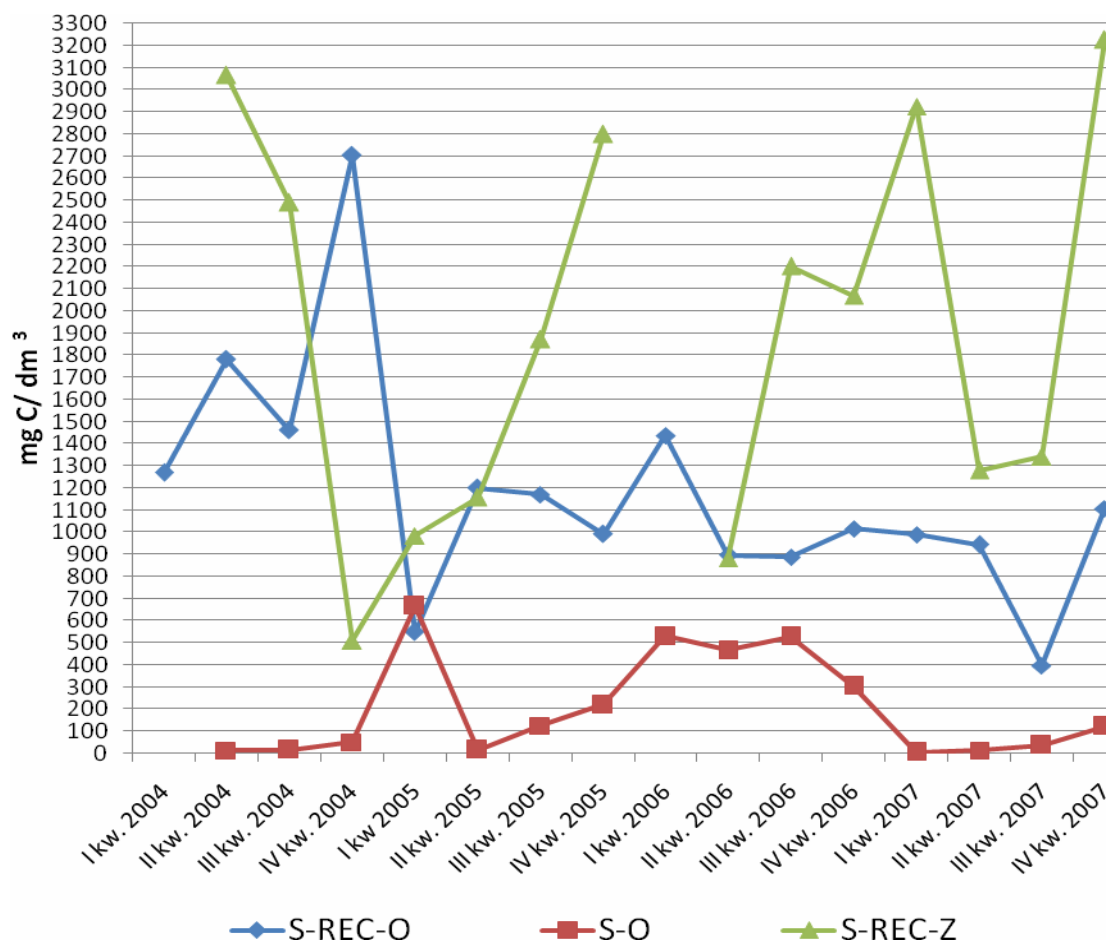


Rysunek 24. Średnie roczne wartości przewodności elektrolitycznej w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

11.1.3. Ogólny węgiel organiczny (OWO)

W tabeli 28 przedstawiono oznaczone w poszczególnych kwartałach badanych lat 2004 - 2007 stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO). Natomiast na wykresie (rys.25) przedstawiono graficznie oznaczone kwartalne stężenia ogólnego węgla organicznego. Zaobserwowano, że stężenia ogólnego węgla organicznego zmierzone na składowisku S-O tj. bez recykulacji, poza I kwartałem 2005 r., są znacznie niższe niż oznaczone dla składowisk z recykulacją tj. S-REC-O i S-REC-Z. Stężenia OWO dla składowiska S-O z upływem czasu stopniowo wzrastały. Ponadto, poza trzema przypadkami, stężenia OWO zmierzone dla składowiska S-REC-O tj. otwartego z recykulacją były niższe niż zmierzone dla składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recykulacją.

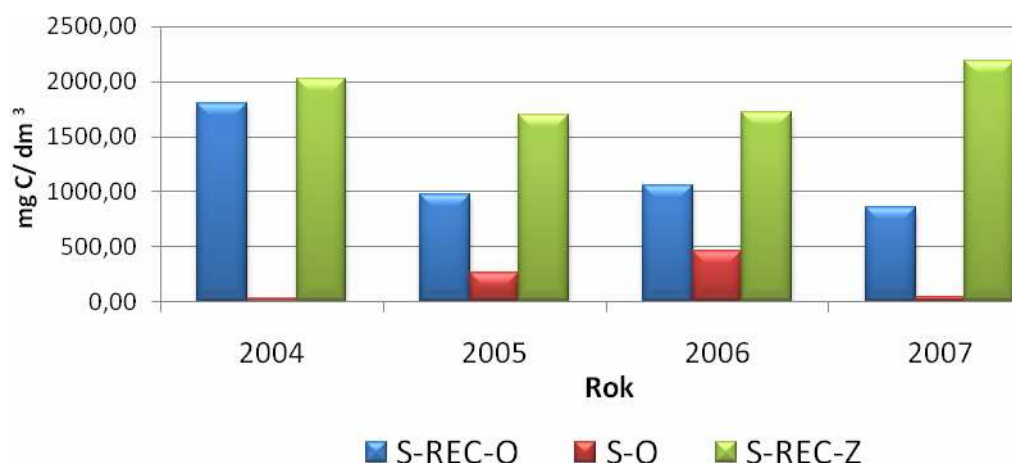
Wyliczono także średnie roczne stężenia ogólnego węgla organicznego dla poszczególnych składowisk. Przedstawia je tabela nr 20. Na wykresie (rys. 26) przedstawiono graficznie wyliczone średnie. Analiza średnich rocznych stężeń OWO dla poszczególnych składowisk potwierdza tendencje zauważone w badaniach kwartalnych. Stężenia OWO dla składowiska S-O tj. bez recykulacji są kilkunastokrotnie niższe niż na składowiskach z recykulacją tj. S-REC-O i S-REC-Z. Stężenia OWO na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recykulacją są wyższe niż na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recykulacją i wyraźnie zwiększają się w latach 2005 - 2007.



Rysunek 25. Kwartalne stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO) w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Tabela 20. Średnie roczne stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO) w mg C/dm³ w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	Średnia			
	Rok 2004	Rok 2005	Rok 2006	Rok 2007
S-REC-O	1803,50	978,25	1059,00	859,25
S-O	26,99	256,61	456,25	44,25
S-REC-Z	2021,33	1702,75	1718,33	2193,00

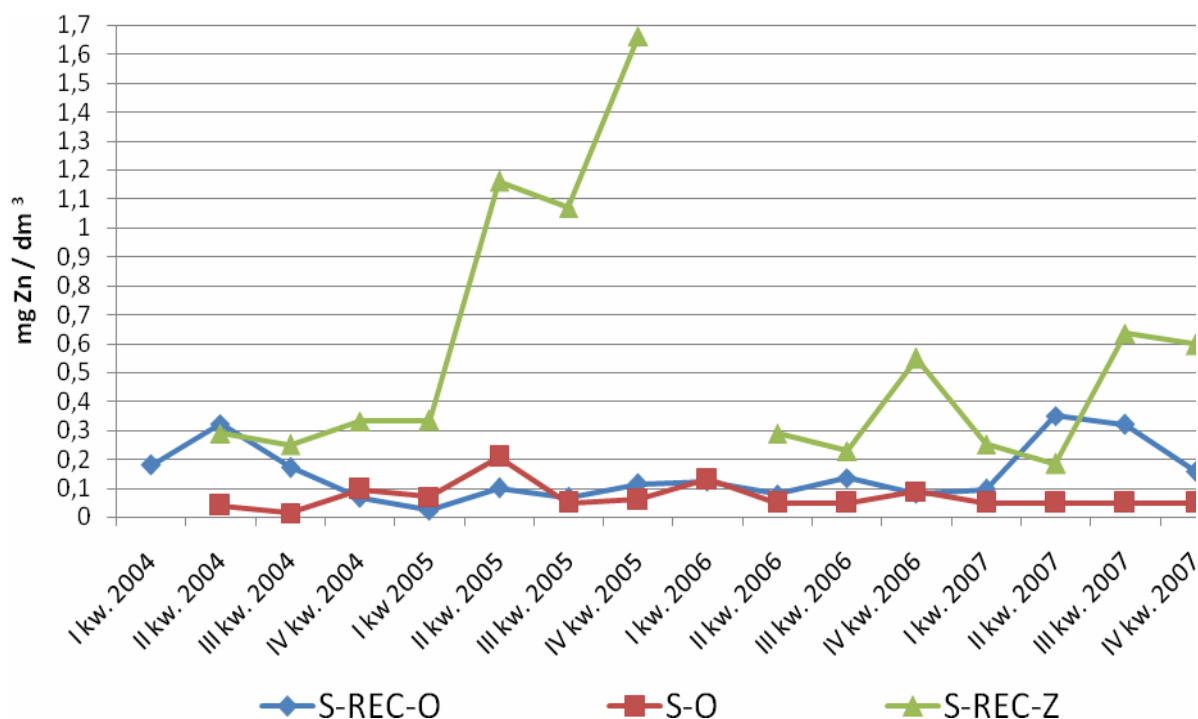


Rysunek 26. Średnie roczne stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO) w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Przypuszcza się, że dostarczenie dużych ilości wody do czaszy składowiska prowadzi do wzmożonej hydrolizy i wzmocnienia powstawania kwasów organicznych. Jeśli łatwo rozkładalne kwasy organiczne nie będą mogły zostać przekształcone w metan, wypłyną w odciekach. Takie zjawisko obserwujemy na obu składowiskach z recyrkulacją. Niższe stężenia OWO dla składowiska S-REC-O tj. otwartego z recyrkulacją wobec składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recyrkulacją związane jest z faktem, że opady atmosferyczne mogą rozcieńczać odcieki.

11.1.4. Cynk

W tabeli 29 przedstawiono oznaczone w poszczególnych kwartałach badanych lat 2004 - 2007 stężenia cynku. Natomiast na wykresie (rys.27) przedstawiono graficznie oznaczone kwartalne stężenia cynku. Zaobserwowano, że stężenia cynku na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji przez cały okres badawczy są wielokrotnie niższe niż zmierzone na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją. Również stężenia zmierzone na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją, poza dwoma przypadkami, są niższe niż zmierzone na składowisku S-REC-Z.



Rysunek 27. Kwartalne stężenia cynku w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

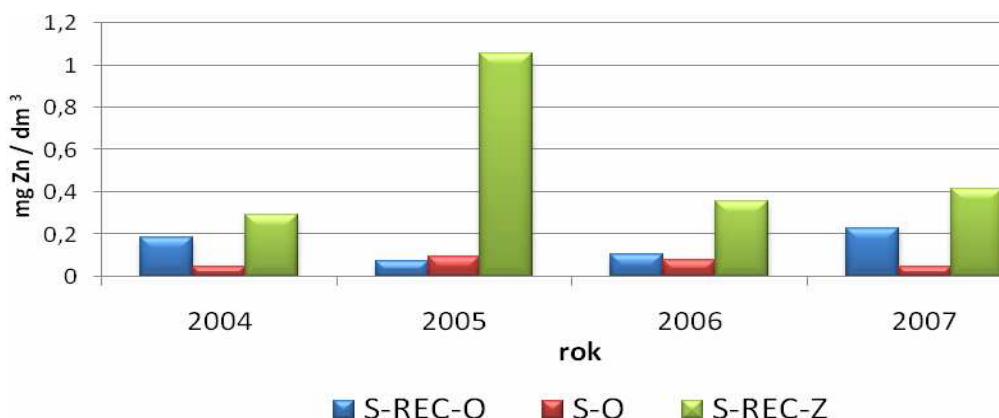
Wyliczono także średnie roczne stężenia cynku dla poszczególnych składowisk. Przedstawia je tabela nr 21. Na wykresie (rys. 28) przedstawiono graficznie wyliczone średnie. Wyliczone średnie roczne potwierdzają trend stwierdzony w stężeniach kwartalnych.

Tabela 21. Średnie roczne stężenia cynku w mg Zn/dm³ w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	Średnia			
	Rok 2004	Rok 2005	Rok 2006	Rok 2007
S-REC-O	0,1858	0,0765	0,1055	0,2310
S-O	0,0497	0,0908	0,0675	0,0250
S-REC-Z	0,2903	1,0570	0,3563	0,4173

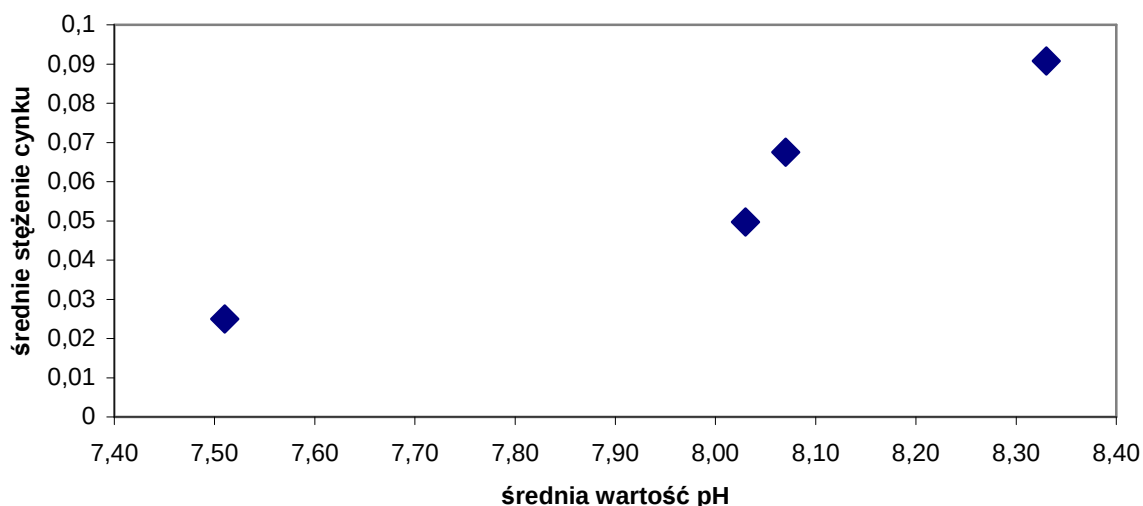
Stężenia cynku wyliczone dla składowiska S-O tj. bez recyrkulacji przez cały okres badawczy kształtują się poniżej stężeń wyliczonych dla składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recyrkulacją. Natomiast w przypadku składowiska S-REC-O tj. otwartego z recyrkulacją tylko w roku 2005 średnie stężenie jest nieznacznie wyższe niż na składowisku S-O tj. bez

recyrkulacji. Średnie wyliczone dla składowiska S-REC-O tj. otwartego z recyrkulacją przez cały okres badawczy kształtują się poniżej stężeń wyliczonych dla składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recyrkulacją.



Rysunek 28. Średnie roczne stężenia cynku w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 – 2007

Porównując uzyskane dane z danymi określonymi w literaturze zawartymi w tabeli 12 stwierdzono, iż oznaczone stężenia kwartalne nie przekroczyły maksymalnych danych literaturowych określonych dla fazy metanowej. Także średnie roczne stężenia dla składowisk S-REC-O i S-O były niższe niż stężenia określone w literaturze. W przypadku składowiska S-REC-Z w drugim roku badawczym średnie roczne stężenie było wyższe niż stężenie określone w literaturze. W pozostałych latach średnie roczne stężenia były niższe niż średnia określona w literaturze. Cynk tworzy siarczki, co powoduje zmniejszanie się jego koncentracji w odciekach. W przypadku powstania warunków utleniających następuje przemiana siarczków w siarczany i zwiększenie koncentracji cynku w odciekach. Wzrost koncentracji cynku wiąże się też z odczynem. Taką zależność zaobserwowano w przypadku składowiska S-O tj. bez recyrkulacji. Przedstawiono ją na rys. 29. Przy wartościach pH powyżej 8 obserwujemy wyższe stężenia, a przy wartościach pH poniżej 8 niższe stężenia cynku. W przypadku składowisk S-REC-O i S-REC-Z tj. z recyrkulacją brak jest takich prostych zależności.

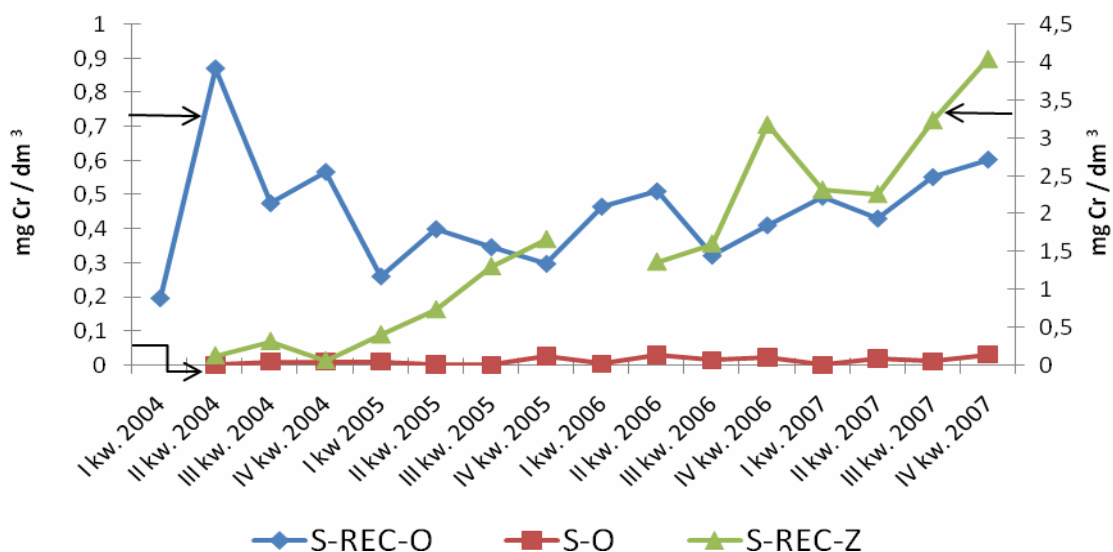


Rysunek 29. Korelacja pomiędzy średnimi rocznymi stężeniami cynku a średnimi rocznymi wartościami pH dla składowiska S-O tj. bez recyrkulacji

11.1.5. Chrom

W tabeli 30 przedstawiono oznaczone w poszczególnych kwartałach badanych lat 2004 - 2007 stężenia chromu. Natomiast na wykresie (rys.30) przedstawiono graficznie oznaczone kwartalne stężenia chromu. Zaobserwowano, że na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji zawartość chromu w odciekach jest wielokrotnie niższa niż na składowiskach S-REC-O i S-REC-Z tj. z recyrkulacją. Ponadto dla składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recyrkulacją wyraźny jest wzrost stężeń chromu od stężenia $0,13 \text{ mg Cr}^{+6}/\text{dm}^3$ w II kwartale 2004 r. do stężenia $4,05 \text{ mg Cr}^{+6}/\text{dm}^3$ w IV kwartale 2007 r. W przypadku składowiska S-REC-O tj. otwartego z recyrkulacją w pierwszym roku badawczym stężenia chromu są wyższe niż na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją, a od I kwartału 2005 r. aż do końca okresu badawczego kształtują poniżej stężeń stwierdzonych na składowisku S-REC-Z.

Wyliczono także średnie roczne stężenia chromu dla poszczególnych składowisk. Przedstawia je tabela nr 22. Na wykresie (rys. 31) przedstawiono graficznie wyliczone średnie. Tendencje widoczne w badaniach kwartalnych w wyraźny sposób potwierdzają wyniki średnich rocznych. I tak średnie roczne dla składowiska S-O tj. bez recyrkulacji są wielokrotnie niższe niż średnie roczne wyliczone dla składowisk z recyrkulacją S-REC-O i S-REC-Z.



Rysunek 30. Kwartalne stężenia chromu w odciekach badanych składowisk w latach 2004 – 2007

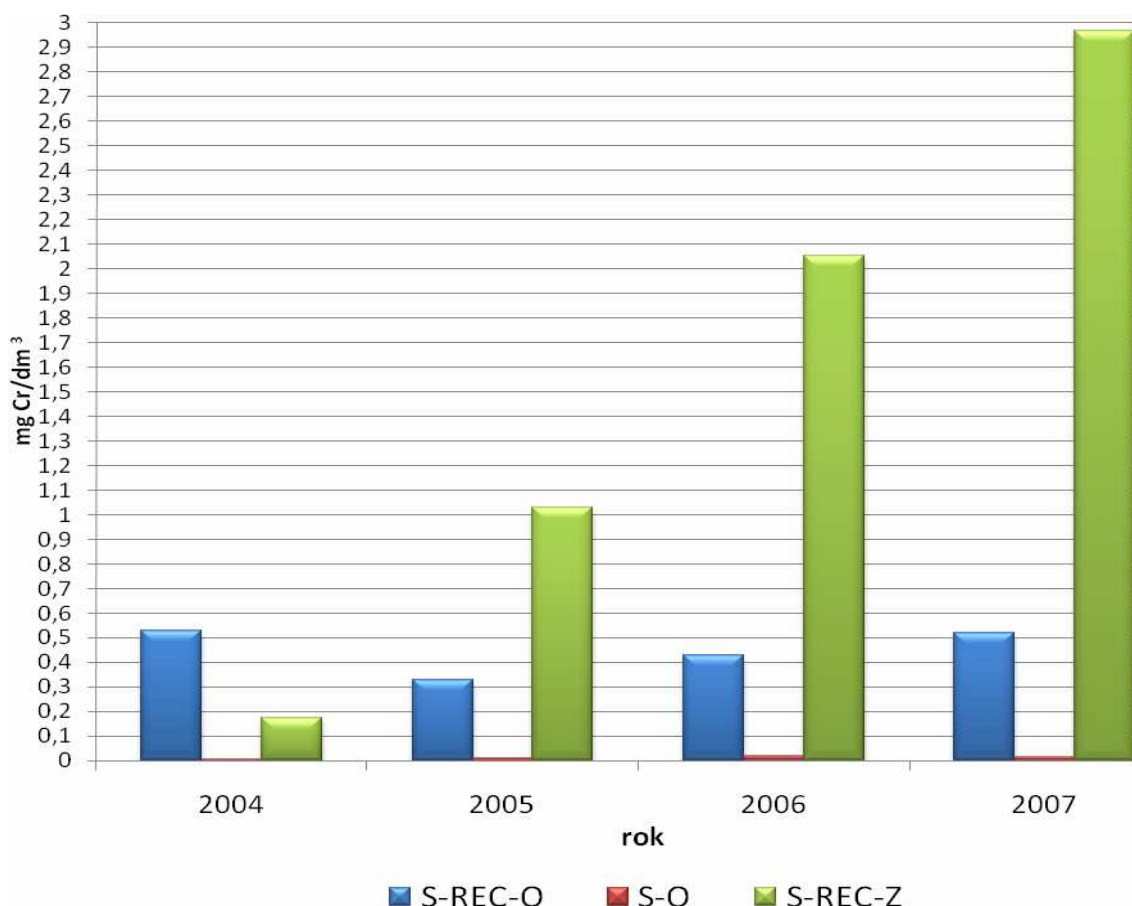
Na składowisku S-REC-Z zamkniętym z recyrkulacją średnie stężenia chromu z roku na rok wzrastają. Średnie stężenia chromu w pierwszym roku badawczym na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją są wyższe niż na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją, ale w następnych latach kształtują się już znacznie poniżej stężeń wyliczonych dla składowiska S-REC-Z.

Tabela 22. Średnie roczne stężenia chromu w $\text{mg Cr}^{+6} / \text{dm}^3$ w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	Średnia			
	Rok 2004	Rok 2005	Rok 2006	Rok 2007
S-REC-O	0,5283	0,3265	0,4275	0,5208
S-O	0,0035	0,0098	0,0178	0,0158
S-REC-Z	0,1720	1,0313	2,0540	2,9688

Porównując uzyskane dane z danymi określonymi w literaturze zawartymi w tabeli 13 stwierdzono, iż średnie roczne stężenia dla składowisk z recyrkulacją są wyższe niż w danych określonych w literaturze, przy czym na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją wzrost ten jest bardzo wyraźny. Dla składowiska zamkniętego z recyrkulacją obserwowane dane kwartalne, za okres IV kwartał 2006 – IV kwartał 2007 także były znacząco wyższe niż stężenia określone w literaturze. W przypadku składowiska S-O tj. bez recyrkulacji

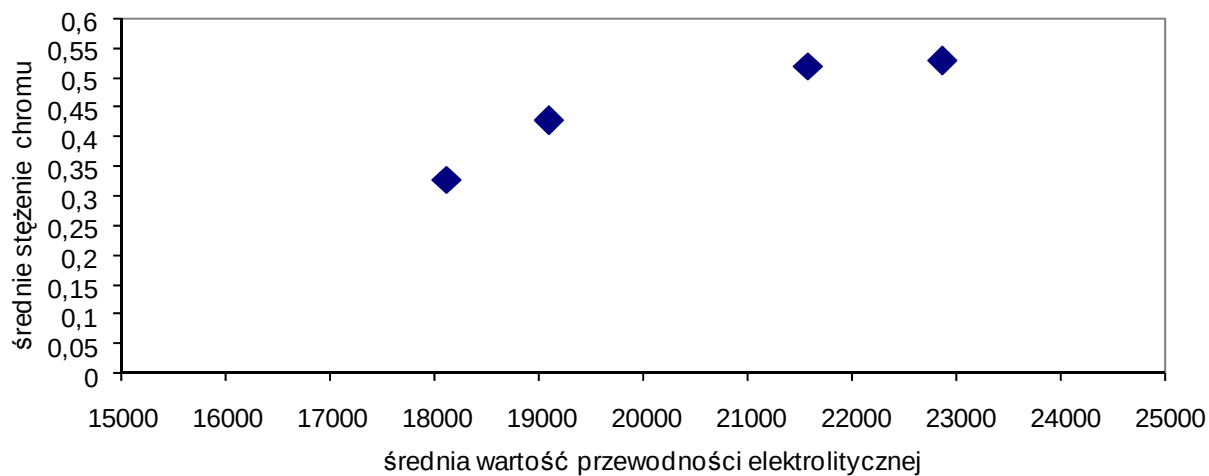
odnotowano sytuację odwrotną tj. średnie roczne były znacząco niższe niż średnia określona w literaturze, także część wyników kwartalnych leżała poniżej granic określonych w literaturze. Wyjaśnieniem tej obserwacji może być fakt, że chrom, jako jedyny z metali ciężkich występujących w odciekach nie wytrąca się w postaci siarczku.



Rysunek 31. Średnie roczne stężenia chromu w odciekach badanych składowisk w latach 2004-2007

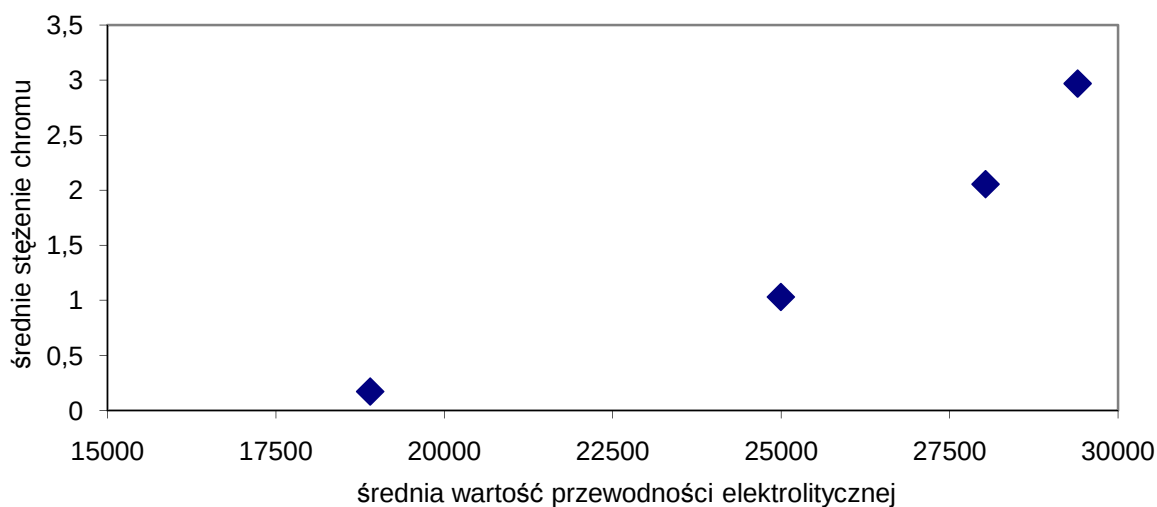
Zaobserwowano, iż w przypadku składowisk z recykulacją odcieków tj. S-REC-O i S-REC-Z wzrostom średnich rocznych stężeń chromu towarzyszył wzrost średnich rocznych wartości przewodności elektrolitycznej. Stwierdzone zależności przedstawiają rysunki 32 i 33. Dla składowiska S-O tj. bez recykulacji takiej zależności nie stwierdzono.

Składowisko S-REC-0



Rysunek 32. Korelacja pomiędzy średnimi rocznymi stężeniami chromu a średnimi rocznymi wartościami przewodności elektrolitycznej na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją

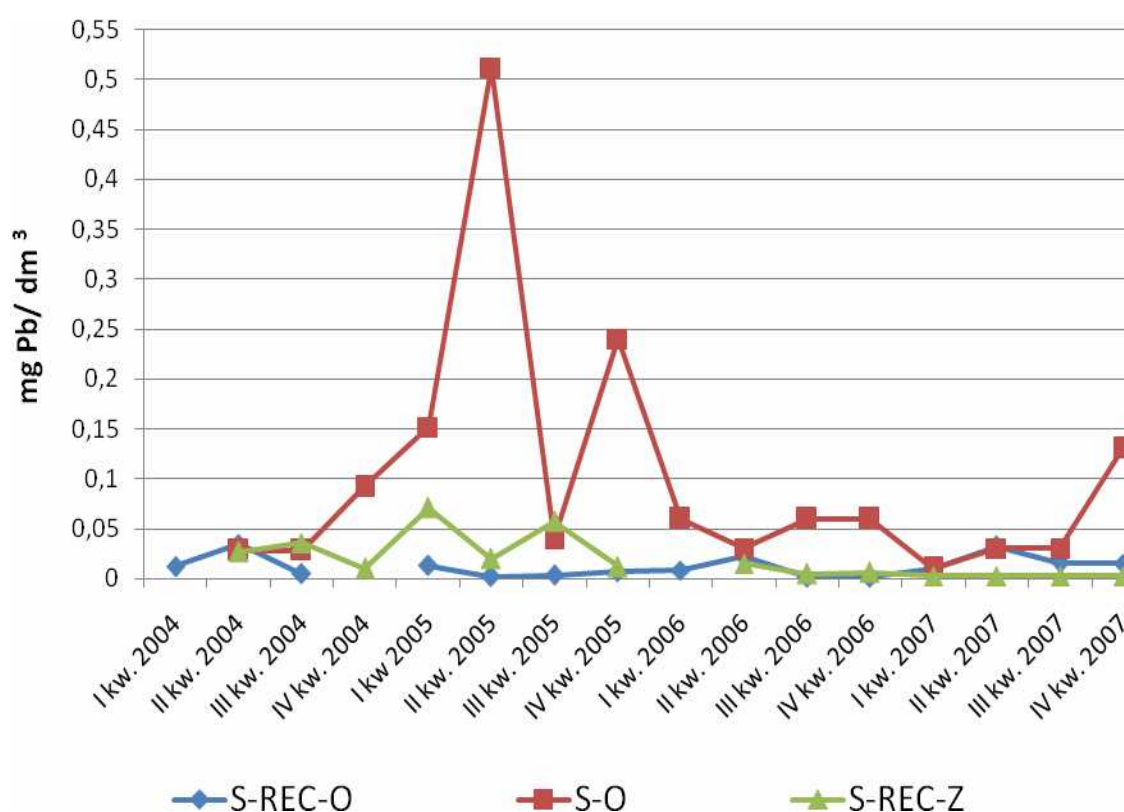
Składowisko S-REC-Z



Rysunek 33. Korelacja pomiędzy średnimi rocznymi stężeniami chromu a średnimi rocznymi wartościami przewodności elektrolitycznej na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją

11.1.6. Ołów

W tabeli 31 przedstawiono oznaczone w poszczególnych kwartałach badanych lat 2004 - 2007 stężenia ołowiu. Natomiast na wykresie (rys.34) przedstawiono graficznie oznaczone kwartalne stężenia ołowiu. Zaobserwowano, że stężenia ołowiu zmierzone na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji, poza dwoma badaniami, kształtują się wyżej niż na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją. Przy czym najwyższe w całym okresie badawczym stężenia ołowiu zmierzono na składowisku S-O w II kwartale 2005 r. Stwierdzono także, iż stężenia na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją, poza dwoma badaniami, były znacząco niższe niż na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją.



Rysunek 34. Kwartalne stężenia ołowiu w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007

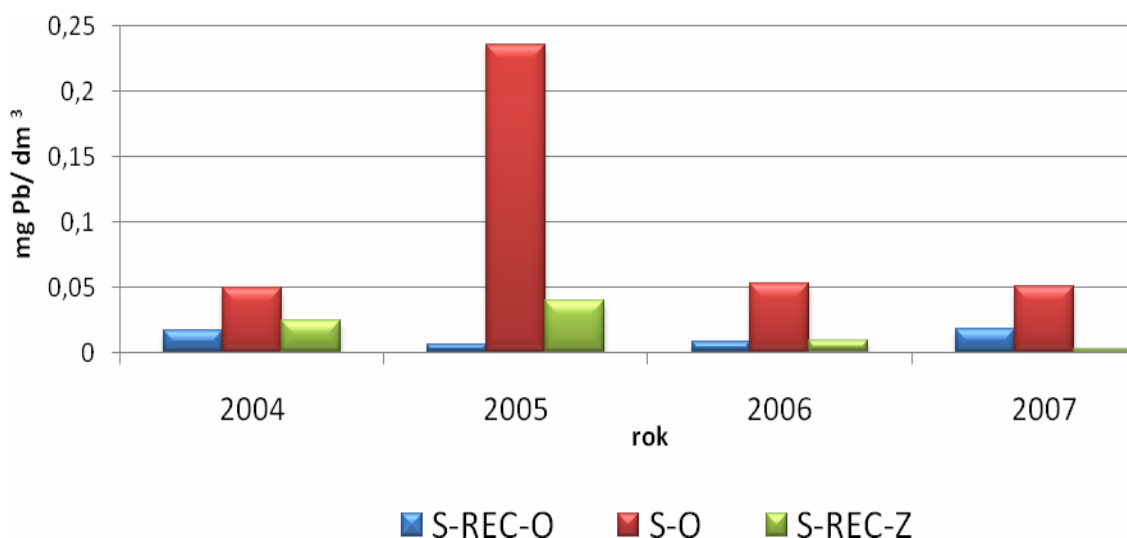
Wyliczono także średnie roczne stężenia ołowiu dla poszczególnych składowisk. Przedstawia je tabela nr 23. Na wykresie (rys. 35) przedstawiono graficznie wyliczone średnie. Wyliczone średnie roczne stężenia ołowiu potwierdzają, iż na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji

stężenia ołowiu dla wszystkich lat badawczych są znacznie wyższe niż średnie wyliczone dla składowisk z recyrkulacją tj. S-REC-O i S-REC-Z.

Tabela 23. Średnie roczne stężenia ołowiu w mg Pb/dm³ w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	Średnia			
	Rok 2004	Rok 2005	Rok 2006	Rok 2007
S-REC-O	0,0170	0,0063	0,0078	0,0183
S-O	0,0493	0,2360	0,0525	0,0488
S-REC-Z	0,0243	0,0400	0,0087	0,0013

Średnie roczne stężenia ołowiu dla składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recyrkulacją wskazują na obniżanie się tych stężeń w poszczególnych latach badawczych. Pomimo to w latach 2004 – 2006 są one wyższe niż średnie określone dla składowiska S-REC-O tj. otwartego z recyrkulacją. Na składowisku S-REC-O brak jest jednoznacznych trendów. W roku 2005 średnie stężenie ołowiu wyraźnie obniża się w stosunku do roku 2004, w roku 2006 minimalnie wzrasta, by w roku 2007 osiągnąć wyższą wartość niż w roku 2004 .



Rysunek 35. Średnie roczne stężenia ołowiu w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Porównując uzyskane dane z danymi określonymi w literaturze i zawartymi w tabeli 13 stwierdzono, że wyliczone średnie roczne są niższe niż dane określone w literaturze. W przypadku danych kwartalnych, to dla składowiska S-O tj. bez recyrkulacji mieszczą się

one w przedziale określonym w literaturze, a w przypadku składowisk z recyrkulacją S-REC-O i S-REC-Z część wyników leży poniżej przedziału określonego w literaturze. Warunki panujące w składowisku S-O tj. bez recyrkulacji (otwarta kwatera) sprzyjają wymywaniu ołowiu. Warunki te, to generalnie wyższy odczyn oraz doprowadzanie dobrze natlenionej wody deszczowej.

11.1.7. Miedź

W tabeli 32 przedstawiono oznaczone w poszczególnych kwartałach badanych lat 2004 - 2007 stężenia miedzi. Natomiast na wykresie (rys.36) przedstawiono graficznie oznaczone kwartalne stężenia miedzi. Zaobserwowano, że w przypadku składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recyrkulacją stężenia miedzi kształtują się następująco: wzrost przez kolejne i 6 kwartałów (od II kwartału 2004 do III kwartału 2005) aż do poziomu $0,111 \text{ mg Cu/dm}^3$, następnie obniżenie się stężenia, a następnie począwszy od II kwartału 2006 r. znów wzrost aż do osiągnięcia w III kwartale 2007 r. poziomu $0,108 \text{ mg Cu/dm}^3$, po czym znowu nastąpiło obniżenie stężenia. W przypadku składowiska S-REC-O tj. otwartego z recyrkulacją sytuacja kształtuje się inaczej, po osiągnięciu w III kwartale 2004 r. poziomu $0,116 \text{ mg Cu/dm}^3$ przez następne 3 kwartały stężenie obniża się do poziomu $0,001 \text{ mg Cu/dm}^3$, przez kolejne dwa kwartały utrzymuje się na takim samym poziomie, po czym przez 2 kolejne kwartały wzrasta i do końca okresu badawczego naprzemiennie wzrasta i obniża się. Na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji obserwujemy podobnie jak na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją wzrost stężenia miedzi w okresie od II kwartału 2004 r. do II kwartału 2005 r., następnie obniżanie się stężenia przez 2 kwartały, wzrost, obniżenie się, wzrost i w końcu w I kwartale 2007 r. obniżenie się stężenia do poziomu $0,01 \text{ mg Cu/dm}^3$, która to wartość utrzymała się do końca okresu badawczego.

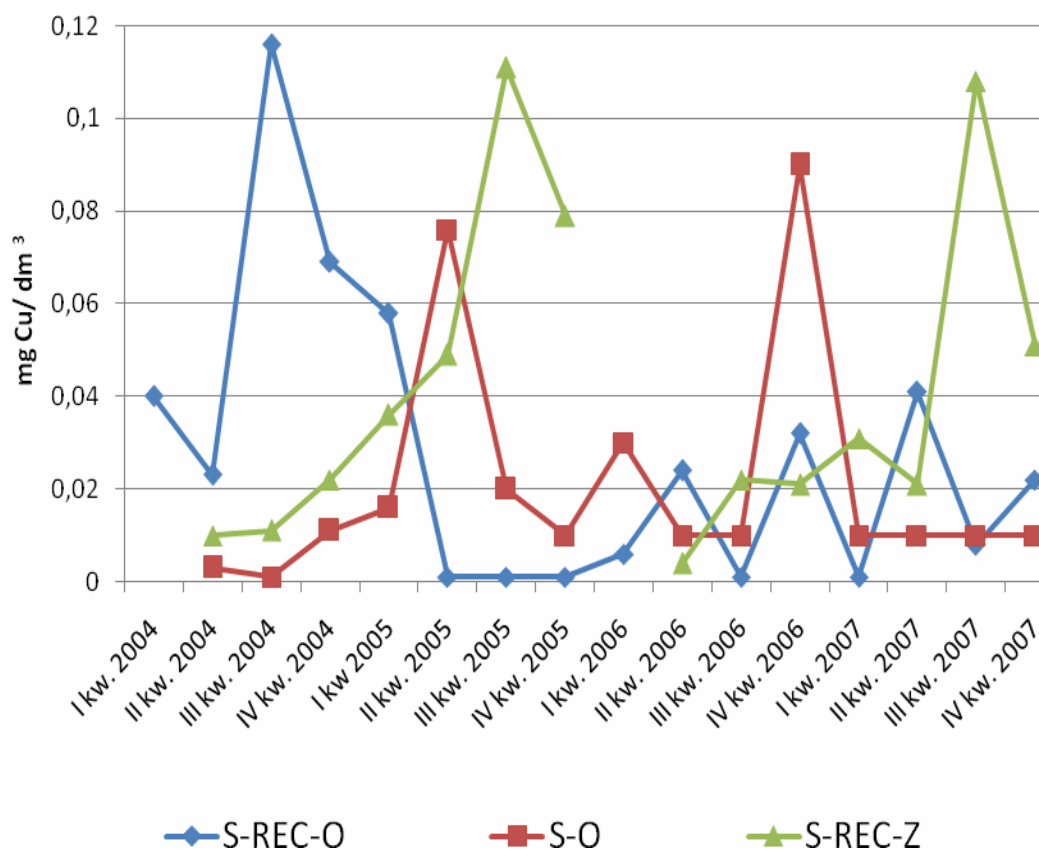
Wyliczono także średnie roczne stężenia miedzi dla poszczególnych składowisk. Przedstawia je tabela nr 24. Na wykresie (rys. 37) przedstawiono graficznie wyliczone średnie.

Tabela 24. Średnie roczne stężenia miedzi w mg Cu/dm^3 w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	Średnia			
	Rok 2004	Rok 2005	Rok 2006	Rok 2007
S-REC-O	0,0620	0,0150	0,0156	0,018
S-O	0,0050	0,0305	0,0325	0,008

S-REC-Z	0,0143	0,0688	0,0157	0,053
---------	--------	--------	--------	-------

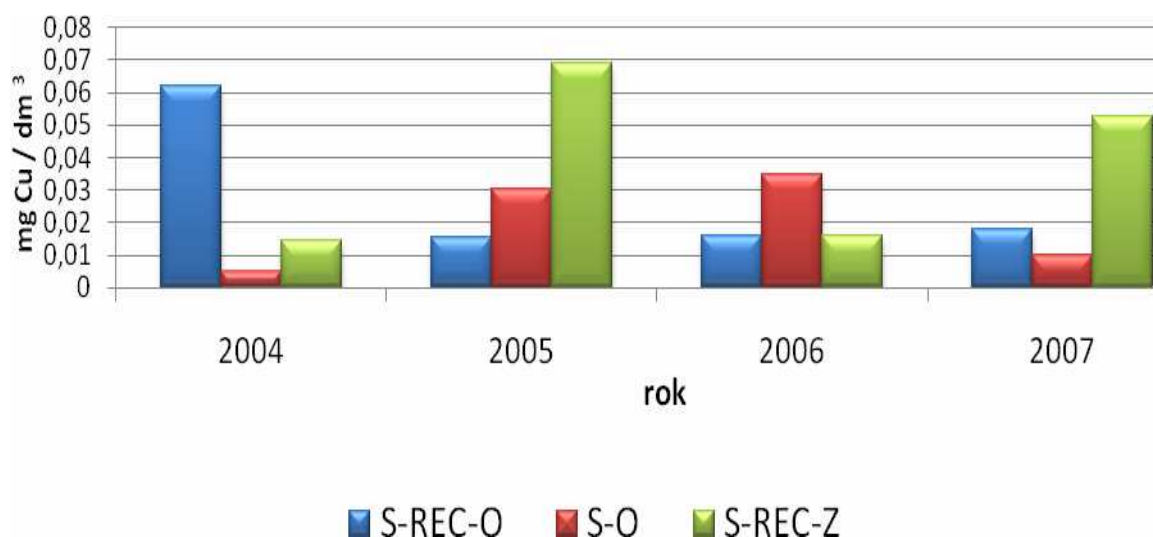
Analiza średnich rocznych stężeń miedzi wskazuje na wyraźny trend występujący na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją, gdzie w latach 2005 - 2007 wystąpiło wyraźne obniżenie stężenia miedzi w stosunku do roku 2004. W przypadku składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recyrkulacją, w pierwszym roku badawczym stężenia miedzi kształtują się wyraźnie poniżej stężeń występującej na składowisku S-REC-O, w roku 2005 wyraźnie powyżej stężeń występujących na składowisku S-REC-O, w roku 2006 są prawie identyczne jak na składowisku S-REC-O, a w 2007 r. znów wyraźnie wyższe niż na składowisku S-REC-O.



Rysunek 36. Kwortalne stężenia miedzi w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji najniższe stężenia zaobserwowano w roku 2004, w latach 2005-2006 wzrosły one znacznie, po czym w roku 2007 znów obniżyły się.

Zauważyć trzeba jednak, że najwyższe stężenia miedzi stwierdzone na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji były o połowę niższe niż te stwierdzone dla składowisk z recyrkulacją, czyli S-REC-O i S-REC-Z. Porównując uzyskane dane z danymi określonymi w literaturze zawartymi w tabeli 13 stwierdzono, iż oznaczone stężenia kwartalne nie przekroczyły maksymalnych stężeń określonych w literaturze. Także średnie roczne stężenia były niższe niż stężenia określone w literaturze. Trudno też dopatrzeć się systematyki w czasie, ponieważ miedź jest łatwo podatna na utlenianie lub redukcję, co wpływa na wymywanie do odcieku.



Rysunek 37. Średnie roczne stężenia miedzi w odciekach badanych składowisk w latach 2004 - 2007

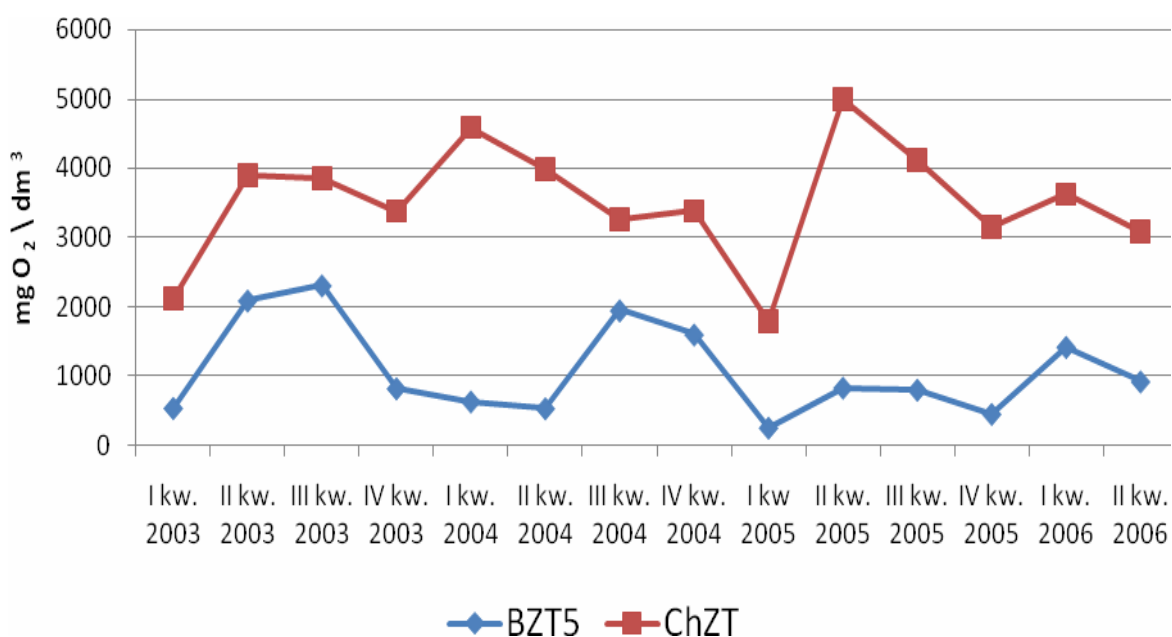
11.1.8. Stosunek BZT₅ do ChZT

Dla składowiska S-REC-O tj. otwartego z recyrkulacją w okresie od pierwszego kwartału 2004 r. do drugiego kwartału 2006 r. prowadzono badania stężeń ChZT i BZT₅. Wyniki tych badań przedstawia tabela 25. Natomiast na wykresie (rys.38) przedstawiono graficznie stwierdzone stężenia ChZT i BZT₅.

Tabela 25. Stężenia BZT₅ i ChZT określone w okresie I kwartał 2004 r. – II kwartał 2006 r. na składowisku S-REC-O

	I kw. 2004	II kw. 2004	III kw. 2004	IV kw. 2004	I kw. 2005	II kw. 2005	III kw. 2005	IV kw. 2005	I kw. 2006	II kw. 2006
BZT ₅ w mgO ₂ /dm ³	630	530	1950	1600	250	830	800	450	1420	920
ChZT w mgO ₂ /dm ³	4589	3985	3256	3386	1791	4995	4118	3151	3624	3088

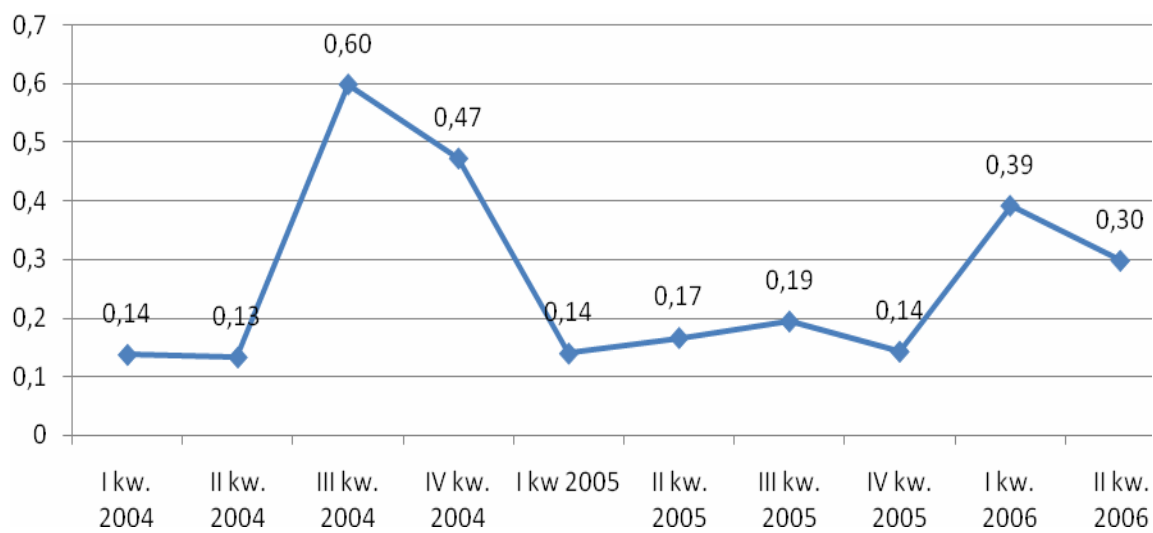
W przypadku ChZT porównując dane przedstawione w tabeli 25 z danymi literaturowymi zawartymi w tabeli 12 należy stwierdzić, iż oznaczone kwartalne stężenia mieszczą się w przedziale dla fazy metanowej. W przypadku BZT₅ sytuacja kształtuje się inaczej, tylko w czterech przypadkach (I i II kwartale 2004 r., I i IV kwartale 2005 r.) oznaczone stężenia kwartalne mieszczą się w przedziale dla fazy metanowej wynikającej z danych literaturowych (tabela 12). W pozostałych kwartałach oznaczone stężenia zostały przekroczone, przy czym w III i IV kwartale 2004 r. oraz w I kwartale 2006 r. ponad dwukrotnie.



Rysunek 38. Stężenia BZT₅ i ChZT w okresie I kwartał 2004 r. – II kwartał 2006 r. na składowisku S-REC-O

Na wykresie (rys. 39) przedstawiono wyliczony stosunek BZT₅ do ChZT. Stosunek BZT₅ do ChZT świadczy o produkcji węgla podatnego na fermentację. W dwóch pierwszych kwartałach roku 2004 stosunek BZT₅ do ChZT kształtował się poniżej 0,2. Wartość ta jest

charakterystyczna dla stabilnej fazy metanowej. W kolejnych dwóch kwartałach stosunek BZT₅ do ChZT przekroczył wartość 0,4, która jest charakterystyczna dla fazy kwaśnej. Przez cały rok 2005 wszystkie wyliczone wartości kształtowały się znów poniżej 0,2. W pierwszych dwóch kwartałach 2006 r. znów zaobserwować można wzrost stosunku BZT₅ do ChZT.



Rysunek 39. Stosunek BZT₅ do ChZT w okresie I kwartał 2004 r. – II kwartał 2006 r. na składowisku S-REC-O

Tabela 26. Kwartalne wartości odczynu w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	I kw. 2004	II kw. 2004	III kw. 2004	IV kw. 2004	I kw. 2005	II kw. 2005	III kw. 2005	IV kw. 2005	I kw. 2006	II kw. 2006	III kw. 2006	IV kw. 2006	I kw. 2007	II kw. 2007	III kw. 2007	IV kw. 2007
S-REC-O	8,0	8,0	7,9	7,9	7,8	7,9	8,1	7,9	7,9	8,2	8,0	8,0	7,9	7,9	7,9	7,9
S-O	b.d.	7,76	8,32	8,02	8,32	7,86	8,38	8,74	8,15	b.d.	8,78	7,29	7,31	7,09	8,0	7,65
S-REC-Z	b.d.	7,4	7,8	8,0	7,6	7,7	7,6	b.d.	b.d.	7,6	7,7	7,8	7,8	7,4	7,8	7,9

b.d. – brak danych

Tabela 27. Kwartalne wartości przewodności elektrolitycznej w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 – 2007

Oznaczenie składowiska	I kw. 2004	II kw. 2004	III kw. 2004	IV kw. 2004	I kw. 2005	II kw. 2005	III kw. 2005	IV kw. 2005	I kw. 2006	II kw. 2006	III kw. 2006	IV kw. 2006	I kw. 2007	II kw. 2007	III kw. 2007	IV kw. 2007
S-REC-O	24400	22800	21400	b.d.	11010	19965	20800	20700	17790	19720	17270	21600	21500	20500	22900	21400
S-O	b.d.	2000	800	4850	5620	10230	7050	7840	13380	5000	8470	8678	651	1256	447	3654
S-REC-Z	b.d.	19950	23850	12900	9560	26970	29450	34000	b.d.	27700	26900	29500	28400	29600	27200	32400

b.d. – brak danych

Tabela 28. Kwartalne stężenia ogólnego węgla organicznego w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	I kw. 2004	II kw. 2004	III kw. 2004	IV kw. 2004	I kw. 2005	II kw. 2005	III kw. 2005	IV kw. 2005	I kw. 2006	II kw. 2006	III kw. 2006	IV kw. 2006	I kw. 2007	II kw. 2007	III kw. 2007	IV kw. 2007
S-REC-O	1270	1780	1460	2704	550	1200	1171	992	1438	895	887	1016	990	944	396	1107
S-O	b.d.	13,56	16,59	50,83	667	14,35	125,7	219,4	529	465	528	303	5,2	12,9	35,9	123
S-REC-Z	b.d.	3066	2490	508	984	1156	1871	2800	b.d.	882	2203	2070	2926	1280	1340	3226

b.d. – brak danych

Tabela 29. Kwartalne stężenia cynku w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	I kw. 2004	II kw. 2004	III kw. 2004	IV kw. 2004	I kw. 2005	II kw. 2005	III kw. 2005	IV kw. 2005	I kw. 2006	II kw. 2006	III kw. 2006	IV kw. 2006	I kw. 2007	II kw. 2007	III kw. 2007	IV kw. 2007
S-REC-O	0,180	0,322	0,172	0,069	0,024	0,100	0,068	0,114	0,124	0,080	0,136	0,082	0,095	0,350	0,319	0,16
S-O	b.d.	0,039	0,014	0,096	0,070	0,208	0,025*	0,060	0,130	0,025*	0,025*	0,090	0,025*	0,025*	0,025*	0,025*
S-REC-Z	b.d.	0,290	0,250	0,331	0,335	1,160	1,070	1,663	b.d.	0,290	0,230	0,549	0,252	0,184	0,636	0,597

* - podany wynik ustalono jako połowę granicy oznaczalności, aby nie zawyżać wartości, gdyż uzyskane oznaczenie było poniżej granicy oznaczalności.

Tabela 30. Kwartalne stężenia chromu w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	I kw. 2004	II kw. 2004	III kw. 2004	IV kw. 2004	I kw. 2005	II kw. 2005	III kw. 2005	IV kw. 2005	I kw. 2006	II kw. 2006	III kw. 2006	IV kw. 2006	I kw. 2007	II kw. 2007	III kw. 2007	IV kw. 2007
S-REC-O	0,197	0,872	0,476	0,568	0,261	0,4	0,347	0,298	0,466	0,511	0,322	0,411	0,495	0,431	0,553	0,604
S-O	b.d.	0,0005*	0,005*	0,005*	0,01	0,002	0,001	0,026	0,003	0,03	0,015	0,023	0,001	0,02	0,011	0,031
S-REC-Z	b.d.	0,13	0,32	0,066	0,407	0,74	1,31	1,668	b.d.	1,37	1,61	3,182	2,321	2,264	3,24	4,05

* - podany wynik ustalono jako połowę granicy oznaczalności, aby nie zawyżać wartości, gdyż uzyskane oznaczenie było poniżej granicy oznaczalności.

Tabela 31. Kwartalne stężenia ołowiu w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	I kw. 2004	II kw. 2004	III kw. 2004	IV kw. 2004	I kw. 2005	II kw. 2005	III kw. 2005	IV kw. 2005	I kw. 2006	II kw. 2006	III kw. 2006	IV kw. 2006	I kw. 2007	II kw. 2007	III kw. 2007	IV kw. 2007
S-REC-O	0,012	0,034	0,005	b.d.	0,013	0,002	0,003	0,007	0,008	0,022	0,0005*	0,0005*	0,01	0,032	0,016	0,015
S-O	b.d.	0,028	0,028	0,092	0,152	0,512	0,04	0,24	0,06	0,03	0,06	0,06	0,005*	0,03	0,03	0,13
S-REC-Z	b.d.	0,027	0,036	0,01	0,071	0,02	0,057	0,012	b.d.	0,015	0,005	0,006	0,0013*	0,0013*	0,0013*	0,0013*

* - podany wynik ustalono jako połowę granicy oznaczalności, aby nie zawyżać wartości, gdyż uzyskane oznaczenie było poniżej granicy oznaczalności.

Tabela 32. Kwartalne stężenia miedzi w odciekach z badanych składowisk w latach 2004 - 2007

Oznaczenie składowiska	I kw. 2004	II kw. 2004	III kw. 2004	IV kw. 2004	I kw. 2005	II kw. 2005	III kw. 2005	IV kw. 2005	I kw. 2006	II kw. 2006	III kw. 2006	IV kw. 2006	I kw. 2007	II kw. 2007	III kw. 2007	IV kw. 2007
S-REC-O	0,040	0,023	0,116	0,069	0,058	0,001	0,0005*	0,0005*	0,006	0,024	0,0005*	0,032	0,001	0,041	0,008	0,022
S-O	b.d.	0,003	0,001	0,011	0,016	0,076	0,020	0,010	0,030	0,005*	0,005*	0,090	0,005*	0,005*	0,010	0,010
S-REC-Z	b.d.	0,010	0,011	0,022	0,036	0,049	0,111	0,079	b.d.	0,004	0,022	0,021	0,031	0,021	0,108	0,051

* - podany wynik ustalono jako połowę granicy oznaczalności, aby nie zawyżać wartości, gdyż uzyskane oznaczenie było poniżej granicy oznaczalności.

11.2. Badania gazu

11.2.1. Składowisko S-O

W tabeli 33 przedstawiono procentową zawartość metanu w gazie składowiskowym badanym na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2005 - 2007.

Tabela 33. Zawartość metanu w gazie składowiskowym na składowisku S-O
tj. bez recyrkulacji w latach 2005 - 2007

	Zawartość metanu w %											
miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
rok												
2005		35,8	31,4	30,4	33,7	32,0	34,4	33,6	35,7	42,1	44,1	42,1
2006	43,3	41,2	42,8	34,6	36,6	37,0	37,3	37,0	38,0	39,4	36,4	34,2
2007	44,0	41,4	38,2	31,4	36,0	33,2	36,8	35,4	36,2	35,2	36,1	30,1

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 33 zawartość metanu kształtowała się w roku 2005 w przedziale 30,4 - 44,1%, w roku 2006 w przedziale 34,2 - 43,3%, w roku 2007 w przedziale 30,1 - 44,0%. Stąd też różnice w procentowej zawartości w poszczególnych miesiącach sięgają maksymalnie 14%. W związku, z tym dokonano porównania średnich wartości metanu uzyskiwanych w poszczególnych latach i stwierdzono, że brak jest istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi latami, gdyż średnie te kształtowały się następująco:

2005 r. - 37,2% ,

2006 r. - 38,1%,

2007 r. – 36,2%.

Porównując uzyskane wyniki z danymi literaturowymi (tabela15) należy stwierdzić, iż zmierzone wartości metanu są charakterystyczne dla fazy niestabilnej fermentacji metanowej. Aby potwierdzić tą obserwację konieczna jest analiza pozostałych składników gazu składowiskowego: dwutlenku węgla i tlenu.

W tabeli 34 przedstawiono procentową zawartość dwutlenku węgla w gazie składowiskowym badanym na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2005 - 2007. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 34 zawartość ta kształtowała się w roku 2005 w przedziale 26,4 - 36,2%, w roku 2006 w przedziale 26,1 – 38,2%, w roku 2007 w przedziale 33,5 – 43,2%.

Tabela 34. Zawartość dwutlenku węgla w gazie składowiskowym na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2005 - 2007

Stężenia dwutlenku węgla w %												
miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
rok												
2005		33,3	29,5	28,4	32,2	26,4	31,4	32,6	28,4	32,4	36,2	35,1
2006	35,1	36,6	35,3	33,1	34,0	34,4	35,0	33,1	36,2	26,1	38,2	33,1
2007	37,0	43,2	40,1	33,5	41,0	34,1	38,0	36,2	38,1	38,4	38,3	33,6

Obliczono także średnie roczne, które ukształtowały się następująco:

2005 r. - 31,45% ,

2006 r. - 34,18%,

2007 r. – 37,63%.

Z przedstawionych średnich wynika, że zawartość dwutlenku węgla w badanych latach z roku na rok wzrastała. Nie jest to typowe zjawisko dla fazy niestabilnej fermentacji metanowej, gdyż zgodnie z danymi literaturowymi (tabela 15) wartości te winny obniżać się.

W tabeli 35 przedstawiono procentową zawartość tlenu w gazie składowiskowym badanym na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2005 - 2007. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 35 zawartość ta kształtowała się w roku 2005 w przedziale 0,8 - 2,6%, w roku 2006 w przedziale 0 – 0,9%, w roku 2007 w przedziale 0,1 – 0,6%.

Tabela 35. Zawartość tlenu w gazie składowiskowym na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2005 - 2007

Zawartość tlenu w %												
miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
rok												
2005		2,3	2,1	2,6	1,7	1,9	1,8	1,9	0,8	1,1	0,9	0,8
2006	0,9	0,6	0,8	0,8	0,7	0,6	0,8	0,6	0,8	0,4	0,0	0,6
2007	0,4	0,6	0,5	0,6	0,6	0,4	0,1	0,3	0,4	0,6	0,4	0,6

Obliczono także średnie roczne, które ukształtowały się następująco:

2005 r. - 1,63% ,

2006 r. - 0,63%,

2007 r. – 0,46%.

Z przedstawionych średnich wynika, że zawartość tlenu w gazie w badanych latach z roku na rok obniżała się. Ta obserwacja potwierdzałaby, iż składowisko znajdowało się w fazie niestabilnej fermentacji metanowej.

Mimo, że zawartość metanu na badanym składowisku nie przekroczyła 45% firma eksploatująca instalacje do produkcji energii elektrycznej włączyła te studnie do posiadanego systemu odbioru gazu uznając, iż przy obniżających się zawartościach metanu w dotychczasowych studniach, te będą dobrym uzupełnieniem. Nie bez znaczenia był również fakt, że emisja gazu składowiskowego w okresie badawczym, kształtowała się na tyle wysoko, iż mógł być on włączony do systemu odzysku.

11.2.2. Składowisko S-REC-Z

Na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją system odgazowania został tak zbudowany, że pomiar składu gazu dokonywany jest na wejściu do instalacji i jest on badany codziennie. Stąd też w tabeli 36 przedstawiono średnią miesięczną procentową zawartość metanu w gazie składowiskowym badanym na składowisku zamkniętym z recyrkulacją w latach 2004 - 2007.

Tabela 36. Średnia miesięczna zawartość metanu w gazie składowiskowym na składowisku S-REC-Z w latach 2004 - 2007

miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
rok												
2004	56,0	55,0	47,0	49,0	45,0	47,0	45,0	45,0	50,0	45,0	43,0	51,0
2005		55,0	53,0	50,0	49,0	40,0	44,0	48,0	40,0	47,0	38,0	46,0
2006	57,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
2007	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 36 zawartość ta kształtowała się w roku 2004 w przedziale 43 - 55%, w roku 2005 w przedziale 38 – 55%, w roku 2006 począwszy od miesiąca lutego osiągnęła wartość 60%, która to wartość utrzymywała się przez cały rok 2007. Porównując uzyskane dane z danymi literaturowymi należy stwierdzić, iż zawartości metanu osiągnęły poziom charakterystyczny dla fazy metanowej. Również emisja gazu składowiskowego była na tyle wysoka, iż pozwalała na jego wykorzystanie energetyczne.

11.2.3. Składowisko S-REC-O

W tabeli 37 przedstawiono procentową zawartość metanu w gazie składowiskowym badanym w dwóch kominach na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją w latach 2005 - 2007.

Tabela 37. Zawartość metanu w kominku nr 6 i 9 na składowisku S-REC-O
tj. otwartym z recyrkulacją w latach 2005 - 2007

Zawartość metanu w kominku 6 w %													
miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Średnia
rok													
2005		14,5	0,1	8	3,3	0,1	29,2	0,1	0,1	2,6	0,1	9,4	6,1
2006	12,9	0,1	5,8	4,4	33,4	0,1	2,5	0,1	5,4	0,1	7,3	5,9	6,5
2007	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	13,8	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1,2
Zawartość metanu w kominku 9 w %													
miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Średnia
rok													
2005		16	22,3	10,2	14,5	15	33,9	13,6	35	25	19	6,6	19,2
2006	9,2	9,3	18,9	11,8	28,5	25	33,9	12,4	0,1	8,9	0,1	0,1	13,2
2007	8,7	0,8	8,9	7,2	0,1	0,6	1,2	1,3	4,1	0,8	4,2	1,3	3,3

Analizując dane zawarte w tabeli 37 należy stwierdzić, że zarówno wartości oznaczone w poszczególnych miesiącach, jak też wyliczone średnie wskazują, iż zawartość metanu w kominku 9 była wyższa niż w kominku 6. Przy czym w przypadku kominka 6 w latach 2005 - 2006 średnia zawartość metanu kształtowała się na podobnym poziomie, by w roku 2007 obniżyć się do wartości 1,2%. W przypadku kominka 9 przez cały badany okres średnia zawartość metanu obniżała się, przy czym w roku 2007 zawartość ta obniżyła się prawie o 10%. Porównując uzyskane dane do danych literaturowych (tabela 15) stwierdzić można, iż średnia roczna zawartość metanu w kominku 6 kształtowała się w latach 2005 - 2006 jak dla fazy dwutlenku węgla, a w roku 2007 jak dla fazy powietrznej. W przypadku kominka 9 wartości te kształtowały się w latach 2005 - 2006, jak dla fazy wnikania powietrza lub utleniania metanu, a w roku 2007 jak dla fazy dwutlenku węgla. Aby potwierdzić tą obserwację konieczna jest analiza pozostałych składników gazu składowiskowego tj. dwutlenku węgla i tlenu.

W tabeli 38 przedstawiono procentową zawartość dwutlenku węgla w gazie składowiskowym badanym w dwóch kominach na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją w latach 2005 - 2007.

Tabela 38. Zawartość dwutlenku węgla w kominku nr 6 i 9 na składowisku S-REC-O w latach 2004 - 2007

Zawartość dwutlenku węgla w kominku 6 w %													
Miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Średnia
Rok													
2005		7	0,1	4,7	2,8	0,1	24,4	0,1	0,1	1,5	0,1	6,1	4,3
2006	7,1	0,1	3,5	5,2	17,5	0,6	4,2	0,1	3,8	0,1	4,5	2,6	4,1
2007	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	7,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7
Zawartość dwutlenku węgla w kominku 9 w %													
Miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Średnia
Rok													
2005		3	11,5	6,6	9,2	9,1	28,3	9,1	23	15	9,6	4	11,6
2006	5,6	6,7	9,4	7,1	14,1	14	23,2	8,5	0,1	7,2	0,1	0,1	8,0
2007	3,2	0,2	3,3	2,6	0,1	0,6	0,9	0,9	2	0,5	1,9	0,7	1,4

Analizując dane z tabeli 38 należy stwierdzić, że zawartości dwutlenku węgla w kominkach 6 i 9 kształtują się w podobnej tendencji jak w przypadku metanu. Zawartość dwutlenku węgla w kominku 9 była wyższa niż w kominku 6. Średnia zawartość dwutlenku węgla w kominku 6 w latach 2005 - 2006 kształtuje się na zbliżonym poziomie, by w roku 2007 znacznie się obniżyć, a w kominku 9 z roku na rok obniża się. Porównując uzyskane dane do danych literaturowych (tabela 15) stwierdzić można, że średnia roczna zawartość dwutlenku węgla w kominku 6 kształtowała się jak dla fazy powietrznej, a w kominku 9 w latach 2005 - 2006, jak dla fazy wnikania powietrza lub dwutlenku węgla, a w roku 2007 jak dla fazy powietrznej.

W tabeli 39 przedstawiono procentową zawartość tlenu w gazie składowiskowym badanym w dwóch kominach na składowisku otwartym z recyrkulacją w latach 2005 - 2007.

Analizując dane zawarte w tabeli 39 należy stwierdzić, iż zawartości tlenu kształtują się odmiennie od zawartości metanu i dwutlenku węgla. W kominku 6 średnia roczna osiągnięta w roku 2007 jest wyższa od wartości w latach 2005 - 2006, ale średnia z 2006 r jest o 1% niższa niż średnia z 2005 r. Natomiast w kominku 9 z roku na rok średnie wartości roczne

wzrastają. Porównując uzyskane dane do danych literaturowych (tabela 15) stwierdzić można, iż średnia roczna zawartość tlenu zarówno w kominku 6, jak i w kominku 9 kształtowała się jak dla fazy powietrznej.

Tabela 39. Zawartość tlenu w kominku nr 6 i 9 na składowisku S-REC-O w latach 2004 - 2007

Zawartość tlenu w kominku 6 w %													
miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Średnia
rok													
2005		14,2	20,7	17,9	18,4	21	1,6	21	21	20	21	16	17,5
2006	15,6	21	5,8	13	4,3	21	16,3	21	20	21	20	20	16,5
2007	20,9	20,8	20,9	20,9	20,9	21	13,5	20,6	21	21	21	21	20,2
Zawartość tlenu w kominku 9 w %													
miesiąc	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Średnia
rok													
2005		16,9	16,9	18,5	16,9	16	10,1	17,8	9,8	15	16	20	15,7
2006	18,4	17,7	15,6	20,4	12,6	14	10,4	17,3	21	17	21	21	17,2
2007	17,9	20,3	17,4	18,9	20,9	21	20,3	20,1	20	21	18	20	19,6

Podsumowując uzyskane wyniki w stosunku do wszystkich składników zawartych w badanym gazie składowiskowym dla składowiska S-REC-O tj. otwartego z recyrkulacją w porównaniu z danymi literaturowymi (tabela 15) można zauważyć, że średnie roczne dla kominka 6 w latach 2005 - 2006 są zbliżone do wartości charakterystycznych dla fazy dwutlenku węgla, a dane za rok 2007 do wartości charakterystycznych dla fazy powietrznej. W przypadku kominka 9 sytuacja jest trudniejsza, gdyż o ile wartości średnich rocznych za lata 2005 - 2006 w stosunku do metanu i dwutlenku węgla mieszczą się w granicach jak dla fazy wnikania powietrza, to średnie roczne wartości tlenu jak dla tej fazy są zdecydowanie za wysokie. W odniesieniu do roku 2007 zawartości badanych składników gazu składowiskowego poza metanem osiągnęły wartości charakterystyczne dla fazy powietrznej.

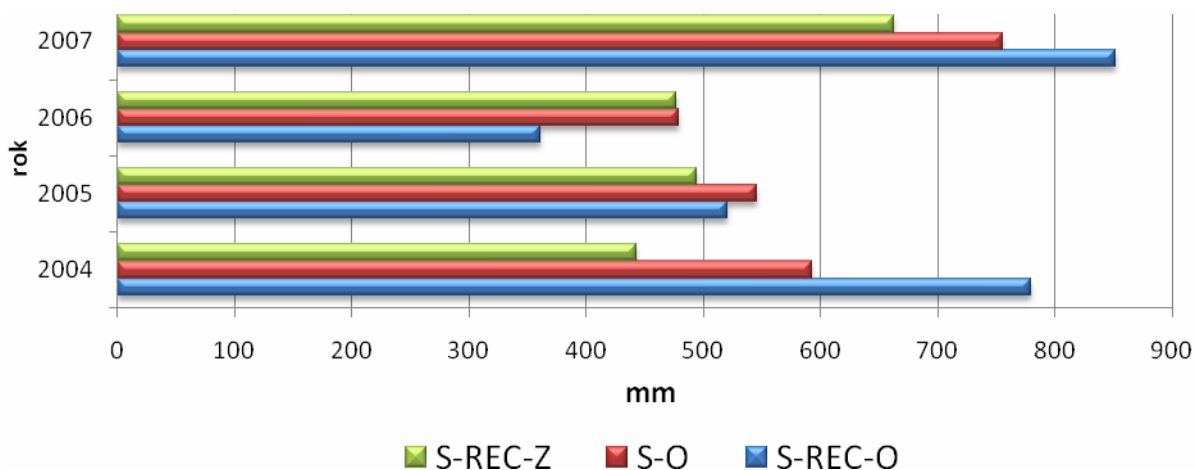
11.3. Opady atmosferyczne

W tabeli 40 oraz na wykresie (rys. 40) przedstawiono roczną sumę opadów atmosferycznych dla każdego ze składowisk. Stwierdzono, że dla wszystkich składowisk rok 2007 był rokiem o najwyższej sumie opadów atmosferycznych, zaś rok 2006 był rokiem o najniższej sumie opadów atmosferycznych w badanym czteroleciu. Najwyższą różnicę zaobserwowano na składowisku otwartym z recyrkulacją i wyniosła ona 544,9 mm, najniższą zaś na składowisku zamkniętym z recyrkulacją, gdzie wyniosła ona 185,3 mm, dla składowiska bez recyrkulacji wyniosła ona 276,6 mm.

Tabela 40. Suma rocznych opadów atmosferycznych w latach 2004 - 2007 dla badanych składowisk

Oznaczenie składowiska	Rok 2004	Rok 2005	Rok 2006	Rok 2007
S-REC-O	780,25	520,1	306,9	851,8
S-O	593,3	545,6	479,4	756,0
S-REC-Z	442,6*	494,4	477,3	662,6

*suma z 8 miesięcy



Rysunek 40. Suma opadów atmosferycznych w latach 2004 – 2007 dla badanych składowisk

11.4. Ilość powstających odcieków

Na podstawie danych literaturowych (tabela 9) wyliczono dla składowiska S-REC-O tj. otwartego z recyrkulacją ilości odcieków powstałych w latach 2005 - 2007 z powierzchni 3,87 ha składowiska, z której zbierane są odcieki do zbiornika odcieków. Wyniki zawiera tabela 41.

Tabela 41. Teoretyczna ilość odcieków powstałych z powierzchni 3,87 ha składowiska S-REC-O w latach 2005 - 2007

Rok	Ilość opadów atmosferycznych	Ilość odcieków 25% opadów atmosferycznych	Ilość odcieków z powierzchni 3,87 ha	Ilość odcieków 40% opadów atmosferycznych	Ilość odcieków z powierzchni 3,87 ha
2005	520 mm	130 mm	5031 m ³	208,0 mm	8049 m ³
2006	307 mm	76,75 mm	2970 m ³	122,8 mm	4753 m ³
2007	852 mm	213 mm	8243 m ³	340,8 mm	12882 m ³

Wydajność pompy doprowadzającej odcieki z czasy składowiska do zbiornika odcieków wynosi 34 m³/godz. W tabeli 42 przedstawiono wyliczenie maksymalnej ilości odcieków doprowadzonych do zbiornika, teoretyczne ilości odcieków powstałych z 3,87 ha składowiska oraz różnice między tymi wielkościami.

Tabela 42. Łączna ilość odcieków doprowadzonych do zbiornika odcieków na składowisku S-REC-O w latach 2005 - 2007 oraz różnice między ilością odcieków doprowadzonych do zbiornika a ilością odcieków powstałych w wyniku opadów atmosferycznych

Rok	Łączna maksymalna ilość odcieków doprowadzonych do zbiornika w m ³	Ilość odcieków z powierzchni 3,87 ha	Różnica w ilości odcieków doprowadzonych do zbiornika i powstałych w wyniku opadów atmosferycznych w m ³
2005	26318	8049 m ³	18269
2006	27402	4753 m ³	22649
2007	67850	12882 m ³	54968

Analizując dane zawarte w tabeli 42 należy stwierdzić, iż w latach 2005 - 2007 ilość odcieków doprowadzanych do zbiornika odcieków z powierzchni 3,87 ha przekraczała wielokrotnie teoretyczną ilość odcieków powstałych z tej powierzchni z opadów atmosferycznych. Różnica pomiędzy ilością odcieków powstałych w wyniku opadów

atmosferycznych a doprowadzoną do zbiornika odcieków wahała się od 18269 m³ w roku 2005 do 54968 m³ w roku 2007.

Wydajność pompy wypompowującej odcieki ze zbiornika odcieków na kwaterę wynosi 22 m³/godz, zaś powierzchnia, na którą recyrkulowane są odcieki 1,84 ha. Według dotychczasowych badań optymalną ilością odcieków recyrkulowanych jest 2 mm/dobę, co daje 730 mm/rok tj. 7300 m³/ha. W tabeli 43 przedstawiono łączną maksymalną ilość odcieków wypompowanych ze zbiornika, optymalną ilość odcieków wg wskazań literaturowych, jaka winna być doprowadzona na powierzchnię 1,84 ha, różnice między tymi wielkościami, a także o ile procent więcej doprowadzono odcieków od wartości optymalnej.

Tabela 43. Łączna ilość odcieków wypompowanych ze zbiornika odcieków na składowisku S-REC-O w latach 2005 - 2007 oraz różnice między ilością odcieków wypompowanych a optymalną ilością odcieków, która winna być doprowadzona na powierzchnię 1,84 ha

Rok	Łączna maksymalna ilość odcieków wypompowanych w m ³	Optymalna ilość odcieków w m ³ , która winna być doprowadzona na powierzchnię 1,84 ha	Różnica w ilości odcieków wypompowanych i ilości optymalnej w m ³	Ilość zawróconych odcieków większa od optymalnej w %
2005	16553	13432	3121	23
2006	22613	13432	9181	68
2007	32491	13432	19059	141

Analizując dane zawarte w tabeli 43 należy stwierdzić, iż w latach 2005 - 2007 ilość odcieków doprowadzonych na powierzchnię 1,84 ha przekroczyła optymalną wielkość wynikającą z danych literaturowych. Przy czym przekroczenie to wahało się w granicach od 23 do 141%. W tabeli 44 przedstawiono łączny czas pracy pomp doprowadzającej i wypompowującej odcieki ze zbiornika.

Tabela 44. Łączny czas pracy pompy doprowadzającej i wypompowującej odcieki do zbiornika na składowisku S-REC-O w latach 2005 - 2007

Rok	Doprowadzanie odcieków do zbiornika		Wypompowywanie odcieków ze zbiornika	
	Łączna liczba godzin pracy pompy	Wydajność pompy w m ³ /godz	Łączna liczba godzin pracy pompy	Wydajność pompy w m ³ /godz
2005	774,08*	34	735,71*	22,5
2006	805,97	34	1005,04	22,5
2007	1995,6	34	1444,07	22,5

* suma dotyczy 9 miesięcy

Z analizy danych wynika, iż w roku 2007 w stosunku do 2006 zanotowano gwałtowny o 247% wzrost czasu pracy pompy doprowadzającej odcieki z czaszy składowiska do zbiornika odcieków. Również czas pracy pompy wypompowującej odcieki ze zbiornika i odprowadzającej je na kwaterę wzrósł w roku 2007 w stosunku do roku 2006, ale był to wzrost tylko o 43%.

W tabeli 45 przedstawiono zmierzone w poszczególnych miesiącach w latach 2004 - 2007 objętości odcieków w zbiorniku odcieków. Na czerwono zaznaczono objętości przekraczające wartość 1440 m³, stanowiącą jego pojemność użytkową. Przy każdorazowym jej przekroczeniu odcieki musiały być wypompowane ze zbiornika ze względów bezpieczeństwa.

Tabela 45. Zmierzone objętości odcieków w zbiorniku odcieków na składowisku S-REC-O w latach 2004 - 2007

Miesiąc	Rok			
	2004	2005	2006	2007
styczeń	1395,4	731,1	1415,4	1615,0
luty	1542,2	1228,6	1540,7	1540,7
marzec	1626,4	1041,9	1600,3	1615,0
kwiecień	1592,5	1166,6	1478,1	793,0
maj	1300,8	1104,3	1540,7	1615,0
czerwiec	1224,1	1353,2	1353,2	1259,9
lipiec	1395,4	1228,6	1228,6	1353,2
sierpień	1225,0	1228,6	1291,3	1445,2
wrzesień	818,4	1600,3	1415,4	1415,4
październik	767,8	1291,3	1478,1	1291,3
listopad	719,8	1495,3	1540,7	1353,2
grudzień	320,4	1570,1	1415,4	301,9
ŚREDNIA	1160,7	1253,3	1441,5	1299,9

Analizując dane zawarte w tabeli 45 zaobserwować można, iż począwszy od lutego 2005 r. aż do kwietnia 2007 r. w zbiorniku nie osiągano objętości niższych niż 1000 m³. Z wyliczonych średnich wynika, iż w latach 2004 - 2006 wzrastała średnia ilość gromadzonych w zbiorniku odcieków. W roku 2007 odnotowano spadek średniej objętości gromadzonych w zbiorniku odcieków. Zauważyć należy również, iż o ile w latach 2004 - 2005 przekroczenia pojemności użytkowej zdarzały się 3-krotnie w ciągu roku, to w roku 2006 tego rodzaju przekroczenia odnotowano sześciokrotnie, a w 2007 roku pięciokrotnie. Dane z tabeli 45 należy powiązać z danymi z tabeli 44 wskazującej na wzrost czasu pracy pompy wypompowującej odcieki ze zbiornika.

11.5. Morfologia przyjmowanych odpadów

11.5.1. Składowisko S-O

W tabeli 46 przedstawiono procentowy udział poszczególnych składników w badaniach morfologicznych odpadów przyjmowanych na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2004 - 2007. Z analizy danych wynika, że skład odpadów w poszczególnych latach znacznie się od siebie różnił. Jeśli chodzi o frakcję biodegradowalną (w jej skład wchodziły odpady spożywcze pochodzenia roślinnego, zwierzęcego, papier i tektura, oraz pozostałe organiczne) to najwyższą procentową zawartość określono w roku 2004 i wyniosła ona 44,2%. W kolejnym roku spadała do 27,98%, następnie w roku 2006 wzrosła do 31,07% i w roku 2007 spadła do 27,79%. Na tej podstawie można stwierdzić, że na składowisko to dostarczana jest taka ilość odpadów biodegradowalnych, że stanowią one wystarczające zasoby pokarmowe dla rozwoju bakterii metanowych.

Tabela 46. Procentowy udział poszczególnych składników w badaniach morfologicznych odpadów przyjmowanych na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji w latach 2004 - 2007

Nazwa składnika	2004	2005	2006	2007
odpady spożywcze pochodzenia roślinnego	20,9	0,12	0	5,31
odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego	2,7	1,02	0	0
odpady papieru i tektury	7,7	15,87	31,07	7,88
odpady tworzyw sztucznych	16,9	34,94	20,27	12,40
odpady materiałów tekstylnych	4,6	10,09	0	0
odpady szkła	8,6	4,29	0	2,80
odpady metali	3,4	0,80	6,06	6,91
odpady organiczne pozostałe	12,9	10,97	0	14,60
odpady mineralne pozostałe	7,1	6,21	30,39	16,20
frakcja drobna < 10 mm	15,2	15,70	12,22	33,90

11.5.2. Składowisko S-REC-O

W tabeli 47 przedstawiono procentowy udział poszczególnych składników w badaniach morfologicznych odpadów przyjmowanych na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją w latach 2005 - 2007. Z analizy danych wynika, że również w tym wypadku skład odpadów w poszczególnych latach znacznie się od siebie różnił. Jeśli chodzi o frakcję biodegradowalną (w jej skład wchodzi odpady spożywcze pochodzenia roślinnego, zwierzęcego, papier i tektura, oraz pozostałe organiczne) to najwyższą procentową zawartość określono w roku 2005 i wyniosła ona 45,1%. W kolejnych latach spadła ona znacząco do 18,09% w roku 2006 i 9,82% w roku 2007. W roku 2005 i 2006 przeprowadzono również badanie wilgotności odpadów. Wilgotność ta wyniosła odpowiednio 29,99% i 24,13%. Prowadzone badania pokazały duże różnice w ilości dostarczanych na składowisko odpadów biodegradowalnych stanowiących źródło pokarmu dla bakterii metanowych produkujących metan.

Tabela 47. Procentowy udział poszczególnych składników w badaniach morfologicznych odpadów przyjmowanych na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją w latach 2005 - 2007

Nazwa składnika	2005	2006	2007
odpady spożywcze pochodzenia roślinnego	13,7	0	0
odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego	8,1	0	0
odpady papieru i tektury	4,1	6,57	9,82
odpady tworzyw sztucznych	2,8	32,95	11,10
odpady materiałów tekstylnych	1,2	27,37	1,78
odpady szkła	3,9	2,66	12,50
odpady metali	2,5	2,19	0
odpady organiczne pozostałe	19,2	11,52	0
odpady mineralne pozostałe	12,4	0,74	37,00
frakcja drobna < 10 mm	32,1	16,00	27,8

11.6. Podsumowanie i wnioski

- Przez cały okres badawczy na składowisku S-REC-O tj. otwartym z recyrkulacją odnotowujemy niższe średnie roczne stężenia dla ogólnego węgla organicznego i cynku niż określone dla składowiska S-REC-Z tj. zamkniętego z recyrkulacją. Niższe średnie roczne na składowisku S-REC-O w stosunku do S-REC-Z

odnotowano, poza rokiem 2004, także w przypadku przewodności elektrolitycznej i chromu oraz (w tym wypadku poza rokiem 2007) dla ołowiu. Wyjaśnieniem tej obserwacji może być wpływ opadów atmosferycznych, które rozcieńczają odcieki.

- W składowiskach z recyrkulacją S-REC-O i S-REC-Z notujemy wyższe niż na składowisku S-O tj. bez recyrkulacji przewodnictwo elektrolityczne, które należy powiązać z dostarczeniem do czaszy składowiska zwiększonej ilości wody, co zwiększa ługowanie soli (aniony i kationy), które nie adsorbują się na stałych odpadach.
- Przy recyrkulacji zwiększone są również stężenia ogólnego węgla organicznego, co jest korzystne. Również w tym przypadku obserwację tą należy powiązać ze zwiększoną ilością wody dostarczaną do czaszy składowiska, co prowadzi do wzmożenia procesów biochemicznych, szczególnie hydrolizy. Powoduje to powstawanie większej ilości kwasów organicznych, z których część nie jest przekształcana w metan i wypływa z odciekami.
- W przypadku składowisk z recyrkulacją S-REC-O i S-REC-Z odnotowujemy także wyższe stężenia jonów metali w odciekach, które wpływają na wyższe wartości przewodnictwa elektrolitycznego.
- Biorąc jednak pod uwagę stężenia metali w odciekach, recyrkulacja jest korzystna, gdyż odciek krąży z niewiele większym stężeniem, podczas gdy w zwykłym składowisku wyprowadzamy problematyczne metale poza składowisko z odciekami.
- Na składowisku S-REC-Z tj. zamkniętym z recyrkulacją zaobserwowano w lutym 2006 r. największy korzystny wzrost zawartości metanu do 60% i utrzymywanie się go na tym poziomie przez cały rok 2007. Podczas gdy na składowisku bez recyrkulacji nie zaobserwowano tak wysokich stężeń metanu.
- Na składowiskach S-O i S-REC-Z, na których odpady składowane są nadpoziomowo wartości stężeń metanu w gazie oraz jego emisja kształtowały się w taki sposób, że możliwe było jego energetyczne wykorzystanie.

- Na składowisku S-REC-O, na którym odpady składowane są podpoziomowo zanotowano, co prawda wzrosty zawartości metanu w poszczególnych miesiącach w latach 2005 i 2006, ale w roku 2007 nastąpił spadek zawartości metanu. W przypadku średnich rocznych w całym okresie badawczym tj. w latach 2005 - 2007 odnotowuje się spadek zawartości metanu, przy czym w roku 2007 jest on bardzo gwałtowny. Spadek ten należy połączyć z dostarczeniem do czaszy składowiska nadmiaru wody tzn. o 141 % więcej odcieków niż optymalna ilość dla fermentacji podawana w literaturze.
- Duży nadmiar wody wymywa frakcje biodegradowalną zanim ulegnie fermentacji. Wyższe stężenie frakcji biodegradowalnych zostały stwierdzone w odciekach.
- W prowadzonych badaniach ustalono wyższe wartości przewodnictwa elektrolitycznego, stężeń OWO, cynku i chromu w przypadku składowisk, w których prowadzona jest recyrkulacja odcieków tj. S-REC-O i S-REC-Z, co wskazuje na intensywniejsze przemiany w stosunku do składowiska bez recyrkulacji S-O.
- Prowadzone badania wskazują, że ilość zawracanych odcieków musi być powiązana z procesami biochemicznymi zachodzącymi w składowisku. Dostarczanie wody powinno być zoptymalizowane tak, aby nastąpiła intensyfikacja procesów chemicznych i biochemicznych, ale nie wystąpiło wymycie frakcji biodegradowalnych. Z tego względu składowiska z recyrkulacją są efektywniejsze.

12. Literatura

[1] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami, M.P. nr 11 z 2003 r., poz. 159

[2] Raport składowanie odpadów w Polsce

[3] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami, M.P. nr 90 z 2006 r., poz. 946

[4] A. Jędrzejczak, R. Szpadt, *Określenie metodyki badań składu sitowego, morfologicznego i chemicznego odpadów komunalnych* www.mos.gov.pl

- [5] K.U. Heyer, *Emissionsreduzierung in der Deponienachsorge*, Hamburger Berichte 21, Verlag Abfall aktuell, 2003, s. 13-62
- [6] W. Elling, *Problem der Vorabschätzung von Sickerwasseremissionen in Sickerwasser aus Mülldeponien – Einflüsse und Behandlung*, Veröffentlichungen des Institutes für Stadtbauwesen der TU Braunschweig, **39** (1985)
- [7] F. Schuchardt, *Verlauf der Kompostierungsprozesse in Abhängigkeit von technischen, physikalischen und chemischen Rahmenbedingungen*, **Haus der Technik**, Essen **04/88**
- [8] B. Weber, *Gas- und Wasserhaushalt von Deponien*, **Abfallwirtschafts-Jurnal**, **1** (1993), s.29
- [9] I. Schneider, *Beschleunigung der anaeroben Stabilisierung eines noch in Betrieb befindlichen Deponieabschnittes durch linienförmige Infiltration von gereinigtem Sickerwasser über das horizontale Gasfassungssystem*, Dissertation 2005, s. 27-32, 142-144, www.auf.uni-rostock.de/uiw/aw/forschung/promotionen.htm
- [10] Z. Sadecka, *Toksyczność i biodegradacja insektycydów w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych*, Redakcja Wydawnictw Naukowo Technicznych, Zielona Góra, 2002, s. 55-69
- [11] M. Graczyk, *Wpływ toksyczności wewnętrznej na proces fermentacji metanowej*, **Ekologia i technika**, **1** (1996), s.3-6
- [12] R.Braun, *Biogas – Methangärung*, Sprinter Verlag, 1982, s. 18-32
- [13] K. T. Dress, *Beschleunigter Stoffaustrag aus Reaktordeponien*, Dissertation 2000, s. 12-46, http://sylvester.bth.rwth-aachen.de/dissertationen/2000/59/00_59.pdf
- [14] Jr J.F. Malina, G. Polhaldt, *Desing of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*, **7** (1992), p 3-33;
wg Z. Sadecka, *Toksyczność i biodegradacja insektycydów w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych*, Redakcja Wydawnictw Naukowo Technicznych, Zielona Góra, 2002, s. 55-69
- [15] H. J. Ehrig, *Beitrag zum quantitativen und qualitativen Wasserhaushalt von Mülldeponien*, Veröffentlichungen des Institutes für Stadtbauwesen der TU Braunschweig, 2. erweiterte Auflage, **26**, (1980)
- [16] Förster, U. (1989) *Geochemical Processes in Landfills*, „The Landfillong – Reactor and Finale Storage“, Lecture Notes in Earth Sciences, Springer Verlag;
wg K. T. Dress, *Beschleunigter Stoffaustrag aus Reaktordeponien*, Dissertation 2000, s. 12-46, http://sylvester.bth.rwth-aachen.de/dissertationen/2000/59/00_59.pdf
- [17] U. Förstner, *Demobilisierung von Schwermetallen in Schlämmen und festen Abfallstoffen*, **Müll- und Abfallbeseitigung**, **4515**, (1987) s.20
- [18] K. Kruse, *Langfristiges Emissionsgeschehen von Siedlungsabfalldeponien*, In Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft TU Braunschweig, **54**, (1994)

- [19] R. Stegmann, *Die Deponie als Reaktor*, **Entsorgungspraxis**, 10, (1990), s. 567-571
- [20] H. J. Ehrig, *BMBF - Statusbericht, Teil 1 Statusbericht Deponiekörper*, Abfall- und Siedlungswasserwirtschaft der Bergischen Universität – GH Wuppertal (1995)
- [21] H.G. Ramke, *Hydraulische Beurteilung und Dimensionierung der Basisentwässerung von Deponien fester Siedlungsabfälle – Wasserhaushalt, hydraulische Kennwerte, Berechnungsverfahren*, Dissertation an der Technischen Universität Carolo – Wilhelmina, Braunschweig (1991)
- [22] D. Maak, *Überlegungen zur geforderten Wasserbilanz*, Tagungsband zum 11.ZAF-Seminar „Nachsorge von Siedlungsabfalldeponien am 26./27. September 1996 in Braunschweig. S. 145-156
- [23] H. J. Ehrig, *Sickerwasser aus Hausmülldeponien – Menge und Zusammensetzung*, Müll Handbuch, Kennziffer 4587, Lieferung 1/89, Erich Schmidt Verlag (1989)
- [24] LAGA *Sickerwasser aus Hausmüll- und Schlackendeponien*, Informationsschrift, 10/84 In: Müll Handbuch, Kennziffer 4725, Liferung 3/85, Erich Schmidt Verlag
- [25] U. Nienhaus, *Sickerwasserqualität von Altdeponien – Behandlung ohne Ende?*, **Abwassertechnik**, 2, (1997), s. 5-7
- [26] T. Christensen, P. Kjeldsen, *Basic Biochemical Proceses in Landfills*, Sanitary Landflling Procces, Technology and Environment Impact ,1989; Academic Press; wg K. T. Dress, *Beschleunigter Stoffaustrag aus Reaktordeponien*, Dissertation 2000
- [27] I. Krümpelbeck, *Untersuchungen zum langfristigen Verhalten von Siedlungsabfalldeponien*, Dissertation 1999, s. 23-25, <http://elpub.bib.uni-wuppertal.de/edocs/dokumente/fb11/diss1999/kruempelbeck/index.html>
- [28] I. Krümpelbeck, H. J. Ehrig, *Sickerwasser Menge, Zusammensetzung und Behandlung*, Müll Handbuch, Lieferung 3/01
- [29] Koss, Trapp, *Entwicklung und Tendenzen der Sickerwasserbehandlung in NWR*, Tagungsband in der Reihe Forum Siedlungswirtschaft und Abfallwirtschaft Universität Essen, 19, s. 5, www.deponie-stief.de/pdf/deponie_pdf/2003siwabehandlungnrw_kossundtrapp.pdf
- [30] *Behandlung von Deponiesickerwässern Grundlagen, Forschung und Praxis*, Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, 2002 s.16-30
- [31] G. J. Farquhar, (1982) *Aktuelle Deponietechnik – Deutsch-amerikanischer Erfahrungsaustausch*. Abfallwirtschaft an der Technischen Universität Berlin, Band 5; K. T. Dress, *Beschleunigter Stoffaustrag aus Reaktordeponien*, Dissertation 2000, s. 12-46, http://sylvester.bth.rwth-aachen.de/dissertationen/2000/59/00_59.pdf
- [32] K. Gaj, H. Cybulska, *Modelowanie emisji biogazu ze składowisk odpadów komunalnych*, **Chemia i inżynieria ekologiczna**, 9, (2002), s. 91-99

- [33] O. Tabarasen, *Überlegungen zum Problem Deponiegas*, **Müll und Abfall**, 7, (1976), s.204-210
- [34] G. Rettenberger, *Abschätzung von Deponiegasemissionen über den Gaspfad*, in Beiträge zur Abfallwirtschaft Band **4** Langzeitverhalten von Deponien (1996) s.88-99
- [35] K.J. Thome – Kozmiensky, Zusammensetzung von Deponiegas
- [36] C. Freske, Deponie – Gashaushalt, <http://www.uni-essen.de/abfallwirtschaft>
- [37] H. J. Ehrig, *Auswirkungen des Deponiebetreibes auf Sickerwasserbelastung. Messungen an Deponien und Lysimetern* in Sickerwasser aus Mülldeponien – Einflüsse und Behandlung, Veröffentlichungen des Institutes für Stadtbauwesen der TU Braunschweig, **39** (1985)
- [38] S. Schatz, *Die systematische Befeuchtung von Deponien als Mittel zur Verkürzung des Nachsorgezeitraums*, 2003, www.au-gmbh.de/vortrage.html
- [39] K. Hupe, K. U. Heyer, R. Stegmann, *Gezielte Befeuchtung/Bewässerung von Altdeponien zur Beschleunigung der biologischen Umsetzungsprozesse*“, www.ifas-hamburg.de/pdf/befucht.pdf