



Wydział Chemiczny



Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Nikola Śniadecka
Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Badania nad zagospodarowaniem organicznej frakcji odpadów komunalnych

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Investigation on utilization of organic fraction of municipal solid waste

Promotor <i>podpis</i>	Drugi promotor <i>brak</i> <i>podpis</i>
prof. dr hab. inż. Jan Hupka, prof. zw. PG	<Tytuł, stopień, imię i nazwisko>
Promotor pomocniczy <i>brak</i> <i>podpis</i>	Kopromotor <i>brak</i> <i>podpis</i>
<Stopień, imię i nazwisko>	<Tytuł, stopień, imię i nazwisko>

Moim Najbliższym

*Podziękowania dla Zarządu i pracowników Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o.
w Gdańsku za umożliwienie przeprowadzenia badań terenowych.*

*Badania częściowo realizowane w ramach Projektu 'Pomeranian Biogas Model'
(POM-BIOGAS) dofinansowanego z Grantów Norweskich w ramach Programu
Polsko-Norweskiej Współpracy Badawczej (No. Pol-Nor/202919/57/2013).*

Spis treści

Spis treści	3
Wykaz symboli i skrótów	6
STRESZCZENIE	7
SUMMARY	8
1. WPROWADZENIE	9
2. OMÓWIENIE LITRATURY PRZEDMIOTU	12
2.1. Odpady komunalne – aspekty prawne, dane statystyczne	12
2.2. Mechaniczno-biologiczne procesy przetwarzania odpadów komunalnych	14
2.3. Frakcja organiczna odpadów komunalnych	16
2.4. Gospodarka odpadami – aspekty środowiskowe	18
2.4.1. Odcieki ze składowiska odpadów komunalnych i innych niż niebezpieczne	18
2.4.2. Emisja odorów ze składowiska odpadów komunalnych i innych niż niebezpieczne	19
2.5. Czynniki wpływające na biodegradowalność odpadów organicznych	20
2.5.1. Wilgotność, temperatura, dostępność tlenu, pH, aktywność mikrobiologiczna – czynniki współzależne	20
2.5.2. Wymiar cząstek i rozwinięcie powierzchni	21
2.5.3. Wstępne przygotowanie próbki do dalszego przetwarzania	21
2.6. Zagospodarowanie organicznych odpadów komunalnych	23
2.6.1. Kompostowanie	23
2.6.2. Fermentacja metanowa	23
2.6.3. Potencjał metanotwórczy organicznych odpadów komunalnych wynikający z ich składu chemicznego	25
2.7. Ługowanie odpadów komunalnych	26
2.8. Podsumowanie omówienia literatury przedmiotu	44
3. TEZY PRACY. CEL I ZAKRES	46
3.1. Cel pracy	46
3.2. Tezy pracy	46
3.3. Zakres pracy	47
4. METODYKA BADAWCZA	48
4.1. Pobieranie i przygotowanie próbek stałych odpadów komunalnych do analizy	48
4.1.1. Pobieranie próby do analizy surowcowej i sitowej	48
4.1.2. Przygotowanie do ługowania	51
4.1.3. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen – ChZT	51
4.1.4. Przygotowanie do fermentacji metanowej	53
4.2. Pobieranie i przygotowanie próbek ciekłych z ługowania	54
4.3. Przygotowanie próbek stabilizatu	54



4.4.	Stanowisko badawcze i organizacja badań	55
4.4.1.	Ługowanie odpadów komunalnych	55
1)	odpady komunalne wyselekcjonowane ze strumienia odpadów zmieszanych (ZOOK)	57
2)	organiczne odpady komunalne o składzie modelowym (MOOK).....	57
3)	frakcja skomponowana pochodząca z frakcji organicznej wyselekcjonowanej ze zmieszanych odpadów komunalnych (S-ZOOK)	57
4.4.2.	Fermentacja metanowa	58
4.5.	Planowanie doświadczeń – analiza czynnikowa	60
4.6.	Wyznaczenie potencjału metanotwórczego frakcji organicznej odpadów komunalnych oraz eluatu, wynikającego ze składu chemicznego	62
4.7.	Metodyka analityczna – próbki stałe i ciekłe	63
5.	WYNIKI BADAŃ	66
5.1.	Wyniki badań – morfologia odpadów komunalnych	66
5.1.1.	Zmieszane odpady komunalne (ZOK).....	66
5.1.2.	Frakcja organiczna odpadów komunalnych wyselekcjonowana ze strumienia odpadów zmieszanych (ZOOK).....	68
5.1.3.	Frakcja organiczna odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK).....	71
5.1.4.	Frakcja organiczna odpadów komunalnych zebrana selektywnie (SOOK).....	72
5.1.5.	Frakcja skomponowana z wyselekcjonowanej frakcji organicznej zmieszanych odpadów komunalnych (S-ZOOK)	73
5.1.6.	Analiza surowcowa stabilizatu pochodzącego z frakcji ZOOK	75
5.1.7.	Dyskusja wyników z morfologii odpadów komunalnych.....	76
5.1.8.	Wnioski z morfologii odpadów komunalnych.....	81
5.2.	Wyniki badań – ługowanie organicznych odpadów komunalnych.....	83
5.2.1.	Frakcja organiczna odpadów komunalnych wyselekcjonowana ze strumienia odpadów zmieszanych (ZOOK).....	83
5.2.2.	Frakcja organiczna odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK).....	88
5.2.3.	Dyskusja wyników - ługowanie odpadów komunalnych.....	92
5.2.4.	Frakcja skomponowana z wyselekcjonowanej frakcji organicznej zmieszanych odpadów komunalnych (S-ZOOK) - analiza czynnikowa (plan eksperymentu, równanie regresji, interakcje). Istotność statystyczna oraz założenie normalności eksperymentu.....	94
	Istotność statystyczna oraz założenie normalności eksperymentu	97
5.2.5.	Dyskusja wyników – analiza czynnikowa	101
5.2.6.	Wnioski – ługowanie odpadów komunalnych i analiza czynnikowa	102
5.3.	Wyniki badań – fermentacja metanowa.....	104
5.3.1.	Potencjał metanotwórczy frakcji organicznej odpadów komunalnych wynikający z jej składu chemicznego – frakcja organiczna odpadów komunalnych zebrana selektywnie (SOOK).....	104

5.3.2.	Potencjał metanotwórczy frakcji organicznej odpadów komunalnych wynikający z jej składu chemicznego – frakcja organiczna odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK).....	106
5.3.3.	Potencjał metanotwórczy frakcji organicznej odpadów komunalnych wynikający z jej składu chemicznego – Eluat pochodzący z ługowania frakcji organicznej o składzie modelowym (MOOK).....	106
5.3.4.	Fermentacja metanowa frakcji organicznej odpadów komunalnych - frakcja organiczna odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK)	108
5.3.5.	Fermentacja metanowa frakcji organicznej odpadów komunalnych - frakcja organiczna odpadów komunalnych selektywnie zebranych (SOOK).....	109
5.3.6.	Analiza elementarna CHN pofermentu frakcji organicznej odpadów komunalnych	110
5.3.7.	Dyskusja wyników - fermentacja metanowa	112
5.3.8.	Wnioski - fermentacja metanowa odpadów komunalnych.....	114
6.	Podsumowanie i wnioski	115
7.	LITERATURA	116
8.	SPIS TABEL I RYSUNKÓW	122
9.	Załącznik. Dokumentacja fotograficzna wybranych badań terenowych i odpadów komunalnych.....	126

Wykaz symboli i skrótów

AT	-	test dostępności (z ang. <i>availability test</i>)
BLT	-	test przez wstrząsanie lub test statyczny (z ang. <i>batch leaching test</i>)
BTA	-	BTA International GmbH (nazwa własna)
CET	-	ekstrakcja chemiczna (z ang. <i>chemical extraction test</i>)
CHNS	-	pierwiastki: węgiel, wodór, azot, tlen
ChZT	-	chemiczne zapotrzebowanie na tlen, [mgO ₂ /dm ³]
CT	-	test kolumnowy (z ang. <i>column test</i>)
DOC	-	rozpuszczony węgiel organiczny (z ang. <i>dissolved organic carbon</i>)
DT	-	test przez dyfuzję (z ang. <i>diffusion test</i>)
EC	-	przewodnictwo elektrolityczne właściwe, [mS/cm] lub [μS/cm]
ET	-	ekstrakcja (z ang. <i>extracion test</i>)
FC	-	ługowanie <i>in situ</i> (z ang. <i>field-cell leaching test</i>)
GUS	-	Główny Urząd Statystyczny
HRT	-	hydrauliczny czas zatrzymania
LKT	-	lotne kwasy tłuszczowe
L/S	-	stosunek części ciekłych do stałych (z ang. <i>liquid to solid ratio</i>)
LT	-	lizymetr (z ang. <i>lysimeter test</i>)
MBP	-	mechaniczno-biologiczne przetwarzanie
MOOK	-	frakcja organiczna odpadów komunalnych o składzie modelowym
MSW	-	stałe odpady komunalne (z ang. <i>municipal solid waste</i>)
OAT	-	test dostępności na podstawie stopnia utlenienia (z ang. <i>oxidised availability test</i>)
OWO	-	ogólny węgiel organiczny, [mgC/dm ³]
PCW	-	polichlorek winylu
PDC	-	dichromian potasu
PE	-	polietylen
PET	-	politereftalan etylenu
pHL	-	ługowanie pH-metryczne (z ang. <i>pH-static leaching</i>)
PHP	-	wodoroftalan potasu
PP	-	polipropylen
PS	-	polistyren
PSZOK	-	Punkt Selektywnej Zbiórki Odpadów Komunalnych
RIPOK	-	Regionalna Instalacja Przetwarzania Odpadów Komunalnych
SKR	-	suma kwadratów różnic
S-ZOOK	-	frakcja skomponowana z wyselekcjonowanej frakcji organicznej zmieszanych odpadów komunalnych
SDLT	-	Pół-dynamiczny test ługowania (z ang. <i>semi-dynamic leacheability test</i>)
s.m.	-	sucha masa
s.m.o.	-	sucha masa organiczna
SOOK	-	frakcja organiczna odpadów komunalnych selektywnie zebrana
SLT	-	test przez wstrząsanie (z ang. <i>shaking leaching test</i>)
TCLP	-	toksyczność próbki w teście ługowania (z ang. <i>toxicity characteristic leaching procedure</i>)
Q	-	wartość opałowa, [kJ/g] lub [MJ/kg]
UE	-	Unia Europejska
W _c	-	wilgotność, [%]
WT	-	test przez wstrząsanie (z ang. <i>washing test</i>)
Y _{CH₄}	-	teoretyczny współczynnik wydajności metanu, [dm ³ CH ₄ /kg _{substratu}] lub [gCH ₄ /g _{substratu}]
ZOK	-	frakcja zmieszana odpadów komunalnych
ZOOK	-	frakcja organiczna odpadów komunalnych wyselekcjonowanych ze strumienia odpadów zmieszanych
ZU	-	Zakład Utylizacyjny Sp. z o.o. w Gdańsku
%CH ₄	-	zawartość procentowa metanu
δ _{substratu}	-	stosunek masy węgla do reszty składników w substracie
γ _{substratu}	-	stopień redukowalności substratu

STRESZCZENIE

Organiczna frakcja odpadów komunalnych jest trudnym do zagospodarowania surowcem z uwagi na podatność na biodegradację i wydzielanie odcieków, stąd głównym kierunkiem jej zagospodarowania są procesy biologiczne, rozwinięte w pracy doktorskiej. Jako wstępny etap przetwarzania zastosowano ługowanie fazą wodną. Wykonane badania nawiązują do tematyki przetwarzania i zagospodarowania odpadów komunalnych, ich składu, powstających odcieków, odorów generowanych podczas przetwarzania, magazynowania i składowania odpadów. Wszystkie te aspekty są istotnym elementem gospodarki cyrkulacyjnej, jak również uregulowań prawnych krajowych i europejskich.

Rozprawa doktorska składa się z części: 1) literaturowej – opisującej zagadnienia związane z aspektami prawnymi, zagospodarowaniem i przetwarzaniem organicznej frakcji odpadów komunalnych oraz 2) doświadczałnej – zawierającej szczegółową analizę zagospodarowania organicznej frakcji odpadów komunalnych w procesach ługowania i fermentacji metanowej. Badania frakcji organicznej odpadów komunalnych objęły: 1) analizę składu surowcowego różnych frakcji odpadów oraz stabilizatu; 2) analizę procesu ługowania trzech frakcji odpadów organicznych, w tym analizę czynnikową uwzględniającą wpływ czynników zewnętrznych na efektywność ługowania substancji organicznej; 3) matematyczne wyznaczenie potencjału biogazowego odpadów oraz eluatu z procesu ługowania; 4) fermentację metanową dwóch frakcji organicznych.

W pracy wyznaczono parametry technologiczne zagospodarowania organicznej frakcji odpadów komunalnych w niekonwencjonalnej metodzie ługowania odpadów. Badanie możliwości efektywnego ługowania odpadów oraz szacowanie potencjału energetycznego powstałego eluatu jest istotnym elementem oceny procesu. Nowym rozwiązaniem w aspekcie ługowania heterogenicznej frakcji odpadów komunalnych jest przeprowadzenie analizy czynnikowej, której celem było wykazanie istotności statystycznej zmiennych procesowych wraz z interakcjami oraz wyznaczenie równania regresji. Ponadto nowym podejściem było skomponowanie składu modelowego dla organicznej frakcji odpadów komunalnych, co posłużyło ocenie efektywności ługowania.

Przeprowadzone badania pozwoliły na dowiedzenie istotnego wpływu czynnika L/S na ilość powstających w ługowaniu zawiesin i zawartość ChZT mierzonego z zawiesinami. Jednocześnie wykazano, że wydłużenie czasu ługowania ponad 30 minut (do 60 minut) nie wpływa istotnie na poprawienie jakości eluatu. W określonych warunkach ługowania osiągnięto poziom 30% wylugowania substancji organicznej z odpadów komunalnych do fazy wodnej.

SUMMARY

Treatment of the organic fraction of municipal solid waste is difficult due to its biodegradability and propensity to leachate release, hence main direction of its development is treatment in biological processes, developed in the dissertation. Water phase leaching was used as the initial processing step. The research refers to the subject of the processing and management of municipal solid waste, its composition, leachates generation, odors emission during processing, storage and disposal. All these aspects are an important element of the circular economy as well as national and European regulations.

The dissertation is divided into two parts: 1) discussion of the pertinent literature – describing issues related to legal aspects, management and processing of organic fraction of municipal solid waste and 2) experimental one - containing a detailed analysis of the management of organic fraction of municipal solid waste in the leaching and methane fermentation processes. Experimental studies on the organic fraction of municipal solid waste included: 1) examination of the composition of various organic waste fractions and compost; 2) analysis of leaching process of three organic waste fractions, including factorial design taking into account the influence of external factors on the leaching efficiency of organic matter; 3) empirical determination of the biogas potential of organic waste and eluate derived from leaching process; 4) methane fermentation of two organic fractions.

The paper describes technological parameters of organic waste treatment in an unconventional waste leaching process. The study of effective waste leaching feasibility and estimation of energy potential of the eluate from leaching is an important element in the evaluation of the process. A new solution for the heterogeneous municipal waste fraction leaching, a factor analysis was proposed, to demonstrate the statistical significance of the variables with interactions and to determine the regression equation. In addition, the new approach was to compose the model composition of the organic fraction of municipal solid waste, which was used to evaluate leaching process efficiency.

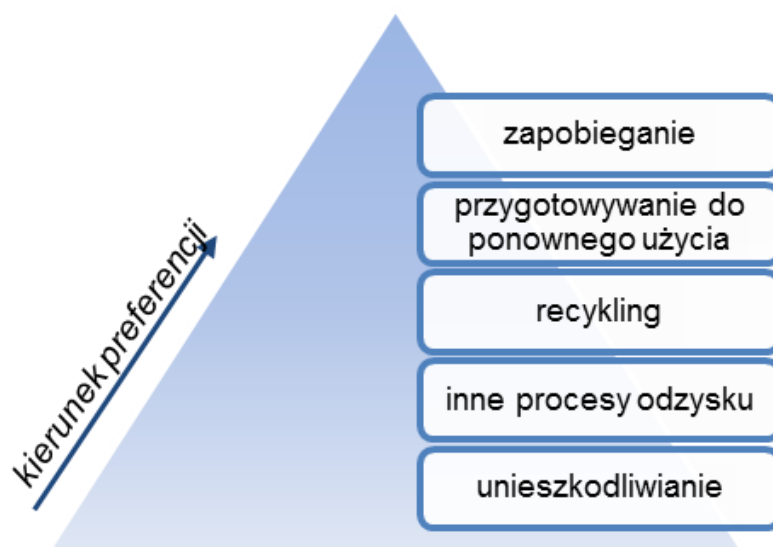
The research proved significant influence of L/S ratio on the amount of suspended solids produced and the COD content measured with suspension. Simultaneously, it has been shown that extension of the leaching time to more than 30 minutes (up to 60 minutes) does not significantly improve the quality of the eluate. Under certain leaching conditions, a 30% leaching of organic matter from municipal solid waste to water phase has been achieved.

1. WPROWADZENIE

Gospodarka odpadami stanowi ważne zadania samorządów obszarów zurbanizowanych. Ilość powstających odpadów komunalnych systematycznie rosła w latach od 2005 do 2013 roku osiągając ponad 12 mln. ton rocznie. W 2014 roku trend ten odwrócił się, a ilość wytwarzanych odpadów spadła o 9%. W kolejnym roku 2015 powtórnie odnotowano wzrost ilości wytwarzanych odpadów o 5% w porównaniu do roku ubiegłego [1, 2].

Wykonane badania nawiązują do tematyki przetwarzania i zagospodarowania organicznych odpadów komunalnych, ich składu, powstających odcieków, odorów generowanych podczas przetwarzania, magazynowania i składowania odpadów. Wszystkie te aspekty są istotnym elementem aktualnie prowadzonej polityki kraju w odniesieniu do zarządzania i gospodarowania odpadami komunalnymi, jak również do uregulowań prawnych na szczeblu krajowym i europejskim, wynikającym z członkostwa Polski w Unii Europejskiej. Zmiany ustawodawcze wprowadzone w zakresie gospodarki odpadami podkreślają istotę i wagę przeprowadzonych i opisanych w pracy badań.

Dotychczas, unieszkodliwianie odpadów komunalnych polegało głównie na ich składowaniu i wyniosło 62% w 2012 r., 53% w 2014 r. oraz 44% w 2015 r. Corocznie procent składowanych odpadów zmniejsza się (dane wg rocznika GUS z 2015-2016 r. [1, 3]). Obecnie, techniki składowania odpadów zostały udoskonalone poprzez zastosowanie najnowszych technologii, gwarantujących pełną ochronę i monitoring środowiska wokół składowiska. Z uwagi na niekorzystny wpływ tej metody na środowisko, gospodarka odpadami ukierunkowana jest na zarządzanie zgodnie z hierarchią (Rysunek 1), określoną w ramowej dyrektywie europejskiej 2008/98/WE w sprawie odpadów (podstawowa regulacja prawna UE w sferze gospodarki odpadami).



Rysunek 1. Hierarchia postępowania z odpadami zgodnie z dyrektywą 2008/98/WE

Do zagospodarowania pozostają stare składowiska odpadów, których wpływ widoczny jest w obrębie kwatery w postaci pogorszonej jakości zapachowej powietrza, zanieczyszczenia powietrza, często skażenia gleby oraz zanieczyszczenia wód [4, 5]. Wpływ na to mają przede wszystkim emisje, takie jak odcieki oraz gaz składowiskowy. Szczególnie uciążliwe mogą być składowiska z odpadami komunalnymi o wysokiej wilgotności oraz zawartości substancji organicznych, z uwagi na wzmożoną emisję gazów złownych oraz produkcję odcieków składowiskowych o dużym ładunku substancji organicznej [6].

Obecnie dużo uwagi poświęca się organicznej frakcji odpadów komunalnych, jako szczególnego zasobu surowcowego, m.in. do produkcji energii. Źródłem organicznych odpadów komunalnych są przede wszystkim gospodarstwa domowe, drobny przemysł lokalny i przedsiębiorstwa. W aglomeracjach miejskich znaczne ilości odpadów organicznych pochodzą z zieleni miejskiej i są to głównie rośliny ogrodowe, skoszona trawa, czy gałęzie drzew i krzewów. Na terenach wiejskich preferowane i promowane jest prowadzenie przydomowych kompostowników, przez co pewne ilości odpadów organicznych nie trafiają do scentralizowanego systemu zbiórki odpadów.

W świetle ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (ucipg) (*Dz.U. 2013 poz. 228*) określającej zadania gminy i obowiązki właścicieli nieruchomości w kwestii utrzymania czystości i porządku, oraz ustawy o odpadach (*Dz. U. 2013 poz. 21*), istnieje wymóg zbiórki odpadów w postaci selektywnej lub zmieszanej oraz zapewnienie możliwości gromadzenia i zagospodarowania tych odpadów. Daje to możliwość gromadzenia odpadów w miejscach specjalnie przygotowanych do ich przetworzenia i właściwego zagospodarowania. Właściciele nieruchomości zobligowani są do zbiórki i segregacji odpadów w pojemnikach i/lub workach w gospodarstwach domowych. Poza tym, mają możliwość przekazania odpadów do rozproszonej sieci punktów zbiórki odpadów – PSZOK (Punkt Selektywnej Zbiórki Odpadów Komunalnych). Odpady z PSZOK-ów przekazywane są do centralnego punktu przetwarzania odpadów, tzw. RIPOK-u (Regionalna Instalacja Przetwarzania Odpadów Komunalnych), coraz częściej będącymi nowoczesnymi zakładami przetwarzania, utylizacji i recyklingu.

Realizacja badań zamieszczonych i omówionych w dysertacji była możliwa dzięki współpracy z Zakładem Utylizacyjnym Sp. z o.o. w Gdańsku (ZU). Zakład dysponuje zaawansowaną technologią do mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów komunalnych. Kierowany tam strumień odpadów komunalnych przetwarzany jest w celu odzysku surowców wtórnych, frakcji energetycznej oraz frakcji biodegradowalnej. Frakcja biologiczna odpadów przyjmowana jest do Zakładu w postaci strumienia „czystego”, selektywnie zebranego surowca, którego zbiórka objęta jest tzw. systemem dualnym, dzielącym odpady na „mokre” (biodegradowale) i „suche” (pozostałe nieorganiczne, oprócz czystych surowców wtórnych z selektywnej zbiórki). Drugim źródłem odpadów organicznych jest

strumień odpadów zmieszanych, z którego na drodze mechanicznej i ręcznej selekcji jest wyodrębniana frakcja biodegradowalna odpadów. Na Rysunek 2. przedstawione zostały symbole, według których prowadzona jest zbiórka odpadów w omawianym obszarze Miasta Gdańska. Od 1 lipca 2017 r. zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 29 grudnia 2016 r. w sprawie szczegółowego sposobu selektywnego zbierania wybranych frakcji odpadów (Dz.U. 2017 poz. 19) zostaną wprowadzone nowe ogólnopolskie zasady selektywnej zbiórki odpadów. Zmiana dotyczy 5-pojemnikowej zbiórki odpadów z podziałem na frakcje: 1) papier, 2) szkło, 3) tworzywa sztuczne i metal, 4) odpady ulegające biodegradacji oraz 5) odpady zmieszane (pozostałość pozbawiona surowców wtórnych). W skali kraju jest to duża zmiana, bowiem dotyczy całego systemu zbiórki, transportu i utylizacji odpadów komunalnych. W regionie gdańskim będzie miało to wpływ jedynie na zmianę nazwy pojemnika „suche” na „zmieszane”.



Rysunek 2. Logo i kolory obowiązujące w systemie dualnym i selektywnej zbiórki odpadów komunalnych w Gdańsku.

W niniejszej pracy rozpatrywana i analizowana jest metoda wstępnej obróbki, utylizacji i przetwarzania odpadów organicznych poprzez zastosowanie technik wymywania (ługowania) związków organicznych oraz towarzyszącego procesu termofilowej fermentacji metanowej. Opracowanie zawiera omówienie korzyści i wad ługowania odpadów komunalnych oraz ich dalszego potencjalnego wykorzystania jako surowca w procesie beztlenowego rozkładu materii organicznej. Wnioski podsumowujące pracę wyciągnięte zostały na podstawie analiz fizyko-chemicznych podczas prowadzenia ługowania oraz obliczeniowej i laboratoryjnej analizy procesu fermentacji metanowej.

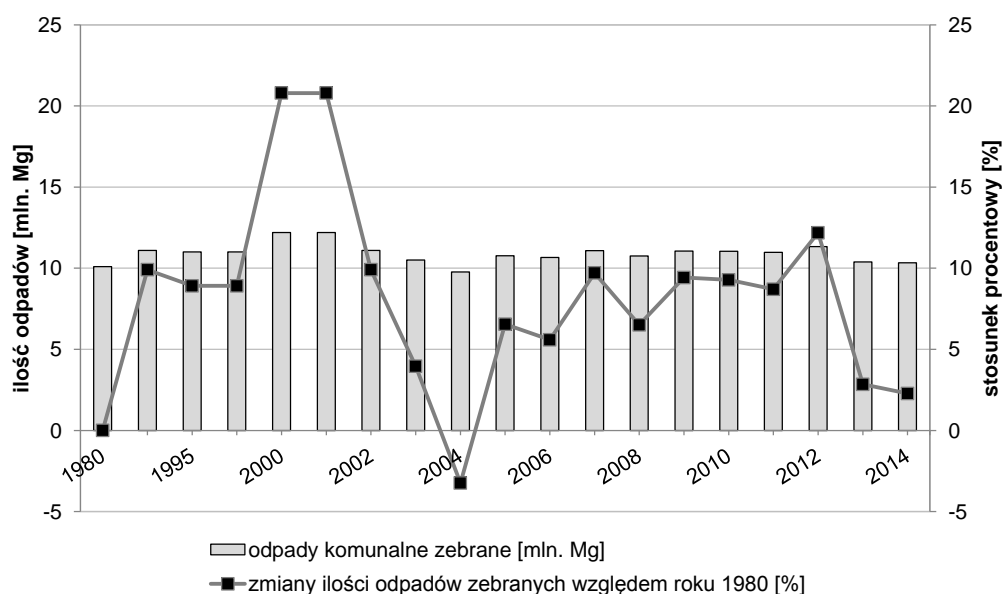
Omówienie literatury przedstawione w dalszej części tekstu podzielone zostało na kilka sektorów, związanych z zakresem prowadzonych badań i analiz. Wyróżnić należy: analizę składu surowcowego i analizę granulometryczną organicznej frakcji odpadów komunalnych, analizę stabilizatu pochodzącego ze zmieszanej frakcji odpadów komunalnych, ługowanie odpadów jako wstępny etap przygotowania odpadów do dalszej analizy, wyznaczenie potencjału metanowego odpadów komunalnych i eluatu oraz fermentację metanową organicznej frakcji odpadów.

2. OMÓWIENIE LITRATURY PRZEDMIOTU

2.1. Odpady komunalne – aspekty prawne, dane statystyczne

Polityka krajów Unii Europejskiej zakłada realizację założeń zrównoważonego rozwoju w aspekcie zagospodarowania odpadów. Obecnie, w krajach rozwiniętych, a w szczególności rozwijających się, gospodarka odpadami stanowi jedno z trudniejszych zadań dla władz lokalnych i wymaga podjęcia racjonalnego działania. W świetle prawa unijnego i wynikającego z niego prawa krajowego, odpady komunalne to „odpady powstające w gospodarstwach domowych, z wyłączeniem pojazdów wycofanych z eksploatacji, a także odpady niezawierające odpadów niebezpiecznych pochodzące od innych wytwórców odpadów, które ze względu na swój charakter lub skład są podobne do odpadów powstających w gospodarstwach domowych” (art. 3 ust. 1 pkt 7 [7]). Dodatkowo „zmieszane odpady komunalne pozostają zmieszanymi odpadami komunalnymi, nawet jeżeli zostały poddane czynności przetwarzania odpadów, która nie zmieniła w sposób znaczący ich właściwości” [7]. Odpady komunalne to zróżnicowane surowcowo i niehomogeniczne źródło materiałów o charakterze organicznym i nieorganicznym.

Zgodnie z danymi Głównego Urzędu Statystycznego (GUS) co roku powstaje ponad 10 mln Mg odpadów komunalnych, a zmiany ilości zebranych odpadów względem początkowego roku rejestrowania (1980 r.) dynamicznie się zmieniają (Rysunek 3).



Rysunek 3. Ilość zebranych odpadów komunalnych oraz procentowa zmiana ilości odpadów zbieranych w odniesieniu do roku 1980 (na podstawie Roczników Statystycznych Głównego Urzędu Statystycznego od 2011 do 2015 roku)

Od 2004 do 2012 roku procent odpadów zbieranych stale rósł, jednakże po 2012 zaczął spadać. W roku 2013 Polska wdrożyła nowelizację ustawy o odpadach (*Dz.U. 2001 nr 62 poz. 628, Dz. U. 2013 poz. 21*) co związane było z nową polityką odpadową kraju. Takie istotne zmiany w zarządzaniu odpadami mogły mieć wpływ na tendencję spadkową ilości zbieranych

odpadów komunalnych, rejestrowaną przez GUS. Zasadnicze zmiany związane z wprowadzeniem nowelizacji związane były z [7]:

- programem gospodarki odpadami – „*zmiana regulacji w zakresie obowiązku uzyskania odpowiednich decyzji w obszarze wytwarzania odpadów oraz wytwarzania odpadów w związku z prowadzeniem instalacji*”,
- statusem odpadu – „*określone rodzaje odpadów przestają być odpadami, jeżeli na skutek poddania ich odzyskowi – rozumianemu jako proces, którego głównym wynikiem jest użyteczne zastosowanie odpadu, w tym recykling, łącznie spełniają warunki*” (określone w art. 14 do ustawy),
- planem gospodarki odpadami – „*przyjęto cele dotyczące zapobiegania powstawaniu odpadów i ograniczania ilości odpadów komunalnych ulegających biodegradacji kierowanych na składowisko odpadów*”,
- wprowadzeniem nowych pojęć wyjaśniających – m.in. „*przygotowanie do ponownego użycia, bioodpady, odpady zielone, przetwarzanie, selektywne zbieranie*”,
- zmianą istniejących definicji – m. in. „*gospodarowanie odpadami, odpady, odzysk, recykling, unieszkodliwianie odpadów, zbieranie odpadów, magazynowanie odpadów*”,
- określa wymagania dotyczące prowadzenia procesów wytwarzania odpadów,
- reguluje przepisy karne.

Dopełnieniem praw i obowiązków wynikających z ustawy o odpadach jest ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach z dnia 13 września 1996 r. (*Dz. U. 1996 nr 132 poz 622*), która została zmieniona 25 stycznia 2013 r. (*Dz. U. 2013, poz. 228*), i której treść obejmuje zmiany w zakresie:

- obowiązków gmin właścicieli nieruchomości – przejęcia przez gminę odpowiedzialności za odbiór odpadów komunalnych od właścicieli nieruchomości,
- ograniczenia masy składowanych odpadów komunalnych biodegradowalnych,
- osiągnięcia poziomów recyklingu,
- przygotowania do ponownego użycia papieru, szkła, metali i tworzyw sztucznych,
- zasad obliczania i pobierania opłat,
- rejestru i płatności za odbierane odpady od właścicieli nieruchomości,
- ustalenia kar pieniężnych.

Nowelizacja z 2013 roku wprowadziła najszersze zmiany od czasu wstąpienia Polski do UE. W latach 2015 (*Dz.U. 2015 poz. 87*) i 2016 (*Dz.U. 2016 nr 0 poz. 250*) również znowelizowano ustawę wprowadzając dodatkowe zmiany:

- określenie maksymalnej stawki opłat za odpady komunalne,
- podwojenie opłaty za odpady nie zbierane selektywnie,

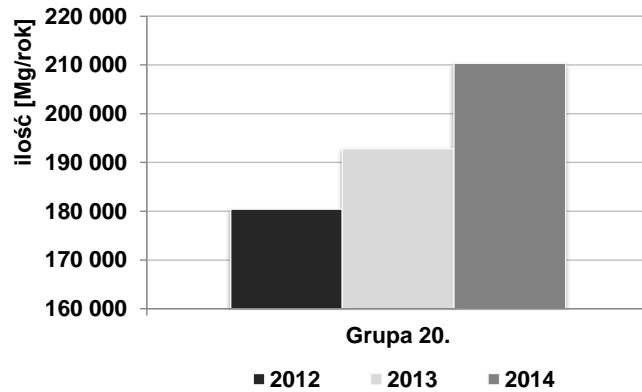
- wprowadzenie obowiązku wskazywania przez gminę w specyfikacji istotnych warunków zamówienia instalacji, do której zostaną dostarczone odpady komunalne odebrane z terenu gminy oraz obowiązku zawarcia z przedsiębiorcą umowy na odbieranie lub odbieranie i zagospodarowanie odpadów komunalnych od właścicieli nieruchomości,
- ustawa wykreśla obowiązek organizowania przez gminy selektywnego zbierania popiołu z palenisk domowych.

2.2. Mechaniczno-biologiczne procesy przetwarzania odpadów komunalnych

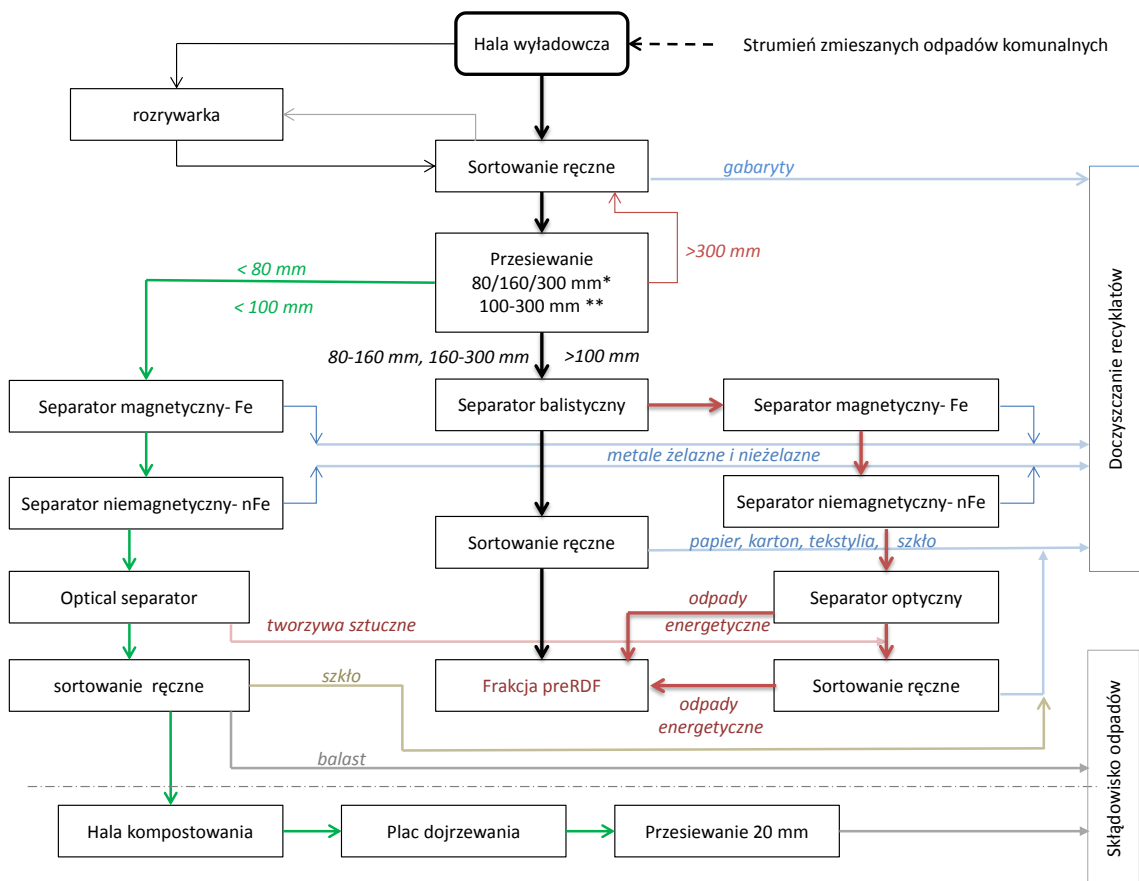
Mechaniczno-biologiczne przetwarzanie (MBP) zmieszanych odpadów komunalnych to zintegrowany, dwuetapowy układ technologiczny przerobu odpadów. Pierwszym etapem jest mechaniczna obróbka odpadów polegająca na mechanicznym i ręcznym oddzieleniu surowców wtórnie użytecznych na mniejsze strumienie. W drugim etapie biologicznego przetwarzania, wydzielona mechanicznie frakcja organiczna odpadów poddawana jest tlenowej lub beztlenowej stabilizacji. Celem MBP jest rozdzielenie i przygotowanie surowców zawartych w strumieniu zmieszanych odpadów, do odzysku w procesach energetycznych, recyklingu lub składowania. Technologia MBP jest systemem wspieranym przez zwierzchnictwo unijne i w ostatnich latach, w ramach obowiązującej dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE w sprawie odpadów, oraz wynikającego z niej Zintegrowanego Programu Operacyjnego Infrastruktura i Środowisko, w kraju zostały wsparte inwestycje związane z MBP.

Omawiane w niniejszej pracy organiczne odpady komunalne oraz metody ich przetwarzania związane są z miejscem ich pozyskiwania, jakim jest lokalny Zakład Utylizacyjny Sp. z o.o. w Gdańsku. Z uwagi na stały i dynamiczny wzrost ilości powstających odpadów komunalnych ważne jest doskonalenie systemu gospodarowania nimi. Inwestycja w gminie miasta Gdańsk była niezbędnym elementem poprawnego funkcjonowania miasta jako jednostki społecznej, z uwagi na wciąż rosnącą ilość produkowanych odpadów. Zgodnie z danymi pochodzącymi z Zakładu, o ilości przyjmowanych odpadów komunalnych łącznie z odpadami gromadzonymi selektywnie (grupa 20. wg katalogu odpadów *Dz. U. 2014 poz. 1923*) wyraźna jest tendencja wzrostowa w latach 2012-2014 (Rysunek 4). Zakład w ramach programu „Modernizacja gospodarki odpadami w Gdańsku” zrealizował wielomilionową inwestycję, która pozwoliła na stworzenie m.in. sprawnego systemu MBP, czyli mechanicznej i ręcznej selekcji odpadów połączonej z biologicznym przetwarzaniem poprzez kompostowanie. Na Rysunek 5. przedstawiony został poglądowy schemat instalacji mechaniczno-biologicznego przetwarzania.

Zgodnie z Rysunek 6. odpady niesegregowane stanowią ponad 77-89% całej frakcji odpadów komunalnych z grupy 20. wg katalogu odpadów (Dz. U. 2014 poz. 1923) pochodzących z gospodarstw domowych i firm.



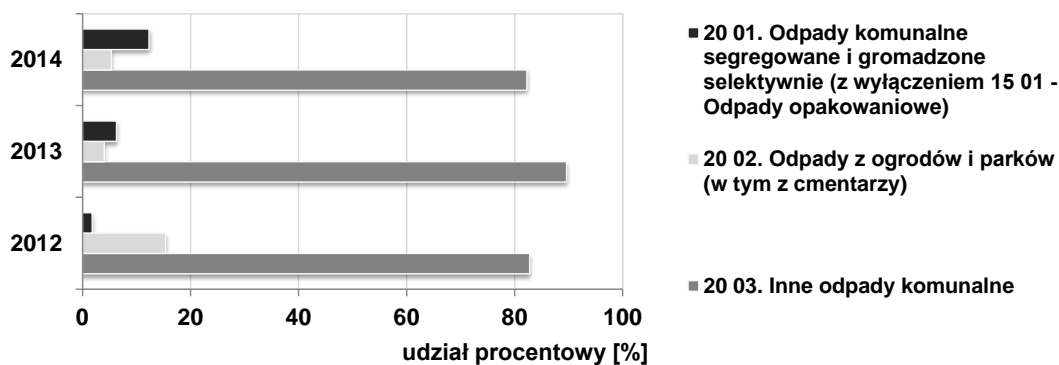
Rysunek 4. Ilość odpadów komunalnych przyjmowanych i przetwarzanych w Zakładzie Utylizacyjnym Sp. z o.o. w Gdańsku (lata 2012-2014) [8]



Rysunek 5. Schemat mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów komunalnych realizowany w Zakładzie Utylizacyjnym Sp. z o.o. w Gdańsku [8]

W niniejszym opracowaniu frakcja organiczna odpadów komunalnych rozpatrywana jest jako surowiec do przetwarzania w procesach fermentacji metanowej, czyli w kierunku potencjału metanowego. Dysertacja ma bardzo konkretne zadanie aplikacyjne, dlatego

obliczono potencjał metanotwórczy frakcji organicznej odpadów oraz zbadano możliwość fermentacji tej frakcji podczas doświadczeń laboratoryjnych. Z uwagi na zmieniające się prawo unijne, dążące do odzysku energii z odpadów, fermentacja metanowa staje się zalecaną technologią przetwarzania odpadów organicznych. Zakład wciąż dąży do unowocześnienia istniejących instalacji utylizacji odpadów, dlatego nieuniknione jest, że w perspektywie kilku najbliższych lat, zarząd ZU podejmie się wdrożenia technologii do fermentacji metanowej organicznej frakcji odpadów komunalnych.



Rysunek 6. Ilość odpadów komunalnych przetwarzanych w Zakładzie Utylizacyjnym Sp. z o.o. w Gdańsku (lata 2012-2014) [8]

2.3. Frakcja organiczna odpadów komunalnych

Frakcja organiczna odpadów komunalnych to odpady ulegające biodegradacji, co oznacza że przy udziale grupy mikroorganizmów ulegają rozkładowi w warunkach tlenowych i beztlenowych. Do grupy bioodpadów należą organiczne odpady komunalne – zielone i kuchenne (pochodzenia roślinnego i odzwierzęcego), takie jak rośliny ogrodowe, owoce i warzywa, mięso i kości zwierzęce oraz produkty przetwórstwa żywności. Ponadto do grupy zaliczamy również produkty przetworzone pochodzące z innych gałęzi przemysłu, tj.: tekstylia (włókna naturalne), papier, opakowania biodegradowalne, drewno, i inne.

W odniesieniu do prowadzonych badań, dostarczane i przetwarzane w ZU w Gdańsku organiczne odpady komunalne dzielimy na dwa strumienie: 1) odpady organiczne zebrane selektywnie zwane w rozdziale „mokrymi” (SOOK), oraz 2) odpady organiczne występujące w zmieszanej frakcji odpadów komunalnych, zwane dalej „biofrakcją” (ZOOK). Strumienie organicznych odpadów przetwarzane są niezależnie w procesie biologicznej stabilizacji, podczas intensywnego kompostowania (w zamkniętej hali) oraz dojrzewania na placu. Strumień odpadów „mokrych” traktowany jako źródło czystego surowca przeznaczonego do procesów biologicznych, bezpośrednio po zdeponowaniu w hali wyładowniczej jest transportowany do hali kompostowej, gdzie po wcześniejszym dodaniu składnika strukturalnego, przetrzymywany jest przez około 3 tygodnie. Z kolei „biofrakcja” stanowi organiczne odpady wyselekcjonowane ze

strumienia zmieszanych odpadów komunalnych, w przypadku których nie stosuje się podziału na odpady „mokre” i „suche”. „Biofrakcja” również poddawana jest kompostowaniu, jednakże końcowym produktem jest tak zwany stabilizat, będący odpadem z uwagi na wysoki stopień zanieczyszczenia (głównie substancjami inertnymi, tj. szkło, folie itp. oraz metalami ciężkimi), przez co nie spełnia wymagań dla nawozów organicznych.

W ZU w Gdańsku, w kwestii odpadów organicznych, istnieje kilka możliwych miejsc poboru próbek odpadów, w zależności od stopnia ich przetworzenia. W odniesieniu do drogi technologicznej frakcji biodegradowalnej możemy wyróżnić:

- 1) pobieranie próbek w postaci zmieszanej z pojazdami transportującymi odpady, bądź w hali wyładowniczej – odpady wymagają odseparowania od materiałów syntetycznych,
- 2) pobieranie próbek w hali sortowniczej w postaci doczyszczonych, pozbawionych (w stopniu umożliwiającym przetwarzanie biologiczne) odpadów obojętnych, takich jak materiały syntetyczne, metale, szkło, odpady niebezpieczne; odpady charakteryzują się granulacją 0-80 mm oraz wysokim stopniem zanieczyszczenia (około 40-65%, wg badań opisanych w podrozdziale 5.1.2),
- 3) pobieranie próbek w trakcie intensywnego przetwarzania biologicznego w postaci „pracującego” biologicznie odpadu; odpad charakteryzuje się wzmożoną intensywnością zapachową,
- 4) pobieranie próbek po intensywnym kompostowaniu w trakcie dojrzewania na placu kompostowania; odpad charakteryzuje się częściową stabilizacją, zmniejszoną uciążliwością zapachową oraz wyraźnie zhomogenizowaną strukturą z widocznymi zanieczyszczeniami odpadami obojętnymi,
- 5) pobieranie próbek w postaci ustabilizowanego kompostu lub stabilizatu, pozbawionych resztek obojętnych; kompost (produkt) charakteryzuje się ziemistą strukturą oraz dobrymi właściwościami nawozowymi; stabilizat (odpad) charakteryzuje się ziemistą strukturą, widocznymi, drobnymi zanieczyszczeniami (głównie szkło) oraz brakiem wymaganych poziomów zanieczyszczeń pozwalających na zakwalifikowanie go jako nawozu.

Czysta frakcja odpadów organicznych, zbieranych selektywnie, transportowana jest bezpośrednio do hali intensywnego kompostowania. ‘Biofrakcja’ jest wyselekcjonowana z odpadów zmieszanych w sortowni na etapie ręcznego i mechanicznego przetwarzania. Zmieszane odpady komunalne kierowane do sortowni odpadów na taśmach transportujących przechodzą kolejno etapy do wyodrębnienia ‘biofrakcji’:

- 1) ręczną separację balistyczną,
- 2) bębny przesiewowe o rozmiarze oczka 100 mm (podział na frakcję nadsitową i podsitową),
- 3) frakcja > 100 mm kierowana z powrotem do separacji balistycznej,
- 4) frakcja < 100 mm kierowana do bębnow przesiewowych o wielkości oczka 40 mm,

- 5) frakcja podsitowa i nadsitowa podlega wydzieleniu tworzyw wtórnie użytecznych w separatorach optycznych oraz magnetycznych,
- 6) frakcja podsitowa < 40 mm kierowana jest separacji ręcznej w celu wyodrębnienia czystej frakcji biologicznej.

W roku 2014 sito bębnowe 100 mm zamieniono na 160 mm, natomiast 40 mm na 80 mm [8]. Zmiana sita 100/160 mm pozwoliła to na uzyskanie czystszych frakcji odpadów energetycznych >160 mm, natomiast zmiana 40/80 mm stanowiła wymóg ustawodawczy dla frakcji organicznej odpadów komunalnych.

2.4. Gospodarka odpadami – aspekty środowiskowe

2.4.1. Ocieki ze składowiska odpadów komunalnych i innych niż niebezpieczne

Ocieki należą do najdłużej występujących emisji na składowisku odpadów, będących w fazie eksploatacyjnej, jak również w fazie poeksploatacyjnej. Ocieki pochodzące ze składowisk odpadów są silnie zanieczyszczone związkami organicznymi i nieorganicznymi, co stanowi poważne zagrożenie dla zasobów wód naturalnych [9, 10]. Do głównych zanieczyszczeń chemicznych w odciekach należą: związki organiczne (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, chlorowcopochodne), metale ciężkie (Hg, Cd, Zn, Mn, Cu, Ni), związki azotu (amoniak, białka), ksenobiotyki pochodzenia organicznego (fenole, węglowodory, kwasy karboksylowe) [11, 12,13]. Z uwagi na stopień potencjalnego zagrożenia ekologicznego, obszary składowania oraz magazynowania odpadów powinny być wyposażone w system kontroli, odbioru i utylizacji odcieków.

Do oczyszczania odcieków składowiskowych stosuje się głównie fizyczne, chemiczne, fizykochemiczne i biochemiczne metody uzdatniania [13]. Powszechnie stosowaną w przemyśle metodą oczyszczania odcieków składowiskowych jest odwrócona osmoza. Metoda gwarantuje wysoką jakość oczyszczonego odcieku (permeat), z jednoczesnym otrzymaniem skoncentrowanego retentatu, wymagającego odpowiedniego zagospodarowania. W praktykach przemysłowych niestety ma również miejsce zwracanie retentatu na kwaterę składowania odpadów [14]. Skutkuje to wzrostem zawartości ChZT, związków amonowych oraz przewodności elektrolitycznej (gwałtowne zwiększenie zasolenia) w nowo powstających odciekach, jak również negatywnie wpływa na pracę membran układu osmotycznego [9].

W celu określenia odpowiedniej metody przetwarzania odcieków oraz retentatu pochodzącego z ich oczyszczania, stosowane są różne testy, poczynając od małych testów ługujących, symulatorów składowiska, do testów ługowania złoża na dużą skalę [15]. Testy służą określeniu możliwości uwalniania się związków toksycznych z przetworzonych odcieków (np. wymywania po procesach stabilizacji/solidyfikacji) [9].



2.4.2. Emisja odorów ze składowiska odpadów komunalnych i innych niż niebezpieczne

Obiekty gospodarki komunalnej są częstym źródłem substancji zapachowych powodujących uciążliwości odorowe. Odoranty, ze względu na swój charakter, można podzielić na: pierwotne (pochodzące bezpośrednio ze źródła) oraz wtórne (powstałe podczas procesów utylizacyjnych). Możemy też mieć do czynienia z emisją punktową lub powierzchniową związków uciążliwych zapachowo [16]. Odoranty wydzielane z odpadów są wynikiem niepełnego, beztlenowego rozkładu materii organicznej, w szczególności węglowodanów i białek [17, 18]. Częściowa, beztlenowa degradacja odpadów organicznych prowadzi do powstawania lotnych związków organicznych i nieorganicznych. Można je podzielić na cztery główne grupy, tj.: 1) lotne kwasy tłuszczowe, 2) lotne związki zawierające azot (tj. amoniak i lotne aminy), 3) związki aromatycznych (np. indole i fenole), 4) lotne związki zawierające siarkę (tj. siarkowodór i merkaptany) [18, 19, 20, 21]. Mikroorganizmy są prekursorem w procesie powstawania lotnych związków chemicznych, a ponadto istnieje ryzyko rozprzestrzeniania się mikroorganizmów w atmosferze wokół składowisk, kompostowni oraz wewnątrz pomieszczeń, gdzie przetwarzane są odpady [22, 23]. Do najczęściej identyfikowanych mikroorganizmów należą bakterie, grzyby, pierwotniaki i/lub endotoksyny [24].

Na składowiskach odpadów dochodzi do powierzchniowej emisji odorów, na którą mają wpływ: faza rozkładu odpadów oraz rodzaj składowanych odpadów. Najbardziej uciążliwa zapachowo jest faza beztlenowa oraz rozkład materii organicznej w warunkach beztlenowych. Z uwagi na deficyt tlenu we wnętrzu hałdy składowiska dochodzi do rozkładu materii w sposób gnilny [16]. Spośród substancji organicznych obecnych w hałdzie składowiska odpadów wyróżniamy te, z których powstaje biogaz, oraz te z których uwalniają się szkodliwe związki lotne [25]. Do drugiej grupy związków można zaliczyć głównie: alkany i alkeny, lipofilowe związki aromatyczne, terpeny, alkohole i ketony [25, 26, 27, 28, 29].

Mechanizm pozwalający na identyfikację substancji zapachowych od rzeczywistej uciążliwości zapachowej jest dość skomplikowany i obejmuje wiele czynników: a) charakterystykę zapachu, który jest uwalniany (wykrywalność, intensywność, ton zapachu – przyjemny lub nieprzyjemny) [30, 31]; b) rozcieńczenie w atmosferze i jego zmienna wynikająca z turbulentnej dyspersji w atmosferze (trwałość warstwy granicznej, kierunek wiatru, prędkość wiatru, itd.) [32]; c) ekspozycję na odory w populacji (miejsce zamieszkania, liczba mieszkańców, czas spędzony na świeżym powietrzu, etc.) [32]; d) percepcję zapachów (wpływ innych źródeł zapachów, źródło zapachów, intensywność odczuwania zapachów jako nieprzyjemne) [32]; oraz e) charakterystykę środowiska narażonego na ekspozycję na zapachy (historia ekspozycji, kojarzenie zapachu z ryzykiem, aktualna aktywność odbiorcy podczas

epizodów narażenia na odoranty, czynniki psychospłeczne, takie jak postrzeganie aspektów zdrowotnych i zagrożeń dla zdrowia) [31].

Opis stopnia ilościowego narażenia środowiska na zapach ogranicza się do opisu złożoności mieszanin chemicznych oraz wrażliwości ludzkiego nosa [33]. Ludzki nos ma zdolność do wyczuwania i rozróżniania zapachów nawet w stężeniach niższych niż wykrywalne przy użyciu chromatografii gazowej. Minimalne stężenie odorów wykrywanych metodami detekcji określone jest jako wartość progowa zapachu. Na ogół, najniższe stężenia związków toksycznych w powietrzu są o co najmniej 500-razy większe niż wartości progowe wykrywalności. Odory te są wykrywane na długo przed osiągnięciem stężeń mogących zagrażać zdrowiu [18]. Niestety nie wszystkie lotne związki występujące w środowisku przyczyniają się do powstawania charakterystycznych związków złoonych. Stwierdzono, że substancje zapachowe o wyższej wartości aktywności zapachowej (tzw. „jednostka zapachowa” lub „stężenie zapachowe”), czyli stosunku stężenia odorantu w materiale w odniesieniu do progu zapachowego, często skorelowane są bezpośrednio z zapachem, jaki emitują [34]. Warto zauważyć, że mieszanina substancji zapachowych, może być odczuwana inaczej niż dla związków niezmiyszanych, a ich odczuwanie staje się mniej przyjemne, gdy intensywność zapachu w otoczeniu wzrasta [18].

2.5. Czynniki wpływające na biodegradowalność odpadów organicznych

2.5.1. Wilgotność, temperatura, dostępność tlenu, pH, aktywność mikrobiologiczna – czynniki współzależne

W procesach degradacji związków organicznych podczas kompostowania i biosuszenia odpadów komunalnych zachodzą procesy utleniania wraz z wydzieleniem ciepła. W biologicznych procesach fermentacji metanowej energia dostarczana jest z zewnątrz, w celu zapewnienia redukcji związków organicznych do energetycznego metanu i dwutlenku węgla [25, 35]. W procesach beztlenowych stopień degradacji wzrasta wraz z temperaturą, (w szczególności w fazie metanogennej), z równoczesnym ubytkiem suchej masy i suchej masy organicznej [36, 37]. Podwyższenie temperatury w kompostowaniu i biosuszeniu odpadów równoznaczne jest utracie wody zawartej w ich strukturze. Odpowiedni poziom wilgotności w procesach biologicznych zapewnia mikroorganizmom warunki do egzotermicznego rozkładu biomasy, którego skutkiem jest podniesienie temperatury w przyrodzie. Jednocześnie, pH ma znaczący wpływ na degradację materii organicznej oraz na namnażanie się mikroorganizmów, które rozkładają złożone związki organiczne. Aktywność mikroorganizmów zmniejsza się wraz ze spadkiem wartości pH <6, co skutkuje wzmożoną emisją związków złoonych [38].

W aerobowych procesach biologicznych istotną rolę odgrywa dostępność tlenu, przy udziale którego dochodzi do rozkładu łatwoodegradowalnej frakcji organicznej [39]. Parametry

wilgotności, przepływu powietrza oraz temperatury są ze sobą związane i współzależne. Przepływ powietrza przez pryzmę bezpośrednio wpływa na temperaturę procesu, namnażanie się mikroorganizmów, prowadzenie reakcji biochemicznych oraz na usunięcie wody z biomasy [40]. Dowiedziono, że przy wysokiej temperaturze (70°C) i niskim przepływie powietrza, suszenie odpadów zachodzi mniej intensywnie, sprzyjając poprawieniu biologicznej stabilizacji odpadów [39]. Dla przypadku odwrotnego, czyli niskiej temperatury (45°C) i dużego przepływu powietrza, suszenie zachodzi szybciej, z ograniczeniem degradacji suchej masy organicznej i zachowaniem kaloryczności surowca [41].

2.5.2. Wymiar cząstek i rozwinięcie powierzchni

Jednym z czynników znacząco wpływających na degradację związków organicznych jest stopień rozdrobnienia odpadów. Wielu autorów dowiodło znaczącego wpływu wymiaru cząstek fazy stałej odpadów na efektywność procesów tlenowych i beztlenowych, co dowodzi istoty wstępnego przygotowania odpadów do dalszych procesów biologicznego zagospodarowania [42, 43, 44, 45]. Zbadano, że niewielkie rozmiary ziarna odpadów (<10 mm) poprawiają produktywność biogazu podczas procesu fermentacji metanowej o około 20% w porównaniu do ziarna o wielkości >100 mm [42]. Jednocześnie, zbyt duże rozdrobnienie wsadu (<1 mm) może zakłócić przebieg fermentacji metanowej z uwagi na intensyfikację powstawania lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) [44], które już w niewielkim stężeniu inhibują proces. Jednocześnie mniejszy rozmiar cząstek zwiększa powierzchnię właściwą, dostępną dla mikroorganizmów [46], co w odniesieniu do procesu fermentacji metanowej powoduje prawdopodobnie przyspieszenie hydrolizy i acidogenezy, jak również wytworzenie rozpuszczalnych substancji organicznych, (tj. LKT) w wyniku zbyt dużego obciążenia reaktora [44]. Zbadano, że zwiększenie stopnia rozdrobnienia z 4 mm na 2 mm nie zwiększyło stopnia degradacji odpadów organicznych i nie wpłynęło znacząco na uzysk biogazu w procesie – około 3% (4 mm – 0,35 m³CH₄/s.m.o.; 2 mm – 0,34 m³CH₄/s.m.o.) [43].

2.5.3. Wstępne przygotowanie próbki do dalszego przetwarzania

Wstępne przygotowanie próbek odpadów do dalszych procesów przetwarzania jest etapem fundamentalnym, gwarantującym poprawność prowadzonego procesu i uzyskanie oczekiwanych efektów. Frakcja organiczna odpadów komunalnych, w szczególności z uwagi na charakter fizykochemiczny, powinna zostać poddana procesom wstępnej obróbki, które pozwalają na homogenizację próby, zwiększenie powierzchni właściwej, częściowy rozkład związków trudnedezgradowalnych i inne. Wyróżnia się chemiczne, fizyczne, biologiczne i chemiczno-fizyczne sposoby wstępnego uzdatniania odpadów [47]. Do najczęściej stosowanych procesów wstępnego przygotowania odpadów organicznych należą procesy

fizyczne, a zwłaszcza mechaniczne. W Tabeli 1. przedstawiono zestawienie głównych sposobów przygotowania próbek organicznych odpadów komunalnych wraz z ich zaletami i wadami pod kątem zagospodarowania w fermentacji metanowej.

Tabela 1. Sposoby przygotowania próbek odpadów do dalszych procesów przetwarzania (wg [47])

		Technologia	Zalety	Wady
WSTĘPNE PRZYGOTOWANIE	CHEMICZNE	Ozonowanie	<ul style="list-style-type: none"> · silne utlenianie-krótka czas reakcji · wysoka poprawa rozpuszczenia · bez dodatków chemikaliów 	<ul style="list-style-type: none"> · wysoki koszt · możliwe powstawanie produktów mniej biodegradowalnych · ograniczone stosowanie do mokrej fermentacji (s.m.<10%)
		Zastosowanie zasady/kwasu	<ul style="list-style-type: none"> · niskie koszty · o 100% zwiększona produkcja metanu 	<ul style="list-style-type: none"> · duże koszty w przypadku przerabiania dużych ilości odpadów · możliwe powstawanie związków toksycznych
	FIZYCZNE	Rozdrabnianie	<ul style="list-style-type: none"> · dobrze opracowana technologia z zastosowaniem do dużej ilości odpadów · odpowiednie dla różnorodnej frakcji odpadów organicznych · bez wymagań co do fermentacji metanowej 	<ul style="list-style-type: none"> · możliwe powstawanie znacznych ilości LKT w wyniku intensywnie zachodzącej hydrolizy · zużycie energii może się zwiększyć w wyniku redukcji rozmiaru cząstek
		Prasa	<ul style="list-style-type: none"> · szerokie zastosowanie · bez wymagań co do fermentacji metanowej · separacja mokrych i suchych organicznych odpadów komunalnych 	<ul style="list-style-type: none"> · czasem konieczne zastosowanie dodatkowej technologii do usunięcia obiektów inertych · generowanie odpadów, do których należy zastosować odpowiednie przetwarzanie biologiczne
		Termicznie/mikrofale	<ul style="list-style-type: none"> · zapewnienie zachodzenia procesu fermentacji metanowej · wysoka skuteczność w zwiększeniu rozpuszczalności 	<ul style="list-style-type: none"> · możliwe powstawanie związków trudno biodegradowalnych, redukujących powstawanie metanu · wysokie koszty
		Ultradźwięki	<ul style="list-style-type: none"> · wysoka efektywność w zwiększaniu rozpuszczalności oraz produkcji metanu · uniwersalna technologia 	<ul style="list-style-type: none"> · ograniczone zastosowanie do fermentacji mokrej (s.m.<10%) · technologia energochłonna
	BIOLOGICZNE	Mikroorganizmy/enzymy	<ul style="list-style-type: none"> · bez dodatków chemikaliów · niskie koszty kapitałowe i procesowe · bez wymagań co do fermentacji metanowej 	<ul style="list-style-type: none"> · długi czas reakcji · niski przyrost produkcji metanu · trudna aplikacja do próbek złożonych
	CHEMICZNO-FIZYCZNE	Utlenianie wilgotnym powietrzem	<ul style="list-style-type: none"> · dobre do odpadów z lignocelulozą · o 100% zwiększona produkcja metanu · możliwe zaburzenie wielu związków organicznych, trudno biodegradowalnych 	<ul style="list-style-type: none"> · niskie zyski dla odpadów kuchennych i wysokie koszty procesowe · konieczne zapewnienie wysokiego ciśnienia procesu (30-250 bar) · ograniczone zastosowanie do fermentacji mokrej (s.m.<10%)
		Użycie dodatków	<ul style="list-style-type: none"> · możliwość zapewnienia stabilizacji w procesie fermentacji poprzez usunięcie inhibitorów 	<ul style="list-style-type: none"> · niski przyrost produkcji metanu

2.6. Zagospodarowanie organicznych odpadów komunalnych

2.6.1. Kompostowanie

Jednym z kierunków biologicznego zagospodarowania odpadów komunalnych, wskazanych w ustawie o odpadach (*Dz. U. 2013 poz. 21*), jest ich kompostowanie. Proces pojmowany jako recykling organiczny (oznaczony jako R3) ma zapewnić „wysoki poziom ochrony środowiska” z jednoczesnym wyprodukowaniem „bezpiecznych dla środowiska materiałów” [7]. Ustawodawstwo polskie nie wskazuje na procesy tlenowe jako bardziej preferowane niż beztlenowe, traktowane są jednakowo.

Organiczna frakcja odpadów komunalnych, charakteryzująca się dużym zróżnicowaniem surowcowym, może zawierać wiele niepożądanych zanieczyszczeń, które przeszkadzają w procesach biologicznych (np. odpady chemii gospodarczej, odpady niebezpieczne zawierające metale ciężkie i inne). W wyprodukowanych z odpadów komunalnych kompostach identyfikuje się przede wszystkim frakcję mineralną (piasek i żwir), stłuczkę szklaną oraz fragmenty folii polimerowych (Tabela 2). Na przebieg procesów tlenowych w masie kompostującej szczególnie negatywnie wpływają tworzywa sztuczne, które w masie odpadów utrudniają dostęp tlenu wzmagając emisję związków złoonych.

Tabela 2. Zawartość zanieczyszczeń w kompoście z odpadów komunalnych (według [8])

Zanieczyszczenia	Kompost [48]	Kompost z odpadów komunalnych [49]	Kompost z odpadów komunalnych [45]
	(% s.m.)		
kamienie	18,2	-	<i>n/a</i>
szkło	11,1	1,25	13,3
tworzywa sztuczne	0,3	0,34	<i>n/a</i>
Suma zanieczyszczeń	29,6	1,44	20,7

n/a – nie analizowano

Zanieczyszczenie kompostu pierwiastkami śladowymi uważa się za główny problem pogarszający jego jakość. W szczególności, ten problem jest istotny w przypadku kompostów pochodzących z odpadów komunalnych, które mogą zawierać potencjalnie toksyczne pierwiastki: miedź, ołów lub cynk [50, 51]. Problem obecności szkła i innych zanieczyszczeń mechanicznych jest również istotny, gdyż ich obecność uniemożliwia wykorzystanie biomasy jako kompostu.

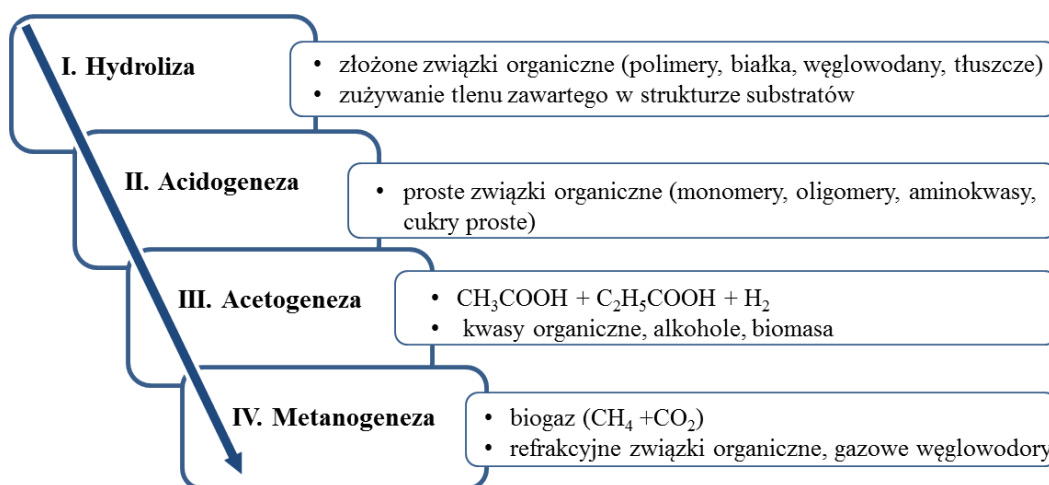
2.6.2. Fermentacja metanowa

Zagospodarowanie biomasy w procesach z odzyskiem energii stanowi atrakcyjne rozwiązanie utylizacji odpadów organicznych wymagających higienizacji i stabilizacji. Poprzez połączenie termofilnej fermentacji beztlenowej (higienizacja, redukcja masy, produkcja CH₄)

i kompostowania (stabilizacja, likwidacja odorów, redukcja masy) uzyskuje się bezpieczny produkt o właściwościach nawozowych – kompost.

Fermentacja metanowa polega na biochemicznym rozkładzie materii przez mikroorganizmy obligatoryjne i fakultatywne, do związków lotnych. Metoda pozwala na efektywne wykorzystanie potencjału energetycznego surowca poprzez biokonwersję nutrientów zawartych w odpadach organicznych – metan (CH_4). Proces jest dobrze poznany a liczba instalacji do biologicznego przekształcania odpadów organicznych stale wzrasta [52].

Mechanizm procesu fermentacji opiera się na czterech głównych etapach, przedstawionych na Rysunek 7.: 1) hydroliza, 2) acidogeneza, 3) acetogeneza i 4) metanogeneza.



Rysunek 7. Uproszczony schemat procesów zachodzących w fermentacji metanowej (wg [53, 54, 55, 56])

W każdym etapie procesu uczestniczą specyficzne mikroorganizmy z grupy: względnych beztlenowców (*Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Micrococcus*), bakterii octanowych (*Syntrophomonas*, *Syntrophobacter*), oraz bakterii metanowych (*Methanococcus*, *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter*, *Methanospirillum*) [55]. Spośród czterech faz, hydroliza jest etapem najbardziej limitującym proces, gdyż bierze w niej udział szereg enzymów uczestniczących w cyklu przemian węgla, azotu i fosforu [57].

Wsad organiczny w procesie fermentacji stanowią mogą wszystkie odpady pochodzenia roślinnego i odzwierzęcego, jak również przetworzone produkty spożywcze pochodzące z przemysłu i rolnictwa [58, 59, 60, 61, 62, 63]. Do grupy odpadów należą m.in.: gnojowica i obornik, odpady z rzeźni, osady ściekowe, wytloki owocowo-warzywne, wywar gorzelniczny, rośliny pochodzące z zieleni miejskiej i ogrodów, resztki kuchenne, itp. Komponowanie wsadu do procesu determinowane jest dostępnością surowca odpadowego w obszarze funkcjonowania instalacji, jednakże wskazane jest prowadzenie współfermentacji z zastosowaniem celowych substratów wzbogacających mieszankę. Wsposubstraty mają za zadanie dostarczenie odpowiednich substancji odżywczych potrzebnych do wzrostu bakterii metanogennych, jak

również zagwarantowanie stabilności składu chemicznego. Dodatek określonych grup substratów, takich jak tłuszcze, białka czy cukry, poprawia efektywność biogazotwórczą, która dla tłuszczu jest najwyższa, natomiast dla cukrów najniższa [61]. Poza poprawieniem sprawności biogazotwórczej, współfermentacja korzystnie wpływa na efekty ekonomiczne procesu, poprzez zwiększenie obszaru działania, zwiększenie ilości przetwarzanego surowca oraz wzbogacenie flory bakteryjnej w reaktorze dzięki surowcom o zróżnicowanym pochodzeniu [64].

Najczęściej wdrażane w technologii są procesy termofilne ($55\pm 1^\circ\text{C}$) i mezofilne ($37\pm 1^\circ\text{C}$) fermentacji metanowej. Udowodniono, że w procesie fermentacji termofilowej redukcja związków organicznych, niszczenie patogenów oraz produkcja biogazu zachodzi z większą wydajnością [65, 66]. Fermentacja termofilowa wymaga większego nakładu energetycznego i bardziej wyselekcjonowanego wsadu surowcowego [67] oraz wykazuje się większą wrażliwością na czynniki inhibujące, w tym podwyższoną zawartość lotnych kwasów tłuszczowych [68], na których stężenie wpływa wielkość cząstek odpadów [43], jak również amoniaku, siarczków i metali ciężkich [69]. Mikroorganizmy termofilne są szczególnie wrażliwe na obecność czynników toksycznych oraz wahania temperatur [36].

Ważnym aspektem procesowym jest kontrola warunków panujących w reaktorze fermentacyjnym, która pozwala na utrzymanie i rozwój kolonii mikroorganizmów. Przebieg procesu fermentacji metanowej zależy od temperatury, pH, stosunku C:N, wilgotności wsadu, intensywności mieszania, rozmiaru cząstek wsadu, zawartości substancji organicznych we wsadzie, wstępnej obróbki substratu, wahań temperatury. Wszystkie te czynniki związane są ze zwiększaniem lub ograniczaniem kosztów eksploatacji układu fermentacyjnego [70].

2.6.3. Potencjał metanotwórczy organicznych odpadów komunalnych wynikający z ich składu chemicznego

Zgodnie z danymi literaturowymi produkcja metanu dla frakcji organicznej odpadów komunalnych zawiera się w przedziale $344\text{--}380\text{ dm}^3/\text{kg s.m.o.}$, natomiast dla odpadów organicznych zebranych selektywnie wartości te są wyższe i wynoszą $445\text{--}467\text{ dm}^3/\text{kg s.m.o.}$ [71, 72, 73, 74]. Dane te zebrano w Tabeli 3. Nie dla wszystkich prezentowanych substratów uzysk biogazu jest zadawalająco wysoki, dlatego podwyższenie potencjału metanowego substratu uzyskuje się wzbogacając wsad w substraty o wyższym potencjale metanotwórczym, jakimi są tłuszcze ($1425\text{ dm}^3/\text{kg s.m.o.}$ [61]). Cytowani autorzy uważają, że z tego względu tłuszcze są kluczowymi związkami stosowanymi w procesach beztlenowych. Ponadto, ważnym elementem wspomagającym produktywność biogazu jest stosunek inokulum do substratu (l/s). Im wyższy stosunek l/s , tym większa wydajność produkcji biogazu, nawet do 80% w pierwszych 10 dniach procesu. Jednakże wartości te są uzależnione od rodzaju wsadu do fermentacji oraz warunków prowadzenia procesu. Dodatkowo okres rozruchu procesu do

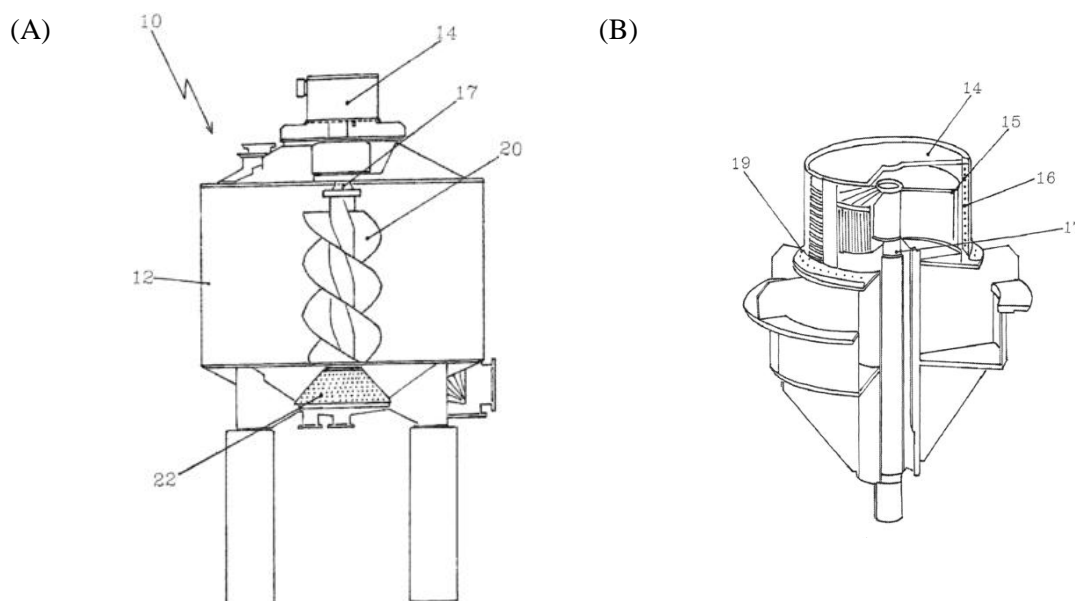
momentu produkowania się biogazu skraca się wraz z ilością dodawanego inokulum z 15 ($1/s=0,015$) do 4 dni ($1/s=2$) [75].

Tabela 3. Potencjał metanowy wybranych frakcji organicznych odpadów komunalnych

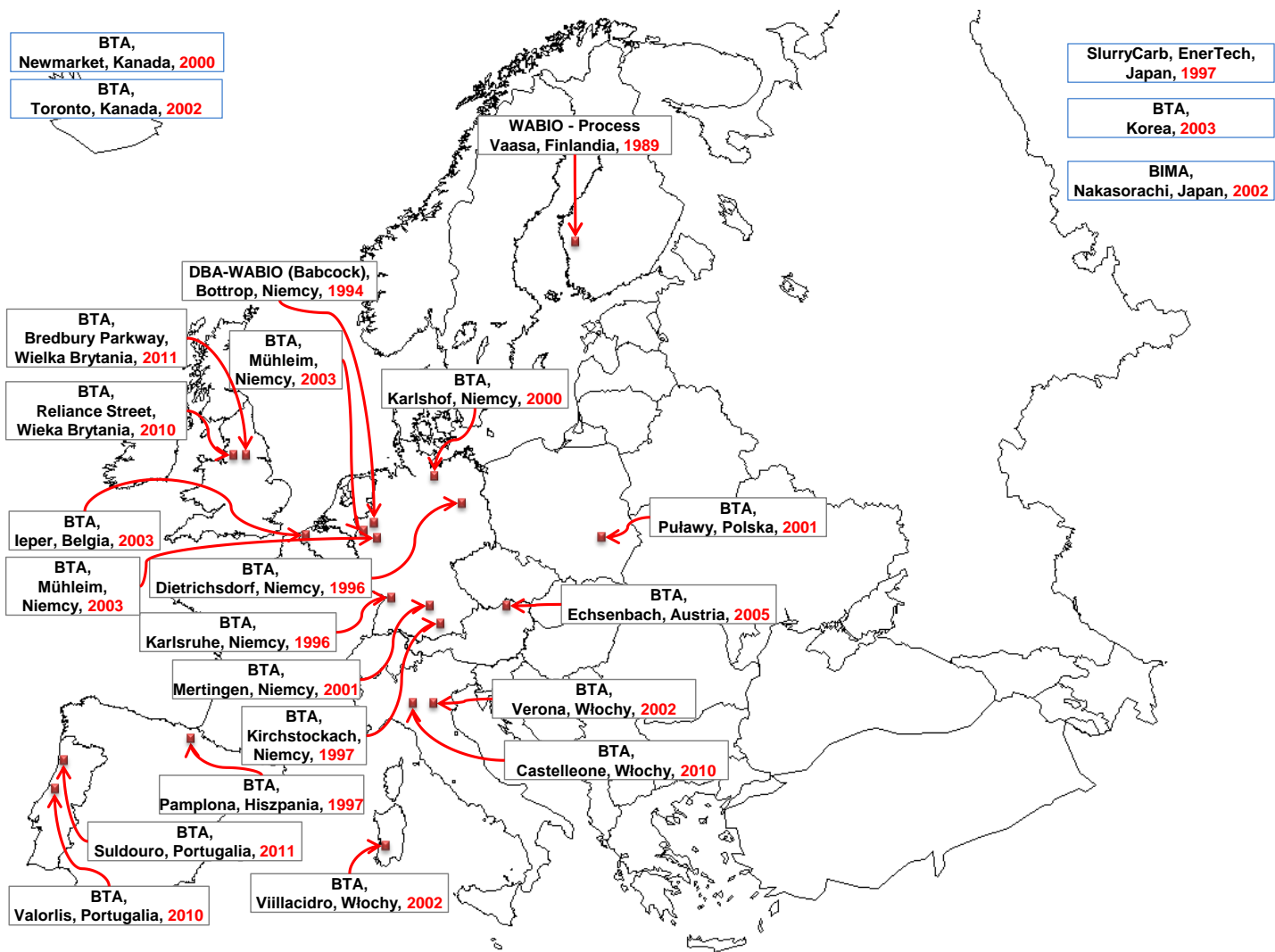
Rodzaj biofrakcji	Zakres temperatur fermentacji [°C]	Ilość produkowanego biogazu [dm ³ /kg s.m.o]	Zawartość metanu [%]	Źródło
Organiczne odpady komunalne (frakcja <31,8 mm)	55±1	380	50	[71]
Odpady kuchenne	37±1	467÷529	57	[73]
Odpady kuchenne		445÷456	62	
Organiczne odpady komunalne (wyselekcjonowane mechanicznie)	36±1	344÷364	58	[74]
Organiczne odpady komunalne (frakcja <80 mm)	37±1	368	63	[72]

2.7. Ługowanie odpadów komunalnych

Tematyka dotycząca zagospodarowania odpadów w procesie tzw. mokrego przetwarzania odpadów, czyli ługowania odpadów, jest opracowywana w krajach zachodnich od ponad 25 lat. Wdrożenie ługowania jako operacji jednostkowej w technologii przetwarzania odpadów nastąpiło m.in. w Niemczech, Danii, Hiszpanii, Włoszech, Kanadzie. W polskim Zakładzie Usług Komunalnych w Puławach Sp. z o.o. w 2001 roku również wprowadzono system ługowania odpadów komunalnych firmy BTA International GmbH. Firma BTA International GmbH, która w 2011 roku została opatentowana [76] (Rysunek 8). Na zamieszczonej poniżej mapie Europy zaznaczone zostały dostępne z literatury instalacje do ługowania (Rysunek 9).

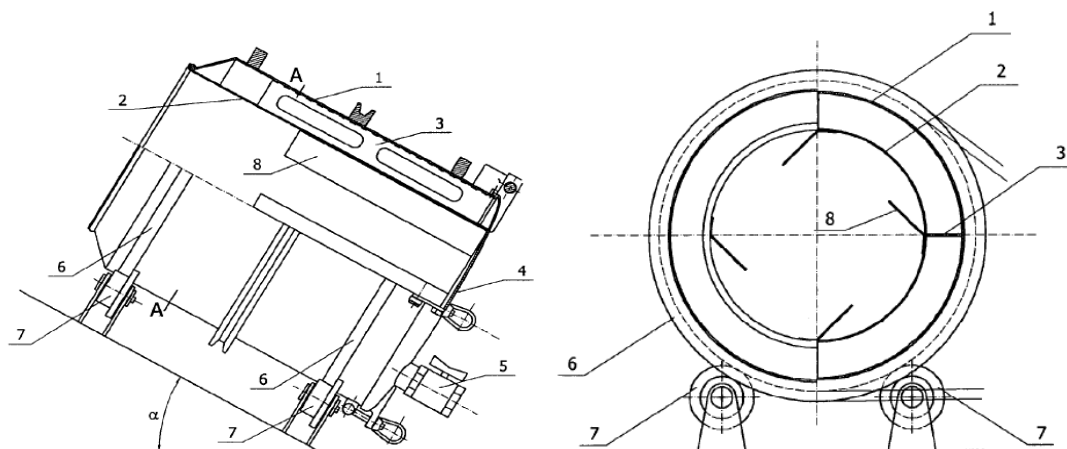


Rysunek 8. Pulper (A) z motorem obrotowym (B) firmy BTA Interntional GmbH. Opis: 10- pulper, 12- obudowa pulpera, 14- obudowa matoru obrotowego, 15- rotor motora, 16- stator motoru, 17- połączenie rotora z motorem, 19- kołnierz mocujący, 20- rotor, 22- ekran. (Patent nr US 2011/0024534 A1 z 2011 roku) [76]



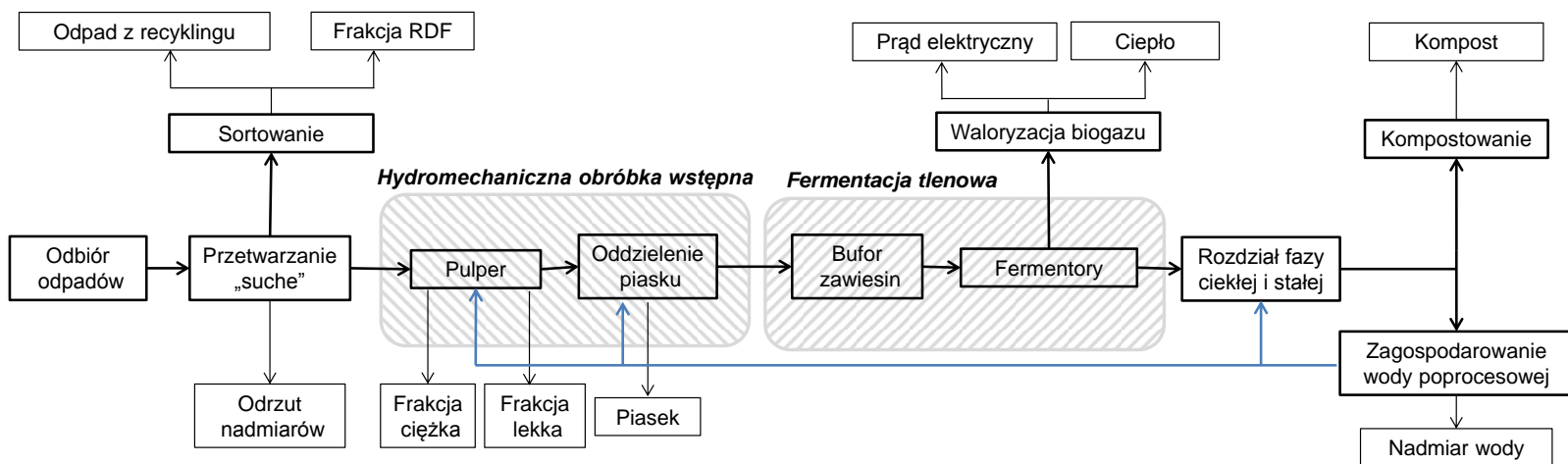
Rysunek 9. Mapa Europy uwzględniająca lokalizację technologii do ługowania odpadów

Polscy inżynierzy z Politechniki Łódzkiej (Stelmach J. i wsp.) również opracowali urządzenie do wyłukiwania substancji organicznej z odpadów komunalnych, które zostało opatentowane w 2012 roku [77]. Schemat urządzenia został przedstawiony na Rysunek 10.

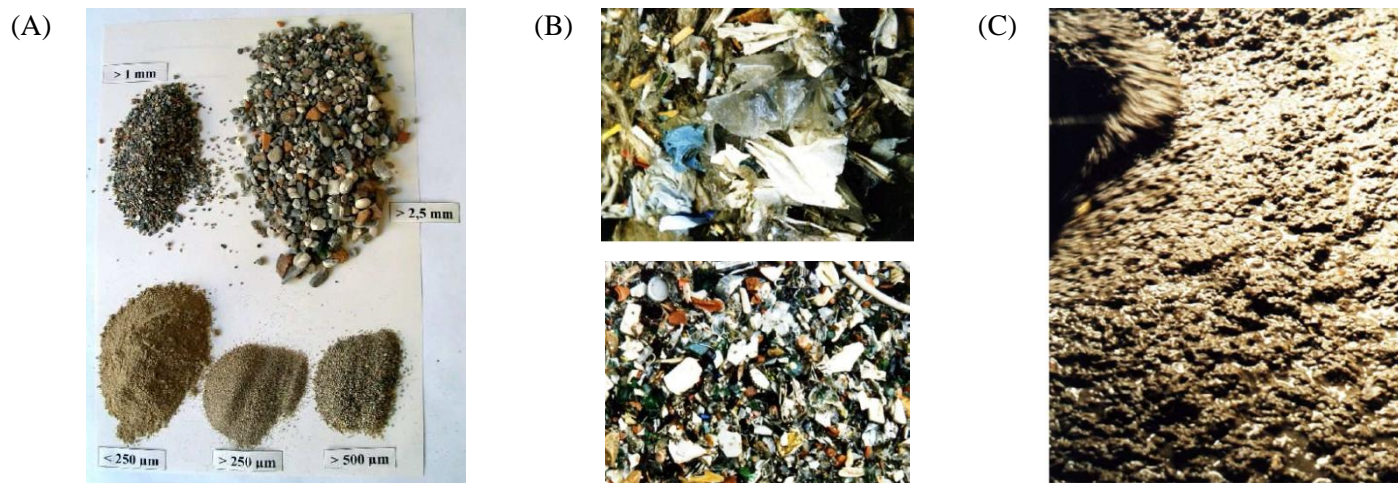


Rysunek 10. Schemat urządzenia do wyłukiwania substancji organicznej z odpadów komunalnych. Opis: (1-2) bębny połączone perforowanymi przegrodami (3), (4) zawias, (5) zawór, (6) pierścienie spoczywające na tocznych rolkach (7), (8) przegrody; (Patent nr PL210675B1 z 2010 roku) [77]

Zasady i etapy procesu ługowania częściowo korespondują z warunkami procesowymi innych stosowanych na świecie technologii. Na przykładzie schematu technologii BTA International etap wymywania odpadów komunalnych został przedstawiony jako *Hydromechaniczna obróbka wstępna* (Rysunek 11). System instalacji ługowania poprzedzony wstępną separacją materiałów wtórnie użytecznych jak również metali żelaznych i nieżelaznych, złożony jest z połączonych ze sobą zbiorników: pulpera (hydroliza odpadów, oddzielenie frakcji), fermentatorów, odstojnika, jednostki odwadniającej poferment, zbiornik na wodę (recyrkulacja). W trakcie ługowania dochodzi do oddzielenia związków inertnych. Frakcja ciężka (piasek, frakcja mineralna) w procesie sedymentacji opada na dno zbiornika (pulpera), natomiast frakcje lekkie (tworzywa sztuczne, folie) unoszą się na powierzchnię w procesie flotacji (Rysunek 12).

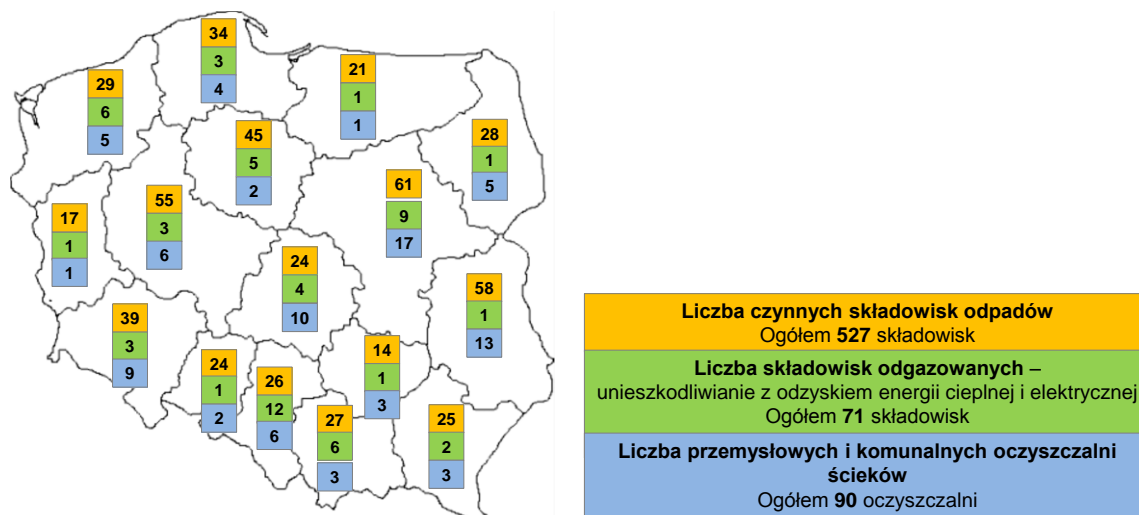


Rysunek 11. Schemat technologii BTA International przetwarzania odpadów komunalnych metodą „suchą” i „mokną”



Rysunek 12. Efekty rozdziału frakcji w procesie ługowania metodą firmy BTA International:
 (A) frakcja ciężka – mineralna; (B) frakcja lekka – tworzywa sztuczne; (C) pulpa z odpadów organicznych

Potencjalnymi miejscami stosowania opisywanej technologii są zakłady przetwarzania odpadów komunalnych, jak również oczyszczalnie ścieków. Potencjał aplikacyjny w Polsce został przedstawiony na Rysunek 13. Każde z województw dysponuje przynajmniej jednym zakładem unieszkodliwiania, w którym znajdują się jednostki prądotwórcze lub kogeneracyjne przetwarzające biogaz w energię elektryczną lub/i ciepłą.



Rysunek 13. Liczba istniejących czynnych składowisk odpadów oraz oczyszczalni ścieków w Polsce, stan na rok 2011 (źródło: Główny Urząd Statystyczny, Roczniki statystyczne 2014)

Istnieje szeroka gama znormalizowanych i standardowych testów ługowania uwzględniających: stosowane odczynniki, temperaturę, stosunek części ciekłych do stałych, retencję, wraz z testami niestandardowymi stosowanych w określonym celu. Testy ługowania służą ocenie materiałów odpadowych i są wykorzystywane jako testy wzbogacone o niestandardowy przepływ przez kolumnę, z zastosowaniem dejonizowanej wody jako czynnika ługującego, z oznaczeniem toksyczności próbki poprzez zastosowanie ługowania, ługowanie w warunkach kontrolowanego pH, itp. [78]. Ługowanie zależy od kilku czynników fizycznych i chemicznych i występuje, gdy faza ciepla perkoluje lub styka się z materiałem stałym, a substancje nieorganiczne lub organiczne są rozpuszczane i przechodzą do roztworu. Do głównych czynników fizycznych należą: rozmiar cząstek, porowatość cząstek, ilość cieczy ługującej, stopień saturacji, natomiast czynniki chemiczne uwzględniają związek pH oraz redoks, sorpcję [79].

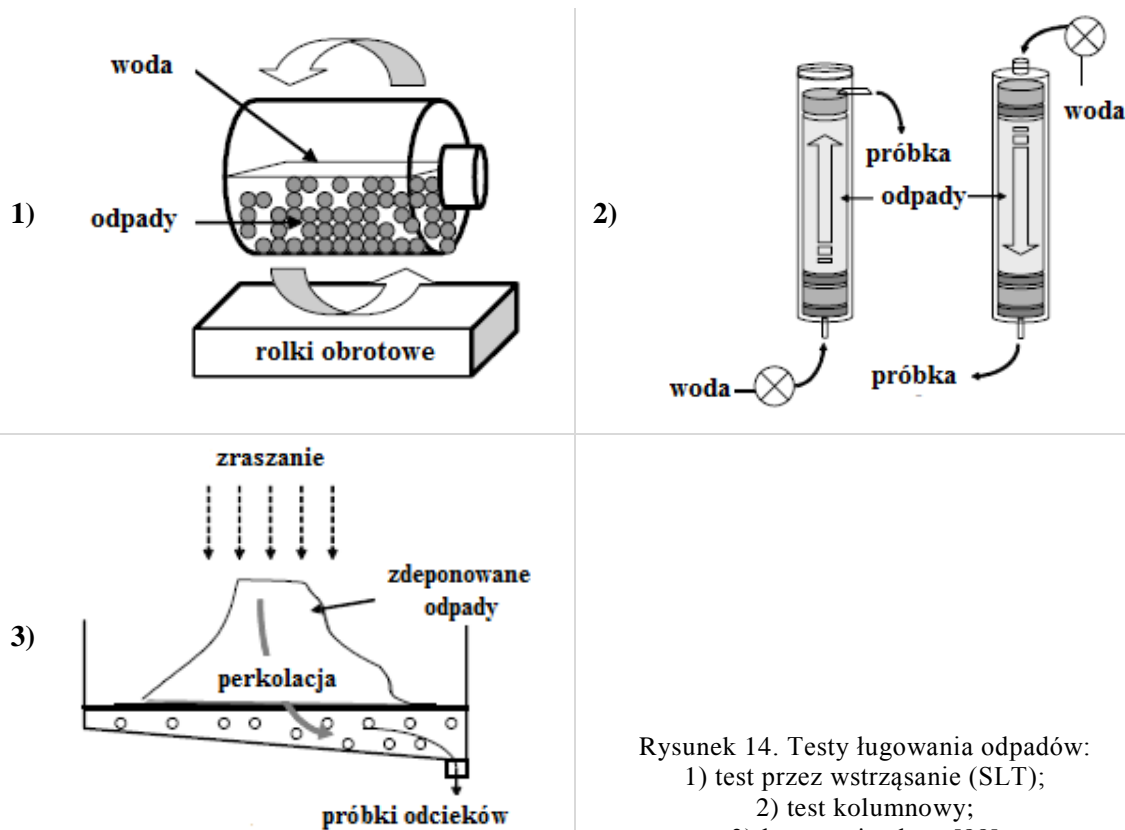
Publikowane badania naukowe wskazują na różnorodność stosowanych testów ługowania, w zależności od celu stosowanego testu oraz materiału poddawanego ługowaniu. Istnieje szereg różnorodnych testów ługowania odpadów, których procedury są unormowane lub indywidualnie dostosowane. Są to m. in.:

- test przez wstrząsanie (z ang. *Shaking Leaching Test – SLT*) albo *Washing Test - WT*),
- test przez wstrząsanie lub statyczny określany jako *Batch Leaching Test – BLT 158081*,
- ekstrakcja (z ang. *Extraction Test – ET*),

- ekstrakcja chemiczna (z ang. *Chemical Extraction Test – CET*),
- pół-dynamiczny test ługowania (z ang. *SDLT-Semi-dynamic leachability test*),
- toksyczność próbki w teście ługowania (z ang. *Toxicity characteristic leaching procedure - TCLP*),
- test kolumnowy (z ang. *Column Test – CT*),
- ługowanie *in situ* (z ang. *Field-cell leaching test – FC*),
- test przez dyfuzję (z ang. *Diffusion Test -DT*),
- test dostępności (z ang. *Availability Test - AT*),
- test dostępności na podstawie stopnia utlenienia (z ang. *Oxidised Availability Test - OAT*),
- ługowanie pH-metryczne (z ang. *pH-static leaching – pHL*) [15, 80, 81].

Testy te stanowią narzędzie do określenia zdolności wyługowania związków organicznych oraz rozdziału frakcji mineralnej [82]. Ponadto wykazano, że wstępne przetwarzanie odpadów w ługowaniu może korzystnie wpłynąć na redukcję zanieczyszczeń kierowanych na składowiska odpadów, a w konsekwencji redukcję negatywnych emisji ze składowisk [80, 83]. Autorzy Stelmach i wsp. (2009) rozpatrują ługowanie jako wstępne przygotowanie odpadów komunalnych do dalszego zagospodarowania, a otrzymany eluat z zawiesinami stanowić ma wodę procesową do fermentacji metanowej [83].

Laboratoryjne testy ługowania mogą być przeprowadzone w warunkach statycznych i dynamicznych. Jak wskazują dane literaturowe celem testów ługujących przez wstrząsanie (SLT) jest głównie kontrola mobilności jonów (np. metali ciężkich) i efektywność transferu masy. Testy statyczne, takiej jak testy w kolumnie (CT) służą przede wszystkim do symulacji odcieku składowiskowego pod względem jego jakości oraz ilości wymywanych substancji [80, 84, 81]. Oba testy często wykorzystywane są do testów „środowiskowych”. Zbadano, że test kolumnowy daje najbardziej zbliżone wyniki do tych otrzymanych w rzeczywistych warunkach, panujących na składowisku odpadów, w porównaniu z innymi testami [85, 86]. Testy kolumnowe najczęściej są wykorzystywane do oznaczania analitów nieorganicznych zawartych w zanieczyszczonej glebie czy odpadach. Statyczne testy kolumnowe oparte są na perkolacji fazy wodnej i uwalnianiu zanieczyszczeń z uwzględnieniem modelowania transportu zanieczyszczeń [87]. Test ługowania przez wstrząsanie nie koresponduje z procesami biologicznymi (aktywnością biologiczną mikroorganizmów), stąd nie powinien być wykorzystany do predykcji składu odcieku składowiskowego dla zjawisk długoterminowych [15]. Poniższy schemat przedstawia trzy najczęściej opisywane w literaturze przedmiotu testy ługowania odpadów (Rysunek 14).



Rysunek 14. Testy ługowania odpadów:
 1) test przez wstrząsanie (SLT);
 2) test kolumnowy;
 3) ługowanie złoża [88]

W Tabeli 4. zebrano informacje o 56 testach ługowania opisanych w literaturze przedmiotu. Jednym z ważniejszych analizowanych parametrów jest oznaczenie stosunku masowego cieczy do części stałych (L/S). Większy dodatek wody (zwiększony stosunek L/S) zwiększa intensywność rozpuszczania materiału [15]. Ponadto w literaturze uwzględnione zostały inne czynniki, mające wpływ na stopień wymywania składników z odpadów. Kylefors K. i wsp. [89] wskazali skład odpadów, wodę ługującą, procesy biologiczne, recyrkulację lub mieszanie, retencję, rozmiar cząstek, temperaturę oraz wstępne przygotowanie próbki jako mające znaczący wpływ na ługowanie.

Testom poddaje się różnorodne rodzaje odpadów, mogących mieć znaczący wpływ na środowisko przyrodnicze, zwłaszcza gdy materiał ten narażony jest na działanie czynników atmosferycznych. Zgodnie z przeanalizowaną literaturą procedura ługowania przeprowadzona została na: odpadach komunalnych zmieszanych oraz frakcji biologicznej, kompoście z odpadów komunalnych, zanieczyszczonej glebie, osadach ściekowych, osadach z estuarium, osadach ze studzienek kanalizacyjnych, mineralnych odpadach budowlanych, cemente, szlamach z przemysłu metalurgicznego.

Testy ługowania mogą posłużyć jako narzędzie do określania długoterminowego wpływu i interakcji pomiędzy zanieczyszczeniami pochodzącymi z odpadów, a środowiskiem je otaczającym [90]. Zajomość właściwości fizykochemicznych odpadów wykorzystywanych do ługowania pozwala na ocenienie podatności tych odpadów na uwalnianie zanieczyszczeń. Testy

prowadzone w środowisku wodnym uwzględniają rozpuszczanie związków hydrofilowych, najważniejszych dla produkcji biogazu oraz wzrost zawartości materii organicznej w produkowanym odcieku [91].

Głównym kierunkiem, w jakim prowadzone są testy ługowania na wybranych frakcjach odpadów, jest konieczność zbadania potencjalnego oddziaływania na środowisko pod wpływem opadów atmosferycznych oraz temperatury. Prezentowane przez cytowanych autorów testy prowadzone były w szerokim zakresie czasowym (od 1 h do kilku dni), w zależności od rodzaju testu i badanego odpadu. Testy dynamiczne lub przez wstrząsanie z reguły trwają krócej (do 24 h), natomiast testy kolumnowe oraz ekstrakcyjne powyżej 24 godzin. Proces ten przeprowadza się z różnych względów, w zależności od zamierzonego efektu, jaki chce się uzyskać:

- przekształcenia heterogenicznej frakcji do postaci łatwo przekształcalnej pulpy w dalszym etapie przetwarzania – fermentacji metanowej; faza hydrolizy przebiega intensywnie i jest etapem determinującym efektywność procesu (technologia *BTA International*),
- zastosowanie powstałego w procesie eluatu jako recyrkulatu w fazie metanogennej fermentacji metanowej i jednocześnie zmniejszenie ładunku rozpuszczonego węgla organicznego w odcieku. Odpady komunalne poddawane są fermentacji; w fazie początkowej (hydrolizie) stosuje się mikro-aerację [36],
- wymywanie związków potencjalnie toksycznych z odpadów komunalnych w celu uzdatnienia odpadów do procesów anaerobowych. Odciek jest oczyszczany mechanicznie, biologicznie i chemicznie,
- zastosowanie odcieku uzyskanego przez perkolację opadów atmosferycznych przez złożo odpadów komunalnych do fermentacji metanowej (odciek zagęszczany jest na prasach); odpady kierowane są do kompostowania bez dodatku materiału strukturalnego [92].

Przeważająca część testów przebiega w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temperaturze bliskiej pokojowej. Natomiast Y. Matsumora [93] w swych pracach wskazał na ługowanie odpadów (biomasy) poprzez ekstrakcję wodą w stanie nadkrytycznym. Autor zaproponował zgazowanie wilgotnego odpadu jako surowca energetycznego w metodach spalania odpadów. Wysoka zawartość wody znacznie podwyższa koszty eksploatacji ze względu na konieczność uprzedniego wysuszenia wsadu do odpowiedniego poziomu wilgotności. Gdy temperatura i ciśnienie wody są wyższe od wartości krytycznych ($T_{kwody}=647K$, $p_{kwody}=22,1$ MPa), mamy do czynienia z wodą w stanie nadkrytycznym, natomiast gęstość, dyfuzja, lepkość mieści się pomiędzy wodą a parą wodną (w zależności od temperatury i ciśnienia). Dowiedziono, iż woda w stanie nadkrytycznym tworzy układ homogeniczny z większością związków organicznych [93]. Ponadto związki celulozowe rozpadają się znacznie szybciej w wodzie w stanie nadkrytycznym niż w podkrytycznym, co również zależne jest od rodzaju lignin i wpływa na ilość produkowanego wodoru i metanu w fazie metanogennej [93, 94, 95].

Tabela 4. Uwarunkowania technologiczne ługowania dla wybranych materiałów

Operacje i uwarunkowania	Procedura wymywania			Rodzaj badanego odpadu	
1	2			3	
Referencje	[96], 1996 r.				
Rodzaj testu	BLT	CT	AT	Odpady mineralne z przemysłu elektrownianego (1) osady z elektrowni (2) popioły elektrowniane <i>ługowanie przez wstrząsanie (BLT- Batch Leaching Test), test kolumnowy (CT - Column test), test dostępności (AT – Availability Test)</i>	
Stosunek L/S [l/kg]	2, 10, 20, 50	1, 2	100		
Czynnik ługujący	woda destylowana	woda destylowana	woda destylowana		
Retencja	23 h	21 dni	3 h		
Rozdrabnianie	< 4 mm	< 4 mm	< 125 µm		
Temperatura	-	-	-		
Recyrkulacja/mieszanie	tak	0,03-0,1 l/s	tak		
Wstępne przygotowanie	suszenie próbek	suszenie próbek	suszenie próbek		
Referencje	[97], 1996 r.				
Rodzaj testu	SLT	CT	CET	AT	Różne rodzaje odpadów w zależności od zastosowanego testu: stałe odpady, osady ściekowe, osady sedymentacyjne z wody i ścieków, frakcja mineralna i organiczna odpadów stałych <i>Opis testów ługujących: ługowanie przez wstrząsanie (SLT – Shaking Leaching Test), test kolumnowy (CT – Column Test), ekstrakcja chemiczna (CET – Chemical Extraction Test), test dostępności (AT – Availability Test)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	5	Różne czasy ługowania (krótki, średni, długi) wyrażone zależnością pomiędzy stosunkiem L/S a mg/kg substancji wylugowanej	ekstrakcja przy użyciu różnych chemicznych ekstrahentów w celu oddzielenia specyficznych związków mineralnych lub organicznych	oszacowanie możliwości wylugowania określonej frakcji odpadów; <125 µm L/S = 100	
Czynnik ługujący	woda destylowana				
Retencja	24 h				
Rozdrabnianie	-				
Temperatura	25°C				
Recyrkulacja/mieszanie	tak				
Wstępne przygotowanie	pH w zakresie 4-13				
Referencje	[98], 2001 r.				
Rodzaj testu	SLT	pHL		Materiał budowlany: (1) cegła (2) cegła z portowych osadów dennych <i>Ługowanie pH-metryczne (pHL – pH Leaching) Ługowanie przez wstrząsanie (SLT – Shaking Leaching Test) zgodne z niemiecką normą DIN 38414-4</i>	
Stosunek L/S [l/kg]	10	10			
Czynnik ługujący	woda destylowana	woda destylowana			
Retencja	24 h	24 h			
Rozdrabnianie	< 1 cm	tak			
Temperatura	-	-			
Recyrkulacja/mieszanie	tak	tak			
Wstępne przygotowanie	odpad (1) rozdrobniony na frakcje 125-1000 µm odpad (2) rozdrobniony na 8 frakcji w przedziale 63-6300 µm				



Tabela 4. c.d.

Operacje i uwarunkowania	Procedura wymywania			Rodzaj badanego odpadu
1	2			3
Referencje	[99], 1996 r.			
Rodzaj testu	BLT	CT	AT	odpady nieorganiczne: (1) popioły ze spalania odpadów komunalnych (2) szlamy z przemysłu metalurgicznego
Stosunek L/S [l/kg]	Test 1 – 2, 4 Test 2 – 4, 8, 12, 16	0,1, 0.3, 0.7, 1, 2	100	
Czynnik ługujący	woda destylowana	woda destylowana	ultra czysta woda	
Retencja	24 h	nie podano	3 h + 4 h (2-etapowe)	
Rozdrabnianie	Test 1 - < 20 mm Test 2 - < 4 mm	Tak	< 125 µm	
Temperatura		-	-	
Recyrkulacja/mieszanie	60 obr./min.	nie	150 obr./min.	
Wstępne przygotowanie	rozdrabnianie próbek;	rozdrabnianie próbek;	rozdrabnianie próbek; suszenie próbek;	
Rodzaj testu	OAT	pHL	DT	
Stosunek L/S [l/kg]		5	-	
Czynnik ługujący	Warunki procesu jak w teście AT; Celem jest osiągnięcie takiej samej wartości redox roztworu jak w analizie z ultra czystą wodą, poprzez dodatek nadtlenu wodoru H ₂ O ₂ ;	woda demineralizowana	Woda demineralizowana; Czynnik ługujący wymieniany co 2, 7 i 24 h 2, 3, 4, 7, 11 i 14 dni;	
Retencja		24 h	28 dni	
Rozdrabnianie		< 4 mm	nie	
Temperatura		-	-	
Recyrkulacja/mieszanie		Tak	Bez mieszania;	
Wstępne przygotowanie		rozdrabnianie próbek;	-	

1. Ługowanie przez wstrząsanie (BLT- Batch Leaching Test),
2. Test kolumnowy (CT – Column test),
3. Test dostępności (AT – Availability Test) zgodnie z normą duńską NEN 7341
4. Test dostępności na podstawie stopnia utlenienia (OAT – Oxidised Availability Test)
5. Ługowanie pH-metryczne (pHL – pH Leaching)
6. Test przez dyfuzję (DT – Diffusion Test)

Tabela 4. c.d.

Operacje i uwarunkowania	Procedura wymywania			Rodzaj badanego odpadu	
1	2			3	
Referencje	[89], 2003 r.				
Rodzaj testu	SLT	CT	FC	(1) popiół drzewny, (2) stałe odpady komunalne, (3) stałe odpady komunalne + popiół drzewny	
Stosunek L/S [l/kg]	4, 8, 10, 12, 16 (1) 10-63 (3)	1.9-3.1 (1) 1,4-5,8 (2) 0.2-5.1 (3)	1-3,5 (2)		
Czynnik ługujący	woda dejonizowana	woda dejonizowana	woda dejonizowana		
Retencja	24-96 h (ash) 24-168 h (MSW+ash)	403 days (1) 604 days (2) 260-980 days (3)	2058 dni (5.6 roku)		
Rozdrabnianie	<15 mm (ash) <100 mm (MSW+ash)	<15 mm (1) <10 mm (2) <80 mm (3)	nie		
Temperatura	20-25°C	30-35°C (1-3)	10-20°C		
Recykulacja/mieszanie	0.5 obr./min. (1) 1 obr./min. (3)	150 l kg/s.m. na rok (1,3) 140 l kg/s.m. na rok (2)	0.6-1.8 l kg/s.m. na rok		
Procesy biologiczne	-	tak	tak		
Wstępne przygotowanie	suszenie w 105-110°C	nie (1,3); rozdrabnianie, przechowywanie w zamrażalniku, mieszanie (2)	nie		<i>Test przez wstrząsanie (SLT - Shaking Leaching Test) Symulator składowiska (CT - Column test) ługowanie złoża (FC - Field-Cell)</i>
Referencje	[88], 2005 r.				
Rodzaj testu	BLT	CT	FC	(1) popiół ze spalania stałych odpadów komunalnych (BA) (2) żużel po wytapieniu ołowiu (SL)	
Stosunek L/S [l/kg]	2, 10	(1) - 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 10, 24, 30 (2) - 0, 1, 2, 4, 6, 8,10,30	(1) - 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 10, 24, 30 (2) - 0, 1, 2, 4, 6, 8,10,30		
Czynnik ługujący	woda demineralizowana	woda demineralizowana	woda demineralizowana		
Retencja	24 h	360 h	4 miesiące		
Rozdrabnianie	< 4 mm	< 4mm	< 4mm		
Temperatura	20 +/- 2°C	20 +/- 2°C	20 +/- 2°C		
Recykulacja/mieszanie	100 obr./min.	40 ml/h	nie		
Wstępne przygotowanie	rozdrabnianie odpadu (2) do rozmiaru < 4mm; suszenie próbek w temperaturze 105+/- 5°C;				<i>Test przez wstrząsanie (BLT - Batch Leaching Test) Symulator składowiska (CT - Column test) Ługowanie złoża (FC - Field-Cell)</i>

Tabela 4. c.d.

Operacje i uwarunkowania	Procedura wymywania		Rodzaj badanego odpadu
1	2		3
Referencje	[100], 2007 r.		
Rodzaj testu	SLT		Odpady biodegradowalne: (1) osady ściekowe (2) kompost z odpadów komunalnych (3) kompost z odpadów zielonych <i>Test przez wstrząsanie (SLT - Shaking Leaching Test)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	10		
Czynnik ługujący	woda destylowana		
Retencja	24 h		
Rozdrabnianie	-		
Temperatura	temperatura pokojowa		
Recykulacja/mieszanie	tak		
Wstępne przygotowanie	-		
Referencje	[101], 2008 r.		
Rodzaj testu	BLT	CT	Odpady komunalne i przemysłowe po procesie karbonizacji i spalania (52,8% frakcja mineralna oraz 47,2% frakcja organiczna) <i>ługowanie przez wstrząsanie (BLT- Batch Leaching Test), test kolumnowy (CT - Column test),</i>
Stosunek L/S [l/kg]	10	-	
Czynnik ługujący	woda destylowana	woda destylowana	
Retencja	6 h	40 tygodni	
Rozdrabnianie	< 1 mm	< 1mm	
Temperatura	-	30°C	
Recykulacja/mieszanie	200 obr./min.	200 ml co 2 tygodnie	
Wstępne przygotowanie	Rozdrabnianie próbek; oddzielenie metali w separatorze magnetycznym; podział na frakcje nadsitową i podsitową 50 mm;		
Referencje	[102], 2011 r.		
Rodzaj testu	SLT		Stałe odpady komunalne (33±3% frakcja mineralne oraz 67±3% frakcja organiczna) <i>Test przez wstrząsanie (SLT - Shaking Leaching Test)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	10		
Czynnik ługujący	woda destylowana		
Retencja	24 h, 120 h 336 h – z recykulacją odcieku co 24 h		
Rozdrabnianie	<20 mm		
Temperatura	20±1°C		
Recykulacja/mieszanie	150 obr./min.		
Wstępne przygotowanie	-		

Tabela 4. c.d.

Operacje i uwarunkowania	Procedura wymywania			Rodzaj badanego odpadu
1	2			3
Referencje	[85], 2008 r.			
Rodzaj testu	SLT	CT	ET	
Stosunek L/S [l/kg]	2, 10	5	0.25	(1) zanieczyszczona gleba (2) odpady rozbiórkowe (3) popioły ze spalania stałych odpadów komunalnych
Czynnik ługujący	woda demineralizowana	woda demineralizowana z dodatkiem 5 mg/l Na ₃ N	woda demineralizowana	
Retencja	24 h	14-8 h	24 h	
Rozdrabnianie	(1) < 2mm; (2) < 4mm; (3) < 4mm			
Temperatura	-	18 ± 2°C	5°C	Ługowanie przez wstrząsanie (SLT – Shaking Leaching Test)
Recyrkulacja/mieszanie	3 obr./min.	0,22 ml/min.	-	Ekstrakcja (ET – Extraction Test)
Wstępne przygotowanie	-	-	-	Test kolumnowy (CT – Column Test)
Referencje	[51], 2011 r.			
Rodzaj testu	SLT			Kompost z odpadów komunalnych:
Stosunek L/S [l/kg]	10			(1) kompost z procesu tlenowej stabilizacji z organicznych odpadów komunalnych po porcesie segregacji
Czynnik ługujący	woda destylowana zakwaszona do pH=4,93			(2) kompost z odpadów komunalnych po segregacji, pomieszanych z materiałem strukturalnym oraz odpadami zielonymi
Retencja	18 h			
Rozdrabnianie	-			
Temperatura	23°C			
Recyrkulacja/mieszanie	30 obr./min.			Test przez wstrząsanie (SLT - Shaking Leaching Test)
Wstępne przygotowanie	Kompost wymieszany z porcją gleby w proporcji 3% wag. i 6% wag. gleby.			
Referencje	[103], 2012 r.			
Rodzaj testu	BLT – norma duńska	BLT – norma europejska		Odpady budowlane i mineralne rozbiórkowe
Stosunek L/S [l/kg]	50	2, 10		(1) odpady konstrukcyjne o zróżnicowanym składzie (2) wapień
Czynnik ługujący	woda dejonizowana	woda dejonizowana		
Retencja	3 h	6 ± 0.5 i 18 ± 0.5 h		
Rozdrabnianie	< 125 µm	-		
Temperatura	-	-		Test statyczny (BLT - Batch Leaching Test) zgodnie z
Recyrkulacja/mieszanie	-	-		normą duńską (NEN 7341, 1994) i eropejską (UNE-EN 12457-3, 2002)
Wstępne przygotowanie	próbka pH=7 oraz pH=4 (HNO ₃)	-		



Tabela 4. c.d.

Operacje i uwarunkowania	Procedura wymywania			Rodzaj badanego odpadu
1	2			3
Referencje	[80], 2012 r.			
Rodzaj testu	BLT	CT	WT	(1) stałe odpady komunalne z przetwarzania mechaniczno-biologicznego (30,5±3% frakcja mineralne oraz 69,5±3% frakcja organiczna) (MBT) (2) tworzywa sztuczne – frakcja nadsitowa w procesie sortowania balistycznego odpadów z tw. sztucznych (USP), (3) tworzywa sztuczne - frakcja uzyskana po procesie sortowania odpadów z tw. sztucznych (ESP), (4) odpady z rozdrabniania odpadów samochodowych (ASR), <hr/> <i>Test statyczny (BLT - Batch Leaching Test)</i> <i>Symulator składowiska (CT - Column test)</i> <i>Test przez wymywanie (WT - Washing test)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	10	1, 2, 5, 10, 15	5, 10	
Czynnik ługujący	woda destylowana	woda destylowana	woda destylowana	
Retencja	24 h	10 dni	3, 6, 12, 24, 48 h.	
Rozdrabnianie	< 4 mm	< 4 mm	< 4 mm	
Temperatura	-	-	-	
Recykulacja/mieszanie	-	0,012 l/h	20 obr./min.	
Wstępne przygotowanie	Podział na frakcje <20 mm oraz <10 mm (uwzględnione w grupie popiołów); Rozdrabnianie próbek;			
Referencje	[104], 2012 r.			
Rodzaj testu	SLT	CT		(1) stałe odpady komunalne z przetwarzania mechaniczno-biologicznego (30,5±3% frakcja mineralne oraz 69,5±3% frakcja organiczna) (MBT) (2) tworzywa sztuczne – frakcja nadsitowa w procesie sortowania balistycznego odpadów z tw. sztucznych (USP), (3) tworzywa sztuczne – frakcja uzyskana po procesie sortowania odpadów z tw. sztucznych (ESP), (4) odpady z rozdrabniania odpadów samochodowych (ASR), (5) popiół ze spalania stałych odpadów komunalnych (BA), <hr/> <i>Test przez wstrząsanie (SLT - Shaking Leaching Test)</i> <i>Symulator składowiska (CT - Column test)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	5	1, 2, 3, 5, 10, 15		
Czynnik ługujący	woda destylowana	woda destylowana		
Retencja	6 h	3 miesiące		
Rozdrabnianie	<4 mm	<4 mm		
Temperatura	-	-		
Recykulacja/mieszanie	tak	nie		
Wstępne przygotowanie	Podział na frakcje <20 mm oraz <10 mm (uwzględnione w grupie popiołów); Rozdrabnianie próbek;			



Tabela 4. c.d.

Operacje i uwarunkowania	Procedura wymywania		Rodzaj badanego odpadu
1	2		3
Referencje	[78], 2012 r.		
Rodzaj testu	BLT		(1) popioły z ciepłowni (węgiel kamienny) (2) popioły lotne w kompozytach (beton, zaprawa murarska, cegła) <i>Test przez wstrząsanie (BLT - Batch Leaching Test) zgodnie z normą Serbską SRPS EN 12457 (1-4) – ekwiwalent do EN 12457 (1-4)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	10		
Czynnik ługujący	woda dejonizowana		
Retencja	24 h		
Rozdrabnianie	nie		
Temperatura	20°C		
Recyrkulacja/mieszanie	tak		
Wstępne przygotowanie	brak		
Referencje	[91], 2012 r.		
Rodzaj testu	SLT		Odpady komunalne: (1) pochodzące bezpośrednio z gospodarstw domowych (2) pochodzące z restauracji, hoteli, ośrodków użyteczności publicznej <i>Test przez wstrząsanie (SLT - Shaking Leaching Test)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	10		
Czynnik ługujący	Ultra czysta woda		
Retencja	5 dni		
Rozdrabnianie	<20 mm		
Temperatura	-		
Recyrkulacja/mieszanie	150 obr./min.		
Wstępne przygotowanie	Podział na frakcje: grubą (>100 mm), średnią (100-20 mm), drobną (20-10 mm) i bardzo drobną (<10 mm); Frakcja gruba i średnia została podzielona na 10 kategorii wg klasyfikacji morfologii odpadów; Rozdrabnianie odpadów;		
Referencje	[90], 2012 r.		
Rodzaj testu	BLT	CT	Odpady budowlane Popiół ze spalania odpadów budowlanych <i>Test przez wstrząsanie (BLT - Batch Leaching Test) (zgodnie z normą niemiecką DIN 19529)</i> <i>Symulator składowiska (CT - Column test) (zgodnie z normą niemiecką DIN 19528)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	2	2	
Czynnik ługujący	24 h	5 h	
Retencja	Woda demineralizowana	Woda demineralizowana	
Rozdrabnianie	32 mm	32 mm	
Temperatura	nie określono	nie określono	
Recyrkulacja/mieszanie	brak / 5-10 obr./min	brak / brak	
Wstępne przygotowanie	tak: rozdrabnianie	tak: rozdrabnianie	

Tabela 4. c.d.

Operacje i uwarunkowania	Procedura wymywania		Rodzaj badanego odpadu
1	2		3
Referencje	[105], 2012 r.		
Rodzaj testu	SLT - statyczny	SLT - dynamiczny	Różne typy stałych odpadów komunalnych ze składowiska w północnych Włoszech: (1) odpad A and B: odpady komunalne po oddzieleniu surowców wtórnych (tworzywa sztuczne, szkło, papier, metal, frakcja organiczna); (2) odpad C: odpady po MBP stabilizowane w warunkach tlenowych, przesiane (<50 mm); (3) waste D: kompost z organicznej frakcji odpadów komunalnych, przesiane (<50 mm). <i>Test przez wstrząsanie (SLT - Shaking Leaching Test) dynamiczny i statyczny</i>
Stosunek L/S [l/kg]	10 s.m.	10 s.m.	
Czynnik ługujący	woda	woda	
Retencja	6 h, 24 h	6 h, 24 h	
Rozdrabnianie	< 4 mm (grupa B nierozdrobniona)	< 4 mm (grupa B nierozdrobniona)	
Temperatura	(20±1°C)	(20±1°C)	
Recykulacja/mieszanie	-	-	
Wstępne przygotowanie	Przechowywanie próbek w 4°C w celu zminimalizowania aktywności biologicznej; Próbki pobierane metodą kwartowania;	Przechowywanie próbek w 4°C w celu zminimalizowania aktywności biologicznej; Próbki pobierane metodą kwartowania;	
Referencje	[106], 2013 r.		
Rodzaj testu	SDLT	TCLP	CET
Stosunek L/S [l/kg]	10	20	10
Czynnik ługujący	woda destylowana	roztwór kwasu octowego i wodorotlenku sodu o pH=4.93 ±0.05	roztwór MgCl ₂ o pH=7,0
Retencja	24 h	18 h	1 h
Rozdrabnianie	tak	< 2 mm	tak
Temperatura	21°C	-	20°C
Recykulacja/mieszanie	Tak	300 obr./min.	200 obr./min.
Wstępne przygotowanie	Suszenie osadu ściekowego w 110°C przez 24 h; Rozdrabnianie do frakcji drobnej;		
	Osady ściekowe zestalone przy użyciu lepiszcza opartego na cemencie <i>Pół-dynamiczny test ługujący (SDLT - Semi-dynamic leachability test), Toksyczność próbki w teście ługowania (Toxicity characteristic leaching procedure - TCLP) Ekstrakcja chemiczna (Chemical Extraction Test - CET),</i>		

Tabela 4. c.d.

Operacje i uwarunkowania	Procedura wymywania			Rodzaj badanego odpadu
1	2			3
Referencje	[107], 2013 r.			
Rodzaj testu	BLT	AT	CT	odpady budowlane: (1) kruszywo z recyklingu (3 rodzaje AR-1, AR-2 i HR-1) (2) beton z recyklingu (AR-3, MR-1 i CR-1 z bitumenem, ceramiką i frakcją betonową), (3) asfalt (BR-1) (4) naturalne kruszywo: AN-1 i AN-2 both <i>Test statyczny (Limestones compliance test)</i> (zgodnie z normą duńską EN 12457-3) <i>Test dostępności (AT - Availability Test)</i> zgodnie z normą duńską NEN 7341 <i>Symulator składowiska (CT - Column test)</i> (zgodnie z normą duńską NEN 7343)
Stosunek L/S [l/kg]	etap I -2, etap II -10	50	0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 i 10	
Czynnik ługujący	woda dejonizowana	woda dejonizowana	woda dejonizowana	
Retencja	etap I -6 h, etap II -18 h	3 h	-	
Rozdrabnianie	-	125 µm	-	
Temperatura/ pH	- / -	- / etap I – 7, etap II- 4	- / 4	
Recykulacja/mieszanie	- / -	- / -	- / -	
Wstępne przygotowanie	-	-	-	
Referencje	[87], 2014 r.			
Rodzaj testu	CT			gleba zanieczyszczona związkami organicznymi (tj. TPH, PFC, biocide tebuconazole) <i>Symulator składowiska (CT - Column test)</i> (zgodnie z normą DIN, 19528, 2009-01)
Stosunek L/S [l/kg]	0.3, 1.0, 2.0 i 4.0			
Czynnik ługujący	MiliQ woda			
Retencja	5 h			
Rozdrabnianie	tak: <10 mm, <2 mm			
Temperatura/ pH	Zależne od wykonanej analizy			
Recykulacja/mieszanie	Zależne od wykonanej analizy			
Wstępne przygotowanie	homogenizacja i rozbitcie agregatów			
Referencje	[108], 2013 r.			
Rodzaj testu	BLT	CT		"Fioletowa sól" (<i>Purple soil</i>) <i>Test przez wstrząsanie (BLT - Batch Leaching Test)</i> <i>Symulator składowiska (CT - Column test)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	1, 0.5, 0.2, 0.1 i 0.05	nie podano; 60 ml/h		
Czynnik ługujący	woda demineralizowana	woda demineralizowana		
Retencja		10 dni		
Rozdrabnianie	nie	nie		
Temperatura/ pH	20°C	-		
Recykulacja/mieszanie	- / 200 obr./min	nie / -		
Wstępne przygotowanie	suszenie na powietrzu			



Tabela 4. c.d.

Operacje i uwarunkowania	Procedura wymywania			Rodzaj badanego odpadu
1	2			3
Referencje	[86], 2015 r.			
Rodzaj testu	LT up-flow	LT down-flow		odpady budowlane - porozbiórkowe <i>Lizymetr (Up-flow and Down-flow Lysimeter Test)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	interwały 0–0.1, 0.1–0.2, 0.2–0.5, 0.5–1, 1–2, 2–5, 5–10			
Czynnik ługujący	woda destylowana			
Retencja	12-24h			
Rozdrabnianie	<4 mm	<40 mm		
Temperatura/ pH	-			
Recykulacja/mieszanie	nie			
Wstępne przygotowanie	rozdrabnianie do odpowiedniej granulacji			
Referencje	[109], 1979 r.			
Rodzaj testu	SLT	IUCS	Minnesota Test	odpady różnego pochodzenia: odpady kosmetyczne, przemysłowe (wody zaolejone), tusz i atrament, tłuszcze, odpady kuchenne, osady ściekowe i inne. <i>Test przez wstrząsanie (SLT - Shaking Leaching Test)</i> <i>Test IUCS (IU Conversion System)</i> <i>Test Minnesota (opracowany przez Agencję Monitoringu zanieczyszczeń w Minnesocie)</i>
Stosunek L/S [l/kg]	10	4	40	
Czynnik ługujący	Syntetyczny odciek Woda destylowana	Woda destylowana	Bufor octowy Woda destylowana	
Retencja	24	48	24	
Rozdrabnianie	-			
Temperatura/ pH	pokojowa			
Recykulacja/mieszanie	- / tak			
Wstępne przygotowanie				

2.8. Podsumowanie omówienia literatury przedmiotu

W tematyce zagospodarowania odpadów kluczowe są działania legislacyjne, i im jest podporządkowana technologia postępowania z poszczególnymi frakcjami odpadów komunalnych. Polityka krajów europejskich w temacie zagospodarowania odpadów komunalnych, jest również jednym z wiodących tematów w zakresie ochrony środowiska. Gospodarka odpadami komunalnymi to rozbudowany system zarządzania, wymagający kompleksowego podejścia. W celu spełnienia wymogów stawianych przez władze UE, na poziomie krajowym, a w szczególności regionalnym, podejmuje się szereg działań zmierzających do ograniczenia negatywnych skutków oddziaływania odpadów na otaczające nas środowisko. Do głównych i podstawowych działań należą: selektywna zbiórka odpadów, system zbiórki odpadów, kampanie edukacyjne w temacie gospodarki odpadami oraz umożliwienie odpowiedniego zagospodarowania zebranych odpadów. Do najczęściej stosowanych metod zagospodarowania, również promowanych przez władze UE, są: mechaniczno-biologiczne przetwarzanie (selekcja tworzyw wtórnych i kompostowanie biofrakcji), procesy fermentacji metanowej oraz spalanie odpadów. Do mniej popularnych metod przetwarzania odpadów, stosowanych głównie przez prywatnych inwestorów, należy metoda ługowania odpadów. Proces dotyczy głównie frakcji organicznej odpadów komunalnych, zanieczyszczonej odpadami inertywnymi, takimi jak ciężka frakcja mineralna oraz lekka frakcja tworzyw sztucznych.

Pomimo obszernie opisanego procesu ługowania odpadów, ługowaniu odpadów komunalnych poświęcono zdecydowanie mniej uwagi niż odpadom innego pochodzenia. Autorzy podejmujący temat ługowania odpadów komunalnych realizowali proces głównie celem opisania zdolności odpadów do uwalniania związków toksycznych, tak samo jak dla odpadów przemysłowych (potencjalnie niebezpiecznych). Badania wymywania związków z odpadów nie odnoszą się do potencjału metanogennej frakcji. W pracy podjęto się oszacowania potencjału metanogennej frakcji organicznej odpadów komunalnych poddanej procesowi ługowania, jak również eluatu pochodzącego z procesu. Ponadto podjęto się opisanie parametrów technologicznych ługowania odpadów, które mają istotny wpływ na efektywność procesu. W odniesieniu do tego zagadnienia nie znaleziono opracowania jednoznacznie i syntetycznie opisującego potencjał metanowy, uwzględniającego istotne parametry ługowania i ich wpływu na największy odzysk fazy organicznej. Dlatego, szczególnie ważne było określenie współzależności parametrów procesu wymywania odpadów, wykazujących istotny wpływ na przebieg procesu. Dodatkowym elementem wykorzystanym w pracy było ujednoczenie próbek odpadów komunalnych do procesu ługowania, poprzez syntetyczne skomponowanie odpowiedniego modelu odpadu.

Najczęściej opisywane testy ługowania realizowane są podczas kilkugodzinnego wymywania w czasie od 1 do 48 godzin. Należą do nich testy kolumnowe i przez wstrząsanie prowadzone w czasie 6, 12, 24 oraz 48 godzin. W niniejszej rozprawie realizowano ługowanie odpadów ukierunkowane na zastosowanie aplikacyjne, dlatego czas realizacji został skrócony do 30-90 minut. Ponadto próbka przetwarzanych odpadów traktowana była bez wcześniejszego mechanicznego przetwarzania, odmiennie niż w badaniach publikowanych w literaturze przedmiotu, w których stosowane frakcje odpadowe zawsze są rozdrobnione i ujednolicone. W niniejszej pracy zastosowano reaktor o objętości roboczej 20 dm^3 , a wielkość próbki wynosiła 1 kg. Stosowane przez innych autorów reaktory laboratoryjne mają najczęściej objętość od 1 do 5 dm^3 , a wielkość stosowanej próbki odpadów stałych nie przekracza kilkuset gramów.

3. TEZY PRACY. CEL I ZAKRES

3.1. Cel pracy

Cel utylitarny:

- przyjazne środowisku zagospodarowanie organicznej frakcji odpadów komunalnych z wykorzystaniem ługowania fazą wodną.

Cel naukowy:

- wskazanie istotnych parametrów procesowych ługowania frakcji organicznej odpadów komunalnych,
- wskazanie potencjału biogazotwórczego odpadów organicznych oraz eluatu, wynikającego z ich składu chemicznego, w kierunku wykorzystania w procesie fermentacji metanowej,
- rozwiązanie problemu wyselekcjonowania szkła trafiającego do zmieszanych odpadów komunalnych poprzez mechaniczne przetwarzanie w sortowni odpadów, a w efekcie przedostającego się do wytwarzanego kompostu (stabilizatu).

3.2. Tezy pracy

1. Ługowanie frakcji organicznej odpadów komunalnych pozwala na efektywne ługowanie rozpuszczonych i zawieszonych związków organicznych obecnych w odpadach, a parametry ługowania (pH, temperatura, stosunek części ciekłych do stałych, czas) mają istotny wpływ na stopień wylugowania substancji organicznej z organicznych odpadów komunalnych.
2. Ługowanie frakcji organicznej ma korzystny wpływ na oddzielenie frakcji lekkiej i ciężkiej odpadów obojętnych (tj. frakcja mineralna, tworzywa sztuczne).
3. Matematyczne określanie potencjału metanowego odpadów, wynikającego z ich składu chemicznego, jest narzędziem wspomagającym planowanie doświadczenia fermentacji metanowej.
4. Frakcja organiczna odpadów komunalnych jest substratem mogącym znaleźć zastosowanie aplikacyjne w procesie fermentacji metanowej.
5. Eluat wzbogacony w rozpuszczone, koloidalne i zawieszane związki organiczne jest łatwą w obróbce formą wsadu do procesu fermentacji metanowej.

3.3. Zakres pracy

Dysertację przygotowano realizując wyszczególnione poniżej zadania:

I. Analiza składu surowcowego

- 1) analiza zmieszanych odpadów komunalnych ‘nadawa’ (ZOK),
- 2) analiza organicznej frakcji odpadów komunalnych: wyselekcjonowanej ze strumienia zmieszanych odpadów ‘biofrakcja’ (ZOOK) oraz selektywnie zbieranych ‘mokre’ (SOOK),
- 3) analiza surowcowa stabilizatu pochodzącego z frakcji organicznej odpadów komunalnych wyselekcjonowanej ze strumienia zmieszanych odpadów,
- 4) zaproponowanie i przygotowanie składu modelowego odpadów komunalnych (MOOK).

II. Analiza sitowa

- 1) Analiza zmieszanych odpadów komunalnych (ZOK),
- 2) Analiza organicznej frakcji odpadów komunalnych: wyselekcjonowanej ze strumienia zmieszanych odpadów (ZOOK),
- 3) Analiza słuźki obecnej w stabilizacie ze strumienia odpadów zmieszanych ZOK.

III. Ługowanie odpadów

W reaktorze bębnowym horyzontalnym, z perforacją:

- frakcji organicznej odpadów komunalnych wyselekcjonowanej ze strumienia zmieszanych odpadów (ZOOK),
- frakcji organicznej odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK),

W reaktorze o nachyleniu 45°, bez perforacji:

- frakcji skomponowanej z wyselekcjonowanej frakcji organicznej zmieszanych odpadów komunalnych (S-ZOOK).

IV. Analiza czynnikowa

- zaplonowanie i przeprowadzenie analizy dla frakcji skomponowanej z wyselekcjonowanej frakcji organicznej zmieszanych odpadów komunalnych (S-ZOOK).

V. Analiza CHNS

- analiza elementarna CHNS odpadów organicznych ‘mokrych’ (SOOK), odpadów modelowych (MOOK), eluatu z ługowania frakcji MOOK oraz pofermentu z procesu fermentacji metanowej.

VI. Potencjał biogazowy wynikający ze składu chemicznego odpadów

- obliczenie potencjału metanotwórczego frakcji organicznej ‘mokrej’ (SOOK), modelowej (MOOK) oraz eluatu z ługowania frakcji MOOK.

VII. Fermentacja metanowa

- 1) frakcji organicznej odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK),
- 2) frakcji organicznej selektywnie zebranej (SOOK).

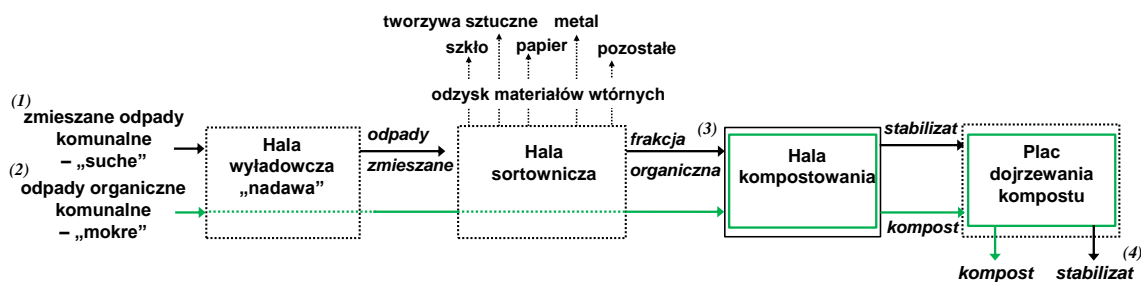
4. METODYKA BADAWCZA

4.1. Pobieranie i przygotowanie próbek stałych odpadów komunalnych do analizy

4.1.1. Pobieranie próby do analizy surowcowej i sitowej

Organiczna frakcja odpadów komunalnych pobierana była w Zakładzie Utylizacyjnym Sp. z o.o. w Gdańsku. Na zamieszczonym schemacie (Rysunek 15.) przedstawione zostały miejsca procesu technologicznego pobierania próbek odpadów komunalnych, przeznaczonych do analizy surowcowej:

- 1) hala wyładowcza (1) - frakcja zmieszana odpadów komunalnych (ZOK),
- 2) hala wyładowcza (2) - frakcja organiczna odpadów komunalnych selektywnie zebrana – ‘mokre’ (SOOK),
- 3) hala sortownicza (przed procesem kompostowania) (3) - frakcja organiczna odpadów komunalnych wyselekcjonowana ze strumienia odpadów zmieszanych (ZOOK),
- 4) hala sortownicza (przed procesem kompostowania) (3) - frakcja skomponowana z wyselekcjonowanej frakcji organicznej zmieszanych odpadów komunalnych (S-ZOOK),
- 5) plac dojrzwania kompostu (4) – stabilizat.



Rysunek 15. Schemat miejsc pobierania próbek odpadów (wg [8])

Określenie ilości odpadów komunalnych wytwarzanych na danym terenie oraz dokonanie ich charakterystyki pod względem składu i własności fizykochemicznych stanowią podstawę wszelkich prac związanych z planowaniem, logistyką i projektowaniem rozwiązań technologicznych w gospodarce odpadami.

Procedura pobierania próbek odpadów ‘mokrych’ (SOOK) polegała na pobieraniu partii odpadów z miejsca deponowania frakcji i natychmiastowym ręcznym oddzieleniu materiałów biodegradowalnych i syntetycznych. Tak wyselekcjonowana frakcja odpadów organicznych gromadzona była w specjalnie przygotowanych pojemnikach. Próbki odpadów zmieszanych ZOK oraz biofrakcji ZOOK w ilości około 30 kg każda, przygotowane i pobrane zostały zgodnie z metodą kwartowania (Rysunek 16 i Rysunek 17.) według polskich norm:

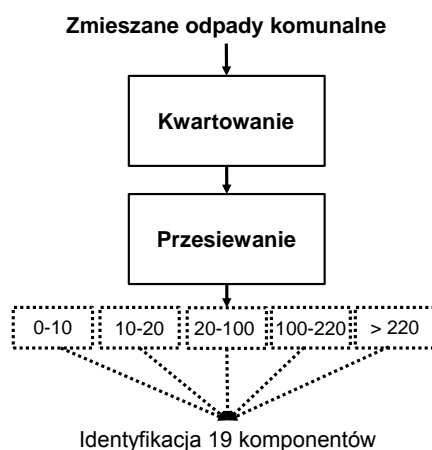
- PN-93-Z15006 - Odpady komunalne stałe. Oznaczanie składu morfologicznego,

- BN-87/9103-03 - Unieszkodliwianie odpadów miejskich. Pobieranie, przechowywanie i przesyłanie oraz wstępne przygotowanie próbek odpadów do badań.



Rysunek 16. Schemat kwartowania odpadów komunalnych (wg PN-93-Z15006)

Metoda kwartowania próbek polega na ułożeniu z odpadów pryzmy o podstawie kwadratu i dzieleniu na cztery równe części (po przekątnej). Ćwiartki pryzmy oddziela się od siebie, aby następnie dwie przeciwległe połączyć ze sobą a dwie pozostałe odrzucić. Taki schemat działania należy powtarzać aż do uzyskania próby o wadze około 10 kg. Przygotowana w ten sposób próba laboratoryjna odpadów komunalnych poddana została analizie sitowej (Rysunek 17).



Rysunek 17. Schemat postępowania z próbką odpadów i podział na frakcje sitowe

Procedura postępowania podczas wyodrębnienia średniej próbki laboratoryjnej do badań przebiega w następujący sposób:

- 1) Przygotowanie partii odpadów (30 m^3)
 - partia odpadów tymczasowo magazynowana przed dalszym przetwarzaniem.
- 2) Pobieranie próbek pierwotnych ($5-10 \text{ dm}^3$)
 - partię odpadów należy wysypać na utwardzoną powierzchnię, np. betonową lub asfaltową, lub na nawierzchnię gruntową pokrytą matą z grubej folii, w miejscu zabezpieczonym przed czynnikami atmosferycznymi,
 - z miejsc równomiernie rozłożonych w całej partii pobrać próbki pierwotne o sumarycznej objętości nie mniejszej niż 250 dm^3 .
- 3) Przygotowanie próbki średniej ogólnej (250 dm^3)
 - zgromadzone w pojemniku wszystkie pobrane próbki pierwotne wysypać na czystą powierzchnię a następnie dokładnie przemieszać.

- 4) Przygotowanie próbki średniej laboratoryjnej (50 dm^3 , tj. ok. 10 kg)
- usypać z materiału próbki średniej ogólnej pryzmę w formie ostrosłupa ściętego o podstawie kwadratowej i wysokości nie przekraczającej 0,3 m, a następnie podzielić przekątnymi na 4 części,
 - odpady z dwóch przeciwległych części pryzmy odrzucić, pozostałe dwie części wymieszać, uformować ponownie w formie pryzmy w kształcie ostrosłupa ściętego, podzielić przekątnymi na 4 części, odrzucić dwie przeciwległe, a pozostałe zmieszać (tzw. metoda kwartowania),
 - tak postępować, aż do otrzymania próbki średniej laboratoryjnej o masie około 10 kg, tj. około 50 dm^3 .
- 5) Analiza sitowa – wydzielenie frakcji
- utworzyć dwie frakcje: 1) $<10 \text{ mm}$, 2) $>10 \text{ mm}$,
 - frakcja '2) $>10 \text{ mm}$ ' poddawana jest analizie składu surowcowego,
 - według potrzeb istnieje możliwość podzielenie frakcji $>10 \text{ mm}$ na kolejne frakcje sitowe.
- 6) Określenie składu morfologicznego (surowcowego) frakcji (frakcja 2).
- wyodrębnione składniki odpadów, których suma powinna wynosić $100 \pm 0,5\%$, charakteryzujące się określonymi właściwościami, mającymi istotny wpływ na procesy technologiczne jakim mogą być poddawane odpady komunalne stałe,
 - podział odpadów wg surowców odbywa się zgodnie z zamieszczoną Tabelą 5.

W przytoczonych normach określono podział na dziewięć podstawowych grup komponentów odpadów: 1. Odpady spożywcze pochodzenia roślinnego; 2. Odpady spożywcze pochodzenia zwierzęcego; 3. Odpady papieru i tektury; 4. Odpady tworzyw sztucznych; 5. Odpady materiałów tekstylnych; 6. Odpady szkła; 7. Odpady metali; 8. Odpady organiczne pozostałe; 9. Odpady mineralne pozostałe. Taki podział, w obecnych warunkach, był niewystarczający dla dokładnego opisanie charakterystyki odpadów, dlatego ilość wyodrębnionych składników została zwiększona do dziewiętnastu (Tabela 5.).

Tabela 5. Surowcowe grupy odpadów komunalnych

Lp.	Grupy odpadów	Skład surowcowy
1.	Niebezpieczne	baterie, żarówki, leki
2.	Kuchenne	resztki kuchenne, owoce, warzywa, fusy po kawie i herbacie
3.	Zielone	łupiny orzechów, drobne gałązki, liście
4.	Spożywcze pochodzenia zwierzęcego	resztki mięsne, kości, resztki ryb, wyroby mleczne – sery
5.	Papier	pozostałości oraz wyroby z papieru, mokry papier, chusteczki higieniczne, zabrudzone opakowania papierowe
6.	Tektura	pozostałości oraz wyroby z tektury, mokra tektura, zabrudzone opakowania tekturowe
7.	Opakowania wielomateriałowe	wielomateriałowe opakowania po mleku i sokach
8.	Tekstylia	wszelkie resztki oraz wyroby z materiałów wełnianych, bawełnianych, lnianych i włókien chemicznych
9.	Tworzywa sztuczne	wszelkie pozostałości z tworzyw sztucznych, butelki po napojach, kubeczki po jogurtach, gruba folia, styropian
10.	Tworzywa PE - folia	woreczki foliowe z polietylenu
11.	Środki higieny osobistej	chusteczki do higieny niemowląt (nawilżane), pampersy, patyczki do uszu, waciki bawełniane, podpaski, tampony,
12.	Szkło kolorowe i bezbarwne	stłuczka szklana szkła opakowaniowego
13.	Metale żelazne	
14.	Metale nieżelazne	wszelkie wyroby i złom ze wszystkich rodzajów metali
15.	Budowlane	gruz, fragmenty cegieł, pyty karton-gips, ceramika budowlana
16.	Drewno	fragmenty mebli, gałęzie, ścinki i wiórki drzewne
17.	Guma	wszelkie wyroby gumowe
18.	Pozostałe mineralne	kamienie i piasek
19.	Frakcja drobna < 10 mm	głównie resztki organiczne tj. obierki warzyw i owoców; w mniejszej części stłuczka szklana i frakcja mineralna

4.1.2. Przygotowanie do ługowania

Poprawnie pobrana frakcja odpadów organicznych (wg opisu zamieszczonego w podrozdziale 4.1.1) stanowiła podstawę przygotowań próbek do dalszego procesu ługowania. Procesowi poddane zostały odpady nierozdrobnione i nieprzetworzone w celu zachowania charakteru i właściwości danej frakcji odpadowej.

Z wyodrębnionej z partii odpadów próby laboratoryjnej o masie 10 kg przygotowywano próbkę o masie 1 kg do ługowania, natomiast około 2 kg przeznaczono na oznaczanie wilgotności całkowitej oraz suchej masy odpadów.

4.1.3. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen – ChZT

Parametr ChZT został wykorzystany do zmierzenia poziomu efektywności wymywania związków węgla organicznego ze stałej fazy odpadów komunalnych. Zawartość ChZT mierzona była w eluacie otrzymanym z ługowania. Do oznaczenia ChZT zastosowano konwencjonalną metodę oznaczania co pozwoliło na oznaczenie cieczy wraz z zawiesinami.

Badania wstępne wykazały, że tradycyjny sposób oznaczania ChZT pozwala na całkowitą mineralizację zawieszoną fazę organiczną.

Przed przystąpieniem do analiz na próbkach eluatu sprawdzono poprawność metodyki badawczej. Stosowana metoda utleniania dichromianem potasu wymagała weryfikacji, która potwierdzałaby poprawność otrzymywanych wyników parametru ChZT dla próbek pochodzących z ługowania.

Kalibrację przeprowadzono według procedury oznaczania ChZT na wcześniej przygotowanym wzorcowym roztworze wodoroftalanu potasu (PHP), którego gęstość wynosi 425 mg/dm³, co odpowiada oczekiwanej wartości ChZT 500 mg/dm³ (1 mol KC₈H₅O₄ to równoważnik 7,5 mola O₂).

Przeprowadzono dwie równoległe analizy, każda została powtórzona dwukrotnie (Tabela 6). Obie analizy uwzględniały dodatek roztworu kwasu siarkowego i siarczanu srebra (10 g Ag₂SO₄/dm³) w ilości 30 ml na próbkę. Zgodnie z normą czas mineralizacji próbek powinien wynosić 120 minut. W analizie uwzględniono dwa czasy mineralizacji: Analiza 1 - 20 minut; Analiza 2 - czas mineralizacji 120 minut.

Tabela 6. Wyniki oznaczeń ChZT na substancji wzorcowej

ChZT [mgO ₂ /dm ³]	Analiza 1 – 20 minut			Analiza 2 - 120 minut		
	1	2	3	1	2	3
	1038	682	667	1053	662	650

Otrzymane wyniki odbiegają od oczekiwanej wartości ChZT 500 mg/dm³. Na rozbieżności w wynikach może mieć wpływ czystość stosowanych odczynników, zwłaszcza dichromianu potasu (PDC) oraz wodoroftalanu potasu (PHP). Dodatkowo metoda nieznacznie obciążona jest błędami wynikającymi z czynnika ludzkiego tzn. związanymi z nieprecyzyjnym pobieraniem próbek i odczynników do analizy oraz manualną metodą miareczkowania przy użyciu biurety (niedokładność odczytu poziomu cieczy, ryzyko przemiareczkowania). Ponadto, dowiedziono że aż w 43% za niepewność pomiarową procesu odpowiedzialne są efektywność utleniania i rozkładu, wyznaczenie punktów końcowych dla ślepej próby oraz nastawienie miana soli Mohra [110].

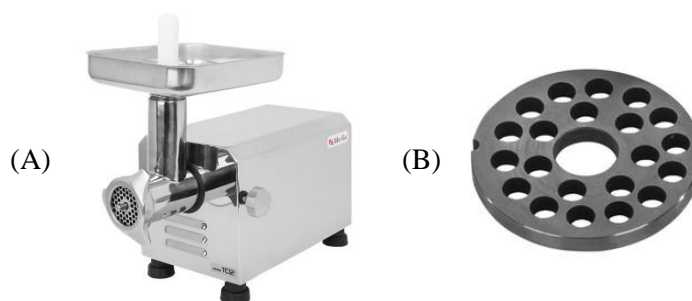
Na podstawie otrzymanych wyników wnioskować można, że przy dodatku stężonego kwasu siarkowego(VI) w ilości 30 cm³ czas mineralizacji może zostać skrócony do 20 minut, ponieważ zostaje zachowana odpowiednio wysoka temperatura wrzenia, jak również zachowuje się stałość stężenia kwasu w próbce (warunkująca temperaturę wrzenia), o czym świadczą otrzymane wyniki obu analiz.

4.1.4. Przygotowanie do fermentacji metanowej

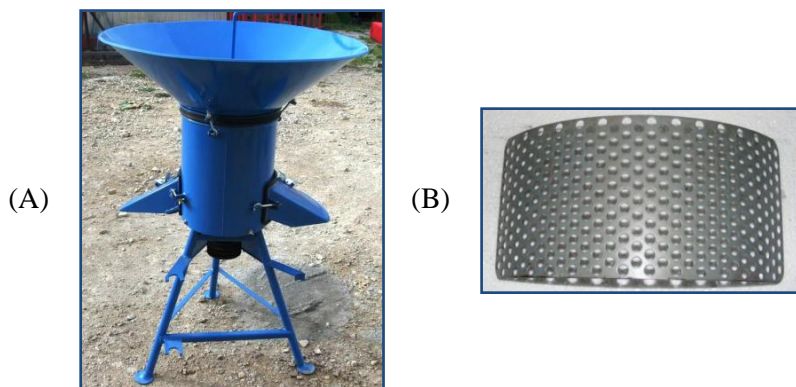
Przygotowanie wsadu organicznych odpadów komunalnych polegało głównie na rozdrobieniu świeżych odpadów do oczekiwanej wielkości cząstek (<8 mm), a następnie poddaniu termolizie (1 h).

Fermentację metanową prowadzono w skali laboratoryjnej i w skali pół-technicznej, dlatego zastosowane narzędzia do wstępnego przygotowania prób odpadów różniły się skalą przedsięwzięcia, z zachowaniem metodyki obróbki odpadów.

W skali laboratoryjnej, rozdrabnianie świeżych odpadów odbyło się za pomocą młynka nożowego do mięsa typu „Wilk” (Rysunek 18). W badaniu w skali pół-technicznej posłużono się rolniczym młynem nożowym typu „Bąk” (Rysunek 19). Oba urządzenia otrzymują rozdrobnienie biomasy <8 mm.



Rysunek 18. Rozdrabniacz typu „Wilk” (A) z wymiennymi sitkami (B)



Rysunek 19. Rozdrabniacz rolniczy typu „Bąk” (A) oraz sitko o perforacji 8 mm (B)

Po rozdrobieniu, na podstawie informacji o wilgotności świeżych odpadów, sporządzany był roztwór 8% s.m. Roztwór kierowany był do obróbki termicznej – hydrolizy wstępnej. Jako urządzenie do termolizy posłużył szybkowar elektryczny First Austria FA 5130 (badania laboratoryjne) oraz 600-litrowy zbiornik do termolizy, zintegrowany z instalacją (badania pół-techniczne). Wsad poddany został działaniu temperatury (95°C) przez ustalony czas (1h). W trakcie termolizy zastosowano mieszanie. Termolizę biomasy prowadzono bezpośrednio przed zasilaniem reaktorów, o tej samej porze każdego dnia. Po procesie homogenizacji wsad studzony był do temperatury procesu fermentacji metanowej (55±0,5°C).

4.2. Pobieranie i przygotowanie próbek ciekłych z ługowania

Otrzymane w trakcie oraz po ługowaniu próbki ciekłe pobierane były przez główny zawór spustowy. Przed pobraniem właściwej próby, odprowadzono z przewodu wstępną ilość cieczy. Następnie powtórnie pobierano porcję cieczy o oczekiwanej objętości (około 100 cm³), a nadmiar cieczy zwracano do układu.

Dalsze analizy próbek eluatu poprzedzone zostały homogenizacją w aparacie Homogenizer MPW-120 o prędkości maksymalnej 15 tys. obr./min. co zwiększyło jednorodność próbek oraz powtarzalność otrzymanych wyników. Trudnym zadaniem jest otrzymanie rezultatów powtarzalnych w serii analiz jednej średniej laboratoryjnej próbki odpadów, co wynika z niejednorodnego charakteru morfologicznego badanych odpadów.

Próbki eluatu były badane w dniu ich pobrania, najpóźniej po 24 h. W celu bezpiecznego przechowania próbek ciekłych, roztwór zakwaszono do pH ok. 2, przy użyciu stężonego kwasu siarkowego(VI) i przechowywano w lodówce (4-5°C) w szczelnie zamkniętym pojemniku.

4.3. Przygotowanie próbek stabilizatu

Próbki stabilizatu wyprodukowanego z organicznej frakcji odpadów komunalnych wyselekcjonowanej z odpadów zmieszanych pobrano na terenie Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku. Ustabilizowana materia organiczna nie spełniająca wymogów kompostu, powszechnie nazywana stabilizatem, poddawana jest procesom mechanicznego uzdatniania. Mechaniczne oddzielenie folii, opakowań polimerowych i kompozytowych, tekstyliów oraz większych fragmentów stłuczki szklanej odbywa się na sicie bębnowym o rozmiarze oczka 20 mm. Uzyskana frakcja <20 mm poddana została analizie na zawartość pozostałych zanieczyszczeń mineralnych i syntetycznych.

Z usypanej przez przierzucarkę pryzmy przesianego stabilizatu losowo pobierano około 10 porcji materiału, z których usypano kolejną pryzmę do przeprowadzenia kwartowania. Kwartowanie prowadzono do momentu uzyskania 2 kg próbki laboratoryjnej przeznaczonej do dalszej analizy. Pobieranie próbki stabilizatu przeprowadzono zgodnie z polską normą PN-Z-15011-1:1998 *Kompost z odpadów komunalnych - Pobieranie próbek*, według której próbka 2 kg jest wystarczająca, aby być reprezentatywną, nie może jednak być mniejsza niż 1 kg. Wyodrębnioną próbkę laboratoryjną stabilizatu przewieziono do laboratorium i wysuszono w temperaturze 105°C, do stałej masy.

W celu dokonania analizy sitowej, próbę przesiano przez sito o wielkości oczka 2 mm celem wyodrębnienia szkła, ceramiki i fragmentów tworzyw sztucznych. Pozostałą część stabilizatu (<2 mm) wraz z zanieczyszczeniami poddano ręcznej selekcji. Zanieczyszczenia mineralne (głównie stłuczka szklana) poddane zostały analizie granulometrycznej zgodnie

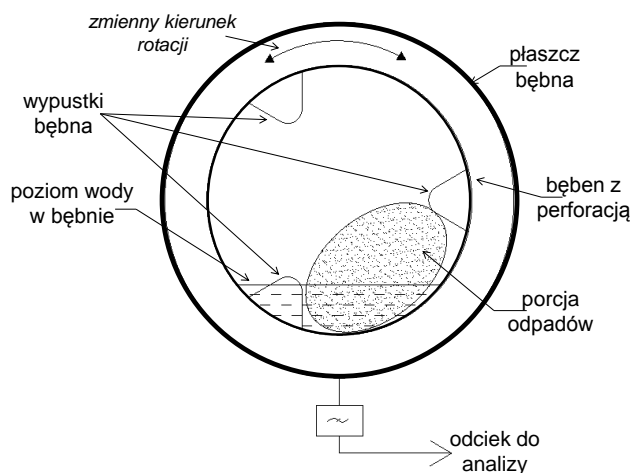
z polską normą PN-Z-15011-2:1998 *Kompost z odpadów komunalnych - Oznaczanie zawartości cząstek przekraczających określone wielkości oraz szkła i ceramiki*. Słuczkę przesiano przez zestaw sit o wielkości oczek 8, 6.3, 4.6 oraz 2 mm, zważono i obliczono udział procentowy każdej z frakcji ziarnowych.

4.4. Stanowisko badawcze i organizacja badań

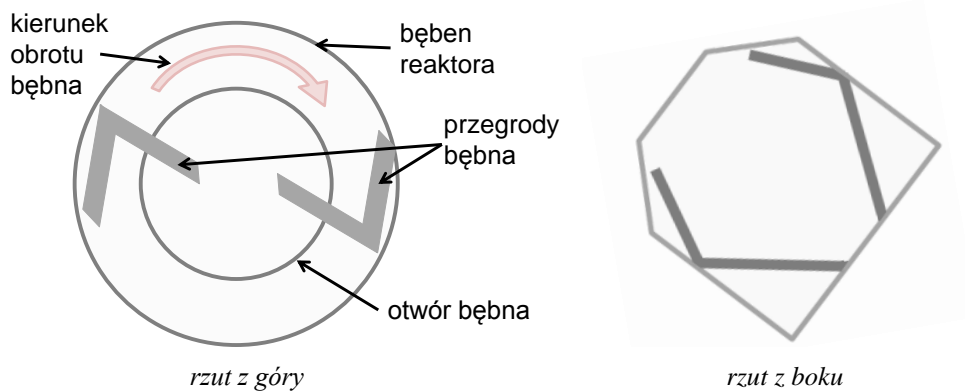
4.4.1. Ługowanie odpadów komunalnych

Odpady ługowano wodą w reaktorze horyzontalnym z bębnem perforowanym (wielkość oczka <5 mm) i przegrodami (Rysunek 20) oraz w bębnie o nachyleniu 45° z łopatkami wewnątrz bębna (Rysunek 21). Bębem perforowany był o średnicy D=460 mm, natomiast bęben reaktora o nachyleniu 45° miał średnicę D=500 mm. Wodę użyto w ilości zapewniającej stosunek L/S=10 dm³/kg oraz L/S=15 dm³/kg. Próbkę odpadów umieszczono bezpośrednio we wnętrzu bębna oraz w worku z siatki PCW o wielkości oczka <1 mm. (Rysunek 22). Eluat zawiera substancje rozpuszczone, zawieszone i koloidalne.

Ługowanie odpadów komunalnych polega na intensywnym mieszaniu odpadów w rotworze wodnym w z góry ustalonym udziale masowym obu faz. Stanowi wstępną operację fermentacji metanowej i później kompostowania pofermentu, jako sposobu zagospodarowania frakcji organicznej odpadów komunalnych. Odpady poddawane są intensywnemu ługowaniu (36 obr./min oraz 50 obr./min), dlatego czas retencji jest krótki (30-90 minut). Ługowanie pozwala na przeniesienie do fazy wodnej rozpuszczalnych, koloidalnych i zawieszonych substancji organicznych z odpadów stałych, otrzymując wzbogacony w związki organiczne eluat (potencjalny substrat dla fermentacji metanowej) oraz mniej odorową pozostałość odpadów komunalnych. Ługowaniu towarzyszy wyodrębnienie z frakcji biodegradowalnej związków inertnych, a w szczególności frakcji lekkiej (tworzywa sztuczne) oraz frakcji ciężkiej (kawałki szkła, piasek, żwir, kamienie).



Rysunek 20. Schemat reaktora horyzontalnego z bębnem perforowanym



Rysunek 21. Schemat reaktora o nachyleniu 45°, bez perforacji;



Rysunek 22. Siatka na odpady z tworzywa sztucznego - PCW (wielkość oczka < 1mm)

Ługowanie odpadów zrealizowano dla trzech frakcji odpadów:

- 1) frakcji organicznej wyselekcjonowanej ze zmieszanych odpadów komunalnych (ZOOK),
- 2) frakcji organicznej odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK),
- 3) frakcji skomponowanej z wyselekcjonowanej frakcji organicznej zmieszanych odpadów komunalnych (S-ZOOK).

Ługowanie prowadzono w określonych warunkach zestawionych w Tabeli 7. Próba odpadów do procesu została przygotowana zgodnie z opisem przedstawionym w podrozdziale 4.

Tabela 7. Warunki ługowania frakcji organicznej odpadów komunalnych

Warunki procesu	Reaktor horyzontalny z perforowanym bębniem		Reaktor o nachyleniu 45°, z przegrodami
	ZOOK	MOOK	S-ZOOK
frakcja odpadów komunalnych	ZOOK	MOOK	S-ZOOK
· rodzaj testu	ługowanie przez wstrząsanie		
· retencja	60 minut	90 minut	30 minut oraz 60 minut
· udział masowy części stałych do ciekłych (L/S)	10 dm ³ /kg	15 dm ³ /kg	10 dm ³ /kg i 15 dm ³ /kg
· intensywność ługowania	50 obr./min.	50 obr./min.	36 obr./min.
· czynnik ługujący	woda wodociągowa		
· temperatura czynnika ługującego	18-21°C	18-21°C	20 oraz 30°C
· temperatura otoczenia	21°C	21°C	21°C
· pH czynnika ługującego	7,5	7,5	5 oraz 9
· przewodnictwo właściwe czynnika ługującego	woda wodociągowa ok. 0,600 mS/cm.		
· rodzaj analizowanego odpadu	odpad rzeczywisty	odpad modelowy	odpad skomponowany
· rodzaj przeprowadzonego eksperymentu	możliwość wyługowania związków organicznych	wpływ pH na proces	analiza czynnikowa

1) odpady komunalne wyselekcjonowane ze strumienia odpadów zmieszanych (ZOOK)

Skład odpadów ZOOK między kolejno pobieranymi frakcjami charakteryzował się zmiennością składu na co wpływ mają zarówno: pora roku pobierania próbek, miejsce zbiórki odpadów (miasto, wieś) bądź rodzaj zabudowy (wielo- i jednorodzinna). Próbki pobierane były z kabiny sortowniczej nr 5 w ZU w Gdańsku, bezpośrednio przed skierowaniem odpadów do tuneli kompostowania intensywnego. Warunki prowadzenia procesu, jak również rodzaj stosowanych urządzeń, były takie same dla wszystkich analiz.

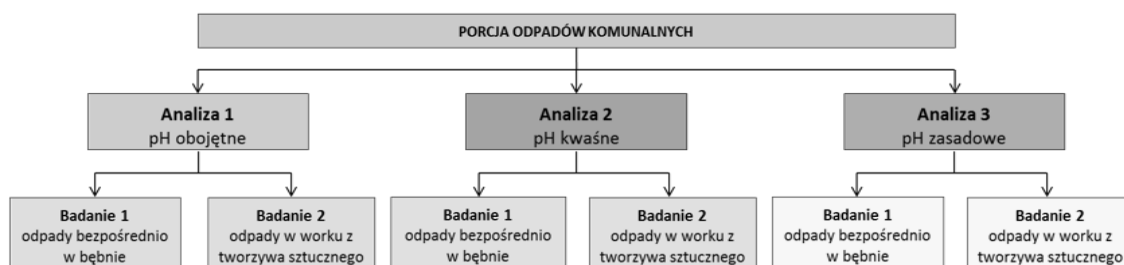
2) organiczne odpady komunalne o składzie modelowym (MOOK)

Na podstawie wcześniej przeprowadzonych analiz składu surowcowego frakcji ZOOK ustalono i przygotowano modelowy skład odpadów. Skład surowcowy frakcji MOOK stanowi duże przybliżenie próbki rzeczywistej odpadów komunalnych i odpowiada specyfice tej frakcji (podrozdział 5.1.3; Tabela 12).

Dla każdej z analiz zostały przeprowadzone dwa testy:

- badanie 1 - porcję odpadów umieszczono bezpośrednio w bębnie,
- badanie 2 - porcję odpadów umieszczono w worku z tworzywa sztucznego.

Siatkę z tworzywa sztucznego (Rysunek 22) zastosowano w celu zmiany dynamiki ługowania i zbadania jej wpływu na proces. Analizy przeprowadzono zgodnie z zamieszczonym schematem (Rysunek 23).



Rysunek 23. Schemat działania w procesie ługowania modelowego odpadu

3) frakcja skomponowana pochodząca z frakcji organicznej wyselekcjonowanej ze zmieszanych odpadów komunalnych (S-ZOOK)

Odpady organiczne skomponowane to inaczej rzeczywista próbka odpadów frakcji ZOOK, pobrana na terenie ZU w Gdańsku. Skład surowcowy oszacowany został na podstawie kilku równolegle przeprowadzonych analiz składu surowcowego odpadów pochodzących z jednej partii odpadów. Wynik końcowy przedstawiony został jako średni skład uzyskanych wyników prób pośrednich i był podstawą do sporządzenia próby S-ZOOK. Otrzymane wyniki składu surowcowego próbki są charakterystyczne dla czasu, w którym analizowane były odpady (letni okres wakacyjny). Analizy na próbkach S-ZOOK przeprowadzone zostały zgodnie z planem doświadczeń czynnikowych.

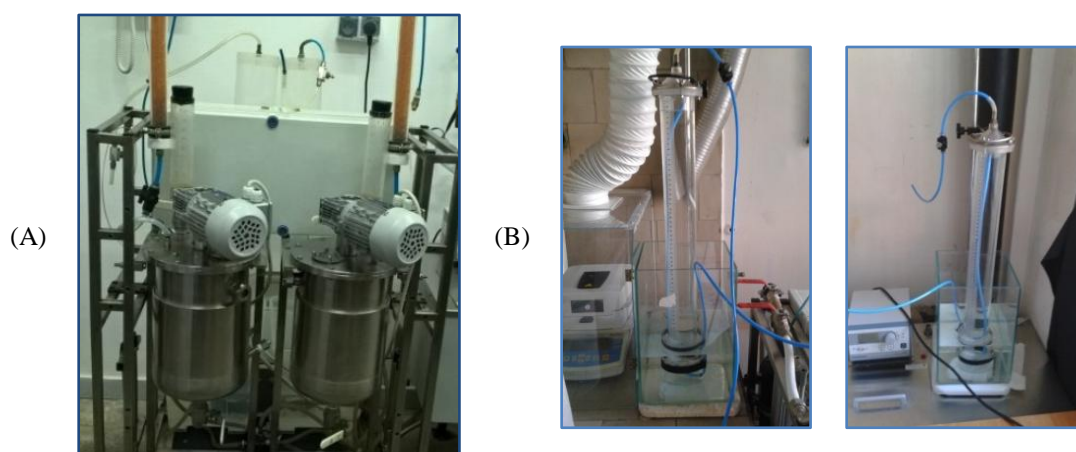
4.4.2. Fermentacja metanowa

Badania nad efektywnością biogazową odpadów organicznych prowadzono w będących do dyspozycji w Katedrze Technologii Chemicznej instalacjach (laboratoryjnej i pilotażowej). Fermentacja przebiegała w określonych warunkach, charakterystycznych dla procesu termofilowego, które zostały zestawione w Tabeli 8.

Jako pierwszy przeprowadzono proces w instalacji laboratoryjnej. Instalacja składa się z dwóch bliźniaczych bioreaktorów, wyposażonych w system dozowania oraz odbioru odpadów i pofermentu (Rysunek 24). Instalacja wyposażona jest również w panel sterowania oraz manualny system monitorowania objętości biogazu (Rysunek 24-B). Ogrzewanie bioreaktorów odbywa się poprzez płaszcze grzejne, z glikolem izopropylowym jako czynnikiem grzewczym..

Tabela 8. Parametry procesu fermentacji metanowej dla instalacji laboratoryjnej i pilotażowej

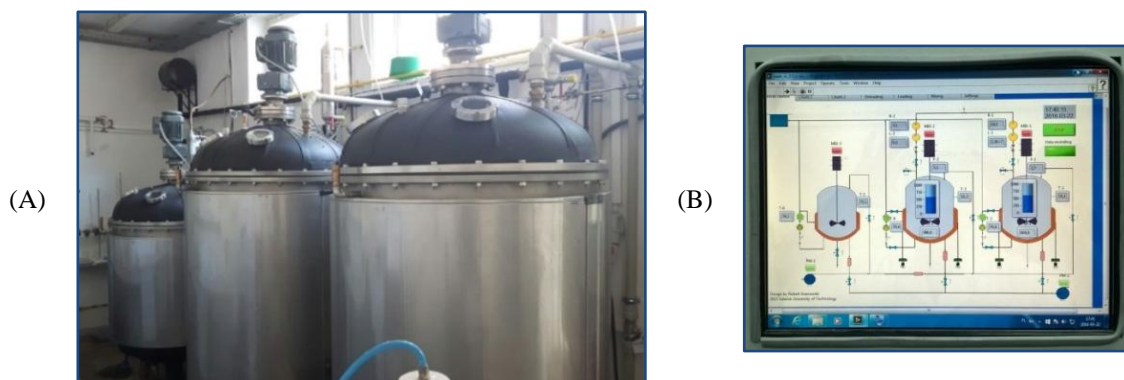
Parametr	Instalacja laboratoryjna	Instalacja pilotażowa
Rodzaj fermentacji	termofilowa	termofilowa
Rodzaj wsadu	frakcja organiczna odpadów komunalnych MOOK	frakcja organiczna odpadów komunalnych SOOK
Inokulum	treść zołądków bydlęcych	poferment z termofilowej fermentacji metanowej gnojowicy z firmy Poldanor
Reaktory	2	2
Termolizer	1	1
Objętość reaktora	10 dm ³	1000 dm ³
Objętość robocza reaktora	7dm ³	600 dm ³
Rozdrobnienie wsadu	<8 mm	<8 mm
Obciążenie komory	8% s.m.	8% s.m.
Hydrauliczny czas zatrzymania (HRT)	14 dni	120 dni



Rysunek 24. Laboracyjna instalacja do fermentacji metanowej: (A) reaktory, (B) kolumny do gromadzenia i odczytu objętości biogazu

Instalacja pilotażowa to układ złożony z: dwa bliźniacze bioreaktory fermentacji metanowej i układu odwadniania, systemu obróbki biologiczno-termicznej, zestaw pomp, elektroniczny system monitoringu procesu (Rysunek 25). Do konstrukcji zbiorników zastosowano stal kwasoodporną AISI 316L.

Zbiorniki posiadają układ sterujący (Labview) pozwalający na odczytanie warunków panujących we wnętrzu reaktorów: temperatury, pH, objętości przepływającego biogazu, masy wsadu w reaktorach. Dodatkowo posiadają płaszcz grzewczy i system termostatowania do oczekiwanej temperatury. Skład gazu mierzony był za pomocą miernika do biogazu, który analizuje: CH₄, CO₂, O₂, H₂S oraz NH₄.



Rysunek 25. Pilotażowa instalacja do fermentacji metanowej (A) oraz wizualizacja procesu (B)

Wykorzystany w badaniu proces fermentacji metanowej stanowił element komplementarny do badań efektywności ługowania, aby w pełni oszacować właściwości uzyskanego eluatu. Ponadto fermentacja metanowa posłużyła weryfikacji modelu matematycznego potencjału biogazowego odpadów komunalnych.

Proces zrealizowano w warunkach najczęściej opisywanych w literaturze przedmiotu według zamieszczonej Tabela 9. Fermentację metanową przeprowadzono dla dwóch odrębnych organicznych frakcji odpadów komunalnych:

- w skali laboratoryjnej dla frakcji odpadów modelowych (MOOK),
- w skali pół-technicznej dla frakcji selektywnie zebranej (SOOK).

Tabela 9. Warunki procesu fermentacji metanowej frakcji organicznej odpadów komunalnych

Warunki procesu	Skala badań	
	laboratoryjna	pół-techniczna
Objętość reaktorów	7 dm ³	1000 dm ³
Robocza objętość reaktorów	10 dm ³	600 dm ³
Termolizer	5 dm ³	400 dm ³
Inokulum	treść żołądków bydelęcych	poferment z fermentacji termofilowej gnojowicy trzody chlewnej
Retencja	12-14 dni	proces ciągły
Rozdrabnianie	<8 mm	<8 mm
Obciążenie komory	8% s.m.	8% s.m.
Temperatura procesu	termofilna - 55°C	termofilna - 55°C
Temperatura termolizy	95°C	95°C
Czas termolizy	1 h	1 h
Substrat	MOOK	SOOK

Jako inokulum wykorzystano treść żołądków bydłych, w których zachodzą złożone procesy anaerobowego trawienia biomasy o dużej zawartości celulozy. Temperatura bytowania mikroorganizmów w zważu to około 40°C. Dlatego proces rozpoczęto od temperatury 40°C i każdego dnia podnoszono o 1° dochodząc do warunków termofilowych (55°C). Zabieg ten miał na celu ograniczyć stres dla mikroorganizmów związany z szybką zmianą temperatury.

4.5. Planowanie doświadczeń – analiza czynnikiowa

Procedurę analizy czynnikiowej zacytowałam głównie z podręcznika n.t. „Podstawy chemometrii” [111]. Analiza czynnikiowa dla procesu ługowania zrealizowana została z wykorzystaniem skomponowanej próbki odpadów organicznych S-ZOOK. Przeprowadzona została według pełnego planu o opisie $2^m+1=2^4+1=17$. Główne założenia przeprowadzonej analizy czynnikiowej to:

- liniowa funkcja regresji – $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_mx_m$
- 4 zmienne objaśniające – x_k ,
- schemat eksperymentu – $2^m=16$,
- 2-poziomowy plan czynnikiowy (monoselekcyjny),
- uwzględnienie środka przedziału,
- zmienne zależne (odpowiedź obiektu – y) określane przez wartości: chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), ogólnego węgla organicznego (OWO), zawiesin.

Proces zrealizowany został dla czterech zmiennych objaśniających o dwóch zakresach zmiennej (maksymalnym i minimalnym) zgodnie z przedstawioną Tabelą 10. Jednym ze sposobów doboru punktów pomiarowych jest zastosowanie pomiarów na krańcach przedziałów. Zastosowanie zasad chemometrycznych ma charakter interpolacyjny.

Tabela 10. Zakresy zmiennych planu czynnikiowego

Lp.	Zmienna objaśniająca x_k	Zakres zmiennej		Jednostka
		-I	I	
1.	pH	5	9	[1]
2.	Czas	30	60	[min.]
3.	Temperatura	20	30	[°C]
4.	L/S	10	15	[1]

Plan eksperymentu dla 2^4 oznacza zrealizowanie 16 analiz z uwzględnieniem środka przedziału. Zgodnie z modelem planowania czynnikiowego rozpisane zostały konfiguracje analiz uwzględniające zakładane warunki procesu. Stosowanie się do zasad 2-poziomowego planu czynnikiowego ma swoje zalety i pewne ograniczenia (Tabela 11).

Schemat planu eksperymentu polega na rozpisaniu pełnej macierzy planu 2^m , z ujęciem hipotetycznych zmiennych tego planu v_i i jego interakcji v_iv_m . Jednym z zadań chemometrii jest

modelowanie polegające na przewidywaniu odpowiedzi obiektu (zmienną zależną, y) na podstawie informacji o zmiennych objaśniających (x_i).

Tabela 11. Wady i zalety stosowania 2-poziomowego planu czynnikowego [111]

Zalety	Wady
<ul style="list-style-type: none"> - wygodne narzędzie w planowaniu, - zastosowanie do modeli liniowych i liniowych z interakcjami, - znaczna redukcja liczby koniecznych do przeprowadzenia pomiarów, 	<ul style="list-style-type: none"> - nie może być stosowane do modeli kwadratowych, - ignorowanie współzależności między wielkościami wejściowymi, - uzyskuje się zbiór wielu funkcji jednej zmiennej $y=f_k(x_k)$, zamiast funkcji wielu zmiennych $y=f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$,

Model matematyczny określa zależności pomiędzy wartościami wejściowymi i ich odpowiedzią, czyli ' x_i ' i ' y '. Najczęściej przedstawiany jest w postaci wzoru:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_m) \quad (1)$$

gdzie, y – zmienna zależna,

x_1, x_2, x_m – zmienne niezależne.

Znając wartości na wejściu ' x_i ' ($i < m \leq 1$) (pH, czas, temperatura, L/S) można stworzyć model matematyczny, za pomocą którego przewiduje się wartość na wyjściu - odpowiedź ' y ' (ChZT, OWO, zawiesiny).

W analizowanym układzie zarówno zmienne objaśniające, jak i zmienne zależne są znane (oznaczone analitycznie). Rozpisanie funkcji rozpoczyna się od najprostszego modelowania liniowego o wyrażeniu:

$$y = ax + b \quad (2)$$

gdzie, a – zmienna kierunkowa,

b – punkt przecięcia osi OY.

Zatem, zmienną zależną ' y ' możemy opisać równaniem:

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_m x_m \quad (3)$$

gdzie: η – zmienna zależna,

β_j – współczynnik beta ($j = 0, 1, \dots, m$),

x_j – zmienna objaśniająca ($j = 1, 2, \dots, m$).

W sytuacji, gdy przeprowadzamy doświadczenie (przy znanych wartościach wejściowych) i dokonujemy pomiaru odpowiedzi, otrzymujemy nie wartość opisaną ' η ', ale wartość ' y ', uwzględniającą niepewność pomiaru ' ε ':

$$y = \eta + \varepsilon \quad (3)$$

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_m x_m \quad (4)$$

gdzie, ε – niepewność pomiaru,

b_0, b_1, b_2, b_m – współczynniki.

Po przeprowadzeniu n -liczby doświadczeń uzyskane wyniki można przedstawić w postaci tabelarycznej lub macierzowej, zgodnie z przykładem:

$$\begin{pmatrix} y_1 & x_{11} \dots & x_{12} \dots & x_{1m} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ y_i & x_{i1} \dots & x_{i2} \dots & x_{im} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ y_n & x_{n1} \dots & x_{n2} \dots & x_{nm} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Obliczenie wyznaczonej macierzy jest możliwe tylko wtedy, gdy macierz X zawiera co najmniej tyle wierszy co kolumn oraz żadna kolumna macierzy X nie jest kombinacją liniową pozostałych kolumn.

Największą trudność w opisanym metodzie sprawia wyznaczenie wartości współczynników beta ' β_j ' ($j = 0, 1, \dots, m$). Z uwagi, iż nie dysponujemy rzeczywistymi wartościami ' y ', a jedynie ich oszacowaniami, nie możemy wyznaczyć dokładnych wartości współczynników beta ' β_j ', a jedynie ich oszacowania ' b_j '. Dla każdego i -tego pomiaru możemy obliczyć odpowiedź obiektu według równania:

$$y_i = \eta_i + \varepsilon_i = b_0 + b_1 x_{i1} + b_2 x_{i2} + b_m x_{im} + e_i \quad (6)$$

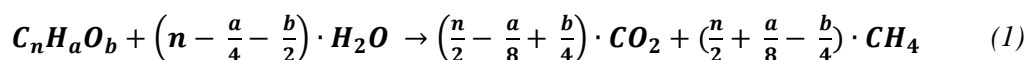
lub wykorzystując zapis macierzowy:

$$y = Xb = \eta + \varepsilon \quad (7)$$

Oszacowania współczynników modelu ' b_j ' oblicza się metodą analizy regresji, która może być zastosowana tylko dla modeli liniowych (obecność współczynników). Metoda regresji zakłada najlepsze dopasowanie wartości wejściowych i wyjściowych, których miarą dopasowania jest tzw. suma kwadratów różnic (SKR) pomiędzy ' x_i ' i ' y ' modelu.

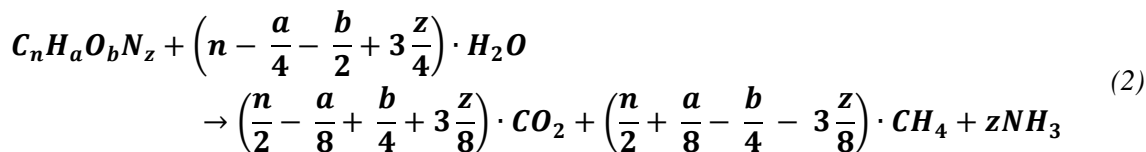
4.6. Wyznaczenie potencjału metanotwórczego frakcji organicznej odpadów komunalnych oraz eluatu, wynikającego ze składu chemicznego

Oszacowano teoretyczny potencjał metanowy organicznej frakcji MOOK, SOOK oraz eluatu z ługowania frakcji MOOK, i zweryfikowano go dla procesu termofilowego. Do obliczenia potencjału metanowego wykorzystano wyniki badań składu elementarnego CHON. Korzystano ze stechiometrycznego równania chemicznego Buswella i Muellera (1) powstawania CH_4 , w których wychodzimy z hipotetycznego „wzoru biomasy” [112, 113, 114, 115, 116]:

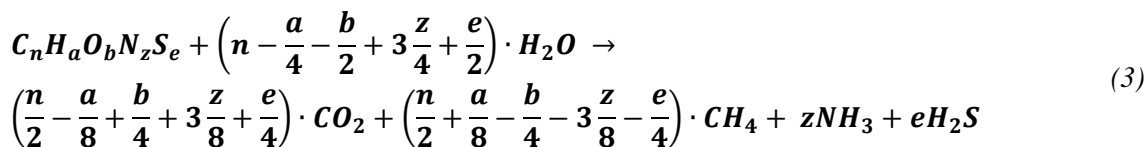


Związków azotu w nadmiarze niekorzystnie wpływają na przebieg procesu beztlenowego. Zawartość azotu związanego w odpadach w rzeczywistości jest duża i zmienna, a jego wzrost powoduje spadek współczynnika wydajności $Y_{CH_4/g_{substratu}}$. Poprawkę na

zawartość azotu uwzględnia równanie zaproponowane przez O'Rourke (1968) (2), które jest rozszerzeniem opisanego powyżej równania Buswell and Mueller (1952):



Boyle (1976) dokonał rozszerzenia równania o kolejny pierwiastek – siarkę (3):



W niniejszej pracy obliczenia ograniczono do pierwszych dwóch równań.

Równowaga elektronowa konwersji redoks substratu o wzorze ogólnym $C_nH_aO_bN_z$ opisana została równaniem $4n+1a-2b-3z$, które zostało odniesione do 1 atomu węgla. Formuła określana jest jako tak zwany stopień redukowalności substratu 'x' lub jako odpowiednik wolnych elektronów w materiale organicznym w odniesieniu do 1 g atomów węgla.

$$x = 4 + \frac{a}{n} - 2\frac{b}{n} - 3\frac{z}{n} \quad (4)$$

Obliczono również i przedstawiono parametry:

- formułę związku opartą na stechiometrii równania, przeliczoną na 1 atom C ($CH_aO_bN_z$),
- stopień redukowalności substratu zawarty w zakresie od 0 do 8 ($x_{\text{substratu}}$),
- stosunek masy węgla do reszty składników w substracie ($\delta_{\text{substratu}}$),
- teoretyczny współczynnik wydajności metanu (Y_{CH_4}),
- zawartość procentowa metanu ($\%CH_4$),
- wartość opałową (Q),
- chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT).

4.7. Metodyka analityczna – próbki stałe i ciekłe

Oznaczenia dla próbek stałych

Stale odpady komunalne uprzednio przygotowane zgodnie z opisem w podrozdz. 4, następnie wysuszone i rozdrobnione do granulacji <0,4 mm, zostały poddane analizom parametrów fizykochemicznych zgodnie z polskimi normami:

- wilgotność (W) – metoda wagowa zgodnie z normą PN-93/Z-15008/02; polega na suszeniu próbki w temperaturze 105°C do uzyskania stałej masy próbki przy użyciu próżniowej suszarki laboratoryjnej (model SML 32/250),,

- sucha masa organiczna (s.m.o.) – metoda wagowa zgodnie z normą PN-93/Z-15008/03, polega na prażeniu próbki w temperaturze 550°C do uzyskania stałej masy próbki przy użyciu pieca muflowego (model FCF 12SHM/n),
- ogólny węgiel organiczny (OWO) – metoda dichromianowa zgodnie z normą PN-Z-15011-3; polega na utlenieniu próbki dichromianem potasu w środowisku kwaśnym (H₂SO₄) i zmiareczkowaniu nadmiaru utleniacza solą Mohra,
- wartość opałowa (Q) – metoda kalorymetryczna zgodnie z normą PN-Z-15008-04:1993; oznaczenie poprzez całkowite spalanie próbki w atmosferze tlenu przy określonym ciśnieniu; polega na pomiarze przyrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym oraz wyznaczeniu poprawek na dodatkowe efekty cieplne; pomiary wykonano w bombie kalorymetrycznej (model KL-12),
- pH ekstraktu wodnego – metoda potencjometryczna zgodnie z normą PN-Z-15011-3; oznaczenie przeprowadzono przy użyciu wytrząsarki laboratoryjnej firmy IKA WERKE GmbH (model OS 5) oraz czujnika pH-metrycznego firmy Elmetron (model IJ-44C),

Oznaczenia dla próbek ciekłych

Uzyskany po procesie ługowania eluat, wzbogacony w substancję organiczną, przeanalizowano pod względem wybranych parametrów:

- pH – metoda potencjometryczna zgodnie z normą PN-C-04642-7:1999; do pomiaru wykorzystano czujnik pH-metryczny firmy Elmetron (model IJ-44C) oraz wielofunkcyjnego przyrządu laboratoryjnego firmy Elmetron (model CX-505),
- chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) – metoda dichromianowa miareczkowa zgodnie z normą PN-ISO 60660:2006; polega na utlenieniu próbki dichromianem potasu w środowisku kwaśnym (H₂SO₄) i zmiareczkowaniu nadmiaru utleniacza solą Mohra,
- przewodnictwo elektrolityczne właściwe (EC) – metoda konduktometryczna zgodnie z normą PN-EN 27888:1999; do pomiaru wykorzystano czujnik konduktometryczny firmy Elmetron (model ECF 1) oraz wielofunkcyjnego przyrządu laboratoryjnego firmy Elmetron (model CX-505),
- sucha masa (s.m.) – metoda wagowa zgodnie z normą PN-93/Z-15008/02; polega na suszeniu próbki w temperaturze 105°C do uzyskania stałej masy próbki przy użyciu próżniowej suszarki laboratoryjnej (model SML 32/250),
- sucha masa organiczna (s.m.o.) – metoda wagowa zgodnie z normą PN-93/Z-15008/03; polega na prażeniu próbki w temperaturze 550°C do uzyskania stałej masy próbki; oznaczenia wykonane dla zawiesin z roztworu wodnego,
- chlorki (Cl) – metoda z azotanem rtęci w obecności chromianu jako wskaźnika (metoda Mohra), według PN-ISO 9297,



- analiza elementarna CHNS – oznaczenie poprzez całkowite spalenie (900°C) w strumieniu tlenu przy użyciu analizatora firmy Thermo, Flash 2000. Produkty spalania (mieszanina gazów) są rozdzielane w kolumnie chromatograficznej, a następnie za pomocą detektora ciepłno-przewodnościowego (TCD) przetwarzane na sygnały elektryczne,
- ogólny węgiel organiczny (OWO) – oznaczenie poprzez katalityczne spalenie próbki (850°C) przy użyciu urządzenia Analizer liquiTOC,
- rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) – oznaczenie poprzez katalityczne spalenie próbki (850°C) przy użyciu urządzenia Analizer liquiTOC; przed oznaczeniem próbka ciekła była przesączona na sączku 0,45µm; w dalszej części pracy opisany jako OWO_(po sączku 0,45µm).

Oznaczenia dla próbek gazowych

- analiza ilościowa związków gazowych takich jak: metan, dwutlenek węgla, tlenek węgla, wodór, siarkowodór, amoniak; pomiar wykonany przy użyciu analizatora gazu Gas Data GFM Series.

5. WYNIKI BADAŃ

5.1. Wyniki badań – morfologia odpadów komunalnych

W opracowaniu poniższego rozdziału zestawiono wyniki analiz składu surowcowego różnych frakcji odpadów komunalnych:

- zmieszanych odpadów komunalnych (ZOK),
- frakcji organicznej odpadów komunalnych wyselekcjonowana ze strumienia odpadów zmieszanych (ZOOK),
- frakcji organicznej odpadów komunalnych o modelowym składzie (MOOK),
- frakcji organicznej odpadów komunalnych selektywnie zebranej – ‘mokre’ (SOOK),
- frakcji skomponowanej pochodzącej ze zmieszanych organicznych odpadów komunalnych (S-ZOOK).

Pod uwagę wzięto również skład surowcowy kompostu wyprodukowanego z organicznej frakcji odpadów wyselekcjonowanych ze zmieszanych odpadów komunalnych – stabilizatu.

W analizie surowcowej zastosowano ujednoczony podział na pięć grup odpadów: biodegradowalne, syntetyczne, metale, niebezpieczne oraz mineralne. Skład grup oparty został na szczegółowej analizie surowcowej frakcji odpadów, która uwzględniała podział na 17 oraz 19 kategorii surowcowych. Każda z frakcji zawierała w swym składzie surowce:

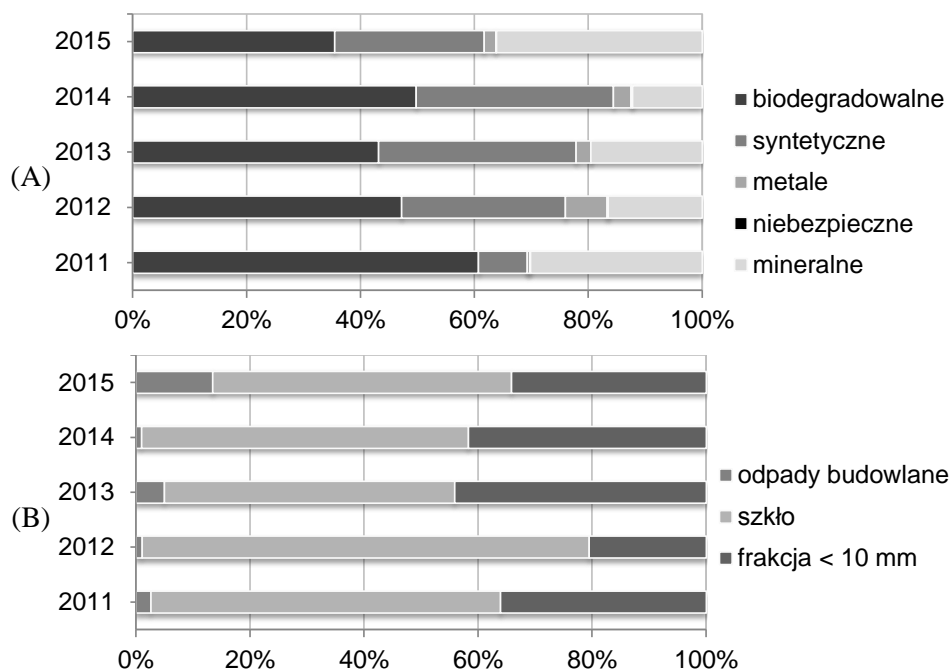
- grupę ‘biodegradowalną’ – odpady spożywcze pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, tj. trawa, warzywa i owoce, resztki kuchenne, papier, tektura, 40% frakcji <10 mm,
- grupę ‘syntetyczną’ - tworzywa sztuczne i materiały opakowaniowe, odpady wielomateriałowe,
- grupę ‘metali i niemetalii’ – odpady żelazne i nieżelazne,
- grupę ‘niebezpieczną’ – odpady niebezpieczne, tj. baterie,
- grupę ‘mineralną’ – stłuczka szklana szkła kolorowego i bezbarwnego, odpady budowlane, 60% frakcji <10 mm.

5.1.1. Zmieszane odpady komunalne (ZOK)

Nadawa poddawana jest przetwarzaniu mechaniczno-biologicznemu z głównym założeniem odzysku materiałów wtórnych oraz oddzieleniu i zagospodarowaniu frakcji biologicznej. Na Rysunek 26. przedstawiono skład zmieszanych odpadów komunalnych. Zestawienie uwzględnia podział na pięć grup, będących sumą zawartości poszczególnych kategorii odpadów w liczbie 17, zgodnie z ich charakterystyką i pochodzeniem.

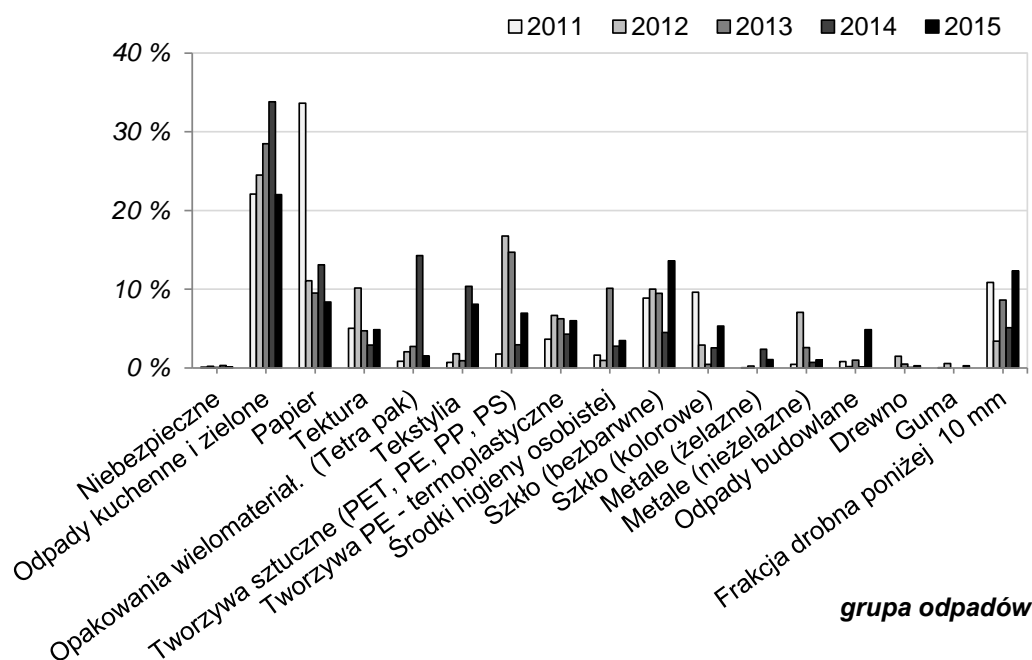
Zawartość frakcji biodegradowalnej (wraz z papierem i tekturą) w odpadach zmieszanych w 2015 spadła z 60,7% wag. do 35,5% wag. w porównaniu do roku 2011. Ilość papieru oraz tektury, które stanowią część frakcji biodegradowalnej, stopniowo spadała z 38,7% wag. (2011) do 13,2% wag. (2015). Spadkowi udziału bioodpadów towarzyszył

jednoczesny wzrost frakcji mineralnej, w której znaczący udział miała stłuczka szklana. Obecne w odpadach komunalnych szkło opakowaniowe to w przeważającej części szkło bezbarwne (kilkukrotnie więcej niż kolorowe).



Rysunek 26. Skład surowcowy odpadów komunalnych ZOK w cyklu rocznym (A) oraz szczegółowy skład frakcji mineralnej (B) dla tych analiz

Udział opakowań szklanych i stłuczki szklanej w odpadach zmieszanych w 2011 roku wyniósł 18,5% wag., po czym spadł do 7% wag. w 2014, aby w kolejnym roku osiągnąć poziom 18,9% wag.. Po roku 2011 odnotowano znaczny wzrost materiałów syntetycznych o około 20% wag., których procent zawartości do 2015 roku utrzymywał się na poziomie około 30%. Materiały syntetyczne stanowią głównie opakowania oraz elementy z tworzyw sztucznych (głównie PE, PET, PP, PS). Analiza składu surowcowego nadawy rozszerzona do 17 składników względem kolejnych lat została zaprezentowana na Rysunek 27. Zawartość poszczególnych składników surowcowych jest znacznie zróżnicowana w próbach odpadów w każdym kolejnym roku analizy.

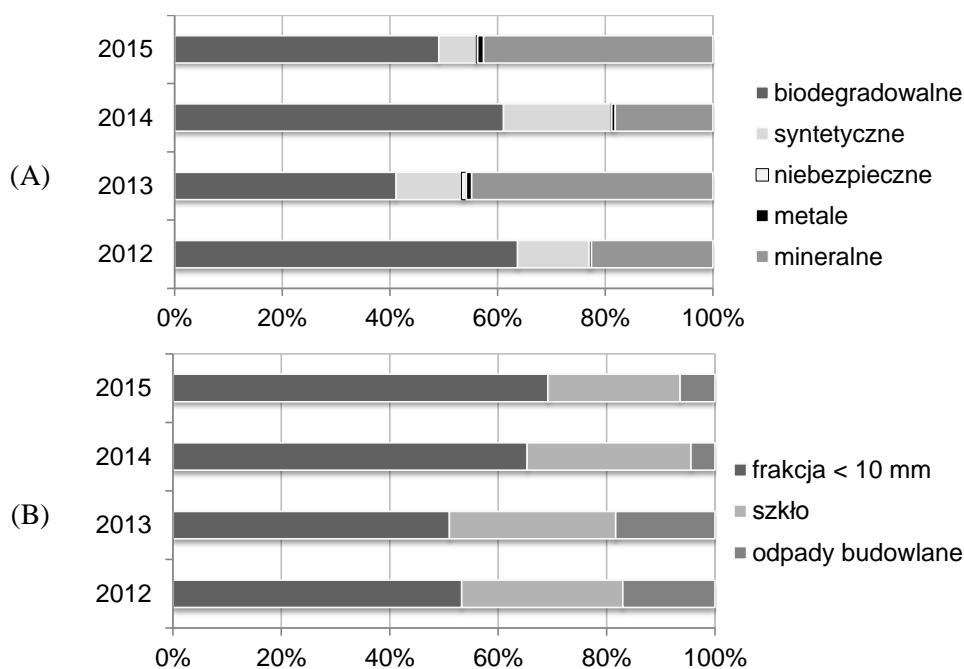


Rysunek 27. Skład surowcowy zmieszanych odpadów komunalnych z podziałem na 17 grup surowcowych

5.1.2. Frakcja organiczna odpadów komunalnych wyselekcjonowana ze strumienia odpadów zmieszanych (ZOOK)

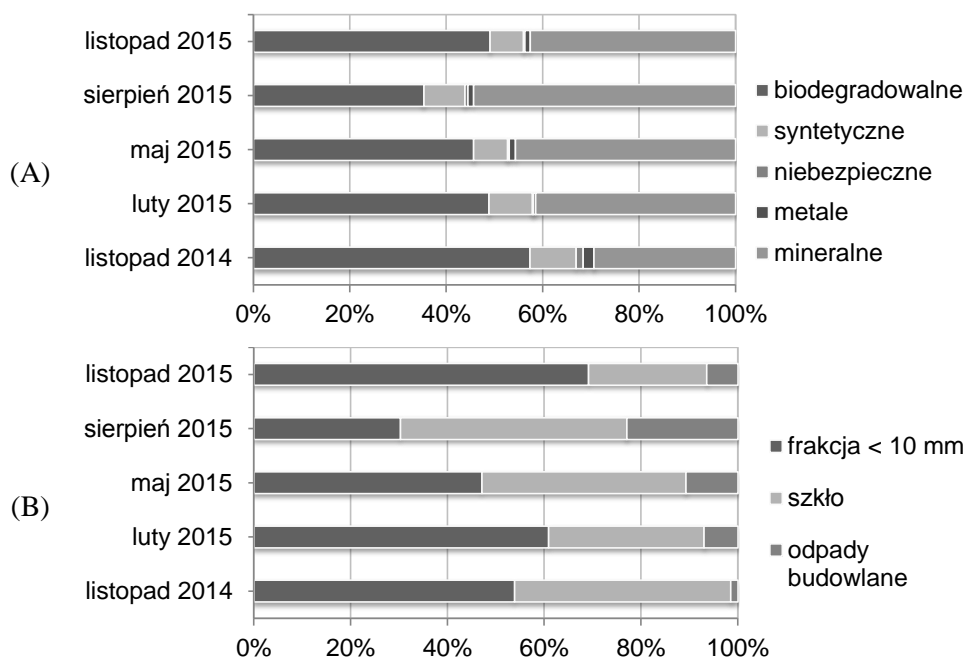
Frakcja bioodpadów w finalnym etapie przetwarzania kierowana jest do kompostowania. Według założeń technologicznych jest to frakcja, której blisko 100% stanowią części biodegradowalne. Jednakże, analizy wykazały, że frakcja ZOOK charakteryzuje się wysokim stopniem zanieczyszczenia innymi odpadami nieorganicznymi, m.in. stłuczką szklaną i frakcją mineralną. Na Rysunek 28.A. zestawiono 4-letnie wyniki własnych badań analiz składu surowcowego tej frakcji, z uwzględnieniem podziału na 5 grup odpadów oraz wyszczególnienie 3 kategorii frakcji mineralnej (Rysunek 28B.). Taki sam podział zastosowano dla zestawienia w okresie kwartalnym (Rysunek 29) oraz rocznym (Rysunek 30) dla lat 2014-2015.

Zawartość odpadów biodegradowalnych we frakcji ZOOK spadła z poziomu 63,7% wag. w 2012 do 49,1% wag. w 2015 roku. Spadek biofrakcji nastąpił na rzecz wzrostu frakcji mineralnej, która wzrosła z 22,5% wag. do 42,6% wag. od 2012 do 2015 r. Szczególnie dotyczy to wzrostu udziału drobnej frakcji <10 mm, której procent zawartości wzrósł z 12% wag. do 29,5% wag. w badanym okresie. Najniższą zawartość stłuczki szklanej odnotowano w 2014 roku (5,5% wag.) oraz 2012 roku (6,7% wag.), natomiast najwyższe wartości wystąpiły w latach 2013 (13,8% wag.) i 2015 (10,4% wag.).



Rysunek 28. Skład surowcowy odpadów komunalnych w 4-letnim zestawieniu (2012-2015)

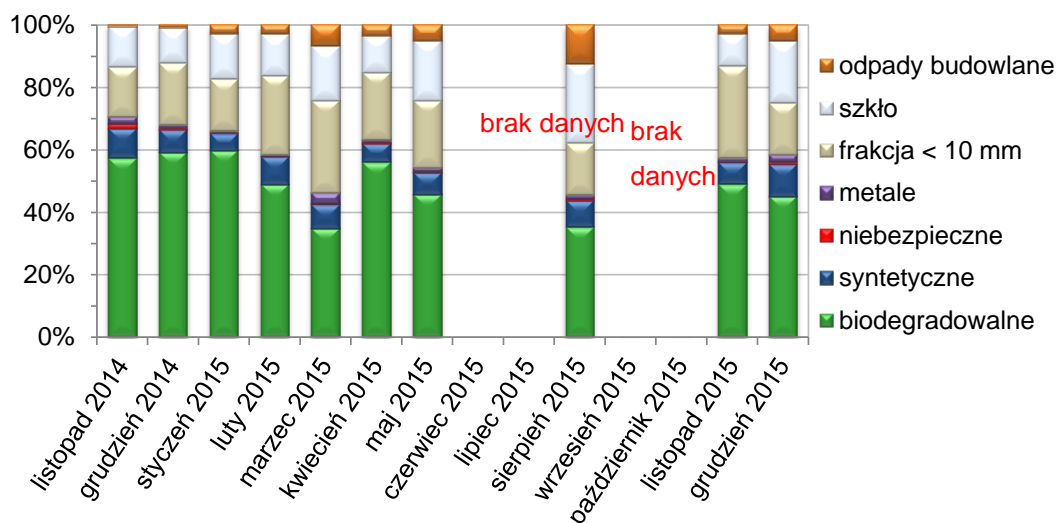
W odniesieniu do analizy kwartalnej składu frakcji ZOOK w rok po zmianach ustawodawczych (po 1 lipca 2013 roku), od listopada 2014 do sierpnia 2015 odnotowywano stały spadek zawatości frakcji biodegradowalnej (od 57,4% wag. do 35,3% wag.) wraz ze wzrostem frakcji mineralnej (od 29,4% wag. do 54,3% wag.). Jedynie analiza w listopadzie 2015 zmieniła tą tendencję na wzrost bioodpadów do 49,1% wag. i spadek frakcji nieorganicznej do 42,6% wag.



Rysunek 29. Skład surowcowy odpadów komunalnych ZOOK w zestawieniu kwartalnym (A) oraz szczegółowy skład frakcji mineralnej (B) dla tych analiz

Zawartość materiałów syntetycznych, niebezpiecznych i metalowych wahała się w stabilnym przedziale 8,3-13,3% wag.. Udział szkła i odpadów budowlanych we frakcji mineralnej wykazuje stały wzrost w okresie listopad 2014-sierpień 2015. W tym okresie zawartość odpadów szklanych wzrosła z 13,1% wag. do 25,4% wag., a zawartość odpadów budowlanych wzrosła z 0,4% wag. do 12,5% wag..

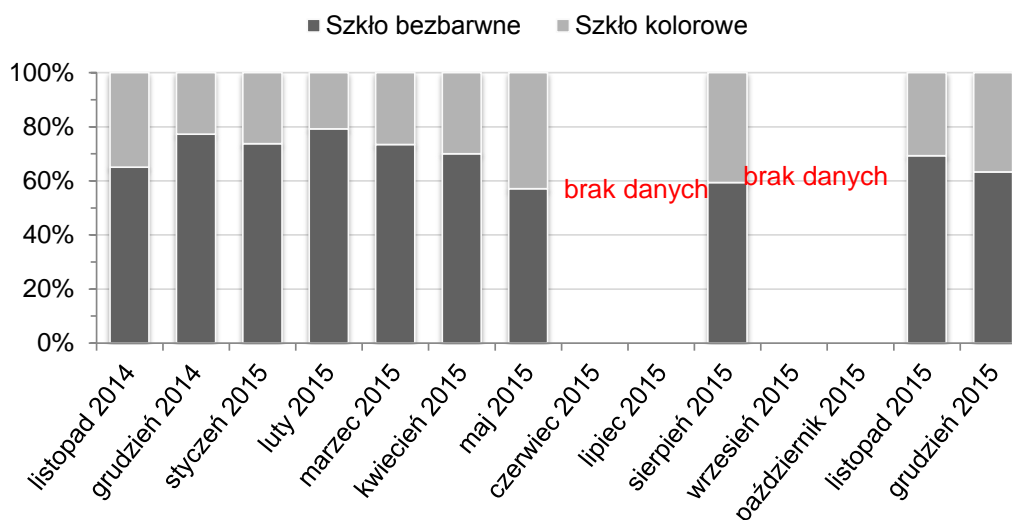
Analiza składu surowcowego prowadzona była również w odstępach miesięcznych, w cyklu rocznym (Rysunek 30). Wahania zawartości frakcji biodegradowalnej w ZOOK mieszczą się w zakresie 34,8-59,8% wag., co wyraźnie wskazuje na duże zanieczyszczenie tej frakcji odpadami niepożądanymi dla procesu biologicznej stabilizacji. W okresie czerwiec-lipiec 2015 r. trwały prace modernizacyjne w Zakładzie, co skutkowało brakiem możliwości pobrania prób do analizy. Badania składu z sierpnia dotyczą odpadów po zmianach na linii technologicznej w ZU w Gdańsku.



Rysunek 30. Skład surowcowy odpadów komunalnych ZOOK w cyklu rocznym (2014-2015)

Oszacowanie zawartej ilości odpadów szklanych w strumieniu nadawy pozwala na obliczenie stopnia odzysku tego surowca podczas mechanicznego procesu w sortowni odpadów. Dalsza analiza odpadów, a w szczególności frakcji ZOOK wskazuje na udział 6,7% wag. (2012), 13,8% wag. (2013), 5,5% wag. (2014) oraz 10,4% wag. (2015) (Rysunek 31).

Względem początkowej jego zawartości w odpadach komunalnych uzyskujemy zaledwie 51,9% i 54,9% (lata 2012 i 2014) odzysk stłuczki w trakcie selektywnej separacji prowadzonej w Zakładzie. Najwyższy procent odzysku odnotowano w roku 2014 i wyniósł 78,4%. Powyższa sytuacja ma odzwierciedlenie w zawartości surowca mineralnego w stabilizacie z tych odpadów. W roku 2013 nastąpił jednorazowy wzrost zawartości stłuczki w odpadach.



Rysunek 31. Udział szkła kolorowego i bezbarwnego w stłuczce szklanej pochodzącej z odpadów ZOOK

5.1.3. Frakcja organiczna odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK)

Na podstawie wielomiesięcznych badań morfologii frakcji organicznej wyselekcjonowanej ze zmieszanych odpadów komunalnych (ZOOK) skomponowano wsad modelowy do bioreaktorów, zapewniający stałość składu surowcowego frakcji. Odpady MOOK zostały wykorzystane w procesie fermentacji metanowej oraz ługowaniu. Frakcja ZOOK charakteryzuje się dużą zawartością zanieczyszczeń nieulegających biodegradacji, co stanowi utrudnienie technologiczne w przetwarzaniu tej frakcji, jak również przeszkody w dalszym zagospodarowaniu. Skomponowany modelowy wsad organicznych odpadów komunalnych zawierał w swym składzie odpady kuchenne (m. in. warzywa i owoce, chleb, mięso) - 70%, odpady zielone z ogrodów - 10%, oraz papier (higieniczny i biurowy) - 20% (Tabela 12A). Każda z grup odpadów podzielona została na surowce odpadowe o określonej zawartości procentowej. Surowce pozyskiwano każdorazowo od tych samych dostawców, z obiektów handlowych.

Opracowany skład modelowy stanowi dobre przybliżenie faktycznego stanu składu odpadów, lecz odpowiada specyfice odpadów wytwarzanych w gminie miasta Gdańsk. Stałość składu frakcji organicznej daje możliwość zbadania i poznania przebiegu ługowania oraz fermentacji metanowej na próbkach odpadów komunalnych. Powtarzalność wyników pomiarów zwiększa się, a skład badanej próbki jest zbliżony w każdym kolejnym badaniu.

Informacje zawarte w. Odnoszą się do składu odpadów modelowych stosowanych zarówno w procesie fermentacji metanowej (frakcja A), jak również w ługowaniu tych odpadów (frakcja A+B).

Tabela 12. Skład surowcowy modelowego odpadu komunalnego, wykorzystanego w ługowaniu (A+B) oraz w procesie fermentacji metanowej (A) [117]

Proces		Rodzaj odpadu		Procentowy udział w całości	[%]	Skład frakcji	[%]
Ługowanie	Fermentacja metanowa	(A)	Kuchenne	65%	70%	Obierki warzywne i owocowe (ziemniaki, cytrusy, jabłko, marchewki, itp.)	60%
						Całe warzywa i owoce	20%
						Kości i skórki odzwierzęce, również ryba	10%
						Inne (torebki od herbaty, łupinki, chleb, ryż, makaron, itp.)	10%
			Zielone		10%	Liście z drzew	50%
			Papier i tektura		20%	Ręczniki kuchenne, chusteczki higieniczne	70%
		(B)		Nieorganiczne	35%	100%	Papier biurowy
			Szkło				30%
			Tworzywa sztuczne HDPE				35%
			Tworzywa sztuczne LDPE				20%
						Metal	15%

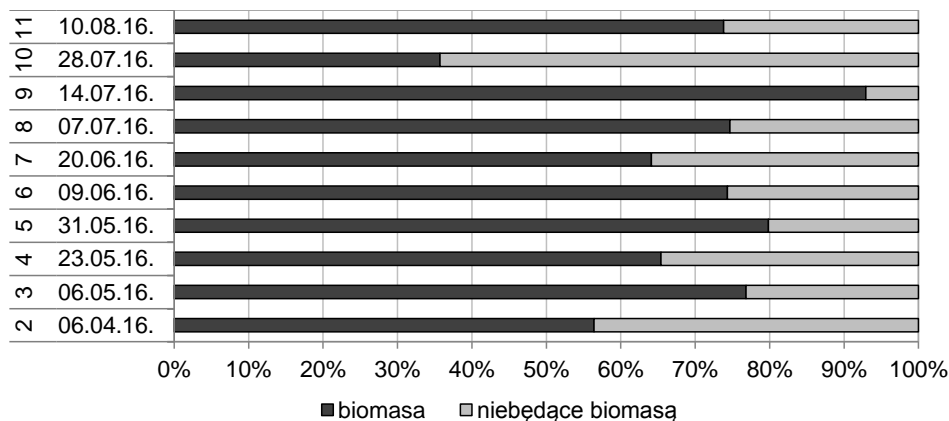
W obu procesach wykorzystano ten sam skład surowcowy modelu dla frakcji biodegradowalnej. Do ługowania dodano odpady inertne, które obecne są w rzeczywistych próbach odpadów komunalnych, i które odgrywają istotną rolę w dynamice ługowania odpadów komunalnych. Wyniki badań dla ługowania odpadów modelowych uwzględnione zostały w podrozdziale 5.2.2. niniejszej rozprawy.

5.1.4. Frakcja organiczna odpadów komunalnych zebrana selektywnie (SOOK)

Odpady SOOK jako selektywnie zebrana frakcja odpadów, powinny charakteryzować się wysokim stopniem zawartości odpadów organicznych, bliskim 100%. Wykazano, że udział części organicznych do zanieczyszczeń w analizowanych próbach zawierał się w przedziale 35,7-92,7% wag. (zależnie od czasu poboru prób), a średnio wynosił około 69,5% wag. (Rysunek 32). Oznacza to, że średnio około 30% zanieczyszczeń znajduje się w selektywnie zbieranej frakcji odpadów ‘mokrych’. Frakcja SOOK wymagała doczyszczenia i wyeliminowania odpadów nieorganicznych (tj. tworzywa sztuczne, szkło, metale, inne) oraz frakcji mineralnej <10 mm, która pochodziła głównie z odpadów pochodzących z zieleni miejskiej i ogrodów (głównie piasek i gleba z ogrodów i doniczek). W tym celu frakcja była dodatkowo przesiana przez sito o wielkości oczek 10 mm.

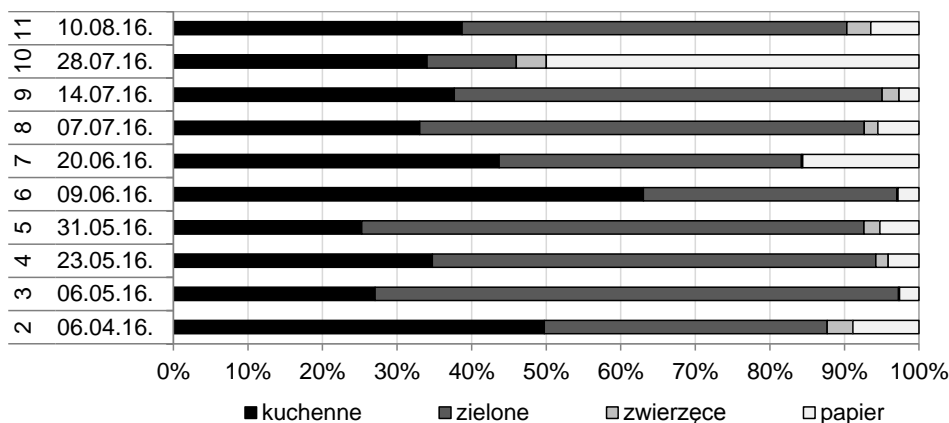
Wykresy przedstawione na Rysunek 32. i Rysunek 33. uwzględniają podział na wsady odpadów ‘mokrych’ (numer od 2 do 11), kolejno aplikowanych w procesie ciągłej fermentacji metanowej. W analizie nie uwzględniono wsadu nr 1, dla którego nie została przeprowadzona

szczegółowa analiza surowcowa z podziałem na kategorie. Każdy ze wsadów nr 2-11 poddany został szczegółowej analizie surowcowej, w której odpady podzielono na cztery kategorie i oznaczono ich udział procentowy (Rysunek 33). Zauważalne jest zróżnicowanie zawartości poszczególnych komponentów między próbkami. Dla ogólnej zawartości odpadów organicznych względem pozostałości niebędącej biomasą, zauważalne są fluktuacje wartości.



Rysunek 32. Skład surowcowy odpadów „mokrych” (SOOK) – wsady nr 2-11

Najwyższy udział w biomacie miały odpady zielone, pochodzące głównie z zieleni miejskiej. Najwyższe wartości zanotowano w maju (od 38,9% wag. do 54,0% wag.), w pierwszym i drugim tygoniu lipca (44,5% wag. i 53,3% wag.) oraz na początku sierpnia (38,1% wag.). W czerwcu i kwietniu wartości te były najniższe i wyniosły 21,4-26,0% wag. W analizie nr 10 wyniki znacznie odbiegały od pozostałych. Frakcja charakteryzowała się bardzo dużą zawartością papieru (17,9% wag.) oraz niewielką zawartością odpadów zielonych (4,3% wag.).



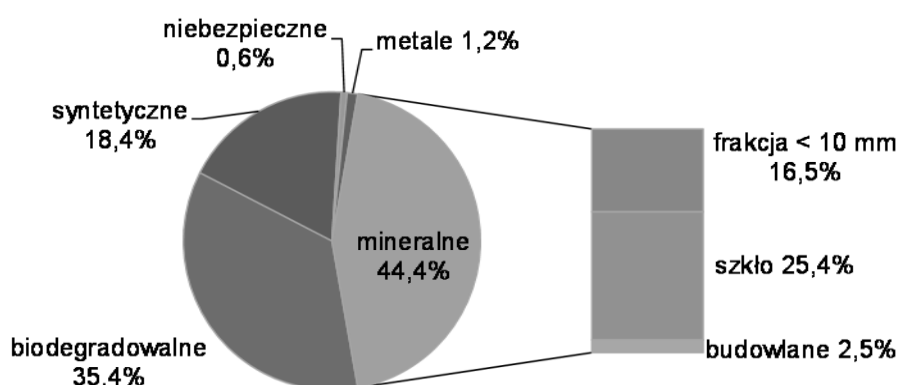
Rysunek 33. Szczegółowy skład surowcowy odpadów SOOK – wsady nr 2-11

5.1.5. Frakcja skomponowana z wyselekcjonowanej frakcji organicznej zmieszanych odpadów komunalnych (S-ZOOK)

Frakcja S-ZOOK pochodzi z partii odpadów ZOOK, stąd skład surowcowy obu frakcji jest podobny dla danego okresu, w którym prowadzone były badania. Zawartość odpadów biodegradowalnych była niska (35,4% wag.) w przeciwieństwie do zawartości frakcji

mineralnej (44,4% wag.), w której duży udział miało szkło i frakcja drobna <10 mm. Zawartość procentowa poszczególnych komponentów frakcji zestawiona została w Tabeli 13., a jej graficzne przedstawienie z podziałem na 5 grup surowcowych i szczegółową zawartością odpadów mineralnych na Rysunek 34. Analiza na próbkach skomponowanych przeprowadzona została zgodnie z zaplanowaną analizą czynnikową (podrozdział 0). Skomponowanie próbki S-ZOOK posłużyło do zrealizowania analizy czynnikowej ługowania tej frakcji opisanej w podrozdziale 5.2.4.

Frakcja biodegradowalna w okresie letnim bogata jest w odpady z papieru (10,4% wag.). Frakcja odpadów kuchennych stanowi duży udział w całej grupie (19,5% wag.), jednakże jest wysoko zanieczyszczona odpadami nieulegającymi biodegradacji (materiały syntetyczne, szkło, metale i inne).



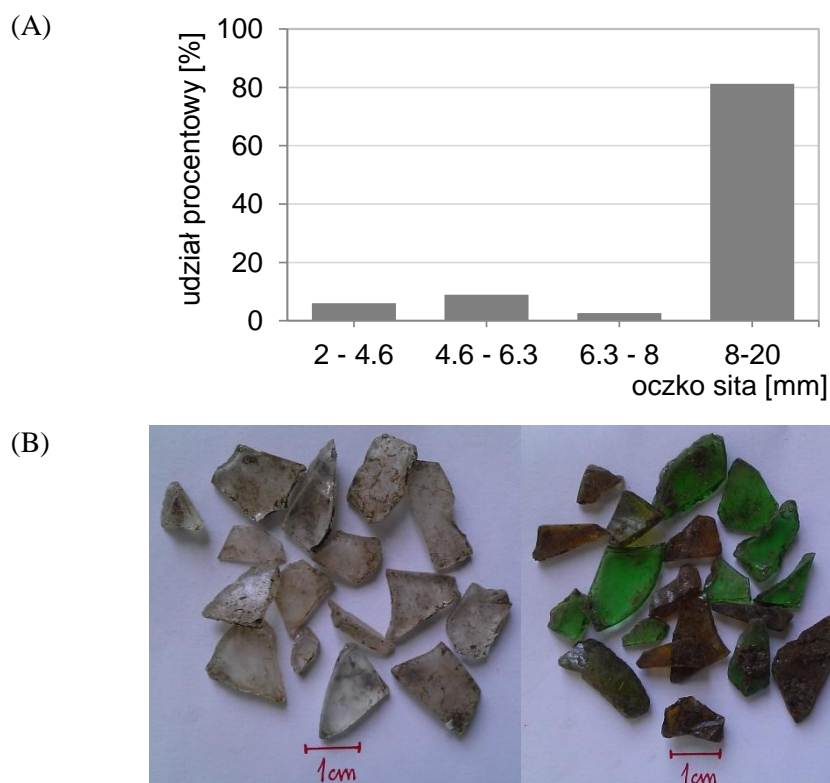
Rysunek 34. Skład surowcowy frakcji S-ZOOK (dane: sierpień 2015)

Tabela 13. Skład próbki odpadów skomponowanych S-ZOOK (dane: sierpień 2015)

Lp.	Rodzaj odpadu	Udział [%]
1.	Niebezpieczne	0,6
2.	Kuchenne	19,5
3.	Zielone	1,4
4.	Spożywcze poch. Zwierzęcego	1,7
5.	Papier	10,4
6.	Tektura	2,3
7.	Opakowania wielomateriał. (Tetra pak)	0,4
8.	Tekstylia	0,0
9.	Tworzywa sztuczne	4,5
10.	Tworzywa PE – folia	1,5
11.	Środki higieny osobistej	2,0
12.	Szkło bezbarwne	15,1
13.	Szkło kolorowe	10,3
14.	Metale żelazne	0,2
15.	Metale nieżelazne	1,0
16.	Budowlane	2,5
17.	Drewno	0,1
18.	Guma	0,1
19.	Pozostałość	9,9
20.	Frakcja drobna poniżej 10 mm	16,5

5.1.6. Analiza surowcowa stabilizatu pochodzącego z frakcji ZOOK

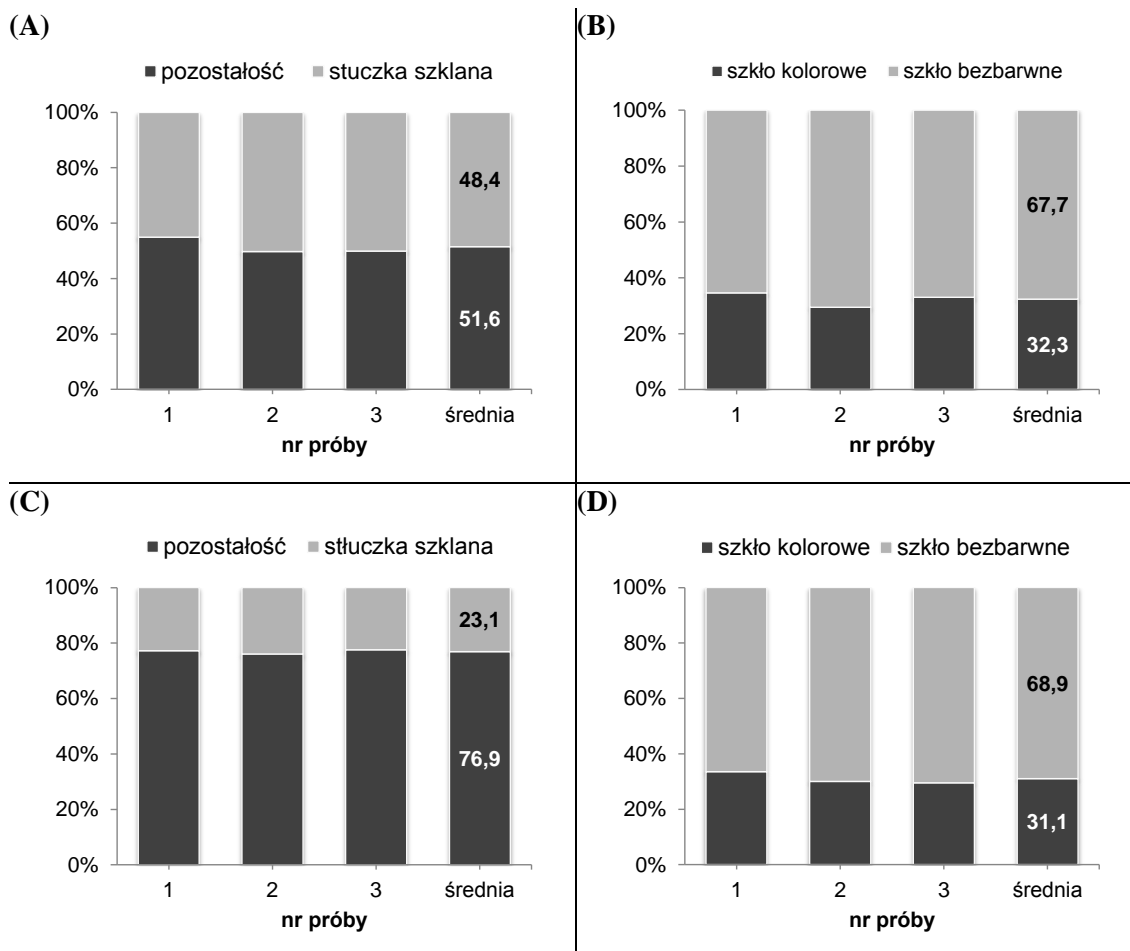
Próbki stabilizatu wyprodukowanego z frakcji ZOOK poddane zostały analizie na zawartość stłuczki szklanej i tworzyw syntetycznych. Zgodnie z opisaną metodyką pobierania próbek stabilizatu (podrozdział 4.3.) ręcznie oddzielono fragmenty stłuczki szklanej i zmierzono rozkład wielkości ziarna w analizie granulometrycznej. Na przedstawionym histogramie (Rysunek 35) wskazano udział procentowy poszczególnych ziaren w całej badanej próbce stabilizatu.



Rysunek 35. Analiza granulometryczna stłuczki szklanej odseparowanej ze stabilizatu (A) oraz fragmenty stłuczki szklanej (B)

Analiza składu ziarnowego szkła, ujawniła, że przeważającą część stanowią fragmenty szkła o wielkości ziarna w przedziale 8-20 mm, bo aż 81,2% wag.. Pozostały procent stłuczki to fragmenty poniżej 8 mm.

Średnia zawartość szkła w stabilizacie w roku 2012 wyniosła 48,4% wag. (Rysunek 36A), natomiast już w roku 2014 procent spadł do wartości średniej 23,1% wag. (Rysunek 36C). Jednocześnie zawartość szkła kolorowego i bezbarwnego wynosi kolejno około 30% i 70% w obu przypadkach (Rysunek 36B i D).



Rysunek 36. Udział szluczki szklanej w badanych próbkach stabilizatu w latach 2012 (A i B) oraz 2014 (C i D), z uwzględnieniem podziału na szkło kolorowe i bezbarwne.

5.1.7. Dyskusja wyników z morfologii odpadów komunalnych

Odpady komunalne charakteryzują dużą zmiennością składu surowcowego w czasie, a skład surowcowy odpadów jest związany z właściwościami odpadów, tzn. wartością opalową, wilgotnością, zawartością substancji organicznej, czy wartością nawozową [118, 119]. Chcąc porównać badania składu materiałowego innych badaczy, należy zwrócić uwagę, iż badania mogą się różnić w zakresie: obszaru analizy (regionu), metodyki badań, okresu badań (pora roku) oraz charakteru obszaru zbiórki odpadów (miasto/wieś). Na jakość danych o składzie materiałowym odpadów silnie wpływa procedura pobierania prób [120]. Autorzy publikacji potwierdzają, że ze względu na brak dobrze opisanych i ujednoczonych krajowych zasad określania składu surowcowego odpadów komunalnych porównanie informacji o składzie odpadów na obszarze wyznaczonego regionu bądź kraju, jest utrudnione i niemiarodajne [119, 121, 122]. Porównując badania, mogą pojawić się niespójności definicji, które utrudniają analizę, wprowadzają niejasność interpretacji i ograniczają porównywalność danych [123]. W przeprowadzaniu badań może przeszkadzać odmienna nomenklatura techniczna i definicje czynności technologicznych. Obowiązujące do września 2016 normy (PN-93/Z-15006,

BN-87/9103-03) zostały opracowane w czasach, gdy gospodarka odpadami była słabo rozwinięta. Przez kolejne lata zwiększyła się liczba wymaganych informacji, a nie zostały przedstawione wytyczne i zalecenia, zapewniające wiarygodność badań.

1) Frakcja ZOK

Autorzy publikacji wykazują na zmienność składu materiałowego w poszczególnych porach roku uwzględniając wzrost odpadów biodegradowalnych w lecie i jesienią, natomiast wiosną i zimą wzrost frakcji mineralnej [119, 121, 122]. Głównym źródłem odpadów mineralnych (poza szkłem) jest gleba i piasek wiosną (charakterystyczny dla zabudowy mieszanej, miejskiej) oraz popiół i żużel ze spalania węgla zimą (charakterystyczny dla zabudowy domów jednorodzinnych, wilorodzinnych i mieszanych, miejskiej) [119, 121, 122]. Opisywane w dysertacji analizy ZOK obejmowały tylko jesienną serię badań, co nie pozwala na bezpośrednie porównanie wyników, a raczej zrozumienie stanu rzeczy. W minionych dwóch dekadach znacznie wzrosło zużycie tworzyw polimerowych. Konsekwencją jest spadek gęstości masy odpadów oraz wzrostu ilości surowców wtórnych w strumieniu odpadów zmieszanych [122]. Prezentowane dane potwierdzają decydat selektywnej zbiórki odpadów wtórnie użytecznych, takich jak papier, szkło, metale i tworzywa sztuczne. Pomimo obowiązującej selektywnej zbiórki odpadów, w 2015 roku surowce wtórne stanowiły około 50% wag. strumienia komunalnych odpadów zmieszanych (szkło – 18,9% wag.; papier i tektura – 13,2% wag.; metale – 2,1% wag.; tworzywa sztuczne – 14,7% wag.). W obowiązującym systemie zbiórki odpadów „suche”/„mokre” zawartość odpadów biodegradowalnych zmalała w strumieniu ZOK z 60,7% wag. (2011) do 35,2% wag. (2015), co dowodzi skuteczności systemu segregacji bioodpadów „u źródła”. Spadkowi zawartości bioodpadów (z 60,7% wag. w 2011 r. do 35,5% wag. w 2015 r.) sprzyjało publiczne propagowanie prowadzenia przydomowych kompostowników, jak również zmiany systemowego sposobu zbiórki odpadów komunalnych.

2) Frakcja ZOOK

Odpady kuchenne to największa grupa odpadów obok selektywnie zbieranych - papieru, szkła i tworzyw sztucznych [121]. Do grupy odpadów organicznych należą głównie: resztki kuchenne (warzywa i owoce, odpady pochodzenia zwierzęcego), odpady zielone (odpady ogrodowe) [118]. W opisanej analizie wyselekcjonowane odpady, traktowane jako frakcja biodegradowalna to głównie cztery grupy odpadów: odpady pochodzenia spożywczego roślinnego i zwierzęcego oraz papier i tektura. Dla pełnego zobrazowania zawartości odpadów ulegających rozkładowi biologicznemu należałoby uwzględnić udział tekstyliów z naturalnych włókiem (ok. 50% frakcji [124, 125]) oraz frakcję <10 mm, która w ok. 60% składa się z drobnych resztek biodegradowalnych [123, 8].

Okres wiosenno-letni związany jest z porządkami w obrębie zieleni miejskiej co sprzyja zanieczyszczaniu odpadów zielonych glebą i piaskiem (<10 mm) i jest potwierdzeniem dla wzrostu zawartości frakcji mineralnej w okresie luty-sierpień 2015. Okres zimowy również obfituje w zwiększenie udziału frakcji mineralnej w postaci popiołów i żużli, co znajduje odzwierciedlenie w zawartości frakcji drobnej <10 mm, której zawartość wzrasta w miesiącach jesienno-zimowych (listopad-luty) i maleje w miesiącach pozostałych.

Duży wzrost zawartości odpadów budowlanych z 2,9% do 12,5% (luty 2014-sierpień 2015) we frakcji mineralnej jest typowy dla okresu wiosenno-letniego i związany jest z prowadzeniem małych remontów w obrębie gospodarstwa domowego. Spadek wartości do 2,7% w listopadzie 2015 jest tego kolejnym potwierdzeniem.

Malejąca zawartość frakcji organicznej w strumieniu ZOOK jest odzwierciedleniem zmian ustawowych oraz systemowych gospodarki odpadami, a przede wszystkim pozytywnego efektu selektywnej zbiórki odpadów „mokrych”. Wzrost zawartości frakcji mineralnej może być spowodowany brakiem wystarczającej skuteczności selektywnej zbiórki opakowaniowych odpadów szklanych oraz odpadów budowlanych, których zawartość w badanym okresie od listopada 2014 r. do sierpnia 2015 r. ciągle wzrastała. Okres letni sprzyja spożywaniu napojów w szklanych butelkach, czego wskaźnikiem jest najwyższa zawartość stłuczki szklanej we frakcji ZOOK, wynosząca 25,4%. Z technologicznego punktu widzenia istotna jest obecność odpadów szklanych we frakcji biodegradowalnej. Materiał szklany trafia wraz z frakcją ZOOK do etapu mechanicznego przetwarzania, gdzie ulega znacznemu rozdrobnieniu. W skutek tego drobne fragmenty butelek i słoików w postaci stłuczki szklanej mieszają się z wilgotną frakcją organiczną i trafiają wraz z nią do kompostowania. Stłuczka szklana zanieczyszcza wyprodukowany kompost i staje się czynnikiem dyskwalifikującym go jako potencjalny nawóz organiczny, zaliczając go jednocześnie w poczet odpadu.

3) Frakcja MOOK

Komponowanie wsadu modelowego odpadów komunalnych do procesów technologicznych znalazło zastosowanie zwłaszcza w procesie fermentacji metanowej. Modelowy skład odpadów ustala się tak, aby jak najbardziej odpowiadał próbkom rzeczywistym, np. pod względem zawartości nutrientów, suchej masy organicznej, protein czy tłuszczów i odpowiadał typowym odpadom komunalnym, ale jednocześnie utrzymywany był stały skład biomasy [126, 127, 128, 129, 130, 131]. Głównym celem stosowania modelu jest potrzeba ujednoczenia składu odpadów, aby uniknąć zakłóceń w procesie, wywołanych dużą zmiennością kompozycji substratów [130, 131, 132].

4) Frakcja SOOK

Selektywnie zbierana frakcja organicznych odpadów komunalnych charakteryzuje się dużym stopniem zanieczyszczenia odpadami, takimi jak folie i opakowania z tworzyw sztucznych,

doniczki na sadzonki, opakowania po produktach spożywczych (często wraz z zawartością), tekstylia. Pozytywnym aspektem jest fakt, że w odpadach znajdowały się nieliczne opakowania szklane z bardzo niewielką ilością stłuczki szklanej (badania dotyczą roku 2016). W przeprowadzonych analizach odnotowano wahania udziału procentowego biomasy względem pozostałości nieorganicznej. Wpływ na sytuację mogły mieć następujące czynniki: sezonowość (zwiększenie zawartości skoszonej trawy i roślin ogrodowych w okresie wiosenno-letnim), obszar z którego pochodziła aktualna partia odpadów, na co głównie mają wpływ rodzaj zabudowań (mieszkania jednorodzinne i wielorodzinne) oraz stopień zurbanizowania (miasto i wieś). Wahania składu dla frakcji 'mokrej' są większe niż w przypadku wcześniej analizowanego składu 'biofrakcji' (ZOOK). Taki charakter surowca nie ułatwia prognozowania efektywności biogazotwórczej i możliwości wykorzystania tych odpadów w procesach anaerobowych.

W okresie wiosennym (marzec-kwiecień-maj) w grupie odpadów zielonych przeważały suche liście i gałęzie, pochodzące z prac porządkowych w parkach i ogrodach. Dodatkowo przez cały okres poboru prób, w odpadach znajdowała się duża ilość doniczek z kwiatami i ziołami. W grupie odpadów kuchennych dominowały resztki warzyw i owoców, a od maja odpady kuchenne stanowiły wysoki procent zawartości partii odpadów.

5) Frakcja S-ZOOK

Skład przygotowanych próbek odpadów S-ZOOK był typowy dla frakcji ZOOK badanej w okresie letnim, czego potwierdzeniem jest obniżona sumaryczna zawartość części biodegradowalnych (35,4% wag.) oraz duża zawartość frakcji mineralnej, w szczególności szkła (25,4% wag.) i frakcji drobnej <10 mm (16,5% wag.).

6) Stabilizat z frakcji ZOOK

W ostatecznym etapie przetwarzania ustabilizowanych odpadów organicznych fragmenty potłuczonego szkła przepadają przez oczko sita bębnowego (przesiewanie w sicie bębnowym o wielkości oczka 20 mm) utrudniając jego odseparowanie od pozostałości organicznej stabilizatu. Prezentowane badania sugerują włączenie dodatkowego etapu przesiewania stabilizatu na sicie bębnowym o wielkości oczka 8 mm, co pozwoli w znaczący sposób (ok. 80%) zredukować ilość zanieczyszczeń mechanicznych stabilizatu, z jednoczesnym odzyskiem cennego surowca szklanego [8]. W strumieniu nadawy (ZOK) szkło w przeważającej ilości występuje w postaci niezniszczonych opakowań szklanych lub ich dużych fragmentów, co oznacza, że w trakcie mechanicznej selekcji odpadów ulega ono znacznemu rozdrobieniu.

Zanieczyszczenie kompostu pierwiastkami śladowymi uważa się za główny problem pogarszający jego jakość, w szczególności w przypadku kompostów pochodzących z odpadów komunalnych. Stabilizat może zawierać potencjalnie toksyczne pierwiastki, tj. miedź, ołów lub

cynek w ilościach przekraczających wartości dopuszczalne dla kompostów [51]. Problem obecności szkła i tworzyw sztucznych jest równie istotny. Zawartość zanieczyszczeń mechanicznych praktycznie eliminuje stabilizat jako produkt o przeznaczeniu rolniczym [8]. Tego problemu nie uwzględnia się w polskich uregulowaniach prawnych oraz publikacjach, które regulują jedynie zawartość patogenów i suchej masy organicznej (<40%) [133]. Przedział zawartości mechanicznych zanieczyszczeń w kompoście określony został w raporcie Komisji Europejskiej nt. produkcji i wykorzystania kompostu i dotyczy krajów UE [49]. Jeżeli kompost/stabilizat nie spełnia wymogów dla produktu o zastosowaniu rolniczym, jego wykorzystanie jest bardzo ograniczone i zakwalifikowany jako odpad może posłużyć jako warstwa do rekultywacji składowiska.

W 2013 roku wprowadzono nowelizację ustawy o odpadach [7], która miała istotny wpływ na ilość i jakość generowanych odpadów komunalnych. Potwierdzeniem zmian systemowych jest ilość stłuczki szklanej obecnej w stabilizacie, w którym w 2012 roku odnotowano aż około 50% wag. udział. Do 2014 roku ilość stłuczki zredukowała się do poziomu 23% wag.. W tym samym czasie, ilość szkła we frakcji ZOK (nadawa) również zmalała z poziomu 12,9% wag. (2012) do 7,0% wag. (2014). Niezmienny pozostał fakt udziału szkła kolorowego względem bezbarwnego, którego przewaga jest kilkukrotna. Prezentowane badania pokazują jak ważny jest wymóg legislacyjnych uregulowań selektywnej zbiórki opakowań szklanych i nie mieszania ich ze strumieniem odpadów zmieszanych.

Uwzględniony w badaniach podział szkła na kolory jest istotną informacją o rodzaju odpadu szklanego trafiającego do pojemników na zmieszane odpady komunalne. Co istotne dla zarządzania w gospodarce odpadami, główną część stłuczki szklanej stanowiły rozdrobnione opakowania po napojach i żywności. Szkło kolorowe, do którego najczęściej należą butelki zwrotne po napojach alkoholowych, występuje w mniejszej ilości w stabilizacie (około 25% stłuczki szklanej). Można przypuszczać, że jest to związane z opłacalnością zwrotu kolorowego szkła opakowaniowego za kaucję.

5.1.8. Wnioski z morfologii odpadów komunalnych

Jakość surowca ma znaczący wpływ na pośrednie etapy przetwarzania, jak również na ich ostateczne zagospodarowanie. Technologia MBP ukierunkowana jest na odzysk frakcji biodegradowalnej, z jednoczesną separacją surowców wtórnych. Szacunkowo, mechaniczna separacja frakcji organicznej w roku 2015 pozwoliła na odzysk ok. 72% tej frakcji z odpadów zmieszanych. Jednakże, nadal odpady biodegradowalne ZOOK kierowane do kompostowania charakteryzują się wysokim stopniem zanieczyszczenia (ok. 49% w roku 2015), co nie gwarantuje uzyskania produktu najwyższej klasy. Odpady organiczne selektywnie zebrane SOOK uznawane jako czysty surowiec, również zawierają średnio 30% zanieczyszczeń nieorganicznych (głównie folie polimerowe).

Zależności między składem poszczególnych kategorii odpadów a sezonowością nie są jednoznaczne. Wynika to z faktu, że odpady komunalne charakteryzują się wysoką heterogenicznością materiałową, a określenie próby reprezentatywnej dla danego okresu jest utrudnione. Na zróżnicowanie składu odpadów wpływają: pora roku, region zbiórki, charakter zabudowy, zamożność danej społeczności, system zbiórki odpadów i regulacje systemowe oraz wiele innych czynników, przez które skład surowcowy ulega fluktuacjom i zróżnicowaniu [118, 134]. Jednocześnie brak unormowanych zasad krajowych wyznaczania składu surowcowego odpadów nie pozwala na jednoznaczne i bezpośrednie porównanie wykonywanych analiz odpadów komunalnych. Metodyki prowadzenia analizy składu surowcowego dla odpadów komunalnych zmieszanych różnią się zasadniczo:

- masą/objętością partii odpadów, z której pobierana jest próba do analizy (30 m³ [8], 150 kg [136], 0,5-12 Mg [135]),
- masą/objętością próbki laboratoryjnej (10 kg [8, 136])
- metodyką wydzielania próby laboratoryjnej (metoda kwartowania [8, 135, 136], metoda SWA-TOOL [119]),
- różnorodnym podziałem na frakcje granulometryczne (lub ich brakiem), w zależności od aktualnych potrzeb analitycznych (<10, 10-40, 40-100, >100 mm [121]),
- podziałem na źródło pochodzenia odpadów (miasto/wieś) lub/i miejsca poboru próbek (bezpośrednio z pojemników na odpady [137], bezpośrednio ze ścieczki, na placu magazynowania odpadów [8]),
- zgodnie z typem zabudowań mieszkalnych (domy jednorodzinne i wielorodzinne [137]),
- liczbą oznaczanych grup surowców (12 grup [121,138], 14 grup [121], 19 grup [8], 38 grup [139], 49 grup [140]),
- cyklicznością prowadzonych badań (kwartalne, co roku lub co miesiąc [121]).

Zróznicowanie metodologii oznaczania składu odpadów oraz niejednorodność badań morfologicznych prezentowanych przez różnych autorów, wymusza prowadzenie analiz według metodyk zagranicznych, aktualnie spełniających zapotrzebowanie realizatora badań.

5.2. Wyniki badań – ługowanie organicznych odpadów komunalnych

Ługowanie frakcji organicznej na celu przeniesienie związków węgla organicznego z fazy stałej odpadów do fazy wodnej, o zwiększonej biodostępności. Procesowi poddane zostały trzy frakcje organicznych odpadów komunalnych: ZOOK, MOOK oraz S-ZOOK. Kierunek prowadzonych analiz dla każdej z frakcji był odmienny:

- 1) ZOOK – analiza możliwości przeprowadzenia ługowania oraz porównanie powtarzalności otrzymanych wyników na próbkach niejednorodnych surowcowo,
- 2) MOOK – analiza wpływu zmiany pH medium ługującego oraz efektywność ługowania związków węgla organicznego,
- 3) S-ZOOK – analiza wpływu pH, czasu, temperatury, stosunku L/S na efektywność wymywania związków węgla organicznego; analiza z wykorzystaniem planu eksperymentu w analizie czynnikowej.

W ramach testów ługowania przeprowadzono w sumie:

- 15 analiz dla frakcji ZOOK,
- 6 analiz dla frakcji MOOK,
- 17 analiz dla frakcji S-ZOOK.

5.2.1. Frakcja organiczna odpadów komunalnych wyselekcjonowana ze strumienia odpadów zmieszanych (ZOOK)

Według przeprowadzonych analiz frakcja organiczna, w skład której wchodzi odpady z papieru i tektury, resztki zwierzęce i roślinne oraz drewno, stanowi 41,2% wag. (2013) i 61,1% wag. (2014) całkowitej masy próbki. Oznacza to, że aż około 60% i 40% próbki stanowią substancje obojętne lub utrudniające dostęp tlenu (folie polimerowe). Próbki odpadów do analizy wymywania różniły się składem między kolejnymi oznaczeniami.

W odpadach stałych przed i po procesie zmierzono podstawowe parametry fizyko-chemiczne pozwalające na obliczenie ubytku związków organicznych z odpadów po ługowaniu (Tabela 14). Parametrem określającym zawartość substancji organicznej w eluacie było chemiczne zapotrzebowanie na tlen - ChZT wyrażane w mgO_2/dm^3 (Rysunek 38). Równocześnie zmierzono temperaturę eluatu, zawartość zawiesin, suchą masę jako suchą pozostałość, suchą masę organiczną, jak również pH i przewodnictwo właściwe roztworu wodnego (Rysunek 37 –Rysunek 43).

Wyniki analiz OWO w odpadach surowych oraz odpadach po ługowaniu frakcji ZOOK wykazały około 30% ubytek masy organicznej ze stałej fazy odpadów. Proces przebiega dynamicznie i w krótkim czasie (60 minut). W badaniu zawartość średniej suchej masy organicznej eluatu nie przekracza 32% (Rysunek 39).

Tabela 14. Wyniki fizyko-chemicznych oznaczeń dla odpadów ZOOK przed i po ługowaniu

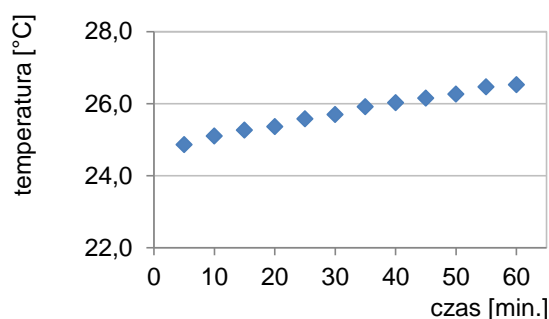
odpadów parametr	Symbol	Frakcja surowa	Frakcja po ługowaniu
wilgotność	W_c [%]	33,7 ÷ 47,0	<i>n/a</i>
sucha masa	s.m. [%]	53,0 ÷ 66,3	<i>n/a</i>
sucha masa organiczna	s.m.o. [%]	48,5 ÷ 54,0	30,0 ÷ 32,1
sucha masa organiczna w suchej masie	s.m.o./s.m. [%]	81,5 ÷ 91,5	<i>n/a</i>
ogólny węgiel organiczny	OWO [%]	34,4 ÷ 37,2	23,8 ÷ 27,2
pH wyciągu wodnego	-	4,9 ÷ 5,2	<i>n/a</i>
wartość opałowa	Q [MJ/kg]	9,3 ÷ 9,6	6,0 ÷ 6,5

n/a – nie analizowano;

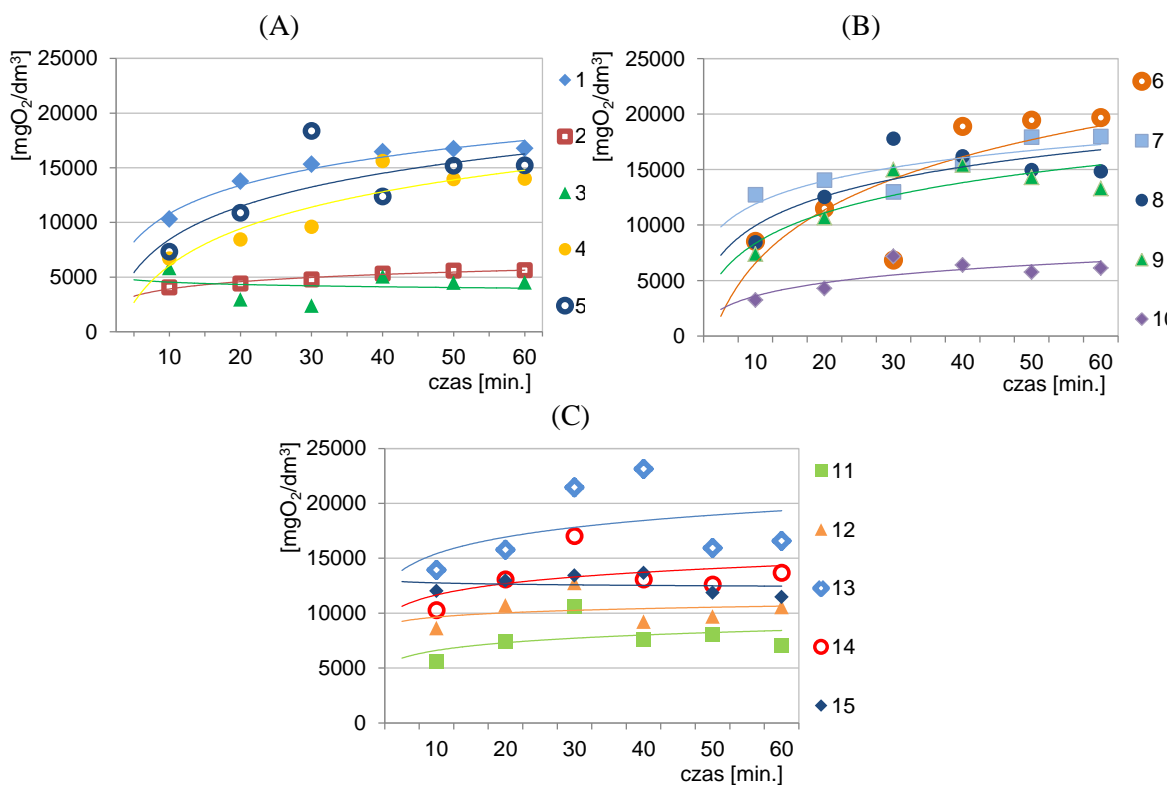
W trakcie ługowania odnotowano nieznaczny wzrost temperatury czynnika ługującego, co również może mieć wpływ na zmiany wartości ChZT w roztworze (Rysunek 37). Początkowa temperatura roztworu ługującego po pierwszych 5 minutach miała średnio 24,9°C, natomiast do 60. minuty procesu wzrosła o średnio 1,6°C.

Oznaczone ChZT jest miarą zawartości związków organicznych rozpuszczonych, zawieszonych oraz koloidalnych zdolnych do utlenienia w warunkach analizy metodą dwuchromianową (Rysunek 38). Wzrost parametrów ChZT w czasie wynika z hydrolizy związków oraz dezintegracji materiałów przechodzących do zawiesiny. Istotne wymywanie związków zauważalne jest do 30.-40. minuty procesu (średnia zawartość ChZT z wszystkich analiz wynosi 10226-12368 mgO₂/dm³), po czym następuje spowolnienie intensywności wymywania związków. Po 20 minutach ługuje się przede wszystkim bardzo drobna zawiesina i koloidy. W 30. minucie zauważalny wzrost wartości ChZT i zawiesin prawdopodobnie spowodowany rozpadem odpadów w wyniku mechanicznej obróbki. Najniższa uzyskana wartość ChZT dla 10. minuty procesu wyniosła 5560 mgO₂/dm³, natomiast najwyższa została odnotowana po 40. minutach i wyniosła 23142 mgO₂/dm³.

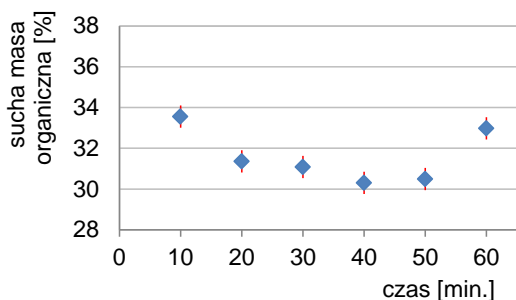
W filtracie z eluatu zmierzono również zawartość związków organicznych: suchą masę organiczną (Rysunek 39) oraz ogólny węgiel organiczny (Rysunek 40).



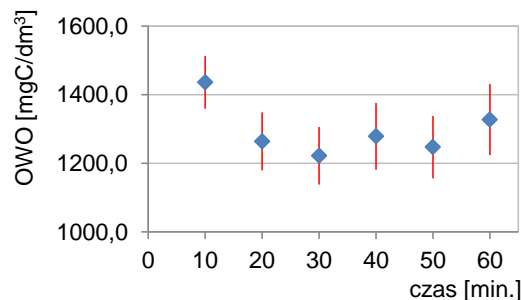
Rysunek 37. Temperatura eluatu z ługowania ZOOK dla analiz nr 1-15



Rysunek 38. Wyniki analizy ChZT eluatu pochodzącego z ZOOK;
 Analizy numer: (A) 1-5, (B) 6-10, (C) od 11-15



Rysunek 39. Sucha masa organiczna eluatu dla analiz nr 1-15

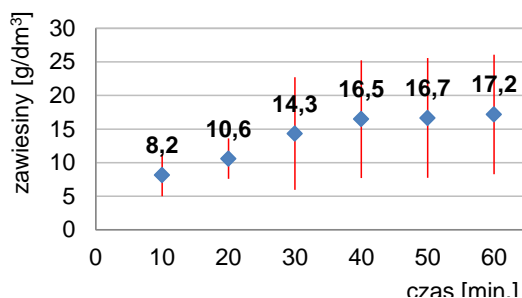


Rysunek 40. OWO filtratu z eluatu

Prezentowane dane są uśrednieniem wyników wszystkich piętnastu przeprowadzonych analiz. Heterogeniczność próbki oraz zróżnicowanie sezonowe składu odpadów wyraźnie wpłynęło na otrzymane wyniki, których interpretacja nie daje jednoznacznej informacji o efektywności wylugowania związków organicznych zawartych w zawieszynie (s.m.o.) oraz cieczy poprocesowej (OWO).

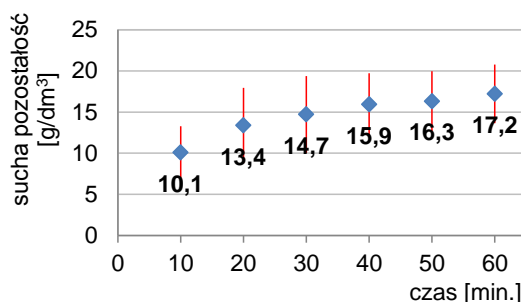
W pierwszej kolejności lęgowane są związki łatwo wymywalne oraz ulegające łatwemu rozproszeniu (np. efekt detergencji). Miarą zawartości związków koloidalnych (zawieszonych w roztworze) jest ilość zawiesin oznaczanych w eluacie poługowym (Rysunek 41). Z uwagi, iż odpady nieorganiczne obecne we frakcji należą do substancji nierozpuszczalnych w wodzie, należy przyjąć, że cała zawartość zawiesin ogólnych oznaczana w eluacie to zdeintegrowane

odpady organiczne oraz drobna frakcja mineralna. Ilość zawiesin w roztworze po 60 minutach procesu wyniosła 17,2 g/dm³.



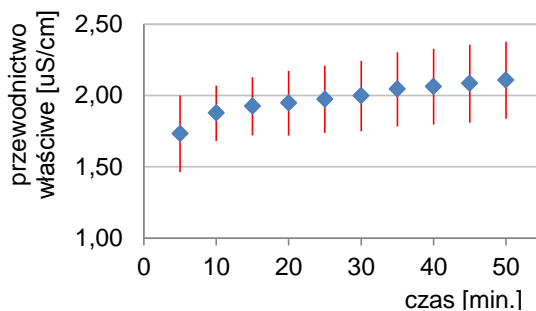
Rysunek 41. Zawiesiny ogólne eluatu dla analiz nr 1-15

Sucha pozostałość jest miarą związków zawieszonych i rozpuszczonych w roztworze. Wartości powinny być nieco wyższe od wyników dla zawiesin. W 40, 50 i 60 minucie odnotowano niższe wartości niż dla zawiesin, co mogło być wywołane niewystarczającą homogenizacją próbki eluatu (Rysunek 42).



Rysunek 42. Sucha pozostałość/sucha masa eluatu dla analiz nr 1-15

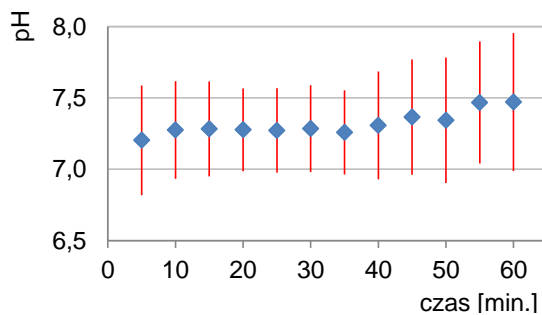
Przewodnictwo właściwe (EC) jest informacją o zawartości rozpuszczonych jonów substancji organicznej w roztworze (Rysunek 43), która cechuje się słabym przewodnictwem elektrolitycznym (w przeciwieństwie do jonów związków nieorganicznych). Na stałość wyniku przewodności ma również wpływ wartość pH rejestrowana podczas prowadzenia ługowania.



Rysunek 43. Przewodnictwo właściwe (wartości średnie z analiz nr 1-15)

Podczas ługowania istnieje ryzyko przedostawania się jonów sodowych i chlorkowych z odpadów do cieczy (zasolenie roztworu). Zwiększanie się wartości elektrolitycznej roztworu świadczy o wymywaniu soli i jonów z odpadów, co ma szczególne znaczenie dla dalszego zagospodarowania stałej frakcji organicznej oraz powstałego eluatu w procesach biologicznych.

Wpływ świeżych odpadów organicznych na alkaliczność czynnika ługującego mierzony był jako pH eluatu (Rysunek 44). W trakcie ługowania wartość pH nieznacznie wzrosła z poziomu 7,2 po 5 minutach do 7,5 po 60 minutach. Wartość pH roztworu zatem mieściła się w granicach roztworu obojętnego.



Rysunek 44. Wartość pH z analiz nr 1-15

Wartością dodaną ługowania odpadów jest łatwa separacja odpadów inertnych, takich jak szkło i tworzywa sztuczne. Zaobserwowano, że szkło tworzy odrębną fazę, co umożliwia jego separację (Rysunek 45).



Rysunek 45. Frakcja organiczna odpadów komunalnych po ługowaniu (widoczne fragmenty szkła oraz inne odpady inertne)

5.2.2. Frakcja organiczna odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK)

Modelowy bioodpad to odpady komunalne skomponowane ze świeżych surowców według ustalonego składu i proporcji. Zrealizowane w doświadczeniu dwie serie badań (z użyciem worka z tworzywa sztucznego - Rysunek 22. i bez jego użycia), co wpłynęło na dynamikę mieszania oraz wielkości cząstek w roztworze. Zgodnie z przewidywaniami, prawie dla wszystkich oznaczeń, parametry uzyskane w badaniu 1 (bez worka) są wyższe niż w badaniu 2 (z workiem). Siatka z tworzywa sztucznego zatrzymała duże cząstki odpadów organicznych i inertnych (tj. szkło, tworzywa sztuczne), a ziarnistość cząstek zawieszonych frakcji organicznej była regularna. Zastosowanie siatki miało korzystny wpływ na homogeniczność próbki, co widoczne jest w wynikach przedstawionych na diagramach (ładowny i regularny wzrost lub spadek krzywych w czasie procesu) (Tabela 16) oraz dynamikę mieszania (obniżona zawartość substancji organicznej w eluacie).

W Tabeli 15. przedstawiono wyniki dla wody wodociągowej kierowanej do procesu, przed regulacją pH. Początkowa temperatura wody różniła się między poszczególnymi analizami, jednakże w trakcie trwania procesu osiągała wartości wyższe o kilka stopni (od 2°C do 4,5°C).

Tabela 15. Parametry wejściowe medium ługującego (wody wodociągowej)

Analiza	Badanie		Badanie 1 (bez worka)	Badanie 2 (z workiem)
	parametr	jednostka		
1 – pH = 7	temperatura	[°C]	20,8	16
	przewodnictwo	[μS/cm]	636	636
	pH	[-]	7,74	7,74
2 – pH = 5	temperatura	[°C]	17,7	19,7
	przewodnictwo	[μS/cm]	525	581
	pH	[-]	6,76	7,57
3 – pH = 9	temperatura	[°C]	21,8	21,1
	przewodnictwo	[μS/cm]	595	581
	pH	[-]	7,54	7,66

Wyniki analiz ChZT dla próbek modelowych MOOK (5560-23142 mgO₂/dm³) mieszczą się w podobnym zakresie wartości, jak otrzymane w badaniu dla próbek frakcji ZOOK (podrozdział 5.2.1.). Dla analizy 1, badania 1 dla odczynu neutralnego wartości osiągają poziom od 11623 do 21358 mg₂/dm³. Dla analizy 2 i 3 stężenia ChZT są bardzo zróżnicowane i osiągają wartości minimalne i maksymalne: 6885-20852 mgO₂/dm³ (analiza 2), 10317-15556 mgO₂/dm³ (analiza 3). W badaniu 2. wzrost wartości ChZT w czasie potwierdza stałe zwiększanie się ilości cząstek stałych i rozpuszczonych mierzonych, jako ilość zawiesin i sucha pozostałość w roztworze. Najwyższe wartości ChZT odnotowano dla analizy 2 dla odczynu kwaśnego (2944-15541 mgO₂/dm³). Następnie, kolejno według wartości: analiza 1 dla pH neutralnego (2423-10992 mgO₂/dm³) i analiza 3 dla odczynu zasadowego (2075-9151 mgO₂/dm³).

Dodatek kwasu octowego w celu zakwaszenia czynnika ługującego spowodował obniżenie się pH oraz nieznaczne podwyższenie się przewodnictwa właściwego roztworu (analiza 2). Podwyższenie się przewodnictwa spowodowane zostało wprowadzeniem do roztworu dodatkowych jonów wodorowych H^+ (kwaśnych). Dla roztworu obojętnego i zasadowego przewodnictwo właściwe w obu badaniach zawierało się w granicach 1 mS/cm.

W badaniu 2 (z workiem) dla wszystkich trzech analiz przedział wartości zawiesin jest stały i wynosi odpowiednio 1,2-8,5 (analiza 1), 2-8,5 (analiza 2), 2,1-9,7 (analiza 3). Natomiast, w badaniu 1 (bez worka) odnotowano duże rozbieżności wyników, co mogło być wywołane niewystarczającą homogenizacją próbek.

W badaniu 1, warunkach pH=5 i pH=9 zawartość suchej posostałości jest nieco wyższa niż dla pH=7. Mogłoby to potwierdzać korzystny wpływ zmiany pH na rozpuszczanie się substancji organicznych i nieorganicznych, wynikających z różnicy między suchą pozostałością a ilością zawiesin w roztworze. Jednakże odmienna sytuacja wystąpiła w tym badaniu dla odczynu neutralnego, gdzie wartości suchej pozostałości są najwyższe ze wszystkich analiz i wynoszą 9,2-19,3 g/dm³.

Najwyższe wartości suchej masy organicznej uzyskano dla odczynu kwaśnego w badaniu 2 (średnio 86%). Niewiele niższe parametry osiągnięto w pozostałych analizach, w których badanie 1 i 2 wykazuje zbliżone wartości. Zmniejszające się wartości suchej masy organicznej w czasie (osad suchej pozostałości) wskazuje na obecność cząstek nieorganicznych tj. bardzo drobnej stłuczki szklanej i piasku/żwiru, która obniża zawartość substancji organicznej w oznaczanych próbkach.

Tabela 16. Wyniki z ługowania: badanie 1 (bez worka z PCW), badanie 2 – (z workiem z PCW)

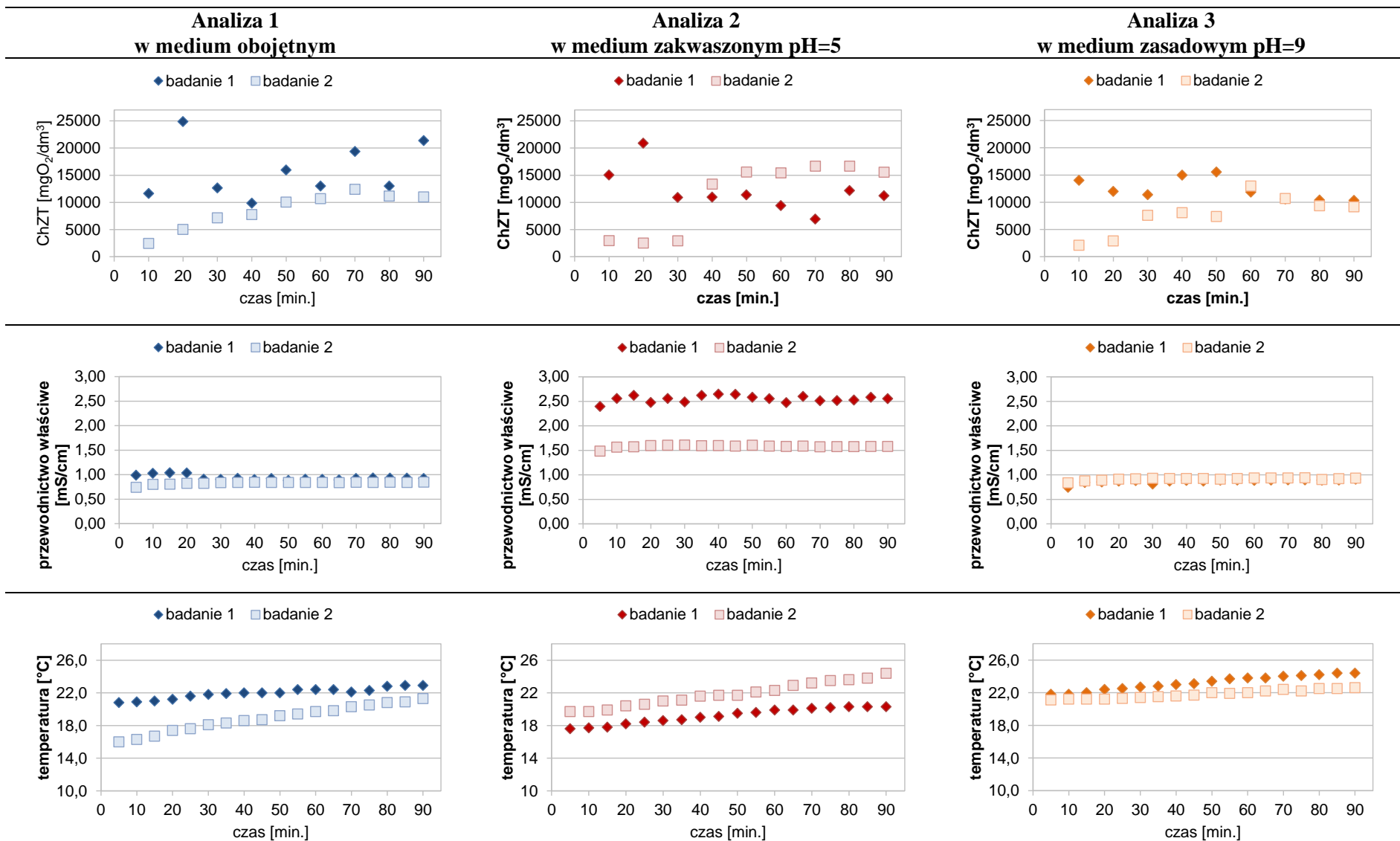
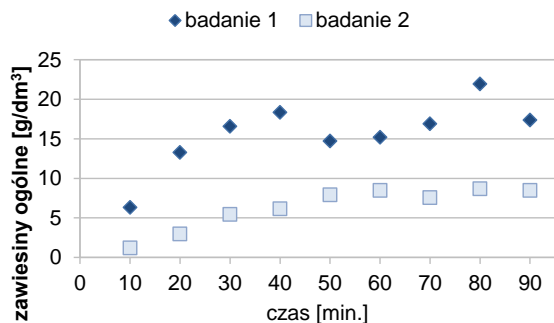
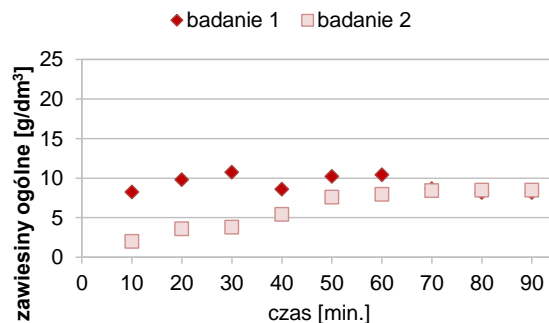


Tabela 16. c.d.

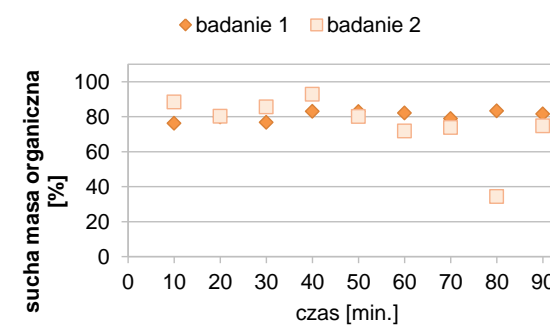
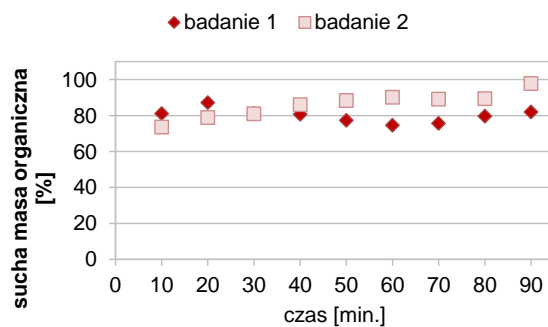
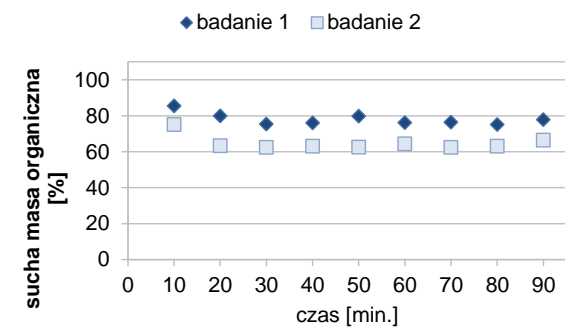
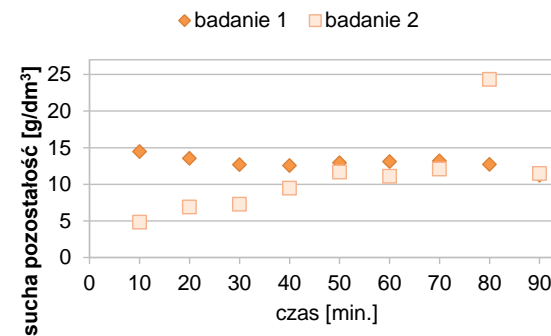
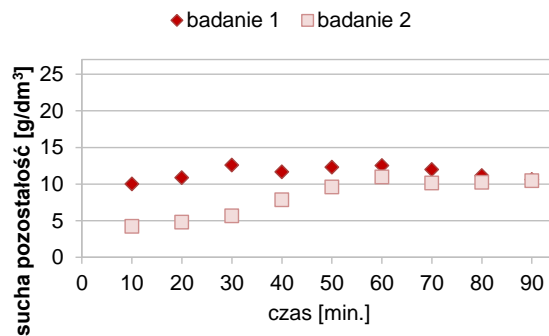
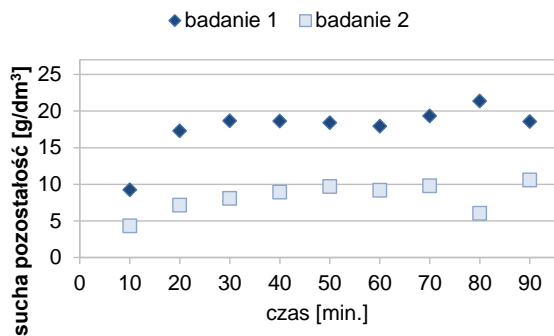
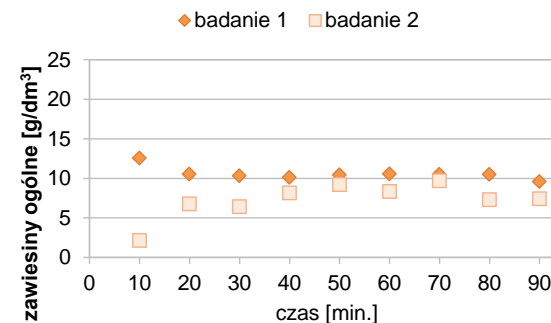
Analiza 1
w medium obojętnym pH=7



Analiza 2
w medium zakwaszonym pH=5



Analiza 3
w medium zasadowym pH=9



5.2.3. Dyskusja wyników - ługowanie odpadów komunalnych

1) Frakcja ZOOK

Skład frakcji ZOOK był zróżnicowany względem kolejno pobranych prób, a heterogeniczny charakter odpadów jedynie z założenia posiada 100% frakcji organicznej. Zdolność próbki do wyługowania zależy od parametrów fizycznych próbki (homogeniczności, rozmiaru cząstek, porowatości, zwilżalności ciała stałego w zależności od przepływu cieczy, retencji oraz temperatury) tak samo jak od pH, potencjału redox, całkowitego węgla organicznego (OWO), kinetyki reakcji, charakterystyki chemicznej składników próbki oraz od zdolności reagowania próbki z innymi związkami chemicznymi [85].

Podczas ługowania uzyskano prawie 30% redukcja masy odpadów. Dla porównania, wyniki analiz przedstawione przez Nguyen P.H.L. i wsp. (2007) [36], również wskazują na 30% ubytek masy organicznej na etapie hydrolizy dla 7-dniowego testu wymywania z perkolacją cieczy. W obu testach faza ługowania prowadzona jest w warunkach tlenowych, natomiast główna różnica polega na metodzie ługowania odpadów. W przypadku obu badań zastosowano duże rozcieńczenie (tu: $L/S=10 \text{ dm}^3/\text{kg}$; autor: $L/S=5 \text{ dm}^3/\text{min.}$). W badaniach Nguyen P.H.L. i wsp. (2007) otrzymywano odciek, który w procesie perkolacji nasycy się związkami rozpuszczalnymi, w tym związkami węgla organicznego, tworząc eluat o dużym ładunku zanieczyszczeń organicznych. Zastosowanie mikro-napowietrzania podczas hydrolizy spowodowało nieznaczne zintensyfikowanie procesu i zakwaszenie odcieku. W przypadku własnych badań również miało miejsce napowietrzanie, które było wynikiem ruchu obrotowego bębna reaktora, perforacji bębna oraz przegród w bębnie powodujących powstawanie pęcherzyków powietrza. Wymywane do odcieku organiczne związki węglowe występują w formie lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) oraz związków rozpuszczonych (RWO), co jest szczególnie istotne w przypadku zakwaszenia odcieku, gdyż nawet połowa RWO może przekształcać się w LKT [36].

Niewielkie przyrosty wartości ChZT w czasie po 40. minucie procesu świadczą, o tym że najintensywniejsza ekstrakcja związków nastąpiła na początku ługowania. Przedstawione obserwacje potwierdzają, że przy zachowaniu dostatecznej intensywności mieszania wystarcza 30 minut procesu, co jest korzystnym aspektem technologicznym i ekonomicznym. Stelmach i wsp. (2009), prowadzący proces dynamicznego wymywania odpadów komunalnych, poprzez wyznaczenie kinetyki procesu oraz zależności stałej czasowej względem ilości rozpuszczonych i zawieszonych substancji organicznych, określają ten czas na 20 minut. Inni autorzy, zbadali że hydroliza i utlenianie złożonych związków ma miejsce dopiero po 6 godzinach ekstrakcji w warunkach statycznych i dynamicznych, a długi czas wymywania (24 h) nie wpływa znacząco na zwiększenie zawartości ChZT w roztworze [105]. Ponadto

rejestrwane wartości ChZT dla testów dynamicznych będą wyższe niż dla testów statycznych (perkolacja, testy kolumnowe) [105].

Rozpuszczanie się związków organicznych jest wspomagane wzrostem temperatury podczas ługowania i wykazane jest jako wzrost wartości ChZT. Podobna sytuacja ma miejsce na składowiskach odpadów, gdzie degradacja związków, hydroliza odpadów oraz wzrost temperatury wpływają na parametr ChZT oznaczany w odciekach składowiskowych [141]. Rozpuszczalność substancji biodegradowalnej wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, która również wspomaga aktywność procesów biologicznych (rozwój mikroorganizmów).

Perkolacja wody przez złożę odpadów powoduje ługowanie się soli, których zawartość rejestrowana jest w odciekach jako zasolenie oraz przewodnictwo elektrolityczne. Przewodnictwo właściwe roztworu jest odzwierciedleniem nie tylko zawartości jonów chlorkowych, ale również jonów siarczanowych, fluorowych i metali ciężkich w roztworze [104]. Wartości przewodnictwa w badanym eluacie nie przekraczają 2,2 mS/cm, co świadczy o niskim zasoleniu. Dla porównania, przewodnictwo elektrolityczne odcieków składowiskowych z młodego składowiska odpadów (<4 lata) wynosi 31,5 mS/cm i charakteryzuje się wysokim zasoleniem jonami chlorkowymi i siarczanowymi [5].

Brak gwałtownych zmian pH roztworu może świadczyć o dużej pojemności buforowej odpadów, zbyt krótkim czasie ługowania, aby mógł rozpocząć się proces produkcji np. związków LKT bądź marginalnym przejściem związków chemicznych z odpadów do roztworu [36]. Istnieje jeszcze możliwość buforowania ługowanych związków o niskim pH przez powstający podczas intensywnego mieszania dwutlenek węgla (CO₂) [36].

Głównymi zaletami wynikającymi z przeprowadzenia procesu płukania odpadów są:

- redukcja odorowości frakcji (identyfikacja organoleptyczna),
- wyodrębnienie składników surowcowych – możliwy rozdział w procesach flotacji i sedymentacji,
- obniżenie toksyczności frakcji [36],
- redukcja masy odpadów stałych,
- wzbogacenie eluatu w rozpuszczone związki organiczne – po filtracji woda może stanowić recyrkulat w procesie,
- oddzielenie związków zawierających znaczne ilości celulozy i ligniny (podczas ługowania, zawarty w odpadach papier i makulatura ulegają dezintegracji przechodząc do fazy zawieszonyj w wodzie).

2) Frakcja MOOK

Zmiana pH roztworu ługującego nie wpływa znacząco na stopień wymywania związków pochodzenia organicznego z odpadów, jak również zmiana pH nie wpływa znacząco na intensywność rozpuszczania oraz rozpadu cząstek organicznych do zawiesin. Zwiększająca się w trakcie trwania procesu ilość zawiesin wywołana jest dynamiką mieszania, która powoduje mechaniczne rozpadanie się miękkich cząstek odpadów.

Przewodność elektrolityczna roztworu o pH obojętnym i zasadowym wynosi około 1,0 mS/cm. Jedynie dla pH kwaśnego jest wyższa i wynosi 1,5-2,5 mS/cm, co może świadczyć o obecności metali ciężkich, których mobilność zwiększyła się wraz z zakwaszeniem cieczy ługującej. Opcjonalnie można rozważyć zastosowanie enzymów wspomagających rozpuszczanie się związków organicznych. Dodatek środków enzymatycznych mógłby zwiększyć szybkość reakcji, dzięki czemu rozpad wielołańcuchowych związków organicznych byłby ułatwiony, a ich przejście do roztworu usprawnione.

5.2.4. Frakcja skomponowana z wyselekcjonowanej frakcji organicznej zmieszanych odpadów komunalnych (S-ZOOK) - analiza czynnikowa (plan eksperymentu, równanie regresji, interakcje). Istotność statystyczna oraz założenie normalności eksperymentu.

Ługowanie frakcji S-ZOOK zostało zrealizowane z uwzględnieniem czterech czynników mogących znacząco wpłynąć na efektywność wymywania substancji organicznej z odpadów, są to: czas procesu, temperatura czynnika ługującego, pH czynnika ługującego oraz stosunek części ciekłych do stałych (L/S). Proces zrealizowano zgodnie z planem czynnikowym dla planu $2^m+1=17$. Analiza korelacji między czynnikami i zaobserwowanymi wynikami eksperymentów opisana została przy użyciu modelu ANOVA (analiza wariancji) oraz modelu liniowej regresji wielorakiej. Regresja wieloraka to inaczej ilościowe ujęcie związków pomiędzy wieloma zmiennymi niezależnymi (objaśniającymi) a zmienną zależną (kryterialną, objaśnianą). Natomiast metoda ANOVA służy do określania istotności różnic pomiędzy wynikami eksperymentu przy różnych poziomach czynników uwzględnionych w analizie. Obliczeń dokonano przy użyciu programu statystycznego STATISTICA 12.

Plan eksperymentu dla 2^4 oznacza zrealizowanie 16 analiz z uwzględnieniem środka przedziału, co sumarycznie daje 17 wykonanych analiz. Zgodnie z modelem planowania czynnikowego rozpisane zostały konfiguracje analiz uwzględniające zakładane warunki procesu (opisane w Tabeli 10 podrozdziału 4.5). Plan eksperymentu został zrealizowany zgodnie z rozpisem zawartym w Tabeli 17.

Każda metoda statystyczna, również metoda regresji wielorakiej, nie wskazuje związku przyczynowego między czynnikami, a jedynie ich współwystępowanie, czyli relację między czynnikami (korelację).

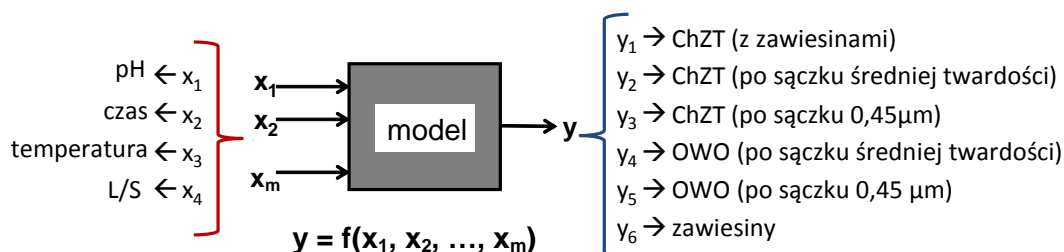
Tabela 17. Plan eksperymentu (macierz danych doświadczalnych) wg zasady $2^m+1=17$

Lp.	Zmienne niezależne – objaśniające 'x'			
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
	czas	pH	temperatura	L/S
1	30	5	20	10
2	30	5	20	15
3	30	5	30	10
4	30	5	30	15
5	30	9	20	10
6	30	9	20	15
7	30	9	30	10
8	30	9	30	15
9	60	5	20	10
10	60	5	20	15
11	60	5	30	10
12	60	5	30	15
13	60	9	20	10
14	60	9	20	15
15	60	9	30	10
16	60	9	30	15
17	45	7	25	12,5

Zaplanowanie eksperymentu pozwoliło na uzyskanie wyników wszystkich 17 analiz, dla których odpowiedzią były zmienne zależne opisane na Rysunek 46., i których wyniki prezentowane są w Tabeli 18.

Zmienne wejściowe (niezależne – x):

Zmienne wyjściowe (zależne – y):



Rysunek 46. Dane wejściowe i wyjściowe eksperymentu dla opisanego modelu

Oznaczenia dla zmiennych wyjściowych prowadzone były w eluacie otrzymanym z ługowania frakcji S-ZOOK z uwzględnieniem obecności zawiesin, koloidów bądź ich względny brak. Tak więc, oznaczenia wykonano w roztworze:

- ChZT_(z zawiesinami) – pomiar wykonany w roztworze pobranym bezpośrednio z bębna reaktora,
- ChZT_(po sączeniu) oraz OWO_(po sączeniu) – pomiar wykonany w roztworze pozbawionym zawiesin, po wcześniejszym przesączeniu na sączku bibułkowym średniej twardości,

- $ChZT_{(po\ s\acute{a}czku\ 0,45\ \mu m)}$ i $OWO_{(po\ s\acute{a}czku\ 0,45\ \mu m)}$ – oznacza przygotowanie eluatu poprzez dwustopniowe przesączenie: najpierw w celu usunięcia zawiesin, a następnie na sączku strzykawkowym o rozmiarze porów $0,45\ \mu m$ w celu usunięcia koloidów.

Tabela 18. Wyniki zmiennej zależnej dla planu $2^m+1=17$

nr punktu pomiar.	Zmienne zależne - odpowiedź obiektu 'y'					
	ChZT (z zawiesinami)	ChZT (po sączku)	ChZT (po sączku 0,45 μm)	OWO (po sączku)	OWO (po sączku 0,45 μm)	zawiesiny
	[mgO ₂ /dm ³]			[mgC/dm ³]		[g/dm ³]
	1			2		3
1	4633,2	1979,9	736,0	13,7	14,9	2,4
2	5971,7	1954,9	1128,0	20,5	22,8	4,8
3	5070,8	2105,3	711,0	13,7	14,9	2,3
4	9548,2	2128,2	493,0	9,7	14,4	7,7
5	5971,7	4235,6	983,0	21,7	23,0	3,2
6	16846,2	1266,0	659,0	13,2	12,5	5,9
7	5637,1	1904,8	963,0	20,2	21,9	2,6
8	12589,7	1777,5	386,0	5,7	7,2	5,5
9	6409,3	4032,9	1012,0	22,4	21,9	3,8
10	20390,7	1948,7	887,0	20,1	20,3	4,2
11	7027,0	12330,8	751,0	15,6	21,3	3,5
12	6256,4	1325,6	822,0	15,2	15,9	4,8
13	5251,0	1003,9	904,0	21,0	21,4	3,4
14	7538,5	3293,1	713,0	16,1	16,5	6,9
15	5615,4	1119,7	846,0	19,5	19,8	3,9
16	7000,0	1698,8	945,0	19,5	20,1	4,7
17	8000,0	2290,9	968,0	21,8	22,2	5,2

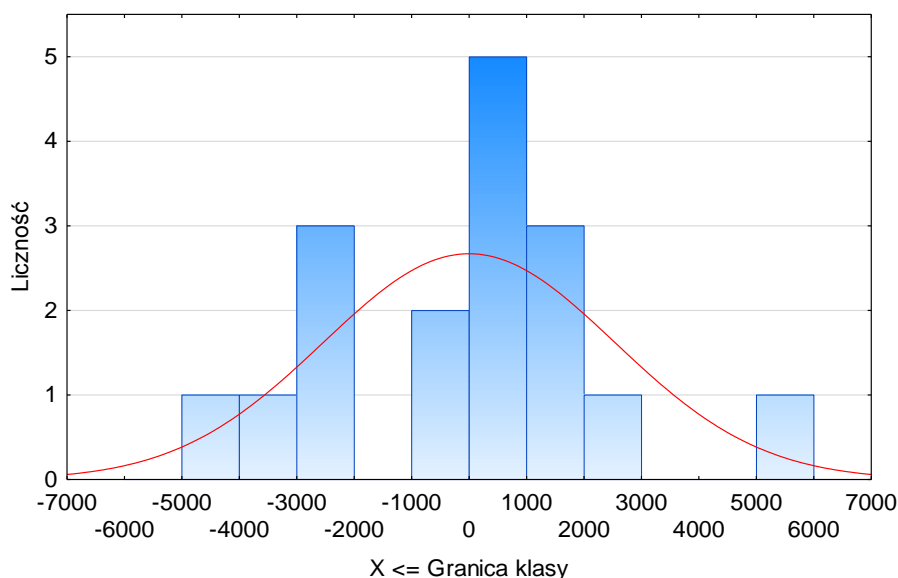
Zakres otrzymanych wyników, w szczególności dla parametru ChZT wykazuje duży rozrzut między poszczególnymi eksperymentami i wynosi od 4633,2 do 20390,7 mgO₂/dm³ ($ChZT_{(z\ zawiesinami)}$) oraz od 1119,7 do 12330,8 mgO₂/dm³ ($ChZT_{(po\ s\acute{a}czku)}$). Wartości $ChZT_{(po\ s\acute{a}czku\ 0,45\ \mu m)}$ są nadal wysokie (711,0-1128,0 mgO₂/dm³) co jest odzwierciedleniem ilości związków rozpuszczonych w roztworze. Parametry OWO dla obu analiz wykazują zbliżone zakresy wartości, nawet w obrębie poszczególnych eksperymentów. Ilość zawiesin w roztworze zawierała się w zakresie 2,3-6,9 g/dm³. Poszczególnych wyników nie można porównać między sobą z uwagi na zróżnicowane warunki procesowe, które należy uwzględnić w analizie statystycznej dla całego modelu. Istotą całego zabiegu planowania doświadczalnego jest wykazanie i wyjaśnienie wpływu czynników niezależnych na otrzymane wyniki oraz ich współdziałanie w układzie eksperymentalnym.

Istotność statystyczna oraz założenie normalności eksperymentu

Do analizy statystycznej posłużono się metodą analizy wariancji ANOVA, która przed przystąpieniem do pełnej interpretacji danych, wymagała zweryfikowania kryteriów świadczących o słuszności zastosowania tej metody dla tego określonego zbioru danych. Kryterium tym jest m. in.: założenie, że wartości resztowe modelu mają rozkład normalny.

W pierwszej kolejności rozpatrywane będą zależności, które są istotne statystycznie, czyli takie których krytyczny poziom istotności p , jest mniejszy od granicznego poziomu $p=0,05$. Pod uwagę brany jest również wpływ interakcji między czynnikami niezależnymi 'x' 2-go stopnia. W celu pełnego zobrazowania korelacji między czynnikami 'x' i 'y' przedstawiono również zależności, które nie okazały istotności statystycznej.

Hipoteza o normalności wartości resztowych nie została odrzucona w żadnym badanym modelu. Dla przykładu, na Rysunek 47. przedstawiono histogram reszt modelu ze zmienną zależną $ChZT_{(z \text{ zawiesinami})}$, z interakcjami 2-go stopnia. Statystyka testowa testu normalności Shapiro-Wilka wyniosła w tym przypadku $W=0,955$, a wartość $p=0,545$, co nie daje podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej, mówiącej o tym, że reszty modelu są próbą z rozkładu normalnego.



Rysunek 47. Histogram reszt (błędów) modelu ze zmienną zależną $ChZT_{(z \text{ zawiesinami})}$, z interakcjami 2-go stopnia, wraz z krzywą rozkładu normalnego

Spośród wszystkich badanych zależności zaobserwowano jedynie dwie, które są statystycznie istotne, mianowicie pomiędzy czynnikiem L/S a zmiennymi wynikowymi $ChZT_{(z \text{ zawiesinami})}$ (Tabela 19) oraz zawiesin (Tabela 20). W obu przypadkach wartość p jest znacznie mniejsza od 0,05.

Zależność między czynnikiem L/S a zmiennymi $ChZT_{(z \text{ zawiesinami})}$ oraz zawiesinami jest ujemna, a zatem wraz ze wzrostem wartości L/S zmniejszają się wartości tych zmiennych

(i na odwrót). Różnica w średnich wartościach zmiennych zależnych pomiędzy niskimi (10) i wysokimi (15) wartościami L/S wynosi $-5065,76 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ w przypadku ChZT_(z zawiesinami) i $-2,42 \text{ g}/\text{dm}^3$ w przypadku zawiesin.

Tabela 19. Ocena efektów wpływu czynników niezależnych na odpowiedź obiektu mierzonego dla 'ChZT_(z zawiesinami)'

Wejśc.	Oceny efektów; Zmn.: ChZT _(z zawiesinami) ; R ² = ,37361; Popr.:16481 (dane) 2**(4-0) plan; Resztowy MS=161357E2			
	Efekt	Błąd std	t(12)	p
Średn./Stała	8220,99	974,248	8,43829	0,000002
(1)pH	97,54	2008,463	0,04856	0,962065
(2)temp	-142,77	2008,463	-0,07108	0,944503
(3)czas	1783,44	2008,463	0,88796	0,392012
(4)L/S	-5065,75	2008,463	-2,52220	0,026801

Tabela 20. Ocena efektów wpływu czynników niezależnych na odpowiedź obiektu mierzonego dla 'zawiesin'

Wejśc.	Oceny efektów; Zmn.: zawiesiny; R ² = ,65022; Popr.:53363 (dane) 2**(4-0) plan; Resztowy MS=1,069596			
	Efekt	Błąd std	t(12)	p
Średn./Stała	4,39294	0,250833	17,51338	0,000000
(1)pH	-0,10000	0,517106	-0,19338	0,849893
(2)temp	-0,31000	0,517106	-0,59949	0,559995
(3)czas	-0,05000	0,517106	-0,09669	0,924567
(4)L/S	-2,42000	0,517106	-4,67989	0,000532

W badanych modelach zaobserwowano również efekty bliskie istotności statystycznej dla OWO_(po sączku) (Tabela 21) oraz OWO_(po sączku 0,45 μm) (Tabela 22). Krytyczny poziom istotności jest mniejszy od 0,1 przy ocenie wpływu pH (p=0,076758) oraz czasu (p=0,089842) na OWO_(po sączku) oraz L/S na OWO_(po sączku 0,45 μm) (p=0,097684).

Tabela 21. Ocena efektów wpływu czynników niezależnych na odpowiedź obiektu mierzonego dla 'OWO_(po sączku)'

Wejśc.	Oceny efektów; Zmn.: OWO po sączku; R ² = ,46155; Popr.:28207 (dane) 2**(4-0) plan; Resztowy MS=16,05353			
	Efekt	Błąd std	t(12)	p
Średn./Stała	17,04059	0,971764	17,53573	0,000000
(1)pH	-3,87875	2,003343	-1,93614	0,076758
(2)temp	-0,74875	2,003343	-0,37375	0,715110
(3)czas	3,69625	2,003343	1,84504	0,089842
(4)L/S	3,46625	2,003343	1,73023	0,109198

Tabela 22. Ocena efektów wpływu czynników niezależnych na odpowiedź obiektu mierzonego dla 'OWO_(po sączku 0,45μm)'

Wejśc.	Oceny efektów ; Zmn.: OWO 0,45 um; R ² = ,36706; Popr.:15607 (dane) 2**(4-0) plan; Resztowy MS=16,5762			
	Efekt	Błąd std	t(12)	p
Średn./Stała	18,27353	0,987457	18,50565	0,000000
(1)pH	-3,20625	2,035694	-1,57502	0,141236
(2)temp	0,50625	2,035694	0,24869	0,807808
(3)czas	2,22125	2,035694	1,09115	0,296631
(4)L/S	3,65625	2,035694	1,79607	0,097684

Pozostałe oznaczenia czynników i zmiennych wynikowych nie wskazują na występowanie żadnej istotnej relacji. Krytyczne poziomy istotności przeważnie przekraczają 0,15. W szczególności istotnego wpływu czynników niezależnych nie znajdujemy dla zmiennych ChZT_(po sączku) (Tabela 23) oraz dla ChZT_(po sączku 0,45 μm) (Tabela 24).

Tabela 23. Ocena efektów wpływu czynników niezależnych na odpowiedź obiektu mierzonego dla 'ChZT_(po sączku)'

Wejśc.	Oceny efektów; Zmn.:ChZT po sączku; R ² = ,23544;Popr:0, (dane) 2**(4-0) plan; Resztowy MS=7105083			
	Efekt	Błąd std	t(12)	p
Średn./Stała	2729,21	646,487	4,221598	0,001186
(1)pH	-1175,17	1332,768	-0,881753	0,395229
(2)temp	1438,38	1332,768	1,079244	0,301694
(3)czas	-584,46	1332,768	-0,438530	0,668793
(4)L/S	1665,00	1332,768	1,249281	0,235382

Tabela 24. Ocena efektów wpływu czynników niezależnych na odpowiedź obiektu mierzonego dla 'ChZT_(po sączku 0,45μm)'

Wejśc.	Oceny efektów ; Zmn.:ChZT 0,45 um; R ² = ,28612;Popr:,04815 (dane) 2**(4-0) plan; Resztowy MS=34789,31			
	Efekt	Błąd std	t(12)	p
Średn./Stała	818,059	45,23748	18,08365	0,000000
(1)pH	-102,625	93,25946	-1,10042	0,292732
(2)temp	17,625	93,25946	0,18899	0,853260
(3)czas	138,125	93,25946	1,48108	0,164358
(4)L/S	109,125	93,25946	1,17012	0,264667

Przy rozpatrywaniu wpływu czynników niezależnych na efekty w układzie danych należy wziąć pod uwagę interakcje tych czynników, gdyż prawdopodobnie efekt przy danym poziomie jednego czynnika zależy od poziomu drugiego czynnika. Zgodnie z Tabelą 25. i 26. widzimy, że w układzie nie zaistniały interakcje mogące znacząco wpłynąć na odpowiedź obiektu.

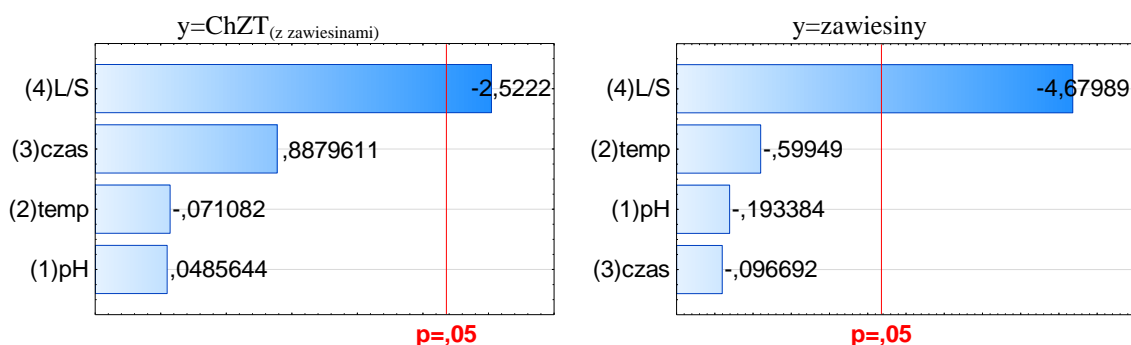
Tabela 25. Ocena efektów wpływu czynników niezależnych i ich interakcji 2-czynnikowych na odpowiedź obiektu mierzonego dla 'ChZT_(z zawiesinami)'

Wejśc.	Oceny efektów; Zmn.:ChZT _(z zawiesinami) ; R ² = ,6661;Popr:,10961 (dane) 2**(4-0) plan; Resztowy MS=172023E2			
	Efekt	Błąd std	t(6)	p
Średn./Stała	8220,99	1005,932	8,17251	0,000181
(1)pH	97,54	2073,782	0,04703	0,964012
(2)temp	-142,77	2073,782	-0,06884	0,947351
(3)czas	1783,44	2073,782	0,85999	0,422819
(4)L/S	-5065,75	2073,782	-2,44276	0,050283
1 wz.2	-3812,42	2073,782	-1,83839	0,115636
1 wz.3	-1639,21	2073,782	-0,79045	0,459361
1 wz.4	-845,02	2073,782	-0,40748	0,697798
2 wz.3	592,17	2073,782	0,28555	0,784824
2 wz.4	309,06	2073,782	0,14903	0,886411
3 wz.4	-2054,72	2073,782	-0,99081	0,360038

Tabela 26. Ocena efektów wpływu czynników niezależnych i ich interakcji 2-czynnikowych na odpowiedź odbitku mierzonego dla 'zawiesin'

Wejśc.	Oceny efektów; Zmn.:zawiesiny; R ² =,82548;Popr.,53462 (dane) 2**(4-0) plan; Resztowy MS=1,067325			
	Efekt	Błąd std	t(6)	p
Średn./Stała	4,39294	0,250567	17,53200	0,000002
(1)pH	-0,10000	0,516557	-0,19359	0,852885
(2)temp	-0,31000	0,516557	-0,60013	0,570377
(3)czas	-0,05000	0,516557	-0,09679	0,926042
(4)L/S	-2,42000	0,516557	-4,68486	0,003379
1 wz.2	0,32000	0,516557	0,61949	0,558371
1 wz.3	-0,38000	0,516557	-0,73564	0,489697
1 wz.4	-0,89000	0,516557	-1,72295	0,135671
2 wz.3	-0,73000	0,516557	-1,41320	0,207314
2 wz.4	0,06000	0,516557	0,11615	0,911321
3 wz.4	0,18000	0,516557	0,34846	0,739395

Narzędziem wspomagającym selekcję efektów (zwłaszcza przy dużej liczbie efektów) i jego istotności statystycznej, jest graficzna forma prezentowania wyników - Wykres Pareto (Rysunek 48).



Rysunek 48. Wykres Pareto obrazujący wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektu dla zmiennych niezależnych i odpowiedzi obiektu y=ChZT_(z zawiesinami) i y=zawiesiny

Matematyczny opis regresji wielorakiej ujęty jest pod postacią wzoru. Równanie regresji to inaczej statystyczna metoda modelowania związków między zmiennymi. Wynikające z analizy regresji wielorakiej równanie ma postać liniową:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_mx_m$$

Dla otrzymanych i prezentowanych powyżej danych, funkcja regresji dla zmiennych istotnie statystycznie została opisana następująco (wartości w nawiasach to błędy standardowe):

- $x=L/S$ oraz $y=ChZT_{(z\ zawiesinami)}$

$$ChZT = 18176,97 + 48,77pH - 14,28temp + 59,45czas - 1013,15L/S$$

(11180,0) (1004,23) (200,85) (66,95) (401,69)

- $x=L/S$ oraz $y=zawiesiny$

$$Zawiesiny = 11,69 - 0,05pH - 0,031temp - 0,0017czas - 0,484L/S$$

(2,8784) (0,2586) (0,0517) (0,0172) (0,1034)

Powyższe oznacza, że zwiększenie L/S o jedną jednostkę (tj. o jeden dm³/kg) powoduje, że ChZT_(z zawiesinami) zmniejsza się średnio o 1013,15 mgO₂/dm³ przy pozostałych czynnikach

nie zmienionych. Analogicznie w przypadku zawiesin, zwiększenie L/S o jednostkę spowoduje zmniejszenie zawiesin średnio o $0,484 \text{ g/dm}^3$, przy pozostałych czynnikach nie zmienionych.

5.2.5. Dyskusja wyników – analiza czynnikowa

Stwierdzono, że wśród analizowanych parametrów tylko stosunek części ciekłych do stałych (L/S) wpływa istotnie na ilość otrzymanych zawiesin oraz związków organicznych w zawiesinach ($\text{ChZT}_{(z \text{ zawiesinami})}$). Wykazano odwrotną korelację pomiędzy stosunkiem L/S a wartością $\text{ChZT}_{(z \text{ zawiesinami})}$ i zawiesinami. Stwierdzono, że przy spadku stosunku L/S istotnie wzrasta wartość $\text{ChZT}_{(z \text{ zawiesinami})}$, a także bardzo znacząco wzrasta ilość zawiesin w eluacie (odpowiednio poziom istotności $p=0,026801$ oraz $p=0,000532$).

Bliski istotności statystycznej był wpływ pH ($p=0,076758$) oraz czasu ($p=0,089842$) na zawartość ogólnego węgla organicznego mierzzonego w przesączonym eluacie ($\text{OWO}_{(\text{po sączku})}$), który stanowi odzwierciedlenie zawartości węgla w postaci koloidalnej i rozpuszczonej. Biorąc pod uwagę, iż dla $\text{OWO}_{(\text{po sączku } 0,45\mu\text{m})}$ nie odnotowano znaczącego wpływu pH i czasu, a tylko ewentualny wpływ L/S ($p=0,097684$), wynik $\text{OWO}_{(\text{po sączku})}$ jest informacją o zawartości głównie węgla koloidalnego.

Prezentowane wyniki obliczeń statystycznych uwzględniają w założeniach wartość błędu standardowego. Obliczony błąd standardowy odniesiony jest do wartości 16 analiz wykonanych zgodnie z planem eksperymentu oraz do wartości w środku przedziału. Z uwagi, iż w badaniu posłużono się tylko jedną wartością dla środka przedziału, przyjęty błąd obliczeń prawdopodobnie jest wyższy, niż gdyby uwzględniono więcej wartości ze środka przedziału. Wartość błędu wpływa na wartości przyjętych błędów standardowych i ostateczną interpretację zależności między czynnikami.

Analiza czynnikowa ługowania odpadów komunalnych okazała się przydatnym narzędziem wspomagającym planowanie i przeprowadzanie ługowania w celu otrzymania wiarygodnych i łatwych w interpretacji wyników. Dobrane w ługowaniu parametry uwzględniały czynniki mogące mieć istotny wpływ podczas prowadzenia procesów technologicznych. Wzięto pod uwagę możliwość ograniczenia ilości czynnika ługującego (L/S 10 i $15 \text{ dm}^3/\text{kg}$) oraz ograniczenia zużycia energii poprzez zastosowanie krótkiego czasu procesu (30 i 90 minut) oraz niskich temperatur (20 i 30°C). Z technologicznego punktu widzenia efekty analizy pozwalają na wyługowanie związków organicznych na poziomie 30% przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia cieczy i akceptowalnym czasie prowadzenia procesu.

5.2.6. Wnioski – ługowanie odpadów komunalnych i analiza czynnikowa

Ługowanie organicznej frakcji odpadów komunalnych przeprowadzone zostało w celu wyznaczenia technologicznych parametrów procesu oraz określenia ich wpływu na stopień wyługowania fazy organicznej ze struktury stałych odpadów komunalnych. Ponadto oceniono możliwość rozdzielenia fazy ciężkiej i lekkiej obecnej we frakcji organicznej. Eluat, wzbogacony w zawieszone, koloidalne i rozpuszczone związki organiczne, rozpatrywany jest jako surowiec do dalszego przetwarzania, połączonego z odzyskiem energii w procesie fermentacji metanowej.

Z przeprowadzonych analiz należy wymienić główne, naistotniejsze wnioski:

1. Ługowanie organicznej frakcji odpadów komunalnych, przeprowadzone w opisanych warunkach, jest skuteczną metodą wmywania związków organicznych oraz dezintegracji cząstek stałych, wzbogacających eluat. Retencja procesu jest względnie krótka (30-90 minut), co jest korzystnym aspektem technologicznym, a turbulentny sposób mieszania zapewnia 30% uzysk związków organicznych w eluacie. Udział czynnika ługującego w ilości 10-15 dm³/kg, korzystnie wpływa na możliwość rozpuszczania się substancji organicznej oraz rozwłóknianie włókien celulozowych, obecnych w odpadach organicznych (papier i tektura).
2. Czas ługowania odpadów organicznych dla opisanych warunków, po którym widoczny jest nieznaczny przyrost wartości parametrów określanych dla substancji organicznej, wyznaczono dla 30 minut.
3. Powstały eluat, wzbogacony w łatwo rozpuszczalną substancję organiczną, jest potencjalnie dobrym substratem do produkcji energii w procesie fermentacji metanowej.
4. Czynniki technologiczne procesu (pH, temperatura, stosunek części ciekłych do stałych, czas) mają istotny wpływ na możliwość ługowania materii organicznej, gdy są rozpatrywane jednostkowo, a nie jako grupa czynników współzależnych. Eksperyment analizy czynnikowej dowiódł statystycznie istotnego wpływu stosunku czynnika ługującego do frakcji stałej odpadów (L/S). Jest to jedyny czynnik, który ma znaczący wpływ na zawartość ChZT_(z zawiesinami) oraz zawiesiny w eluacie, a wraz ze spadkiem L/S wzrasta zawartość tych parametrów. Przeprowadzone badania dowodzą, że niższy stosunek L/S (bliski 10 dm³/kg) pozwala na osiągnięcie bardziej zadawalających wyników, niż w przypadku zwiększania ilości czynnika ługującego w procesie. Wszystkie cztery czynniki, jako współzależne, nie wykazują korelacji, przez co nie wpływają istotnie na efektywność ługowania się substancji organicznej.
5. Istotnym elementem ługowania odpadów organicznych są powstające zawiesiny, które zawierają duży ładunek węgla organicznego, będącego potencjalnym surowcem do wykorzystania w procesie fermentacji metanowej. Ponadto, ilość powstających zawiesin

należy rozpatrywać jako kryterium do określenia momentu zakończenia procesu wymywania [83].

6. Obróbka surowcowo heterogenicznej frakcji odpadów organicznych poprawia jakość surowców wtórnych (tj. tworzywa sztuczne) oraz oddzielenie frakcji mineralnej (tj. piasek, żwir, stłuczka szklana) poprzez zanurzenie w wodzie i mieszanie/wstrząsanie. Metoda prowadzenia procesu oraz konstrukcja reaktorów nie zapewniała sprawnego oddzielenia tych frakcji, ale zauważalne było flotowanie frakcji lekkiej i sedymentacja frakcji ciężkiej.

Głównymi parametrami technologicznymi, rozpatrywanymi jako istotnie wpływające na efektywność wymywania substancji organicznych, jest stosunek części ciekłych do stałych (L/S) oraz w nieznacznym stopniu - czas i temperatura. Ograniczenie wpływu czynników zewnętrznych na proces ma korzystne znaczenie ekonomiczne podczas realizacji procesów technologicznych. Wyznaczone parametry określone zostały dla specyficznego sposobu ługowania odpadów. Zmiana konstrukcji reaktora może mieć wpływ na efekty końcowe z procesu, dlatego skala laboratoryjna powinna w sposób jak najbardziej zbliżony odpowiadać skali technologicznej przedsięwzięcia.

5.3. Wyniki badań – fermentacja metanowa

W poniższym rozdziale opisany został eksperymentalny proces fermentacji metanowej w skali laboratoryjnej i pilotażowej. Dla frakcji modelowej MOOK, frakcji rzeczywistej SOOK oraz dla otrzymanego z ługowania eluatu został określony potencjał metanotwórczy wynikający z ich składu chemicznego. Treść rozdziału zawiera opracowanie:

- matematyczną analizę potencjału metanotwórczego frakcji SOOK, MOOK oraz eluatu wynikającego ze składu chemicznego odpadów obliczonych zgodnie z zasadą opisaną przez Buswell & Mueller (1952) (1) i O'Rourke (1968) (2) i omówiłą w podrozdziale 4.6.,
- analizę wydajności biogazowej procesu fermentacji metanowej frakcji MOOK (w skali laboratoryjnej) oraz frakcji SOOK (w skali pół-technicznej).

Proces fermentacji metanowej w skali laboratoryjnej i pilotażowej został przeprowadzony w celu weryfikacji postawionych założeń matematycznych, określonych jako potencjał metanotwórczy wsadu organicznego.

W Tabeli 27, Tabeli 28, Tabeli 29 i Tabeli 30 zestawiono wyniki opisujące skład komponentów, ich formułę (w przeliczeniu na 1 atom C), potencjał metanotwórczy Y oraz procent zawartości metanu %CH₄.

5.3.1. Potencjał metanotwórczy frakcji organicznej odpadów komunalnych wynikający z jej składu chemicznego – frakcja organiczna odpadów komunalnych zebrana selektywnie (SOOK)

W Tabeli 27. i Tabeli 28. umieszczono szczegółowy spis obliczonych parametrów charakteryzujących potencjał metanowy frakcji selektywnie zebranej SOOK. Analiza uwzględnia potencjał poszczególnych komponentów, jak również wsadu jako całości. W obliczeniach posłużono się wartościami potencjału metanowego pięciu głównych grup odpadów stanowiących składowe frakcji SOOK, uwzględniając ich udział procentowy. W tabeli wyszczególniono podział na wsady od nr 2 do 11. Wsad nr 1 nie został uwzględniony z uwagi na brak danych o szczegółowym składzie. W trakcie trwania rzeczywistego procesu fermentacji metanowej zauważono znaczny spadek w produkcji biogazu, dlatego zdecydowano o dodaniu dodatkowej porcji odpadów odzwierzęcych - rybnych. Obliczenia z dodatkową porcją ryb dotyczą wsadów nr 8-11 (Tabela 28).

Obliczony potencjał metanowy dla wsadów nr 2-11 frakcji SOOK wyniósł 240,8-396,2 dm³/kg_{substratu} (1) oraz 183,4-362,6 dm³/kg_{substratu} (2). Dodatek pewnej ilości ryb odpadowych poprawił produktywność wsadu i pozwolił na uzyskanie odpowiednio wyższych wartości: 401,8-756,0 dm³/kg_{substratu} (1) oraz 362,6-425,6 dm³/kg_{substratu} (2). Szacowany udział metanu w biogazie określony został na 18,8-37,3% (1) oraz 19,1-35,4% (2).

Tabela 27. Potencjał metanowy organicznej frakcji odpadów komunalnych, wynikający ze składu chemicznego (dane dla wsadów nr 2- 11)

Lp.	Substrat	1		2		3		4		5		6		7		8	
		Formuła	$\gamma_{\text{substratu}}$ [1]		$\delta_{\text{substratu}}$ [1]		Y_{CH_4} [g CH ₄ /g substr.]		Y_{CH_4} [dm ³ CH ₄ /kg substr.]		%CH ₄ [%]		Q [kJ/g substr.]		ChZT [gO ₂ /g substr.]		
			(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
1	kuchenne	CH _{0,13} O _{0,62} N _{0,05}	2,93	2,77	0,55	0,53	0,270	0,246	378,0	344,4	36,6	34,6	15,2	13,9	0,41	0,45	
2	zielone	CH _{0,13} O _{0,54} N _{0,04}	3,05	2,92	0,58	0,56	0,295	0,274	413,0	383,6	38,2	36,5	16,7	15,5	0,38	0,41	
3	zwierzęce	CH _{0,15} O _{0,35} N _{0,17}	3,45	2,93	0,67	0,59	0,388	0,289	543,2	404,6	43,1	36,6	21,9	16,3	0,29	0,38	
4	papier	CH _{0,14} O _{1,14} N _{0,06}	1,86	1,67	0,40	0,38	0,123	0,107	172,2	149,8	23,3	20,9	6,9	6,0	0,90	1,04	
5	ryby	CH _{0,12} O _{0,28} N _{0,18}	3,56	3,02	0,72	0,63	0,430	0,320	602,0	448,0	44,5	37,8	24,1	17,8	0,26	0,35	
Odpady SOOK																	
6	2 – 06.04.16.	CH _{0,13} O _{0,62} N _{0,05}	2,90	2,73	0,55	0,53	0,270	0,246	378,0	344,4	36,3	34,2	15,3	13,9	0,44	0,48	
7	3 – 06.05.16.	CH _{0,13} O _{0,57} N _{0,04}	2,99	2,37	0,50	0,47	0,261	0,222	365,4	310,8	32,5	29,7	14,7	12,5	0,31	0,36	
8	4 – 23.05.16.	CH _{0,13} O _{0,58} N _{0,05}	2,97	2,82	0,56	0,55	0,280	0,258	392,0	361,2	37,1	35,2	15,8	14,6	0,41	0,45	
9	5 – 31.05.16.	CH _{0,13} O _{0,58} N _{0,05}	2,97	2,82	0,56	0,55	0,281	0,258	393,4	361,2	37,1	35,2	15,9	14,6	0,41	0,45	
10	6 – 09.06.16.	CH _{0,13} O _{0,59} N _{0,05}	2,94	2,79	0,56	0,54	0,274	0,252	383,6	352,8	36,8	34,9	15,5	14,2	0,41	0,45	
11	7 – 20.06.16.	CH _{0,13} O _{0,66} N _{0,05}	2,81	2,66	0,54	0,52	0,257	0,236	359,8	330,4	35,2	33,2	14,5	13,3	0,47	0,52	
12	8 – 07.07.16.	CH _{0,13} O _{0,59} N _{0,05}	2,95	2,80	0,56	0,54	0,279	0,256	390,6	358,4	36,9	35,0	15,7	14,4	0,42	0,46	
13	9 – 14.07.16.	CH _{0,13} O _{0,57} N _{0,05}	2,98	6,44	0,57	1,24	0,283	0,259	396,2	362,6	37,3	35,4	16,0	33,8	0,40	0,94	
14	10 – 28.07.16.	CH _{0,14} O _{0,85} N _{0,06}	2,43	2,96	0,90	0,51	0,172	0,131	240,8	183,4	18,8	19,1	11,5	10,3	0,65	0,74	
15	11 – 10.08.16.	CH _{0,13} O _{0,60} N _{0,05}	2,94	2,87	0,61	0,55	0,273	0,246	382,2	344,4	35,3	33,6	15,6	14,3	0,42	0,46	

Tabela 28. Porównanie zmian w zawartości uzysku metanu po wprowadzeniu dodatkowej porcji ryb (wsady nr 8-11)

Lp.	Substrat	Bez dodatku ryb				Z dodatkiem ryb					
		Formuła	Y_{CH_4} [g CH ₄ /g substr.]		Y_{CH_4} [dm ³ CH ₄ /kg substr.]		Formuła	Y_{CH_4} [g CH ₄ /g substr.]		Y_{CH_4} [dm ³ CH ₄ /kg substr.]	
			(1)	(2)	(1)	(2)		(1)	(2)	(1)	(2)
1	8 – 07.07.16.	CH _{0,13} O _{0,60} N _{0,04}	0,279	0,256	390,6	358,4	CH _{0,13} O _{0,59} N _{0,05}	0,287	0,259	401,8	362,6
2	9 – 14.07.16.	CH _{0,13} O _{0,58} N _{0,05}	0,283	0,259	396,2	837,2	CH _{0,13} O _{0,51} N _{0,08}	0,320	0,275	448,0	385,0
3	10 – 28.07.16.	CH _{0,15} O _{0,98} N _{0,03}	0,172	0,131	240,8	183,4	CH _{0,13} O _{0,67} N _{0,10}	0,540	0,304	756,0	425,6
4	11 – 10.08.16.	CH _{0,13} O _{0,61} N _{0,05}	0,273	0,246	382,2	344,4	CH _{0,13} O _{0,50} N _{0,09}	0,329	0,276	460,6	386,4

5.3.2. Potencjał metanotwórczy frakcji organicznej odpadów komunalnych wynikający z jej składu chemicznego – frakcja organiczna odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK)

Frakcja MOOK składa się z 19 komponentów, dla których został wyznaczony wzór stechiometryczny na podstawie zawartości pierwiastków CHON. Wzór całkowity został obliczony jako średnia ważona tych komponentów, zgodnie z ich udziałem procentowym w skomponowanym składzie.

Zgodnie z obliczeniami, potencjał metanowy frakcji modelowej wynosi 282,7-349,6 dm³/kg_{substratu} (Tabela 29). Frakcja modelowa jest bogata w odpady pochodzenia roślinnego, dlatego udział związków azotu jest niewielki. Potencjał metanowy analizowanych Odpadów kuchenne (warzywa i owoce) charakteryzują się zróżnicowanym potencjałem metanowym w zakresie 196,6-896,0 dm³/kg_{substratu}. Niższym potencjałem metanowym charakteryzują się odpady zielone (gałązki i liście drzew i kwiatów) - 243,9-406,0 dm³/kg_{substratu}, lecz przedział ten jest stabilny. Znacząco wyższym potencjałem charakteryzują się odpady pochodzenia zwierzęcego (238,0-602,0 dm³/kg_{substratu}), zaś odpady z papieru 101,4-224,0 dm³/kg_{substratu}. Zgodnie z obliczeniami jakość otrzymanego biogazu z frakcji MOOK może wynieść 27-32,7% udział metanu.

5.3.3. Potencjał metanotwórczy frakcji organicznej odpadów komunalnych wynikający z jej składu chemicznego – Eluat pochodzący z ługowania frakcji organicznej o składzie modelowym (MOOK)

Eluat pochodzący z frakcji MOOK to ciecz z zawiesinami powstała przez wylugowanie 1 kg odpadów w 15 dm³ wody. Prezentowane w Tabela 30. wyniki uwzględniają uśrednione wartości mierzone po 30 i 90 minutach procesu. Potencjalna wartość metanotwórcza eluatu mieści się w granicach 133,0-248,5 dm³/kg_{substratu}, a szacowany uzysk metanu w biogazie może wynosić zaledwie 17,5-26,4%.

Tabela 29. Potencjał metanowy frakcji organicznej odpadów komunalnych o modelowym składzie MOOK

Lp.	Substrat	Formuła	Y _{CH₄}		Y _{CH₄}		%CH ₄		ChZT	
			[g CH ₄ /g substr.]		[dm ³ CH ₄ /kg substr.]		[%]		[gO ₂ /gsubstr.]	
			(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
1.	obierki marchwi	CH _{0,14} O _{0,72} N _{0,05}	0,23	0,21	322,0	294,0	33,7	31,8	0,49	0,53
2.	skórki mandarynek	CH _{0,14} O _{0,04} N _{0,07}	0,64	0,56	896,0	784,0	50,8	48,2	0,17	0,20
3.	banany	CH _{0,14} O _{0,82} N _{0,09}	0,20	0,17	280,0	238,0	31,1	27,9	0,56	0,66
4.	pieczywo	CH _{0,15} O _{0,56} N _{0,09}	0,29	0,24	406,0	336,0	37,8	34,4	0,39	0,45
5.	gałązki kwiatów	CH _{0,12} O _{0,73} N _{0,08}	0,22	0,19	308,0	266,0	33,2	30,3	0,5	0,57
6.	gałązki drzew	CH _{0,13} O _{0,73} N _{0,07}	0,23	0,2	322,0	280,0	33,5	30,9	0,49	0,56
7.	kości	CH _{0,19} O _{0,56} N _{0,30}	0,29	0,17	406,0	238,0	38,5	27,3	0,38	0,64
8.	liście drzew	CH _{0,14} O _{0,71} N _{0,10}	0,29	0,20	406,0	280,0	34,0	30,3	0,48	0,57
9.	skórki grejfruta	CH _{0,15} O _{0,83} N _{0,10}	0,19	0,16	266,0	224,0	30,7	27,0	0,58	0,70
10.	obierki jabłek	CH _{0,17} O _{0,59} N _{0,10}	0,28	0,24	392,0	336,0	37,47	33,9	0,4	0,47
11.	obierki ziemniaków	CH _{0,15} O _{0,27} N _{0,14}	0,44	0,34	616,0	476,0	45,1	39,8	0,25	0,32
12.	papier biurowy	CH _{0,13} O _{1,31} N _{0,04}	0,09	0,08	126,0	112,0	19,0	17,5	1,22	1,33
13.	papier higieniczny	CH _{0,14} O _{0,98} N _{0,09}	0,16	0,13	224,0	182,0	27,3	24,0	0,71	0,84
14.	ryby	CH _{0,12} O _{0,28} N _{0,18}	0,43	0,32	602,0	448,0	44,5	37,8	0,26	0,35
15.	skorupki jajek	CH _{0,05} O _{1,14} N _{0,20}	0,12	0,07	168,0	98,0	22,2	14,8	0,95	1,55
16.	ziemniaki	CH _{0,17} O _{0,77} N _{0,14}	0,21	0,17	294,0	238,0	32,9	27,7	0,52	0,66
17.	skórki pomarańczy	CH _{0,14} O _{1,02} N _{0,03}	0,15	0,14	206,6	196,6	26,3	25,3	0,75	0,79
18.	liście kwiatów	CH _{0,13} O _{0,83} N _{0,06}	0,19	0,17	271,8	243,9	30,8	28,6	0,57	0,64
19.	papier kuchenny	CH _{0,15} O _{1,31} N _{0,10}	0,09	0,07	130,1	101,4	19,2	15,6	1,20	1,53
Σ	Wsad jako całość	CH _{0,14} O _{0,77} N _{0,1}	0,25	0,20	349,6	282,7	32,7	27,0	0,60	0,72

Tabela 30. Potencjał metanowy eluatu pochodzącego z ługowania frakcji MOOK (wartość średnia)

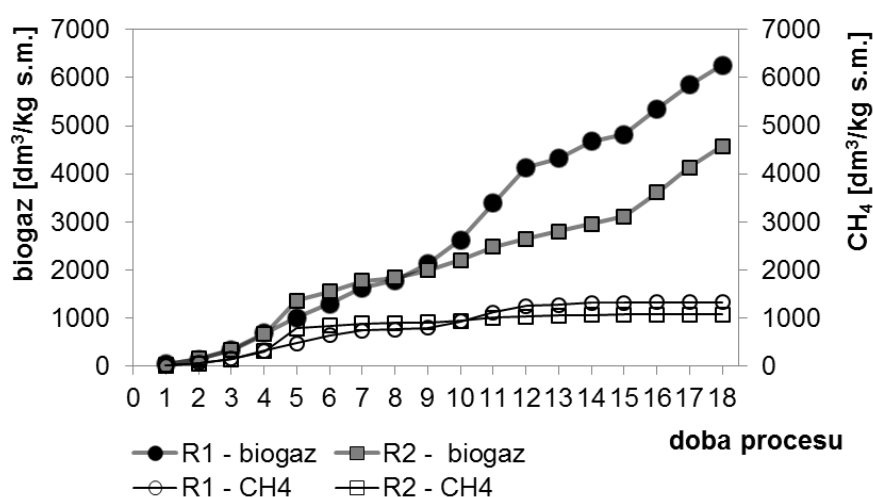
Substrat	1	2		3		4		5		6		7	
	Formuła	γ _{substratu}		δ _{substratu}		Y _{CH₄}		Y _{CH₄}		%CH ₄		ChZT	
		[1]	(1)	(2)	[1]	(1)	(2)	[g CH ₄ /g substr.]	[g CH ₄ /kg s.m.]	[%]	(1)	(2)	[gO ₂ /gsubstr.]
Eluat	CH _{0,10} O _{0,99} N _{0,24}	2,11	1,40	0,46	0,39	0,18	0,10	248,5	133,0	26,4	17,5	1,00	1,60



5.3.4. Fermentacja metanowa frakcji organicznej odpadów komunalnych - frakcja organiczna odpadów komunalnych o składzie modelowym (MOOK)

W rozdziale zaprezentowano i omówiono wyniki otrzymane z przeprowadzenia procesów termofilowej fermentacji metanowej w warunkach laboratoryjnych. Celem powyższego było potwierdzenie istotności szacowania matematycznego dla procesu fermentacji metanowej, omówionego w poprzednim rozdziale (5.3.1.). W opracowaniu przedstawione zostały wyniki podstawowych pomiarów świadczących o możliwości przeprowadzenia procesu termofilowej fermentacji metanowej frakcji organicznej odpadów komunalnych. W opracowaniu ujęto skumulowaną dobową produkcję metanu oraz zawartość metanu (Rysunek 49).

Jak wskazano na wykresie, skumulowana wartość biogazu i metanu w obu reaktorach (R1 i R2) do 10 dnia procesu powoli przyrastały, po czym nastąpiła zwiększona produktywność biogazu. Do końca procesu (18 dzień) produkowany metan wykazywał stabilny dobowy przyrost objętości.



Rysunek 49. Skumulowana objętość biogazu i procentowy udział metanu dla modelowego odpadu komunalnego MOOK

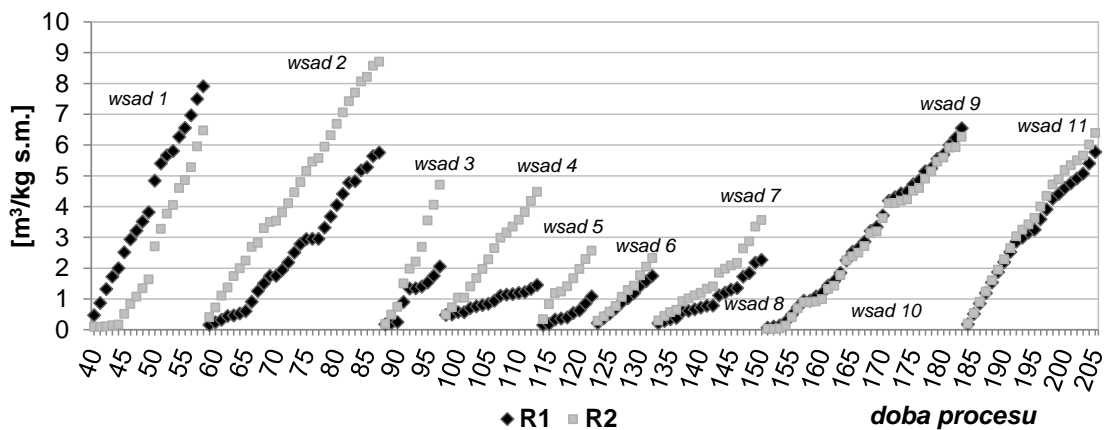
Zgodnie z otrzymanymi wynikami (Tabela 31) proces przebiegł z efektywnością 282-394 dm³/kg_{s.m.}/d. Potencjał metanowy w przeliczeniu na s.m.o. jest nieco wyższy i wynosi 284-398 dm³/kg_{s.m.}/d. Całkowita objętość wyprodukowanego biogazu wyniosła 4,6-6,3 m³/kg_{s.m.} z czego 1,0-1,4 m³/kg_{s.m.} stanowił metan. Otrzymany biogaz charakteryzował się niską jakością i zawierał 22,5±1,3% metanu.

Tabela 31. Potencjał metanowy odpadów modelowych po procesie fermentacji metanowej

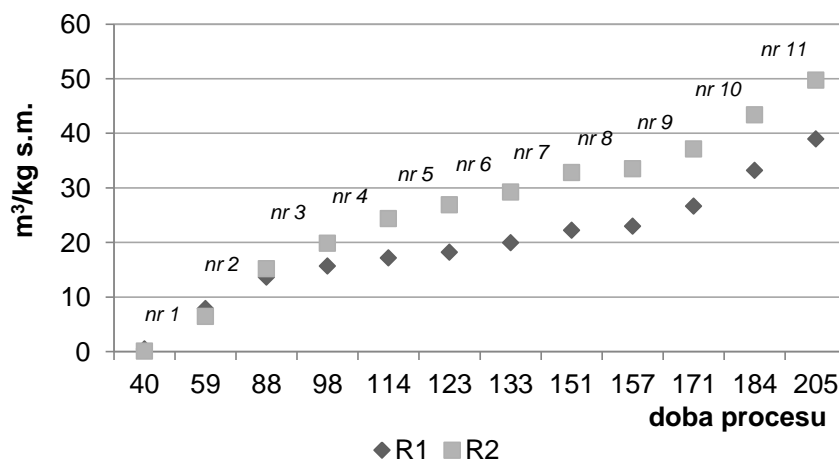
Rodzaj frakcji	Temperatura fermentacji	Średnia dobową ilość produkowanego biogazu		Zawartość metanu
	[°C]	[dm ³ /kg s.m.]	[dm ³ /kg s.m.o]	[%]
Frakcja MOOK	55±2	282-394	284-398	22,5±1,3

5.3.5. Fermentacja metanowa frakcji organicznej odpadów komunalnych - frakcja organiczna odpadów komunalnych selektywnie zebranych (SOOK)

Proces fermentacji metanowej w skali pół-technicznej dla frakcji SOOK prowadzono od marca do sierpnia 2016. Praktyczna analiza potencjału biogazowego odpadów wskazuje na surowcowe zróżnicowanie frakcji między poszczególnymi wsadami (nr 1-11), co ma znaczący wpływ na efektywność biogazotwórczą tych odpadów (Rysunek 50). Dla wsadów nr 3-8 odnotowano spadek produkcji biogazu, co było spowodowane ilością aplikowanej suchej masy, która spadła poniżej oczekiwanej wartości (4 kg_{s.m.}). Na Rysunek 51. przedstawiono sumaryczną ilość wyprodukowanego biogazu, która wyniosła 39-49,7 m³/kg_{s.m.}. Średnia dobowa produkcja biogazu wyniosła 191-263 dm³/kg_{s.m.}/d (Tabela 32), przy jednoczesnym 69,5±0,09% udziale metanu.



Rysunek 50. Uzysk biogazu dla wsadów od 1 do 11 (wartości skumulowane)



Rysunek 51. Skumulowana wartość uzysku biogazu dla całego procesu fermentacji metanowej frakcji organicznej odpadów komunalnych selektywnie zebranej

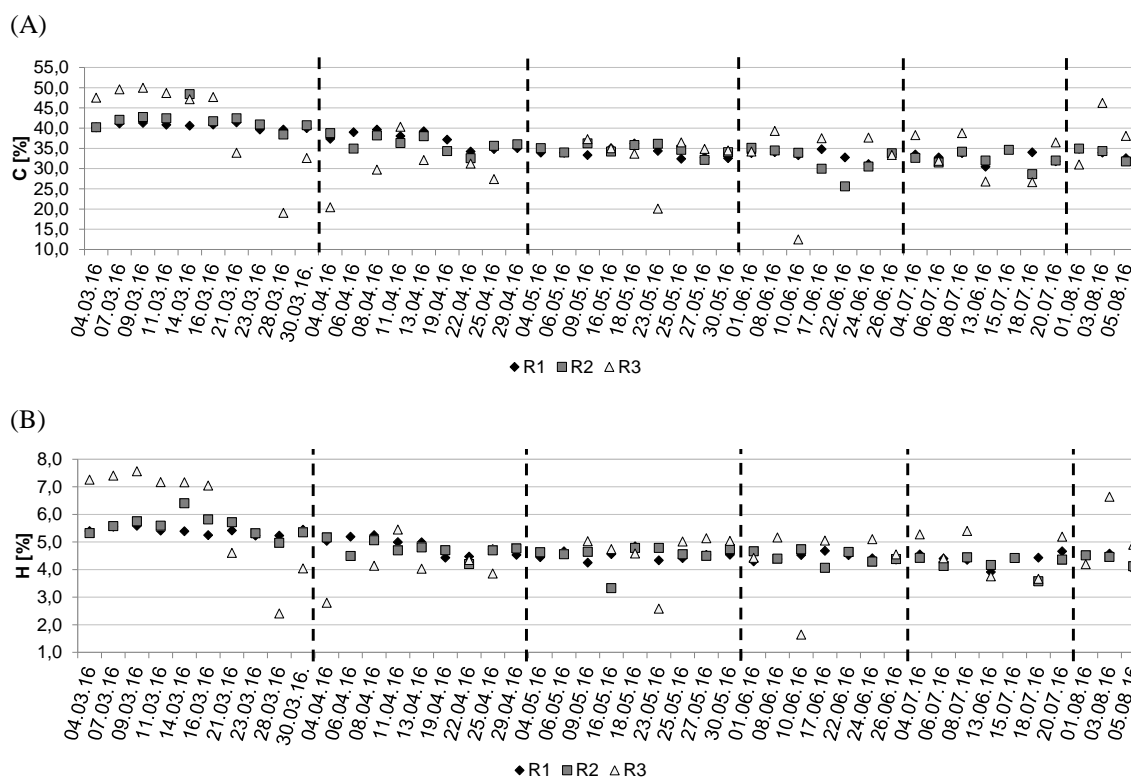
Tabela 32. Potencjał metanowy odpadów 'mokrych' po procesie fermentacji metanowej

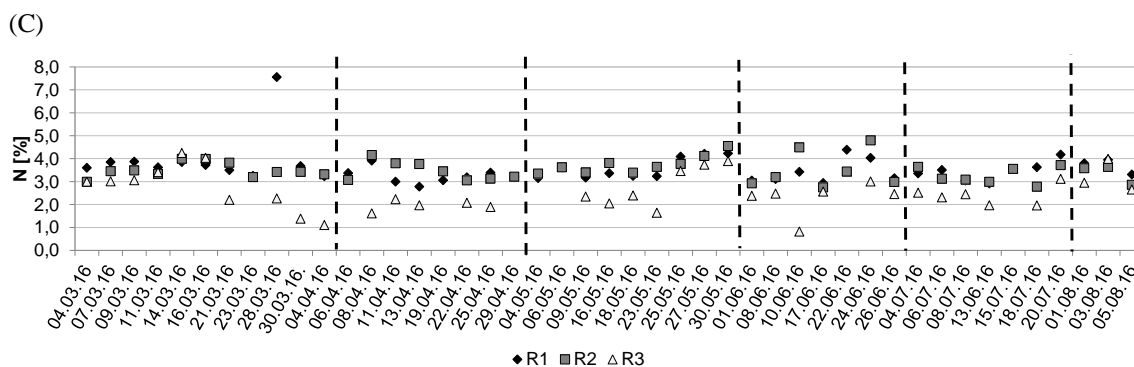
Rodzaj frakcji	Temperatura fermentacji metanowej	Średnia dobowo ilość produkowanego biogazu	Zawartość metanu
	[°C]	[dm ³ /kg s.m.]	[%]
Frakcja SOOK	55±2	191÷263	69,5±0,09

5.3.6. Analiza elementarna CHN pofermentu frakcji organicznej odpadów komunalnych

Zawartość pierwiastków CHN jest związana ze składem chemicznym organicznych odpadów komunalnych aplikowanych do procesu fermentacji metanowej i znajduje odzwierciedlenie w produkcji metanu i dwutlenku węgla. Odpady komunalne przed procesem fermentacji metanowej poddawane są termolizie, co zwiększa dostępność oznaczanych pierwiastków, uwieczonych w strukturze odpadów, a w szczególności z odpadów zielonych pochodzących z zieleni miejskiej i ogrodów (odpady o wysokiej zawartości trudno biodegradowalnej celulozy).

Wyniki z analizy elementarnej CHN pofermentu zostały przedstawione w formie graficznej na Rysunek 52. Wartości analizowanych pierwiastków wykazują nieznaczne wahania w obrębie grupy. Zakres zawartości węgla, wodoru i azotu wynosi kolejno: 1) dla węgla: 30,4-41,4% (R1), 25,6-51,7% (R2), 12,5-50,0% (R3); 2) dla wodoru: 3,9-5,6% (R1), 3,3-6,9% (R2), 1,6-7,6% (R3); 3) dla azotu: 2,8-7,6% (R1), 2,7-4,8% (R2), 0,8-4,2% (R3).

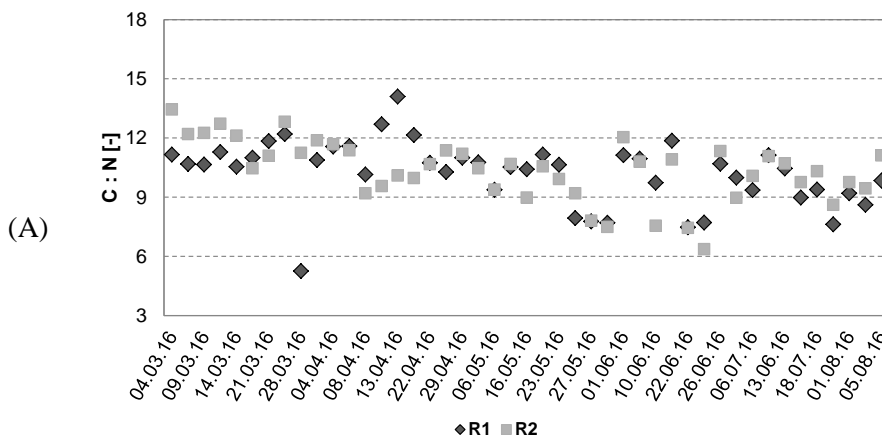


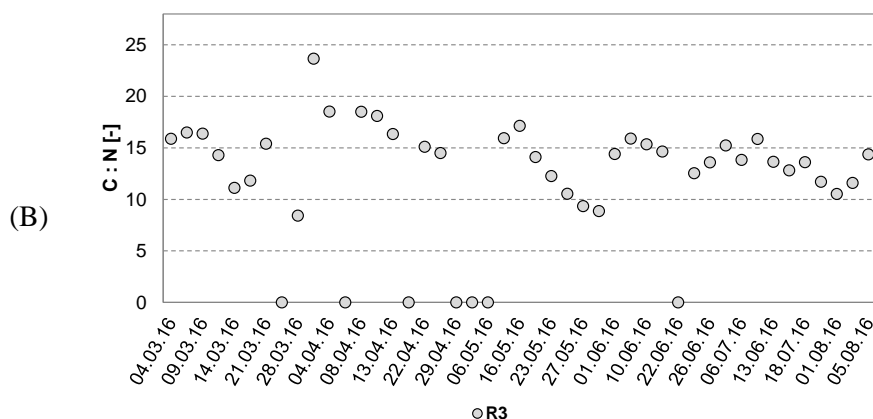


Rysunek 52. Skład elementarny dla pierwiastków węgiel - C (A), wodór - H (B), azot - N (C) oznaczonych w pofermencie po procesie fermentacji metanowej (wsady 1-9)

Ze średnich wartości dla pierwiastków CHN zauważalna jest różnica pomiędzy świeżym wsadem po termolizie a pofermentem po procesie fermentacji metanowej. Wartości CHN dla próbek z reaktorów R1 i R2 są wyższe co może wskazywać na zwiększenie biodostępności pierwiastków, wywołane dezintegracją stałych odpadów poprzez wstępną obróbkę termiczną.

Na Rysunek 53. przedstawiono stosunek zawartości węgla i azotu w próbkach pofermentu dla reaktorów R1 i R2 (A) oraz termolizera (B). Stosunek wartości C:N dla procesu mieścił się w granicach prawidłowego stężenia 10:1, z czego wynika, że zawartość omawianych pierwiastków pokarmowych mieści się w zakresie stężenia niezbędnego do prawidłowego wzrostu mikroorganizmów i produkcji metanu, z redukcją czynników hamujących proces.





Rysunek 53. Zmiany zależności proporcji pierwiastków C/N w trakcie trwania procesu dla reaktorów nr 1 i 2 (A) oraz termolizera (B)

5.3.7. Dyskusja wyników - fermentacja metanowa

Analiza matematyczna potencjału biogazowego odpadów jest pierwszym etapem planowania doświadczeń dla procesu fermentacji metanowej. Celem obliczeń było dowiedzenie możliwości przeprowadzenia fermentacji metanowej zarówno dla sztucznie utworzonej mieszanki odpadów komunalnych, jak i dla próby rzeczywistej.

1) Frakcja MOOK

Wartość obliczonego potencjału biogazotwórczego frakcji modelowej odpadów komunalnych MOOK była bliska wartościom uzyskanym podczas doświadczeń laboratoryjnych i wyniosła odpowiednio:

- potencjał obliczony: $282,7-349,6 \text{ dm}^3/\text{kg}_{\text{substratu}}/\text{d}$,
- potencjał rzeczywisty: $282-394 \text{ dm}^3/\text{kg}_{\text{s.m.}}/\text{d}$.

Szacowany uzysk metanu w biogazie wyniósł 27-32,7%, lecz w rzeczywistości był jeszcze niższy i wyniósł $22,5 \pm 1,3\%$. Całkowity uzysk biogazu z całego procesu doświadczalnego wyniósł 4,6-6,3 $\text{m}^3/\text{kg s.m.}$ Niska zawartość metanu otrzymanego podczas doświadczenia wskazuje na niepełną konwersję biomasy oraz dwutlenku węgla do metanu. Potwierdzeniem tego wniosku są dane (Rysunek 49.), zgodnie z którymi zauważalny jest gwałtowny wzrost zawartości biogazu przy jednoczesnym, niewielkim wzroście zawartości metanu. Sytuacja mogła być wywołana złym stanem mikroflory w fermentującej zawieszynie. Powstające znaczne ilości dwutlenku węgla pochodzą również z pierwszych etapów rozkładu materii (acido i acetogeneza), lecz zdolność przerobowa mikroorganizmów nie jest wystarczająca na tym etapie. Niski potencjał metanowy obliczony dla frakcji modelowej, który również został potwierdzony doświadczalnie, podkreśla niską energetyczność skomponowanego wsadu. W celu poprawienia efektywności biogazotwórczej i metanowej, należy rozpatrzyć możliwość prowadzenia kofermentacji odpadów komunalnych z odpadami innego pochodzenia, np. z rzeźni (bogate w energetyczne tłuszcze).

2) Frakcja SOOK

Badania laboratoryjne dla rzeczywistej próbki odpadów komunalnych pozwoliły na osiągnięcie potencjału biogazotwórczego prawie dwukrotnie niższego niż obliczony. Średnio wyniósł on 191-263 dm³/kg_{s.m.}/d. Według obliczeń, frakcja organicznych odpadów komunalnych charakteryzuje się potencjałem biogazowym rzędu: 240,8-396,2 dm³/kg_{substratu} (1) oraz 183,4-362,6 dm³/kg_{substratu} (2). Zgodnie z obliczeniami, wzbogacenie wsadu dodatkiem ryb pozwoliłoby na osiągnięcie wyższego potencjału metanowego równego: 401,8-756,0 dm³/kg_{substratu} (1) oraz 362,6-425,6 dm³/kg_{substratu} (2). Oszacowany procent zawartości metanu w biogazie był dwukrotnie niższy niż uzyskany eksperymentalnie i wyniósł: 18,8-37,3% (1) oraz 19,1-35,4% (2).

Wysoki poziom zawartości metanu w biogazie (69,5±0,09%) świadczy o dobrej aktywności mikroorganizmów, konwertujących biomasę do gazu. Jednakże średni uzysk biogazu z procesu jest niższy niż oczekiwano, ze względu na brak odpowiedniej ilości substratu podawanego do procesu. W trakcie procesu poziom obciążenia reaktora spadł poniżej wartości wymaganej (4 kg_{s.m.}), co wpłynęło na produktywność biogazu. Biorąc pod uwagę okres, w którym nie występowały zakłócenia procesu oraz czas dozowania dodatkowej porcji odpadów odzwierzęcych (ryb), eksperymentalny potencjał metanotwórczy procesu wyniósłby 245,5-296,8 dm³/kg_{s.m.}/d. Całkowita objętość wyprodukowanego bogazu wyniosła 39,0-49,7 m³/kg_{s.m.}

3) Analiza elementarna CHN

Bakterie metanogenne uczestniczące w procesie fermentacji metanowej wymagają określonych substancji pokarmowych będących substratem do produkcji metanu. Podstawowe pierwiastki, takie jak węgiel i azot mają istotny wpływ na przebieg procesu fermentacji metanowej. Stosunek węgla do azotu (C:N) w zakresie 10:1 i 25-35:1 uznaje się za prawidłowy i zbilansowany dla procesów fermentacyjnych [142]. Jeżeli iloraz C:N jest zbyt niski lub zbyt wysoki, procesy metanogenne zostają spowolnione lub zahamowane, a stabilność procesu zachwiana. W przypadku zbyt wysokiej zawartości węgla równoległe z niedoborem azotu następuje niepełna konwersja związków węglowych do metanu i dwutlenku węgla oraz pobieranie azotu z otoczenia, na zaspokojenie potrzeb mikroorganizmów. W przypadku odwrotnym, gdy iloraz C:N jest zbyt niski, następuje nadmierna produkcja toksycznego azotu amonowego (amoniak) i podwyższenie pH pofermentu [1, 2, 3, 4]

Uwzględniając iloraz C:N dla procesu przeprowadzonego w okresie trwania procesu (wsad nr 1-11) wynika, iż zawartość omawianych pierwiastków pokarmowych mieści się w zakresie stężenia niezbędnego do prawidłowego wzrostu mikroorganizmów i produkcji metanu, z redukcją czynników hamujących proces. Problemy z niską efektywnością biogazotwórczą mogą być więc spowodowane nadmierną zawartością lignin i celuloz we wsadzie (odpady zielone – trawa, liście) [69].

5.3.8. Wnioski - fermentacja metanowa odpadów komunalnych

Laboratoryjny i pilotażowy proces fermentacji metanowej przeprowadzono w celu weryfikacji słuszności stosowania matematycznych obliczeń potencjału metanowego różnorodnych frakcji odpadów komunalnych. Z przeprowadzonych obliczeń oraz badań można wysnuć następujące wnioski podsumowujące:

1. Obliczany potencjał metanowy, wynikający ze składu chemicznego odpadów, jest dobrym narzędziem wspomagającym planowanie doświadczeń laboratoryjnych oraz technologicznych. Dzięki wstępnej analizie można uniknąć poważnych problemów procesowych, związanych z niedoborem pierwiastków odżywczych oraz energetycznej biomasy, niezbędnych do prawidłowego wzrostu mikroorganizmów odpowiedzialnych za produkcję metanu. W dużym przybliżeniu można określić efektywność procesu dla wybranych substratów, co pozwala na dowolne modyfikowanie wsadu do fermentacji metanowej w celu poprawienia jakości produkowanego biogazu oraz pofermentu. Na końcowy wynik uzysku biogazu w procesie fermentacji znaczący wpływ mają warunki prowadzenia procesu. Matematyczne obliczenia zakładają chemiczny potencjał pełnego rozkładu związków organicznych do związków nieorganicznych, bez uwzględniania wpływu temperatury, czasu trwania procesu, udziału mikroorganizmów, czy pochodzenia frakcji organicznej odpadów. Dlatego potencjał metanowy wyznaczony ze składu elementarnego bardzo często jest wyższy od danych eksperymentalnych, np. z uwagi na trudność degradacji zawartych w odpadach celuloz i lignoceluloz [144]. Dla przypadków przedstawionych i omówionych w powyższych rozdziałach zakres wartości obliczonych, jak i wyznaczonych eksperymentalnie, pokrywa się w znacznym zakresie, co potwierdza postawione założenia doświadczalne.
2. Fermentacji metanowej poddana została frakcja organicznych odpadów komunalnych, charakteryzująca się zmiennym składem oraz dużą zawartością celulozy i lignocelulozy (odpady zielone, odpady makulatury). Podczas doświadczeń osiągnięto zadawalająco dobry wynik uzysku biogazu z procesu, co potwierdza możliwość fermentacji tej frakcji. Ponadto frakcja organiczna odpadów komunalnych może być rozpatrywana jako substrat do procesów beztlenowych, stosowany samodzielnie lub jako substrat towarzyszący (kosubstrat).
3. Eluat wzbogacony w substancję organiczną wykazuje potencjał biogazotwórczy na poziomie 133,0-248,5 dm³/kg_{substratu}, lecz jest mało energetyczny (niska zawartość metanu). Rozwodnienie surowca powyżej 15% s.m. dyskwalifikuje go jako samodzielny substrat do procesu fermentacji metanowej, dlatego jego udział w procesie powinien być rozpatrywany jako dodatek wspomagający lub zwilżający fermentujące złożo.

6. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych analiz laboratoryjnych i obliczeń matematycznych osiągnięto cel pracy oraz wykazano słuszność postawionych tez:

- badania analityczne oraz analiza czynnikowa ługowania pozwoliły na określenie istotnych parametrów procesowych, którym jest udział masowego czynnika ługującego w odniesieniu do części organicznej odpadów komunalnych (L/S); inne parametry procesowe, takie jak pH, temperatura i czas nie miały istotnego wpływu na efektywność procesu mierzoną jako wyługowana substancja organiczna,
- przeprowadzone badania pozwoliły na dowiedzenie istotnego wpływu czynnika L/S na ilość powstających w ługowaniu zawiesin i zawartość ChZT mierzonego z zawiesinami,
- w procesie ługowania osiągnięto 30% wymycie materii organicznej w postaci zawieszonyj, koloidalnej i rozpuszczonej; z uwagi na krótki czas przebywania odpadów w reaktorze, wynik został uznany za zadawalący, będący podstawą do kontynuowania tematu,
- w trakcie prowadzenia ługowania zaobserwowano korzystny wpływ na usprawnienie separacji frakcji lekkiej i ciężkiej odpadów komunalnych,
- wykazano, że frakcja organiczna odpadów komunalnych oraz eluat pochodzący z ługowania odpadów stanowią źródło surowców o potencjale biogazotwórczym, dlatego mogą być wykorzystane do komponowania wsadu do fermentacji metanowej,
- matematyczne określanie potencjału biogazowego, wynikającego ze składu chemicznego odpadów wspomaga planowanie doświadczeń laboratoryjnych oraz pilotażowych w zakresie efektywności fermentacji metanowej,
- wydłużenie czasu ługowania ponad 30 minut (do 60-90 minut) nie wpływa istotnie na poprawienie jakości eluatu. W określonych warunkach ługowania osiągnięto poziom 30% wyługowania substancji organicznej z odpadów komunalnych do fazy wodnej.

Ługowanie jako metoda wstępnego zagospodarowania organicznej frakcji odpadów komunalnych, należy do metod niekonwencjonalnych, dlatego opisany i ukierunkowany na wykorzystanie gospodarcze stanowi ważne źródło informacji o potencjale metody. Po raz pierwszy przeprowadzono doświadczenia czynnikowe dla ługowania, w którym wykorzystano odpady komunalne o ujednoliconym składzie. Wykazanie istotności statystycznej zmiennych procesowych wraz z interakcjami oraz wyznaczenie równania regresji, było elementem nowości wykazany w pracy. Badanie możliwości efektywnego ługowania odpadów oraz szacowanie potencjału energetycznego powstałego eluatu jest istotnym elementem oceny procesu. Ponadto nowym podejściem było skomponowanie składu modelowego dla organicznej frakcji odpadów komunalnych, co posłużyło ocenie efektywności ługowania. Wykazano, że efektywnym eluentem jest woda wodociągowa bez dodatków rozpuszczalników organicznych i innych odczynników chemicznych. Osiągnięto w ten sposób cel użyteczny pracy.

7. LITERATURA

- [1] Główny Urząd Statystyczny, *Rocznik Statystyczny Polski, Ochrona Środowiska*. 2016.
- [2] Główny Urząd Statystyczny, *Rocznik Statystyczny, Ochrona Środowiska*. 2013.
- [3] Główny Urząd Statystyczny, *Rocznik Statystyczny Polski, Ochrona Środowiska*. 2015.
- [4] B. Słomczyńska and T. Słomczyński, “Physico-Chemical and Toxicological Characteristics of Leachates from MSW Landfills,” *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 13, no. 6, pp. 627–637, 2004.
- [5] H. U. O. Shouliang, X. I. Beidou, Y. U. Haichan, H. E. Liansheng, F. A. N. Shilei, and L. I. U. Hongliang, “Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages,” *J. Environ. Sci.* 20(2008), vol. 20, pp. 492–498, 2008.
- [6] Z.-H. Shao, P.-J. He, D.-Q. Zhang, and L.-M. Shao, “Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2, pp. 1191–1197, 2009.
- [7] *Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013 poz. 21)*. 2013.
- [8] N. Śniadecka, A. Tonderski, A. Hanel, J. Wojda-Gburek, and J. Hupka, “Mineral matter in municipal solid waste,” *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 52, no. 2, pp. 973–990, 2016.
- [9] S. Y. Hunce, D. Akgul, G. Demir, and B. Mertoglu, “Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 7, pp. 1394–1400, 2012.
- [10] F. Li, K. Wichmann, and W. Heine, “Treatment of the methanogenic landfill leachate with thin open channel reverse osmosis membrane modules,” *Waste Manag.*, vol. 29, no. 2, pp. 960–964, 2009.
- [11] H. E. Murray and J. N. Beck, “Concentrations of synthetic organic chemicals in leachate from a municipal landfill,” *Environ. Pollut.*, vol. 67, no. 3, pp. 195–203, 1990.
- [12] F. Claret *et al.*, “Metal speciation in landfill leachates with a focus on the influence of organic matter,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 9–10, pp. 2036–45, 2011.
- [13] G. Lewandowski, A. Wróblewska, and E. Milchert, *Zagospodarowanie odpadów komunalnych i przemysłowych*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, 2006.
- [14] H. D. Robinson, K. Knox, B. D. Bone, and a Picken, “Leachate quality from landfilled MBT waste,” *Waste Manag.*, vol. 25, no. 4, pp. 383–91, Jan. 2005.
- [15] K. Kylefors, L. Andreas, and A. Lagerkvist, “A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes,” *Waste Manag.*, vol. 23, no. 1, pp. 45–59, Jan. 2003.
- [16] I. Sówka, “Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych,” *Pr. Nauk. Inst. Inżynierii Ochr. Środowiska Politech. Wrocławskiej*, vol. 90, no. 55, p. 90, 2011.
- [17] A. Sturaro, G. Parvoli, L. Doretto, and S. Daolio, “Gas chromatographic/mass spectrometric identification of some organic compounds and odours in poultry wastes,” *Org. Mass Spectrom.*, vol. 26, no. 11, pp. 967–971, Nov. 1991.
- [18] R. I. Mackie, P. G. Stroot, and V. H. Varel, “Biochemical identification and biological origin of key odor components in livestock waste,” *J. Anim. Sci.*, vol. 76, no. 5, p. 1331, 1998.
- [19] T. R. Whitehead and M. A. Cotta, “Isolation and identification of hyper-ammonia producing bacteria from swine manure storage pits,” *Curr. Microbiol.*, vol. 48, no. 1, pp. 20–26, Jan. 2004.
- [20] K. C. Persaud, S. M. Khaffaf, P. J. Hobbs, and R. W. Sneath, “Assessment of Conducting Polymer Odour Sensors for Agricultural Malodour Measurements,” *Chem. Senses*, vol. 21, no. 5, pp. 495–505, 1996.
- [21] J. Zhu, “A review of microbiology in swine manure odor control,” *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 78, no. 2, pp. 93–106, 2000.
- [22] G. Fischer, A. Albrecht, U. Jäckel, and P. Kämpfer, “Analysis of airborne microorganisms, MVOC and odour in the surrounding of composting facilities and implications for future investigations,” *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 211, no. 1, pp. 132–142, 2008.
- [23] D. Hryhorczuk *et al.*, “Bioaerosol emissions from a suburban yard waste composting facility,” *Ann. Agric. Environ. Med.*, vol. 8, no. 2, pp. 177–85, 2001.
- [24] O. K. Tolvanen and K. I. Hänninen, “Mechanical–biological waste treatment and the associated occupational hygiene in Finland,” *Waste Manag.*, vol. 26, no. 10, pp. 1119–1125, 2006.
- [25] Y. Zhang, D. Yue, J. Liu, L. He, and Y. Nie, “Effect of organic compositions of aerobically pretreated municipal solid waste on non-methane organic compound emissions during anaerobic degradation,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 6, pp. 1116–1121, 2012.
- [26] E. Smet, H. Van Langenhove, and I. De Bo, “The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste,” *Atmos. Environ.*, vol. 33,

- no. 8, pp. 1295–1303, Apr. 1999.
- [27] P.-J. He, J.-F. Tang, N. Yang, J.-J. Fang, X. He, and L.-M. Shao, “The emission patterns of volatile organic compounds during aerobic biotreatment of municipal solid waste using continuous and intermittent aeration,” *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 62, no. 4, pp. 461–470, Apr. 2012.
- [28] X. Wang and T. Wu, “Release of Isoprene and Monoterpenes during the Aerobic Decomposition of Orange Wastes from Laboratory Incubation Experiments,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 9, pp. 3265–3270, May 2008.
- [29] Matthew R. Allen, * and Alan Braithwaite, and C. C. Hills, “Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven U.K. Waste Disposal Sites,” 1997.
- [30] N. P. Shukla, “Air Pollution by Odour — Sources, Identification and Control,” *Rev. Environ. Health*, vol. 9, no. 4, pp. 239–244, Jan. 1991.
- [31] A. P. Van Harreveld, “From odorant formation to odour nuisance: new definitions for discussing a complex process,” *Water Sci. Technol.*, vol. 44, no. 9, 2001.
- [32] S. Rappert and R. Müller, “Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries,” *Waste Manag.*, vol. 25, no. 9, pp. 887–907, 2005.
- [33] K. Sucker, R. Both, and G. Winneke, “Adverse effects of environmental odours: reviewing studies on annoyance responses and symptom reporting,” *Water Sci. Technol.*, vol. 44, no. 9, 2001.
- [34] W. Grosch, “Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission,” *Chem. Senses*, vol. 26, no. 5, pp. 533–45, Jun. 2001.
- [35] M. C. Hernández-Berriel, L. Márquez-Benavides, D. J. González-Pérez, and O. Buenrostro-Delgado, “The effect of moisture regimes on the anaerobic degradation of municipal solid waste from Metepec (México),” *Waste Manag.*, vol. 28 Suppl 1, pp. S14–S20, 2008.
- [36] P. H. L. Nguyen, P. Kuruparan, and C. Visvanathan, “Anaerobic digestion of municipal solid waste as a treatment prior to landfill,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 2, pp. 380–7, Jan. 2007.
- [37] B. Zhu, P. Gikas, R. Zhang, J. Lord, B. Jenkins, and X. Li, “Characteristics and biogas production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 3, pp. 1122–1129, 2009.
- [38] C. Sundberg *et al.*, “Effects of pH and microbial composition on odour in food waste composting,” *Waste Manag.*, vol. 33, no. 1, pp. 204–211, 2013.
- [39] F. Tambone, B. Scaglia, S. Scotti, and F. Adani, “Effects of biodrying process on municipal solid waste properties,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 16, pp. 7443–50, Aug. 2011.
- [40] C. A. Velis, P. J. Longhurst, G. H. Drew, R. Smith, and S. J. T. Pollard, “Production and Quality Assurance of Solid Recovered Fuels Using Mechanical—Biological Treatment (MBT) of Waste: A Comprehensive Assessment,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 12, pp. 979–1105, Nov. 2010.
- [41] F. Adani, D. Baido, E. Calcaterra, and P. Genevini, “The influence of biomass temperature on biostabilization–biodrying of municipal solid waste,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 3, pp. 173–179, 2002.
- [42] a. Hajji and M. Rhachi, “The Influence of Particle Size on the Performance of Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste,” *Energy Procedia*, vol. 36, pp. 515–520, 2013.
- [43] Y. Zhang and C. J. Banks, “Impact of different particle size distributions on anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste,” *Waste Manag.*, vol. 33, no. 2, pp. 297–307, Feb. 2013.
- [44] K. Izumi, Y. Okishio, N. Nagao, C. Niwa, S. Yamamoto, and T. Toda, “Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 64, no. 7, pp. 601–608, Oct. 2010.
- [45] R. López, M. D. Hurtado, and F. Cabrera, “Compost properties related to particle size,” in *Waste Management and the Environment*, vol. 56, 2002, pp. 1–788.
- [46] M. K. Iqbal, T. Shafiq, and K. Ahmed, “Characterization of bulking agents and its effects on physical properties of compost,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 6, pp. 1913–1919, 2010.
- [47] A. Cesaro and V. Belgiorno, “Pretreatment methods to improve anaerobic biodegradability of organic municipal solid waste fractions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 240, pp. 24–37, Mar. 2014.
- [48] Z. Sharifi and G. Renella, “Assessment of a particle size fractionation as a technology for reducing heavy metal, salinity and impurities from compost produced by municipal solid waste,” *Waste Manag.*, vol. 38, pp. 95–101, 2015.
- [49] J. Barth *et al.*, “Final report ‘Compost production and use in the EU,’” 2008.
- [50] R. Paradelo *et al.*, “Distribution and availability of trace elements in municipal solid waste composts,” *J. Environ. Monit.*, vol. 13, no. 1, pp. 201–211, 2011.

- [51] R. Paradelo, a Villada, and M. T. Barral, "Reduction of the short-term availability of copper, lead and zinc in a contaminated soil amended with municipal solid waste compost.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 188, no. 1–3, pp. 98–104, Apr. 2011.
- [52] EUROSTAT Database, "Municipal waste generation and treatment, by type of treatment method." [Online]. Available: http://ec.europa.eu/eurostat/data/database?node_code=tsdpc240. [Accessed: 07-Sep-2016].
- [53] K. Kaczorek and S. Ledakowicz, "Analiza pracy składowiska odpadów z punktu widzenia inżynierii bioreaktorowej," *Biotechnologia*, vol. 2, no. 69, pp. 69–87, 2005.
- [54] S. Ledakowicz and L. Krzystek, "Wykorzystanie fermentacji metanowej w utylizacji odpadów przemysłu rolno-spożywczego," *Biotechnologia*, vol. 3, no. 70, pp. 165–183, 2005.
- [55] Krzysztof Ziemiński, "Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms," *African J. Biotechnol.*, vol. 11, no. 18, pp. 4127–4139, 2012.
- [56] L. Magrel, *Prognozowanie procesu fermentacji metanowej mieszaniny osadów ściekowych oraz gnojowicy*, Rozprawy N. Białystok: Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, 2004.
- [57] A. S. Erses, T. T. Onay, and O. Yenigun, "Comparison of aerobic and anaerobic degradation of municipal solid waste in bioreactor landfills," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5418–5426, 2008.
- [58] D. Komilis, A. Evangelou, G. Giannakis, and C. Lympers, "Revisiting the elemental composition and the calorific value of the organic fraction of municipal solid wastes," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 3, pp. 372–381, 2012.
- [59] J. Ariunbaatar, A. Panico, G. Esposito, F. Pirozzi, and P. N. L. Lens, "Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste," *Appl. Energy*, vol. 123, pp. 143–156, Jun. 2014.
- [60] X. Dai, N. Duan, B. Dong, and L. Dai, "High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: stability and performance.," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 2, pp. 308–16, Feb. 2013.
- [61] Y. Y. Li, H. Sasaki, K. Yamashita, K. Seki, and I. Kamigochi, "High-rate methane fermentation of lipid-rich food wastes by a high-solids co-digestion process," *Water Sci. Technol.*, vol. 45, no. 12, pp. 143–150, 2002.
- [62] Y. Zhang, C. J. Banks, and S. Heaven, "Co-digestion of source segregated domestic food waste to improve process stability.," *Bioresour. Technol.*, vol. 114, pp. 168–78, Jun. 2012.
- [63] S. Luste, H. Heinonen-Tanski, and S. Luostarinen, "Co-digestion of dairy cattle slurry and industrial meat-processing by-products – Effect of ultrasound and hygienization pre-treatments," *Bioresour. Technol.*, vol. 104, pp. 195–201, 2012.
- [64] a. Nielfa, R. Cano, and M. Fdz-Polanco, "Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge," *Biotechnol. Reports*, vol. 5, no. 2014, pp. 14–21, Mar. 2015.
- [65] I. Ferrer, S. Ponsá, F. Vázquez, and X. Font, "Increasing biogas production by thermal (70°C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion," *Biochem. Eng. J.*, vol. 42, no. 2, pp. 186–192, Nov. 2008.
- [66] B. Zhu, P. Gikas, R. Zhang, J. Lord, B. Jenkins, and X. Li, "Characteristics and biogas production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor.," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 3, pp. 1122–9, Feb. 2009.
- [67] Y. Chen, J. J. Cheng, and K. S. Creamer, "Inhibition of anaerobic digestion process: a review.," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 10, pp. 4044–64, Jul. 2008.
- [68] W. Kim, K. Hwang, S. G. Shin, S. Lee, and S. Hwang, "Effect of high temperature on bacterial community dynamics in anaerobic acidogenesis using mesophilic sludge inoculum.," *Bioresour. Technol.*, vol. 101 Suppl, no. 1, pp. S17-22, Jan. 2010.
- [69] Y. Chen, J. J. Cheng, and K. S. Creamer, "Inhibition of anaerobic digestion process: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 10, pp. 4044–4064, 2008.
- [70] A. Hilkiyah Igoni, M. J. Ayotamuno, C. L. Eze, S. O. T. Ogaji, and S. D. Probert, "Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste," *Appl. Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 430–438, Jun. 2008.
- [71] B. Zhu, R. Zhang, P. Gikas, J. Rapport, B. Jenkins, and X. Li, "Biogas production from municipal solid wastes using an integrated rotary drum and anaerobic-phased solids digester system.," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 16, pp. 6374–80, Aug. 2010.
- [72] S. Myszograj, "Produkcja metanu wskaźnikiem oceny biodegradowalności substratów," *Rocz. Ochr. Środowiska*, vol. 13, no. 77, pp. 1245–1260, 2011.
- [73] J. D. Browne and J. D. Murphy, "Assessment of the resource associated with biomethane from

- food waste,” *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 170–177, Apr. 2013.
- [74] Y. Zhang, C. J. Banks, and S. Heaven, “Anaerobic digestion of two biodegradable municipal waste streams,” *J. Environ. Manage.*, vol. 104, pp. 166–174, 2012.
- [75] A. Boulanger, E. Pinet, M. Bouix, T. Bouchez, and A. a Mansour, “Effect of inoculum to substrate ratio (I/S) on municipal solid waste anaerobic degradation kinetics and potential,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 12, pp. 2258–65, Dec. 2012.
- [76] H. Wiljan, R. Carra, and S. Bozano, “Puler with a torque motor,” US 2011/0024534 A1, 2011.
- [77] “Urządzenie do wyłukiwania substancji organicznych z odpadów komunalnych.pdf.”
- [78] A. Terzić, Z. Radojević, L. Milicić, L. Pavlović, and Z. Aćmović, “Leaching of the potentially toxic pollutants from composites based on waste raw material,” *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 18, no. 3, pp. 373–383, 2012.
- [79] M. J. Quina, J. C. M. Bordado, and R. M. Quinta-Ferreira, “The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues,” *Waste Manag.*, vol. 29, no. 9, pp. 2483–93, Sep. 2009.
- [80] R. Cossu and T. Lai, “Washing of waste prior to landfilling,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 5, pp. 869–78, May 2012.
- [81] P. Quevauviller, H. A. Van Der Slootb, A. Urec, H. Muntaud, and A. Gomeze, “Conclusions of the workshop : harmonization of leaching / extraction tests for environmental risk assessment,” vol. 178, pp. 133–139, 1996.
- [82] A. Parodi, G. Feuillade-Cathalifaud, V. Pallier, and A. A. Mansour, “Optimization of municipal solid waste leaching test procedure: assessment of the part of hydrosoluble organic compounds,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 991–8, Feb. 2011.
- [83] E. Stelmach, L. Krzystek, S. Jacek, and S. Ledakowicz, “Przemywanie stałych odpadów komunalnych w mieszalniku bębnowym,” *Inżynieria i Apar. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 114–115, 2009.
- [84] A. M. Fallman and B. Aurell, “Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes, Sweden,” *Sci. Total Environ.*, vol. 178, pp. 71–84, 1996.
- [85] U. Kalbe, W. Berger, J. Eckardt, and F.-G. Simon, “Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 6, pp. 1027–38, Jan. 2008.
- [86] S. Butera, J. Hyks, T. H. Christensen, and T. F. Astrup, “Construction and demolition waste: comparison of up-flow and down-flow percolation leaching tests,” *Waste Manag.*, vol. 43, pp. 386–397, 2015.
- [87] U. Kalbe, N. Bandow, A. Bredow, H. Mathies, and C. Piechotta, “Column leaching tests on soils containing less investigated organic pollutants,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 147, pp. 291–297, Dec. 2014.
- [88] J. F. Féraud and B. Ferrari, “Wastoxhas: A bioanalytical strategy for solid wastes assessment,” in *Small-scale Freshwater Toxicity Investigation*, vol. 2, 2005, pp. 331–375.
- [89] K. Kylefors, L. Andreas, and a Lagerkvist, “A comparison of small-scale, pilot scale and large - scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes,” *Waste Manag.*, vol. 23, pp. 45–59, 2003.
- [90] O. Krüger, U. Kalbe, W. Berger, F. G. Simon, and S. L. Meza, “Leaching experiments on the release of heavy metals and PAH from soil and waste materials,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 207–208, pp. 51–55, 2012.
- [91] K. N. Segbeaya *et al.*, “How the origin of fresh household waste affects its ability to be biodegraded: an assessment using basic tools and its application to the city of Kara in Togo,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 12, pp. 2511–7, Dec. 2012.
- [92] S. E. Nayono, J. Winter, and C. Gallert, “Anaerobic digestion of pressed off leachate from the organic fraction of municipal solid waste,” *Waste Manag.*, vol. 30, no. 10, pp. 1828–33, Oct. 2010.
- [93] Y. Matsumura, “Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, no. 9, pp. 1301–1310, 2002.
- [94] T. Adschiri, S. Hirose, R. Malaluan, and K. Arai, “Noncatalytic Conversion of Cellulose in Supercritical and Subcritical Water,” *J. Chem. Eng. JAPAN*, vol. 26, no. 6, pp. 676–680, 1993.
- [95] T. Yoshida, Y. Oshima, and Y. Matsumura, “Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 26, no. 1, pp. 71–78, Jan. 2004.
- [96] M. Wahlström, “Nordic recommendation for leaching tests for granular waste materials,” *Sci. Total Environ.*, vol. 178, pp. 95–102, 1996.
- [97] H. a. Van Der Sloot, R. N. J. Comans, and O. Hjelm, “Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils,” *Sci. Total Environ.*, vol. 178, no. 95, pp. 111–126, 1996.

- [98] V. Karius and K. Hamer, "pH and grain-size variation in leaching tests with bricks made of harbour sediments compared to commercial bricks," *Sci. Total Environ.*, vol. 278, no. 1–3, pp. 73–85, Oct. 2001.
- [99] A. M. Fällman and B. Aurell, "Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes, Sweden," *Sci. Total Environ.*, vol. 178, pp. 71–84, 1996.
- [100] P. Alvarenga *et al.*, "Evaluation of chemical and ecotoxicological characteristics of biodegradable organic residues for application to agricultural land," *Environ. Int.*, vol. 33, no. 4, pp. 505–13, May 2007.
- [101] I. H. Hwang and T. Matsuto, "Evaluation of carbonization as a thermal pretreatment method for landfilling by column leaching tests," *Waste Manag.*, vol. 28, no. 1, pp. 3–14, Jan. 2008.
- [102] A. Parodi, G. Feuillade-Cathalifaud, V. Pallier, and A. A. Mansour, "Optimization of municipal solid waste leaching test procedure: Assessment of the part of hydrosoluble organic compounds," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 991–998, 2011.
- [103] A. P. Galvín, J. Ayuso, J. R. Jiménez, and F. Agrela, "Comparison of batch leaching tests and influence of pH on the release of metals from construction and demolition wastes," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 1, pp. 88–95, Jan. 2012.
- [104] R. Cossu, T. Lai, and K. Pivnenko, "Waste washing pre-treatment of municipal and special waste," *J. Hazard. Mater.*, vol. 207–208, pp. 65–72, Mar. 2012.
- [105] R. Cossu, T. Lai, and A. Sandon, "Standardization of BOD5/COD ratio as a biological stability index for MSW," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 8, pp. 1503–8, Aug. 2012.
- [106] F. Song, L. Gu, N. Zhu, and H. Yuan, "Leaching behavior of heavy metals from sewage sludge solidified by cement-based binders," *Chemosphere*, vol. 92, no. 4, pp. 344–50, Jul. 2013.
- [107] A. P. Galvín, J. Ayuso, F. Agrela, A. Barbudo, and J. R. Jiménez, "Analysis of leaching procedures for environmental risk assessment of recycled aggregate use in unpaved roads," *Constr. Build. Mater.*, vol. 40, pp. 1207–1214, Mar. 2013.
- [108] S. Zheng, C. Chen, Y. Li, S. Li, and J. Liang, "Characterizing the release of cadmium from 13 purple soils by batch leaching tests," *Chemosphere*, vol. 91, no. 11, pp. 1502–7, Jun. 2013.
- [109] R. K. Ham, M. A. Anderson, R. Stegmann, and Department of Civil and Environmental Engineering University of Wisconsin-Madison, "Comparison of Three Waste Leaching Tests, Executive Summary," 1979.
- [110] A. M. E. V. da Silva, R. J. N. B. da Silva, and M. F. G. F. C. Camões, "Optimization of the determination of chemical oxygen demand in wastewaters," *Anal. Chim. Acta*, vol. 699, no. 2, pp. 161–169, 2011.
- [111] J. Mazerski, *Podstawy chemometrii*. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2000.
- [112] M. Buswell and H. F. Mueller, "Mechanism of Methane Fermentation," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, no. 3, pp. 550–552, 1952.
- [113] M. Sobotka, J. Votruba, I. Havlík, and I. G. Minkevich, "The mass—Energy balance of anaerobic methane production," *Folia Microbiol. (Praha)*, vol. 28, pp. 195–204, 1983.
- [114] E. Klimiuk, T. Pokój, W. Budzyński, and B. Dubis, "Theoretical and observed biogas production from plant biomass of different fibre contents," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 24, pp. 9527–35, Dec. 2010.
- [115] H. S. Cho, H. S. Moon, and J. Y. Kim, "Effect of quantity and composition of waste on the prediction of annual methane potential from landfills," *Bioresour. Technol.*, vol. 109, pp. 86–92, Apr. 2012.
- [116] P. Sosnowski, a Wieczorek, and S. Ledakowicz, "Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes," *Adv. Environ. Res.*, vol. 7, no. 3, pp. 609–616, May 2003.
- [117] N. Śniadecka, A. Korkosz, and J. Hupka, *Odpady organiczne – odnawialne źródło energii, Potencjał biogazowy frakcji organicznej z odpadów komunalnych*. Gdańsk, Raport z projektu "Pomerania Biogas Model" w ramach Polsko-Norweskiej Współpracy Badawczej - Norweskiego Mechanizmu Finansowego na lata 2009–2014, 2016, p. 74.
- [118] M. E. Edjabou *et al.*, "Municipal solid waste composition: Sampling methodology, statistical analyses, and case study evaluation," *Waste Manag.*, vol. 36, pp. 12–23, Feb. 2015.
- [119] A. Jędrzak and R. Szpadt, "Określenie metodyki badań składu sitowego, morfologicznego i chemicznego odpadów komunalnych," *Oprac. na zamówienie Minist. Środowiska*, 2006.
- [120] L. Petersen, C. K. Dahl, and K. H. Esbensen, "Representative mass reduction in sampling—a critical survey of techniques and hardware," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 74, no. 1, pp. 95–114, Nov. 2004.
- [121] E. Den Boer, A. Jędrzak, Z. Kowalski, J. Kulczycka, and R. Szpadt, "A review of municipal solid waste composition and quantities in Poland," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 3, pp. 369–377,

2010.

- [122] L. Sieja, S. Towns, and I. N. Poland, "Charakterystyka odpadów komunalnych na podstawie badań w wybranych miastach Polski .," *Ochr. Powietrza i Probl. Odpad.*, vol. 1, pp. 1–11, 2006.
- [123] L. Dahlén and A. Lagerkvist, "Methods for household waste composition studies.," *Waste Manag.*, vol. 28, no. 7, pp. 1100–12, Jan. 2008.
- [124] Manczarski Piotr, "Określenie mocy (zdolności) przerobowej regionalnej instalacji do przetwarzania odpadów komunalnych," *Wyd. internetowe*, pp. 1–11.
- [125] Rozporządzenie Ministra Środowiska, *Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 18 czerwca 2012 w sprawie poziomów ograniczania masy odpadów komunalnych ulegających biodegradacji przekazywanych do składowania oraz sposobu obliczania poziomu ograniczania masy tych odpadów.*
- [126] A. Fernández, A. Sánchez, and X. Font, "Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin," *Biochem. Eng. J.*, vol. 26, no. 1, pp. 22–28, Nov. 2005.
- [127] Praca zbiorowa, "Odpady organiczne – odnawialne źródło energii," 2016. [Online]. Available: <http://www.pom-biogas.eu/pl/publikacje-i-wydarzenia>.
- [128] H. Yabu, C. Sakai, T. Fujiwara, N. Nishio, and Y. Nakashimada, "Thermophilic two-stage dry anaerobic digestion of model garbage with ammonia stripping.," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 111, no. 3, pp. 312–9, Mar. 2011.
- [129] D. J. Martin, L. G. A. Potts, and A. Reeves, "Small-scale simulation of waste degradation in landfills," *Biotechnol. Lett.*, vol. 19, no. 7, pp. 683–685, 1997.
- [130] H. S. Hafid, N. Aini, A. Rahman, F. N. Omar, P. L. Yee, and M. A. Hassan, "A Comparative Study of Organic Acids Production from Kitchen Wastes and Simulated Kitchen Waste," *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 639–645, 2010.
- [131] B. Montero, J. L. Garcia-Morales, D. Sales, and R. Solera, "Evolution of microorganisms in thermophilic-dry anaerobic digestion.," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 8, pp. 3233–43, May 2008.
- [132] P. Sosnowski, A. Klepacz-Smolka, K. Kaczorek, and S. Ledakowicz, "Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes.," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5731–7, Sep. 2008.
- [133] *Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawożeniu i nawożeniu (Dz.U. 2007 nr 147 poz. 1033).* 2007.
- [134] A. M. Troschinetz and J. R. Mihelcic, "Sustainable recycling of municipal solid waste in developing countries," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 2, pp. 915–923, 2009.
- [135] P. Scott, "The International Energy Agency's (IEA) work in harmonising sampling and analytical protocols related to municipal solid waste (MSW) conversion to energy," *Biomass and Bioenergy*, vol. 9, no. 1–5, pp. 415–439, Jan. 1995.
- [136] S. S. Hla and D. Roberts, "Characterisation of chemical composition and energy content of green waste and municipal solid waste from Greater Brisbane, Australia," *Waste Manag.*, vol. 41, pp. 12–19, 2015.
- [137] P. Korhonen and J. Kaila, "Waste container weighing data processing to create reliable information of household waste generation," *Waste Manag.*, vol. 39, pp. 15–25, Mar. 2015.
- [138] SWA-Tool, "Methodology for the Analysis of Solid Waste (SWA-Tool), User version," *Eur. Comm.*, vol. 43, no. 1, pp. 1–57, 2004.
- [139] S. J. Burnley, J. C. Ellis, R. Flowerdew, a. J. Poll, and H. Prosser, "Assessing the composition of municipal solid waste in Wales," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 49, no. 3, pp. 264–283, Jan. 2007.
- [140] C. Riber, C. Petersen, and T. H. Christensen, "Chemical composition of material fractions in Danish household waste," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 4, pp. 1251–1257, 2009.
- [141] Y. Wang, "Effects of Temperature on the Long-Term Behaviour of Waste Degradation, Emissions and Post-Closure Management Based on Landfill Simulators," *Open Waste Manag. J.*, vol. 5, no. 1, pp. 19–27, 2012.
- [142] P. Weiland, "Biogas production: current state and perspectives," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 4, pp. 849–860, Jan. 2010.
- [143] G. Busch, J. Großmann, M. Sieber, and M. Burkhardt, "A New and sound technology for biogas from solid waste and biomass," *Water, Air, Soil Pollut. Focus*, vol. 9, no. 1–2, pp. 89–97, 2009.
- [144] W. Mussoline, G. Esposito, P. Lens, A. Spagni, and A. Giordano, "Enhanced methane production from rice straw co-digested with anaerobic sludge from pulp and paper mill treatment process.," *Bioresour. Technol.*, vol. 148, pp. 135–43, Nov. 2013.

8. SPIS TABEL I RYSUNKÓW

Spis tabel

TABELA 1. SPOSOBY PRZYGOTOWANIA PRÓBEK ODPADÓW DO DALSZYCH PROCESÓW PRZETWARZANIA (WG [47]).....	22
TABELA 2. ZAWARTOŚĆ ZANIECZYSZCZEŃ W KOMPOŚCIE Z ODPADÓW KOMUNALNYCH (WEDŁUG [8]).....	23
TABELA 3. POTENCJAŁ METANOWY WYBRANYCH FRAKCJI ORGANICZNYCH ODPADÓW KOMUNALNYCH ...	26
TABELA 4. UWARUNKOWANIA TECHNOLOGICZNE ŁUGOWANIA DLA WYBRANYCH MATERIAŁÓW	34
TABELA 5. SUROWCOWE GRUPY ODPADÓW KOMUNALNYCH	51
TABELA 6. WYNIKI OZNACZEŃ CHZT NA SUBSTANCJI WZORCOWEJ	52
TABELA 7. WARUNKI ŁUGOWANIA FRAKCJI ORGANICZNEJ ODPADÓW KOMUNALNYCH.....	56
TABELA 8. PARAMETRY PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ DLA INSTALACJI LABORATORYJNEJ I PILOTAŻOWEJ	58
TABELA 9. WARUNKI PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ FRAKCJI ORGANICZNEJ ODPADÓW KOMUNALNYCH.....	59
TABELA 10. ZAKRESY ZMIENNYCH PLANU CZYNNIKOWEGO.....	60
TABELA 11. WADY I ZALETY STOSOWANIA 2-POZIOMOWEGO PLANU CZYNNIKOWEGO [111].....	61
TABELA 12. SKŁAD SUROWCOWY MODELOWEGO ODPADU KOMUNALNEGO, WYKORZYSTANEGO W ŁUGOWANIU (A+B) ORAZ W PROCESIE FERMENTACJI METANOWEJ (A) [117]	71
TABELA 13. SKŁAD PRÓBKII ODPADÓW SKOMPONOWANYCH S-ZOOK (DANE: SIERPIEŃ 2015)	74
TABELA 14. WYNIKI FIZYKO-CHEMICZNYCH OZNACZEŃ DLA ODPADÓW ZOOK PRZED I PO ŁUGOWANIU ..	84
TABELA 15. PARAMETRY WEJŚCIOWE MEDIUM ŁUGUJĄCEGO (WODY WODOCIĄGOWEJ).....	88
TABELA 16. WYNIKI Z ŁUGOWANIA: BADANIE 1 (BEZ WORKA Z PCW), BADANIE 2 – (Z WORKIEM Z PCW)	90
TABELA 17. PLAN EKSPERYMENTU (MACIERZ DANYCH DOŚWIADCZALNYCH) WG ZASADY $2^M+1=17$	95
TABELA 18. WYNIKI ZMIENNEJ ZALEŻNEJ DLA PLANU $2^M+1=17$	96
TABELA 19. OCENA EFEKTÓW WPLYWU CZYNNIKÓW NIEZALEŻNYCH NA ODPOWIEDŹ OBIEKTU MIERZONEGO DLA ‘CHZT _(Z ZAWIESINAMI) ’	98
TABELA 20. OCENA EFEKTÓW WPLYWU CZYNNIKÓW NIEZALEŻNYCH NA ODPOWIEDŹ OBIEKTU MIERZONEGO DLA ‘ZAWIESIN’	98
TABELA 21. OCENA EFEKTÓW WPLYWU CZYNNIKÓW NIEZALEŻNYCH NA ODPOWIEDŹ OBIEKTU MIERZONEGO DLA ‘OWO _(PO SĄCZKU) ’	98
TABELA 22. OCENA EFEKTÓW WPLYWU CZYNNIKÓW NIEZALEŻNYCH NA ODPOWIEDŹ OBIEKTU MIERZONEGO DLA ‘OWO _(PO SĄCZKU 0,45μM) ’	98
TABELA 23. OCENA EFEKTÓW WPLYWU CZYNNIKÓW NIEZALEŻNYCH NA ODPOWIEDŹ OBIEKTU MIERZONEGO DLA ‘CHZT _(PO SĄCZKU) ’	99
TABELA 24. OCENA EFEKTÓW WPLYWU CZYNNIKÓW NIEZALEŻNYCH NA ODPOWIEDŹ ODBIEKTU MIERZONEGO DLA ‘CHZT _(PO SĄCZKU 0,45μM) ’	99
TABELA 25. OCENA EFEKTÓW WPLYWU CZYNNIKÓW NIEZALEŻNYCH I ICH INTERAKCJI 2-CZYNNIKOWYCH NA ODPOWIEDŹ ODBIEKTU MIERZONEGO DLA ‘CHZT _(Z ZAWIESINAMI) ’	99

TABELA 26. OCENA EFEKTÓW WPŁYWU CZYNNIKÓW NIEZALEŻNYCH I ICH INTERAKCJI 2-CZYNNIKOWYCH NA ODPOWIEDŹ ODBIEKTU MIERZONEGO DLA ‘ZAWIESIN’	100
TABELA 27. POTENCJAŁ METANOWY ORGANICZNEJ FRAKCJI ODPADÓW KOMUNALNYCH, WYNIKAJĄCY ZE SKŁADU CHEMICZNEGO (DANE DLA WSADÓW NR 2- 11)	105
TABELA 28. PORÓWNANIE ZMIAN W ZAWARTOŚCI UZYSKU METANU PO WPROWADZENIU DODATKOWEJ PORCJI RYB (WSADY NR 8-11)	105
TABELA 29. POTENCJAŁ METANOWY FRAKCJI ORGANICZNEJ ODPADÓW KOMUNALNYCH O MODELOWYM SKŁADZIE MOOK	107
TABELA 30. POTENCJAŁ METANOWY ELUATU POCHODZĄCEGO Z ŁUGOWANIA FRAKCJI MOOK (WARTOŚĆ ŚREDNIA)	107
TABELA 31. POTENCJAŁ METANOWY ODPADÓW MODELOWYCH PO PROCESIE FERMENTACJI METANOWEJ	108
TABELA 32. POTENCJAŁ METANOWY ODPADÓW ‘MOKRYCH’ PO PROCESIE FERMENTACJI METANOWEJ	109

Spis rysunków

RYSUNEK 1. HIERARCHIA POSTĘPOWANIA Z ODPADAMI ZGODNIE Z DYREKTYWĄ 2008/98/WE.....	9
RYSUNEK 2. LOGO I KOLORY OBOWIĄZUJĄCE W SYSTEMIE DUALNYM I SELEKTYWNEJ ZBIÓRKI ODPADÓW KOMUNALNYCH W GDAŃSKU.....	11
RYSUNEK 3. ILOŚĆ ZEBRANYCH ODPADÓW KOMUNALNYCH ORAZ PROCENTOWA ZMIANA ILOŚCI ODPADÓW ZBIERANYCH W ODNIESIENIU DO ROKU 1980 (NA PODSTAWIE ROCZNIKÓW STATYSTYCZNYCH GŁÓWNEGO URZĘDU STATYSTYCZNEGO OD 2011 DO 2015 ROKU)	12
RYSUNEK 4. ILOŚĆ ODPADÓW KOMUNALNYCH PRZYJMOWANYCH I PRZETWARZANYCH W ZAKŁADZIE UTYLIZACYJNYM SP. Z O.O. W GDAŃSKU (LATA 2012-2014) [8]	15
RYSUNEK 5. SCHEMAT MECHANICZNO-BIOLOGICZNEGO PRZETWARZANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH REALIZOWANY W ZAKŁADZIE UTYLIZACYJNYM SP. Z O.O. W GDAŃSKU [8]	15
RYSUNEK 6. ILOŚĆ ODPADÓW KOMUNALNYCH PRZETWARZANYCH W ZAKŁADZIE UTYLIZACYJNYM SP. Z O.O. W GDAŃSKU (LATA 2012-2014) [8].....	16
RYSUNEK 7. UPROSZCZONY SCHEMAT PROCESÓW ZACHODZĄCYCH W FERMENTACJI METANOWEJ (WG [53, 54, 55, 56])	24
RYSUNEK 8. PULPER (A) Z MOTOREM OBROTOWYM (B) FIRMY BTA INTERNTIONAL GmbH. OPIS: 10- PULPER, 12- OBUDOWA PULPERA, 14- OBUDOWA MATORU OBROTOWEGO, 15- ROTOR MOTORA, 16- STATOR MOTORU, 17- POŁĄCZENIE ROTORA Z MOTOREM, 19- KOŁNIERZ MOCUJĄCY, 20- ROTOR, 22- EKRAŃ. (PATENT NR US 2011/0024534 A1 z 2011 ROKU) [76]	26
RYSUNEK 9. MAPA EUROPY UWZGLĘDNIAJĄCA LOKALIZACJĘ TECHNOLOGII DO ŁUGOWANIA ODPADÓW...27	27
RYSUNEK 10. SCHEMAT URZĄDZENIA DO WYPLUKIWANIA SUBSTANCJI ORGANICZNEJ Z ODPADÓW KOMUNALNYCH. OPIS: (1-2) BĘBNY POŁĄCZONE PERFOROWANYMI PRZEGRODAMI (3), (4) ZAWIAS, (5) ZAWÓR, (6) PIERŚCIENIE SPOCZYWAJĄCE NA TOCZNYCH ROLKACH (7), (8) PRZEGRODY; (PATENT NR PL210675B1 z 2010 ROKU) [77].....	28
RYSUNEK 11. SCHEMAT TECHNOLOGII BTA INTERNATIONAL PRZETWARZANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH METODĄ „SUCHĄ” I „MOKRĄ”	29

RYSUNEK 12. EFEKTY ROZDZIAŁU FRAKCJI W PROCESIE ŁUGOWANIA METODĄ FIRMY BTA INTERNATIONAL: (A) FRAKCJA CIĘŻKA – MINERALNA; (B) FRAKCJA LEKKA – TWORZYWA SZTUCZNE; (C) PULPA Z ODPADÓW ORGANICZNYCH.....	29
RYSUNEK 13. LICZBA ISTNIEJĄCYCH CZYNNYCH SKŁADOWISK ODPADÓW ORA OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W POLSCE, STAN NA ROK 2011 (ŹRÓDŁO: GŁÓWNY URZĄD STATYSTYCZNY, ROCZNIKI STATYSTYCZNE 2014).....	30
RYSUNEK 14. TESTY ŁUGOWANIA ODPADÓW: 1) TEST PRZEZ WSTRZĄSANIE (SLT); 2) TEST KOLUMNOWY; 3) ŁUGOWANIE ZŁOŻA [88].....	32
RYSUNEK 15. SCHEMAT MIEJSC POBIERANIA PRÓBEK ODPADÓW (WG [8])	48
RYSUNEK 16. SCHEMAT KWARTOWANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH (WG PN-93-Z15006).....	49
RYSUNEK 17. SCHEMAT POSTĘPOWANIA Z PRÓBKĄ ODPADÓW I PODZIAŁ NA FRAKCJE SITOWE.....	49
RYSUNEK 18. ROZDRABNIACZ TYPU „WILK” (A) Z WYMIENNYMI SITKAMI (B).....	53
RYSUNEK 19. ROZDRABNIACZ ROLNICZY TYPU „BAK” (A) ORAZ SITKO O PERFORACJI 8 MM (B).....	53
RYSUNEK 20. SCHEMAT REAKTORA HORYZONTALNEGO Z BĘBNEM PERFOROWANYM.....	55
RYSUNEK 21. SCHEMAT REAKTORA O NACHYLENIU 45°, BEZ PERFORACJI;	56
RYSUNEK 22. SIATKA NA ODPADY Z TWORZYWA SZTUCZNEGO - PCW (WIELKOŚĆ OCZKA < 1MM)	56
RYSUNEK 23. SCHEMAT DZIAŁANIA W PROCESIE ŁUGOWANIA MODELOWEGO ODPADU	57
RYSUNEK 24. LABORATORYJNA INSTALACJA DO FERMENTACJI METANOWEJ: (A) REAKTORY, (B) KOLUMNY DO GROMADZENIA I ODCZYTU OBJĘTOŚCI BIOGAZU.....	58
RYSUNEK 25. PILOTAŻOWA INSTALACJA DO FERMENTACJI METANOWEJ (A) ORAZ WIZUALIZACJA PROCESU (B)	59
RYSUNEK 26. SKŁAD SUROWCOWY ODPADÓW KOMUNALNYCH ZOK W CYKLU ROCZNYM (A) ORAZ SZCZEGÓŁOWY SKŁAD FRAKCJI MINERALNEJ (B) DLA TYCH ANALIZ.....	67
RYSUNEK 27. SKŁAD SUROWCOWY ZMIESZANYCH ODPADÓW KOMUNALNYCH Z PODZIAŁEM NA 17 GRUP SUROWCOWYCH	68
RYSUNEK 28. SKŁAD SUROWCOWY ODPADÓW KOMUNALNYCH W 4-LETNIM ZESTAWIENIU (2012-2015) ..	69
RYSUNEK 29. SKŁAD SUROWCOWY ODPADÓW KOMUNALNYCH ZOOK W ZESTAWIENIU KWARTALNYM (A) ORAZ SZCZEGÓŁOWY SKŁAD FRAKCJI MINERALNEJ (B) DLA TYCH ANALIZ	69
RYSUNEK 30. SKŁAD SUROWCOWY ODPADÓW KOMUNALNYCH ZOOK W CYKLU ROCZNYM (2014-2015). 70	
RYSUNEK 31. UDZIAŁ SZKŁA KOLOROWEGO I BEZBARWNEGO W STŁUCZCE SZKLANEJ POCHODZĄCEJ Z ODPADÓW ZOOK.....	71
RYSUNEK 32. SKŁAD SUROWCOWY ODPADÓW „MOKRYCH” (SOOK) – WSADY NR 2-11	73
RYSUNEK 33. SZCZEGÓŁOWY SKŁAD SUROWCOWY ODPADÓW SOOK – WSADY NR 2-11.....	73
RYSUNEK 34. SKŁAD SUROWCOWY FRAKCJI S-ZOOK (DANE: SIERPIEŃ 2015).....	74
RYSUNEK 35. ANALIZA GRANULOMETRYCZNA STŁUCZKI SZKLANEJ ODSEPAROWANEJ ZE STABILIZATU (A) ORAZ FRAGMENTY STŁUCZKI SZKLANEJ (B).....	75
RYSUNEK 36. UDZIAŁ STŁUCZKI SZKLANEJ W BADANYCH PRÓBKACH STABILIZATU W LATACH 2012 (A I B) ORAZ 2014 (C I D), Z UWZGLĘDNIENIEM PODZIAŁU NA SZKŁO KOLOROWE I BEZBARWNE.	76
RYSUNEK 37. TEMPERATURA ELUATU Z ŁUGOWANIA ZOOK DLA ANALIZ NR 1-15.....	84
RYSUNEK 38. WYNIKI ANALIZY CHZT ELUATU POCHODZĄCEGO Z ZOOK;	85

RYSUNEK 39. SUCHA MASA ORGANICZNA ELUATU DLA ANALIZ NR 1-15	85
RYSUNEK 40. OWO FILTRATU Z ELUATU	85
RYSUNEK 41. ZAWIESINY OGÓLNE ELUATU DLA ANALIZ NR 1-15	86
RYSUNEK 42. SUCHA POZOSTAŁOŚĆ/SUCHA MASA ELUATU DLA ANALIZ NR 1-15	86
RYSUNEK 43. PRZEWODNICTWO WŁAŚCIWE (WARTOŚCI ŚREDNIE Z ANALIZ NR 1-15).....	86
RYSUNEK 44. WARTOŚĆ PH Z ANALIZ NR 1-15.....	87
RYSUNEK 45. FRAKCJA ORGANICZNA ODPADÓW KOMUNALNYCH PO ŁUGOWANIU (WIDOCZNE FRAGMENTY SZKŁA ORAZ INNE ODPADY INERTNE)	87
RYSUNEK 46. DANE WEJŚCIOWE I WYJŚCIOWE EKSPERYMENTU DLA OPISANEGO MODELU.....	95
RYSUNEK 47. HISTOGRAM RESZT (BŁĘDÓW) MODELU ZE ZMIENNĄ ZALEŻNĄ $CHZT_{(Z\ ZAWIESINAMI)}$, Z INTERAKCJAMI 2-GO STOPNIA, WRAZ Z KRZYWĄ ROZKŁADU NORMALNEGO	97
RYSUNEK 48. WYKRES PARETO OBRAZUJĄCY WARTOŚĆ BEZWZGLĘDNĄ STANDARYZOWANEJ OCENY EFEKTU DLA ZMIENNYCH NIEZALEŻNYCH I ODPOWIEDZI OBIEKTU $Y=CHZT_{(Z\ ZAWISINAMI)}$ I $Y=ZAWIESINY$	100
RYSUNEK 49. SKUMULOWANA OBJĘTOŚĆ BIOGAZU I PROCENTOWY UDZIAŁ METANU DLA MODELOWEGO ODPADU KOMUNALNEGO MOOK.....	108
RYSUNEK 50. UZYSK BIOGAZU DLA WSADÓW OD 1 DO 11 (WARTOŚCI SKUMULOWANE).....	109
RYSUNEK 51. SKUMULOWANA WARTOŚĆ UZYSKU BIOGAZU DLA CAŁEGO PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ FRAKCJI ORGANICZNEJ ODPADÓW KOMUNALNYCH SELEKTYWNE ZEBRANEJ.....	109
RYSUNEK 52. SKŁAD ELEMENTARNY DLA PIERWIĄTKÓW WĘGIEL - C (A), WODÓR - H (B), AZOT - N (C) OZNACZONYCH W POFERMENCIE PO PROCESIE FERMENTACJI METANOWEJ (WSADY 1-9)	111
RYSUNEK 53. ZMIANY ZALEŻNOŚCI PROPORCJI PIERWIĄTKÓW C/N W TRAKCIE TRWANIA PROCESU DLA REAKTORÓW NR 1 I 2 (A) ORAZ TERMOLIZERA (B)	112

9. **Załącznik.** Dokumentacja fotograficzna wybranych badań terenowych i odpadów komunalnych

- Pobieranie próbki laboratoryjnej metodą kwartowania

Partia odpadów



Kwartowanie



Odrzucenie dwóch przeciwnych ćwiartek



Ręczna selekcja surowców odpadowych



Ważenie próbek



- Sita do analizy granulometrycznej

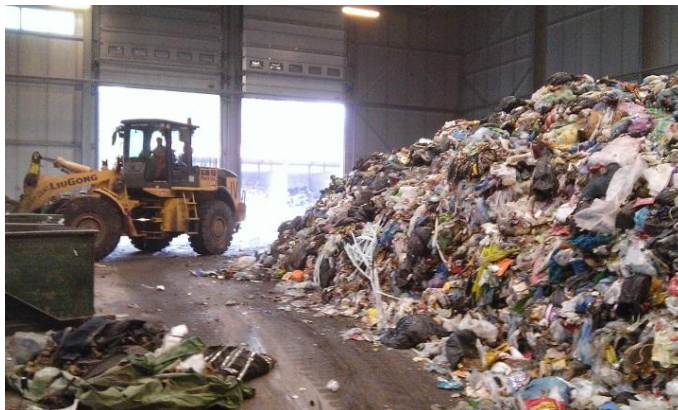


- Wybrane frakcje surowcowe odpadów komunalnych

Odpady organiczne			
	<i>zielone</i>	<i>odzwierzęce</i>	<i>kuchenne</i>
	Tworzywa sztuczne i metale/nietale		
<i>tworzywa sztuczne PP, PS, PET</i>		<i>nietale</i>	<i>Tworzywa sztuczne PE</i>
Frakcja mineralna			
	<i>frakcja drobna < 10 mm</i>	<i>budowlane</i>	<i>szluczka szklana</i>

- Teren Zakładu Utylizacyjnego Sp. z o.o. w Gdańsku

Hala tymczasowego magazynowania odpadów



Plac kompostowania



*Wierzchowina kwatery
składowania 800/1*



Kwatera 800/1B

