



Redukcja emisji metanu i węglowodorów aromatycznych ze składowisk odpadów w biofiltrze – badania polowe

Magdalena Zdeb
Politechnika Lubelska

1. Wstęp

Dyskusja nad przeciwdziałaniem efektowi cieplarnianemu koncentruje się wokół problematyki redukcji emisji CO₂, pochodzącego ze spalania paliw kopalnych. Podejmowane działania ogniskują się więc na ograniczeniu spalania paliw kopalnych, w szczególności węgla kamiennego, co w przypadku Polski, która opiera sektor energetyczny na węglu, staje się poważnym problemem [1]. Jednostronne skupienie uwagi na konieczności redukcji emisji CO₂ z procesów spalania oraz niepełna Analiza Cyklu Życia (LCA) paliw alternatywnych produkowanych z biomasy, uwzględniająca jedynie końcowy etap cyklu i zakładająca, że w czasie spalania biopaliwa wyemitowane zostanie tyle CO₂, ile wcześniej roślina, z której wyprodukowano biopaliwo, pobierze z atmosfery, doprowadziły do podjęcia decyzji o promowaniu biopaliw. Jednak uwzględnienie w analizie nakładów energetycznych niezbędnych do uprawy, zbioru i przerabiania roślin na biopaliwo doprowadziło do stwierdzenia, że ich produkcja jest nieopłacalna, a koszt środowiskowy związany z emisją CO₂, zanieczyszczaniem gleb i wód jest wysoki [2]. Analiza LCA wskazuje, że upowszechnienie biopaliw doprowadzi do wzrostu emisji CO₂. W dyskusji zapomina się często, że w wywoływaniu efektu cieplarnianego równie ważną rolę odgrywają inne gazy, takie jak CH₄ i N₂O, których emisja w niewielkim stopniu wiąże się ze spalaniem paliw kopalnych, przy czym ich potencjał tworzenia efektu cieplarniane-

go jest wielokrotnie wyższy niż CO₂, np. w przypadku metanu ok. 25-cio krotnie. Metan plasuje się na drugim miejscu na liście substancji odpowiedzialnych za powstawanie efektu cieplarnianego. Uwzględnienie w działaniach zapobiegających globalnym zmianom klimatycznym redukcji emisji metanu mogłoby w znacznym stopniu wpłynąć na poprawę jakości powietrza atmosferycznego.

Ocenia się, że w atmosferze znajduje się 2970±45 mln ton C_{CH₄}, a roczny przyrost jego ilości kształtuje się na poziomie 17±9 mln ton C_{CH₄}/rok. Emisja metanu może mieć związek z działalnością człowieka, ale zachodzi również w ekosystemach naturalnych. Według danych IPCC do głównych źródeł antropogennych należą procesy wydobycia, transportu i przetwarzania paliw kopalnych (85–105 mln ton C_{CH₄}/rok), hodowla bydła (87–94 mln ton C_{CH₄}/rok), pola ryżowe (33–40 mln ton C_{CH₄}/rok) i procesy unieszkodliwiania odpadów (67–90 mln ton C_{CH₄}/rok). W sumie źródła te generują od 492 do 783 mln ton C_{CH₄}/rok. Wśród źródeł naturalnych do najważniejszych należą: tereny podmokłe (177 do 284 mln ton C_{CH₄}/rok), wulkany (33–75 mln ton C_{CH₄}/rok), zbiorniki wód lądowych (8–75 mln ton C_{CH₄}/rok), termity (2–22 mln ton C_{CH₄}/rok), hydraty metanu (2–9 mln ton C_{CH₄}/rok) [3]. Badania satelitarne wykazały, że podwyższone stężenia CH₄ w powietrzu występują nad obszarami bagiennymi i mokradłami oraz nad obszarami gęsto zaludnionymi [4].

O tym, że za przyrost stężenia metanu w atmosferze odpowiedzialne są głównie źródła antropogenne może świadczyć fakt, że zjawisko to zaczęło się nasilać w latach rewolucji technicznej. Od rozpoczęcia tej rewolucji w roku 1750 stężenie metanu rosło osiągając wartość 1650 ppb w połowie lat 80. XX wieku, aż do wartości 1803 ppb w 2011 roku [3].

Metan, który dostał się do atmosfery, może być z niej usunięty w drodze naturalnych procesów, takich jak utlenianie przez rodniki OH[•] w stratosferze (16–84 mln ton C_{CH₄}/rok), utlenianie przez rodniki OH[•] w troposferze (454–617 mln ton C_{CH₄}/rok), utlenianie przez chlor w troposferze (13–37 ton C_{CH₄}/rok) i mikrobiologiczne utlenianie w środowisku glebowym (9–47 mln ton C_{CH₄}/rok). Najważniejszymi mechanizmami usuwania CH₄ z atmosfery jest jego utlenianie przez rodniki OH[•] i chlor, które odpowiadają za usunięcie metanu w 93 do 96%. Ocenia się, że całkowita ilość usuwanego z atmosfery metanu w ciągu roku wynosi od 492 do 785 mln ton C_{CH₄}/rok [3]. Ilość ta jest niemal identyczna

z wielkością emisji ze źródeł antropogennych. Wszystkie dane ilościowe dotyczące emisji metanu są jednak szacowane z dużym przybliżeniem.

Pomimo, iż ograniczenie emisji metanu z niektórych rodzajów źródeł jest niemożliwe lub mało prawdopodobne, to jednak istnieją pewne techniczne możliwości zmniejszania emisji metanu do atmosfery. Nie wchodzi w grę ograniczanie emisji z bagien, wulkanów, czy upraw ryżu, który jest podstawą wyżywienia znacznej części rosnącej populacji ludzkiej. Niewielkie są też szanse na ograniczenie emisji z hodowli przeżuwaczy, które przeznaczone są głównie na mięso, choć można podejmować próby zastępowania wołowiny bardziej neutralną z punktu widzenia wpływu na efekt cieplarniany hodowlą trzody i drobiu. Dostrzegalny jest więc konflikt pomiędzy ograniczeniem emisji gazów cieplarnianych a produkcją żywności [5,6]. Technicznie możliwe wydają się redukcje emisji metanu z procesów wydobywania i przetwarzania paliw kopalnych. Likwidacja wycieków gazu ziemnego czy zmniejszenie emisji ze spalania to drogi prowadzące do tego celu. Z drugiej strony intensyfikacja eksploatacji gazu łupkowego, która budziła początkowo duże nadzieje na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, może przyczynić się do nasilenia efektu, właśnie w wyniku zwiększonej emisji metanu, zarówno podczas procesu wydobywania, jak i transportu gazu [7, 8].

Wydaje się więc, że największe możliwości techniczne zmniejszania emisji metanu do atmosfery istnieją w dziedzinie unieszkodliwiania odpadów. Przemiany zachodzące podczas beztlenowego rozkładu materii organicznej zawartej w odpadach komunalnych, przemysłowych, czy w osadach ściekowych generują duże ilości metanu, który często uwalnia się do atmosfery. Jednak większa część tego gazu mogłaby zostać ujęta i zutylicowana. Najkorzystniejszym sposobem postępowania jest odzysk metanu i jego wykorzystanie do celów energetycznych. Ten sposób utylizacji jest opłacalny tylko w przypadku dużych składowisk odpadów, czy oczyszczalni ścieków. Ponadto, na składowiskach jest możliwy tylko przez pewien czas. Jednak także na małych obiektach istnieje możliwość ograniczenia emisji metanu poprzez jego spalanie w pochodni. Metody oparte na procesie spalania napotykać na ograniczenia w sytuacji niskiego stężenia metanu w gazie. Z tego względu coraz większego znaczenia nabierają metody biochemiczne polegające na utlenianiu metanu w odpowiednio ukształtowanych nadkładach składowiska lub specyficznych rodzajach bioreaktorów, w których mikroorga-

nizmy zasiedlające powierzchnię materiału porowatego wypełniającego urządzenie usuwają zanieczyszczenia z gazu przepływającego przez złożę filtracyjne. Urządzenia takie stosowane w procesach oczyszczania strumienia zanieczyszczonego gazu nazywane są biofiltrami [9–11]. Metody te są tanie i nie stwarzają dodatkowego obciążenia dla środowiska, płynącego z konieczności zagospodarowania produktów odpadowych procesu [12]. Można więc uznać, że wychodzą one naprzeciw wyzwaniom stawianym obecnym pokoleniom, w kwestii dbałości o potrzeby przyszłych pokoleń. Są więc w zgodzie z założeniami, by nie pozbawiać przyszłych pokoleń możliwości zapewniania ich własnych potrzeb [13, 14].

Zaletą biofiltracji metanu jest również możliwość równoczesnego usuwania innych zanieczyszczeń biodegradowalnych zawartych w gazie składowiskowym, w tym lotnych związków organicznych. Stężenie poszczególnych lotnych związków organicznych w gazie składowiskowym mieści się zwykle w przedziale od 10 do 250 mg m⁻³ [15–18], choć w przypadku niektórych górne granice bywają znacznie przekroczone. Częste przekroczenia dotyczą na przykład jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, takich jak: benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny (m,p,o-ksyleny). Ze względu na właściwości toksyczne i kancerogenne oraz udział w reakcjach smogu fotochemicznego redukcja emisji tych związków jest wskazana.

Celem badań była ocena skuteczności zastosowania biofiltracji w procesie ograniczania emisji metanu i wybranych węglowodorów aromatycznych ze składowisk odpadów. Badania prowadzono w warunkach polowych w okresie 10 miesięcy, od wczesnego lata do wczesnej wiosny. Biofiltr pracował przy zmiennym natężeniu dopływu gazu oraz w zmiennych warunkach klimatycznych. Ze względu na niskie ciśnienie gazu w złożu odpadów zastosowano zasysanie gazu do biofiltra, co spowodowało rozcieńczanie gazu powietrzem atmosferycznym.

2. Metodyka badań

2.1. Obiekt badawczy

Badania prowadzono na zamkniętej w 2006 r. roku niecce składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne „Wilcze Doły” w Kraśniku, woj. lubelskie. Składowisko ulokowane jest w głębokim wąwozie erozyjnym i ma charakter przyskarpowy. Około 75% wypełnie-

nia stanowią odpady komunalne niesegregowane, zaś pozostała część to odpady pochodzące głównie z oczyszczalni ścieków oraz odpady z obróbki skał. Jako przesyłka technologiczna stosowana była ziemia lub piasek. Na składowisku zdeponowano ok. 251 500 Mg odpadów, zajmujących objętość 350 000 m³. Miąższość warstwy odpadów waha się od 8 do 14 m.

Składowisko zostało zrehabilitowane. Zakres rekultywacji technicznej obejmował wykonanie odgazowania składowiska w formie pionowych studni zbudowanych z perforowanych rur PEHD ($\phi 110$), które włączono w sieć rur poziomych PEHD ($\phi 80$). Gaz składowiskowy spalany jest w pochodni o wydajności 50–250 m³/h. Ponadto uformowano wierzchowinę i skarpy składowiska oraz wykonano nasyp rekultywacyjny o miąższości 1,2 m. Zakres rekultywacji biologicznej obejmował zagospodarowanie łąkowe powierzchni składowiska (użytek zielony).

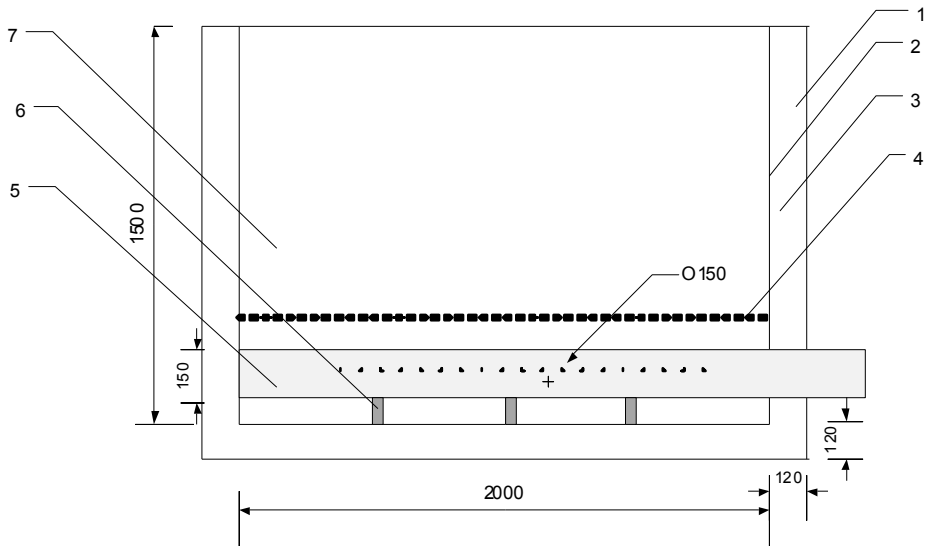
2.2. Biofiltr polowy

Badania prowadzone były w biofiltrze otwartym wykonanym z PCV, o grubości ścianki 2,5 mm, o wymiarach zewnętrznych: dł./szer./wys.: 2,3 m×2,3 m×1,5 m (fot. 1). Biofiltr posadowiony był w bezpośrednim sąsiedztwie instalacji pochodni, na podstawie betonowej, na wysokości ok. 20 cm nad powierzchnią gruntu.



Fot. 1. Stanowisko badań biofiltracji gazu składowiskowego w skali polowej (fot. M. Zdeb)

Photo 1. Experimental setup for assessment of landfill gas biofiltration



Rys. 1. Przekrój pionowy biofiltra polowego. Oznaczenia: (1) ściana zewnętrzna, (2) ściana wewnętrzna, (3) ocieplenie z wełny mineralnej, (4) przegroda pozioma, (5) przewód perforowany $\phi 150$, (6) elementy podporowe, (7) złożo filtracyjne

Fig. 1. Scheme of field biofilter: a) vertical section, b) horizontal section. Specification: (1) external wall, (2) internal wall, (3) mineral wool isolation, (4) horizontal partition, (5) internal perforated tube $\phi 150$, (6) reinforcing elements, (7) filter bed

Gaz składowiskowy pobierany był z bocznego odejścia gazociągu poziomego, będącego elementem instalacji pochodni do spalania gazu. Gaz, po przejściu przez miernik przepływu gazu GCR-B9KS-BS30 Vögtlin, kierowany był do biofiltra systemem przewodów wykonanych z PVC. Ciągły dopływ gazu do biofiltra zapewniony był przez turbinę Systemair, typ EX 140-2C, która zastosowana została w celu zasysania gazu ze studzienek. Główny przewód doprowadzający gaz, o średnicy zewnętrznej $\phi 200$ i długości ok. 2 m, na którym zamontowana została turbina, wyposażony został dodatkowo w gumowy korek, stanowiący port do poboru próbek gazowych. Przewód ten przed wejściem do dolnej części biofiltra rozdzielał się na dwa równoległe przewody, każdy o średnicy $\phi 150$, umieszczone w odległości 50 cm od siebie. Na odcinku we wnętrzu biofiltra wzdłuż każdego z przewodów nawiercone zostały 3

równoległe rzędy otworów ($\phi 6$). W celu ocieplenia biofiltra pomiędzy jego ściankami umieszczono warstwę wełny mineralnej, o grubości 12 cm. Na wysokości 15 cm od dna komory biofiltra umieszczono przegrodę zbudowaną z perforowanej płyty PVC (średnica otworów: $\phi 20$, gęstość: 1600 otworów m^{-2}), którą przykryto plastikową siatką. Jej zadaniem było zabezpieczenie przed wydostawaniem się właściwego materiału filtracyjnego z biofiltra wraz z odciekem. Schemat budowy biofiltra przedstawiono na rysunku 1.

2.3. Wypełnienie biofiltra polowego

Wypełnienie biofiltra stanowiła mieszanina kompostu i keramzytu budowlanego w stosunku objętościowym 1:1. Do badań użyto kompostu pochodzącego z Zakładu Zagospodarowania Odpadów KOM-EKO Sp. z o. o. w Lublinie. Kompost ten został wyprodukowany z frakcji podsitowej ($<\phi 70$) odpadów komunalnych, w wyniku kilkumiesięcznego kompostowania w warunkach naturalnych w przyzmacz nienapowietrzanych. Jego podstawowe właściwości przedstawiono w tabeli 1. Wypełnienie składało się z dwóch warstw: dolnej, drenażowej, zbudowanej z keramzytu budowlanego o granulacji ziaren od 8 do 20 mm, której funkcją było umożliwienie równomiernego dopływu gazu do całej powierzchni biofiltra i ułatwienie odcieku wody, oraz górnej filtracyjnej, zbudowanej z mieszaniny kompostu i keramzytu budowlanego, która pełniła rolę nośnika dla rozwoju błony biologicznej. Wysokość warstwy drenażowej wynosiła 0,15 m, zaś warstwy filtracyjnej 0,5 m. Całkowita wysokość wypełnienia biofiltra wynosiła 0,65 m. Nadmiar wody odprowadzany był na zewnątrz biofiltra przez warstwę drenażową i syfon spustowy.

Drugim składnikiem mieszaniny wypełniającej biofiltr był keramzyt budowlany o uziarnieniu 8–20 mm. Keramzyt charakteryzował się zasadowym odczynem (pH 8,73) oraz zawartością węglanów wynoszącą 0,4% wag. Gęstość nasypowa mieszaniny kompostu i keramzytu wynosiła $0,53 \text{ g/cm}^3$, gęstość fazy stałej $2,39 \text{ g/cm}^3$, porowatość 78,7%. Jej całkowita retencja wodna oscylowała wokół wartości 29%, a współczynnik dyfuzji tlenu wynosił $0,0769 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tabela 1. Właściwości kompostu z odpadów komunalnych użytego jako komponent wypełnienia biofiltra

Table 1. Properties of municipal solid waste compost used as component of biofilter filling material

Parametr/wskaźnik	Jednostka	Wartość
Wilgotność	%	30,20
Sucha masa	%	69,80
Sucha masa organiczna	%	25,30
Sucha masa mineralna	%	74,7
Węgiel organiczny	% suchej masy	13,20
Azot Kjeldahla	%	0,97
Stosunek C:N	-	13,6
Fosfor ogólny	mg/kg	0,85
Odczyn	-	8,34

2.4. Metody analityczne i obliczeniowe

Stężenia CH₄ i CO₂ mierzone były przy użyciu przenośnego analizatora gazów GFM 430 firmy Gas Data, wyposażonego w detektor podczerwieni (oznaczanie CH₄ i CO₂) oraz czujniki elektrochemiczne do pozostałych gazów (O₂, H₂, NO₂, NO, NH₃). Do pomiaru stężeń gazów śladowych wykorzystana została metoda SPME (mikroekstrakcja do fazy stałej), a następnie chromatografia gazowa. Pobór prób gazowych przy zastosowaniu SPME polegał na 15-minutowej ekspozycji włókien PDMS firmy Supelco (100 μm Polydimethylsiloxane) na badaną mieszaninę gazową. Stężenie substancji zdesorbowanych z włókien PDMS analizowano przy użyciu chromatografu gazowego Trace GC Ultra Thermo Scientific z detektorem FID i TCD, wyposażonego w kolumnę chromatograficzną, wypełnioną polimerem porowatym: nonpolar DVB o średnicy ziaren 10 μm. Temperatura pracy detektora wynosiła 100°C, a kolumny zmieniała się od 35°C do 95°C. Gazem nośnym był hel.

Do wyznaczania profili wilgotności i temperatury zastosowana została stacja iMetos ECO D2 z czujnikami wilgotności TDR DecagonEcho Probes oraz czujnikami temperatury SAR 2, firmy Pessl Instruments, umieszczonymi na trzech głębokościach biofiltra: 10, 25 i 40 cm, pracującymi w systemie on-line. Odczytywane wartości wilgotności objętościowej przeliczano na wilgotność wagową bazując na wykonanej krzywej kalibracyjnej.

Do wykonania oceny ilościowej mikroorganizmów zasiedlających złożę biofiltra zastosowano metodę płytkową. Do kolby Erlenmeyera zawierającej 90 ml roztworu soli fizjologicznej dodawano 10 g mieszaniny kompostu i keramzytu pobranej z biofiltra polowego. Zawartość kolby wytrząsano z prędkością 200 obrotów/min. przez 60 min. Z otrzymanej zawiesiny przygotowano seryjne rozcieńczenia. Z każdego rozcieńczenia pobierano po 1 cm³ próbki i przenoszono na płytki Petriego, a następnie zalewano upłynnionym i schłodzonym do około 45°C podłożem wzrostowym (PCA do określenia ogólnej liczby bakterii, CN do określenia liczby bakterii z rodzaju *Pseudomonas* i podłoże Sabourauda do określenia liczby grzybów). Badania prowadzono w trzech powtórzeniach. Po zestaleniu podłoża, hodowle umieszczano w cieplarkach i inkubowano. Analizę mikrobiologiczną przeprowadzono przed umieszczeniem materiału w biofiltrze (próba kontrolna) oraz kilkakrotnie w trakcie prowadzenia eksperymentu. Materiał z biofiltra pobierany był z głębokości ok. 10 cm.

Skuteczność usuwania poszczególnych związków z biogazu w procesie biofiltracji obliczono na podstawie wzoru:

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \cdot 100 [\%]$$

gdzie:

η – skuteczność biofiltracji [%],

C_{in} – stężenie substancji w gazie wchodzącym do biofiltra [g m⁻³],

C_{out} – stężenie substancji w gazie wychodzącym z biofiltra [g m⁻³].

3. Wyniki badań

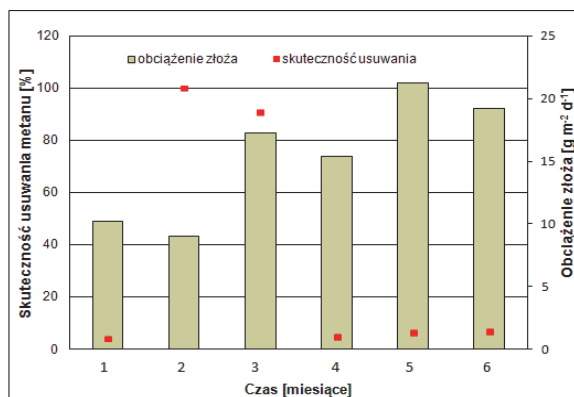
3.1. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w biofiltrze

Stężenia metanu i ditlenku węgla w gazie wprowadzanym do biofiltra były kilkadziesiąt razy niższe od tych, które zazwyczaj są mierzone w gazie składowiskowym (tabela 2). Powodem tego było rozcieńczanie doprowadzanego gazu składowiskowego powietrzem. W efekcie, obserwowano bardzo niskie obciążenia złoża metanem (rys. 2). W analizie nie uwzględniono danych z miesięcy od grudnia do marca, ze względu na zaobserwowany w tym okresie spadek temperatury złoża poniżej 0°C. Skuteczność usuwania metanu zawierała się w bardzo szerokim zakresie: od 4,3 do 100%.

Tabela 2. Stężenia [% obj.] głównych komponentów gazu składowiskowego wchodzących i wychodzących z biofiltra

Table 2. Concentration [% vol.] of main components of landfill gas, measured in inlet and outlet of biofilter

Stężenie gazu [% obj.]	Miesiące									
	czerwiec		lipiec		sierpień		wrzesień		październik	
	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze
Powietrze	97,736	97,788	97,558	98,158	97,390	98,700	97,027	97,076	96,506	96,650
Metan	1,520	1,455	1,169	-	2,155	0,200	2,055	1,958	2,613	2,443
Ditlenek węgla	0,744	0,757	1,273	1,847	0,455	1,100	0,918	0,966	0,881	0,907
Stężenie gazu [% obj.]	Miesiące									
	listopad		grudzień		styczeń		luty		marzec	
	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze	przed biofiltrem	po biofiltrze
Powietrze	96,946	97,004	96,156	96,236	96,543	-	97,103	-	96,345	-
Metan	2,125	1,982	2,132	1,997	1,876	-	1,267	-	1,756	-
Ditlenek węgla	0,929	1,014	1,712	1,767	1,581	-	1,630	-	1,899	-



Rys. 2. Zmiany obciążenia złoża i skuteczności usuwania metanu w czasie eksperymentu. Oznaczenia: 1 – czerwiec, 2 – lipiec, 3 – sierpień, 4 – wrzesień, 5 – październik, 6 – listopad

Fig. 2. Changes in methane loading rate and methane removal efficiency during the experiment. Numbers mean the following months of the experiment:

1 – June, 2 – July, 3 – August, 4 – September, 5 – October, 6 – November

Stężenia poszczególnych BTEX w gazie były ok. 10-krotnie niższe w porównaniu do wartości mierzonych w gazie powstającym na składowiskach. Sięgały maksymalnie $24,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (tabela 3).

Tabela 3. Stężenia BTEX i p-cymenu [$\mu\text{g m}^{-3}$] w gazie składowiskowym wchodzącym i wychodzącym z biofiltra

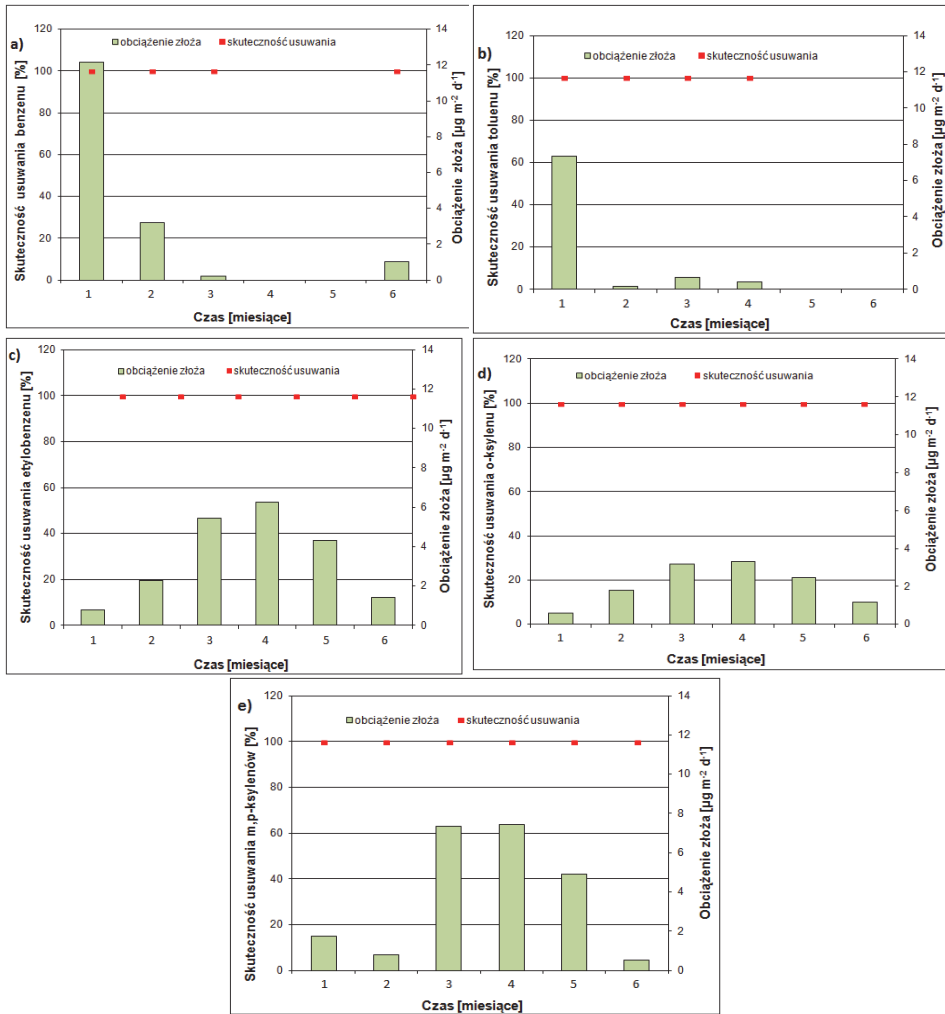
Table 3. Concentration of BTEX and p-cymene [$\mu\text{g m}^{-3}$] in landfill gas, measured in inlet (I) and outlet (O) of biofilter

	Miesiące									
	czerwiec		lipiec		sierpień		wrzesień		październik	
	I	O	I	O	I	O	I	O	I	O
benzen	12,98	<d.l.	2,97	<d.l.	0,21	<d.l.	0	<d.l.	0	<d.l.
toluen	7,83	<d.l.	0,14	<d.l.	0,60	<d.l.	0,37	<d.l.	<d.l.	<d.l.
etylo-benzen	0,83	<d.l.	2,13	<d.l.	4,86	<d.l.	5,99	<d.l.	3,79	<d.l.
o-ksylen	0,64	<d.l.	1,68	<d.l.	2,86	<d.l.	3,16	<d.l.	2,18	<d.l.
m, p-ksyleny	1,84	<d.l.	0,74	<d.l.	6,57	<d.l.	7,12	<d.l.	4,32	<d.l.
p-cymen	24,78	<d.l.	13,83	<d.l.	0,32	<d.l.	7,30	<d.l.	7,23	<d.l.
	Miesiące									
	listopad		grudzień		styczeń		Luty		marzec	
	I	O	I	O	I	O	I	O	I	O
benzen	0,81	<d.l.	2,14	1,76	6,73	<d.l.	<d.l.	<d.l.	6,90	<d.l.
toluen	<d.l.	<d.l.	2,29	<d.l.	7,82	<d.l.	<d.l.	<d.l.	5,20	<d.l.
etylo-benzen	1,13	<d.l.	22,57	<d.l.	24,50	<d.l.	0,82	<d.l.	21,80	<d.l.
o-ksylen	0,93	<d.l.	9,60	2,31	10,20	<d.l.	1,11	0,33	18,60	<d.l.
m, p-ksyleny	0,43	<d.l.	20,76	0,65	23,00	<d.l.	1,35	<d.l.	9,10	<d.l.
p-cymen	6,78	<d.l.	5,73	<d.l.	7,10	0,68	7,9	<d.l.	0,96	<d.l.

<d.l. – poniżej poziomu detekcji

Obciążenia i skuteczności usuwania BTEX w miesiącach od czerwca do listopada przedstawiono na rysunku 3. Wyniki dla miesięcy od grudnia do marca nie zostały pokazane ze względu na ich małą wiarygodność, wynikającą z zamarzania biofiltra.

Na skutek zmiennych warunków klimatycznych (głównie temperatury i ciśnienia), zarówno obciążenia złoża, jak i szybkości usuwania poszczególnych BTEX wahały się w szerokim zakresie. Wszystkie BTEX w miesiącach od czerwca do listopada usuwane były ze 100% efektywnością, czego powodem były zapewne bardzo niskie stężenia BTEX w gazie wprowadzanym do biofiltra.



Rys. 3. Zmiany obciążenia złoża i skuteczności usuwania benzenu (a), toluenu (b), etylobenzenu (c), o-ksylenu (d) i m,p-ksylenów (e) w czasie eksperymentu. Oznaczenia: 1 – czerwiec, 2 – lipiec, 3 – sierpień, 4 – wrzesień, 5 – październik, 6 – listopad

Fig. 3. Changes in benzene (a), toluene (b), ethylbenzene (c), o-xylene (d) m,p-xylenes (e) loading rate and its removal efficiency during the experiment. Numbers mean the following months of the experiment: 1 – June, 2 – July, 3 – August, 4 – September, 5 – October, 6 – November

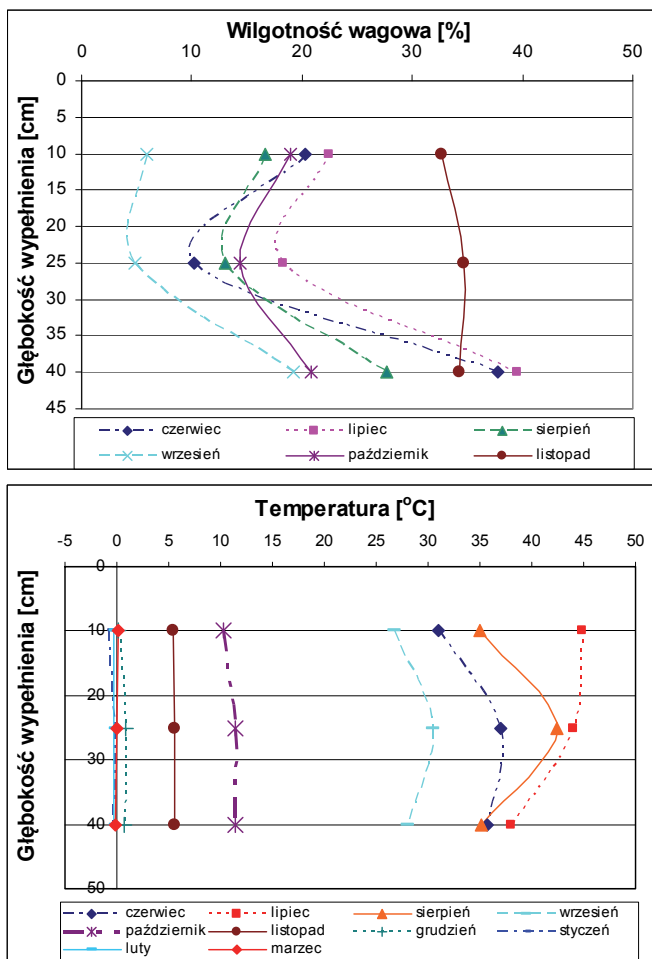
3.2. Zmiany parametrów złoża filtracyjnego

W trakcie eksperymentu analizowano wilgotność i temperaturę w profilu złoża. Od czerwca do września najniższą średnią wilgotność w profilu obserwowano na głębokości 25 cm (wartości wahały się od 3,4 do 18,3%), najwyższą zaś na głębokości 40 cm (wartości wahały się od 19,2 do 39,6%). W listopadzie najwyższą wartość odnotowano w środkowej strefie wypełnienia (rys. 4.a). Profile wilgotności z miesięcy zimowych (grudzień–marzec) nie zostały przedstawione, gdyż w tym czasie woda zawarta w wypełnieniu zamarzała, zmieniając w sposób istotny warunki prowadzenia pomiarów wilgotności metodą TDR.

Średnia temperatura złoża na wszystkich głębokościach wypełnienia wzrastała od czerwca do lipca, a od sierpnia do końca doświadczenia obniżała się (rys. 4.b). W miesiącach od czerwca do września średnia temperatura górnej i dolnej warstwy wypełnienia była zbliżona, podczas gdy najwyższe jej wartości (30,5 do 44°C) obserwowano na głębokości 25 cm (wyjątkiem był lipiec, kiedy najwyższą temperaturę odnotowano na głębokości 10 cm, a najniższą na głębokości 40 cm). Od października do końca trwania eksperymentu średnia temperatura na wszystkich trzech analizowanych głębokościach złoża przyjmowała zbliżone wartości, zaś od grudnia do marca na wszystkich głębokościach wypełnienia biofiltra obserwowano spadek temperatury poniżej 0°C.

3.3. Zmiany ilościowe w zbiorowiskach mikroorganizmów w biofiltrze

Ogólna liczba bakterii w wypełnieniu przed umieszczeniem go w biofiltrze (w próbie kontrolnej) wyniosła średnio $108,01 \times 10^4$ CFU g⁻¹ suchej masy, zaś liczba komórek grzybów była niższa, i sięgała 34×10^2 CFU g⁻¹ suchej masy. Ilość komórek bakterii w materiale wzrosła w trakcie prowadzenia eksperymentu. Największą liczbę bakterii ($214,2 \times 10^6$ CFU g⁻¹ suchej masy) zaobserwowano w 8 miesiącu trwania eksperymentu. Później zaczęła się ona stopniowo obniżać, co wytłumaczyć można spadkiem temperatury złoża w miesiącach zimowych.



Rys. 4. Zmiany wilgotności wagowej i temperatury wypełnienia biofiltra w profilu

Fig. 4. Changes in water content and temperature through the biofilter profile

Liczba komórek grzybów nie wzrastała tak wyraźnie, jak liczba bakterii. Największą liczbę komórek grzybów, wynoszącą $133,75 \times 10^3$ CFU g^{-1} suchej masy, zanotowano po 3 miesiącach trwania eksperymentu. Później utrzymywała się ona na niższym poziomie, wahając się w przedziale $14,2 \times 10^2$ do 50×10^3 CFU g^{-1} suchej masy. Natomiast liczba bakterii z rodzaju *Pseudomonas*, do którego zalicza się wiele ga-

tunków zdolnych do biodegradacji lotnych związków organicznych, w tym BTEX, zmieniała się w trakcie trwania badań, od 0 do $61,5 \times 10^3$ CFU $\text{g}_{\text{s.m.}}^{-1}$, podczas gdy w próbie kontrolnej stwierdzono $16,77 \times 10^2$ CFU g^{-1} suchej masy.

4. Dyskusja

Wyniki badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych wskazują, że proces usuwania węglowodorów aromatycznych prowadzony jest zarówno przez mikroorganizmy wykorzystujące te związki jako podstawowy substrat niezbędny do wzrostu, jak również na drodze komatabolicznej [16, 19]. Mikroorganizmami, które są zdolne do pobierania węgla lub energii z tych związków, są m.in. bakterie z rodzaju *Pseudomonas*. Prowadzony przez nie proces rozkładu jest złożony i może mieć różny przebieg, w wyniku którego powstają takie produkty pośrednie jak katechol, lub metylokatechol. Węglowodory aromatyczne mogą być także częściowo rozkładane przez metanotrofy, czyli mikroorganizmy, dla których źródłem węgla i energii jest metan. W wyniku działania metanotrofów związki te stają się bardziej podatne na biodegradację przez inne mikroorganizmy. Jednak same metanotrofy niczego w tym procesie nie zyskują. Obecność bakterii z rodzaju *Pseudomonas* w złożu biofiltra została potwierdzona podczas badań laboratoryjnych, co sugeruje, że ta ścieżka rozkładu BTEX była aktywna. Świadczyć o tym może również widoczny przyrost liczby bakterii należących do tego rodzaju w trakcie trwania eksperymentu.

Zasysanie gazu składowiskowego z warstwy odpadów w celu zapewnienia ciągłego jego dopływu do biofiltra było przyczyną rozcieńczenia gazu składowiskowego powietrzem dostającym się przez nieuszczelności w układzie doprowadzenia gazu ze składowiska, co kształtowało warunki operacyjne procesu. Skutkiem tego stężenie metanu w dopływie było niskie i zawierało się w przedziale od 1,27 do 2,61% obj. Niskie było również stężenie węglowodorów niemetaanowych w gazie wchodzącym do biofiltra, które dla poszczególnych BTEX mieściło się w przedziale od 0 do $13 \mu\text{g m}^{-3}$. W konsekwencji niskie były również obciążenia biofiltra ładunkiem poszczególnych gazów.

Procesy utleniania zanieczyszczeń w złożu porowatym mogą być limitowane przez wiele czynników różnej natury. Mogą one wiązać się

z oddziaływaniem warunków klimatycznych lub wynikać ze składu chemicznego, uziarnienia i innych właściwości materiału stanowiącego wypełnienie biofiltra. Do głównych czynników zewnętrznych zalicza się temperaturę i opady. W przypadku analizowanego biofiltra otwartego, który poddany był działaniu czynników klimatycznych w różnych porach roku, stwierdzono istotny wpływ temperatury na skuteczność biofiltracji. W miesiącach od kwietnia do listopada skuteczność działania biofiltra była wysoka pomimo, że temperatura złoża wahała się w szerokim zakresie od 5,5 do 42,3°C, wykraczając poza wartości z zakresu uznawanego za optymalny dla rozwoju większości gatunków wykorzystywanych w biofiltracji, a naturalnie rozwijających się w środowisku. Inhibujący wpływ temperatury zaznaczył się dopiero w miesiącach zimowych, w których temperatura złoża spadała poniżej 0°C. Skutkowało to zamrożeniem wody zawartej w porach materiału filtracyjnego, w efekcie czego następowało zatrzymanie migracji gazu przez złożę oraz wzrost ciśnienia w przestrzeni pod biofiltrem i w przewodach doprowadzających gaz. Wiązało się to z niekontrolowaną ucieczką gazu z biofiltra, która powodowała uciążliwość zapachową w jego otoczeniu. Z podobnym problemem zetknęli się także Gebert i Gröngröft [20] podczas badań prowadzonych na wielowarstwowym biofiltrze polowym umieszczonym na składowisku w Hamburgu (Niemcy). Obserwowali oni zamrażanie powierzchniowej strefy wypełnienia biofiltra, do głębokości 20 cm. Całkowity zanik procesu utleniania metanu lub jego znaczące obniżenie obserwowali również Zeiss [21] i Einola i in. [22] w bionadkładach składowisk w strefie borealnej. W celu rozwiązania tego problemu Zeiss [22] sugerował potrzebę doprowadzenia ciepła do biofiltra. Jak wskazują badania Kettunena i in. [23] dla zapewnienia procesu utleniania metanu wystarczy dogrzać złożę do temperatury kilku stopni Celsjusza, gdyż proces metanotroficzny w warstwie złożonej z kompostu z osadów ściekowych zmieszanego z odpadami papierniczymi i korą lub piaskiem obserwowany był już w temperaturach 4–6°C.

W miesiącach letnich (od czerwca do września) najwyższe średnie miesięczne temperatury odnotowano na głębokości 25 cm. Zróżnicowanie temperatur w profilu w tym okresie może świadczyć o zwiększonej aktywności mikroorganizmów utleniających związki zawarte w gazie składowiskowym w środkowej warstwie złoża. W pozostałych miesiącach nie obserwowano wyraźnych zmian temperatur w profilu złoża.

Począwszy od grudnia aż do marca temperatura na wszystkich badanych głębokościach spadała poniżej 0°C. Zróżnicowanie temperatur w złożu obserwowali również Gebert i Gröngröft [20] w biofiltrze polowym na składowisku w Niemczech. Jednak w badanym przez nich złożu najwyższe temperatury w miesiącach letnich zanotowano w warstwie powierzchniowej do głębokości 5 cm, zaś w miesiącach zimowych w strefie dolnej biofiltra. Spadek temperatury poniżej 0°C miał miejsce tylko w warstwie powierzchniowej. Inny rozkład temperatury w profilu złoża w porównaniu do wyników uzyskanych w badaniach własnych mógł być spowodowany budową złoża filtracyjnego, które składało się z kilku warstw o zróżnicowanym składzie granulometrycznym i zawartości materii organicznej. Parametry te determinują właściwości cieplne, takie jak pojemność cieplna, czy przewodnictwo ciepła. Inną przyczyną może być posadowienie biofiltra badanego przez Gebert i Gröngröft [20] bezpośrednio na powierzchni składowiska, a nie nad jego powierzchnią, jak to miało miejsce w przypadku badań własnych.

5. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że czynnikiem limitującym proces usuwania metanu i jednopierścieniowych węglowodorów BTEX w warunkach rzeczywistych była temperatura złoża, która w miesiącach zimowych spadała poniżej 0°C w całym profilu biofiltra. Skutkiem tego było zamarzanie wody zawartej w porach wypełnienia, co uniemożliwiało przepływ gazu przez biofiltr. W pozostałych porach roku, w których średnia temperatura złoża wahała się od 5,5 do 42,3°C, biofiltr działał ze 100% skutecznością usuwania BTEX, przy średnim obciążeniu złoża ich sumarycznym ładunkiem wynoszącym 26,75 $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ oraz sięgającą średnio 42% skutecznością usuwania metanu, przy średnim obciążeniu złoża jego ładunkiem wynoszącym 14,6 $\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń można tłumaczyć rozcieńczeniem gazu oraz zasysaniem powietrza do wnętrza biofiltra wraz z gazem składowiskowym. Ze względu na tak wysoką skuteczność niemożliwa była ocena wpływu stężenia BTEX lub obciążenia powierzchni złoża na skuteczność procesu w warunkach polowych oraz wyliczenie szybkości ich usuwania w odniesieniu do jednostkowej powierzchni złoża.

Badania były finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, w ramach realizacji projektu badawczego nr N N523 741340, pt: „Usuwanie wybranych lotnych związków organicznych z gazu składowiskowego metoda biofiltracji”.

Literatura

1. **Gawłowski S., Listowska-Gawłowska R., Piecuch T.:** *Bezpieczeństwo energetyczne kraju*. Koszalin 2010.
2. **Piementel D.:** *Energy production from maize*, Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development. 7(2), 15–22 (2012).
3. **Ciais P., C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, C. Jones, C. LeQuéré, R.B. Myneni, S. Piao, P. Thornton:** *Carbon and Other Biogeochemical Cycles*. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. IPCC 2013, IPCC Assessment Report, Chapter 6, Carbon and other Biochemical Cycles 2013.
4. **Frankenberg C., Aben I., Bergamaschi P., Dlugokencky E.J., van Hees R., Houweling S., van der Meer P., Snel R., Tol P.:** *Global column-averaged methane mixing ratios from 2003 to 2009 as derived from SCIAMACHY: Trends and variability*. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 116(D4) (2011), DOI: 10.1029/2010JD014849
5. **Krajewski P.:** *Food safety and sustainable development*, Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development. 9(2), 79–86 (2014).
6. **Bielińska E.J., Futa B., Baran S., Pawłowski L.,** *Eco-energy anthropopressure in the agricultural landscape*, Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development. 9(1), 99–111 (2014).
7. **Siemek S., Nagy S., Siemek P.:** *Challenges for Sustainable Development: The Case of Shale Gas Exploitation in Poland*. *Problemy Ekorozwoju /Problems of Sustainable Development*. 8(1), 91–104 (2013).
8. **Mazurczak M., Sówka I., Zwoździak J.:** *Wybrane aspekty środowiskowe i technologiczne związane z rozpoznaniem i wydobywaniem gazu ziemnego z łupków*. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection)*. 15, 2496–2509 (2013).
9. **Huber-Humer M., Gebert J., Hilger H.:** *Biotic systems to mitigate landfill methane emissions*. *Waste Manage. Res.* 26, 33–46 (2008).

10. **Pawłowska M.:** *Rola biofiltracji w kontroli emisji gazu składowiskowego w świetle zaleceń dyrektywy UE w sprawie składowania odpadów.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 303–314 (2011).
11. **Staszewska E. Pawłowska M.:** *Control of landfill gases emission with particular emphasis on BTEX.* Ecological Chemistry and Engineering. 19(2), 239–248 (2012).
12. **Pawłowska M., Stępniewski W.:** *Biochemical reduction of methane emission from landfills.* Environmental Engineering Science. 23(4), 666–672 (2006).
13. **Cao Y., Piecuch I.:** *The Role of the State in Achieving Sustainable Development in Human Capital, Technology and Environmental Protection.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 14, 314–328 (2012).
14. **Udo V., Pawłowski A.:** *Human progress towards equitable sustainable development – part II, Empirical exploration of sustainable development.* Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development. 6(2), 33–62 (2011).
15. **Schweigkofler M., Niessner R.:** *Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC–MS/AES analysis.* Environmental Science and Technology. 33, 3680–3685 (1999).
16. **Schuetz C., Bogner J., Chanton J., Blake D., Morcet M., Kjeldsen P.:** *Comparative oxidation and net emissions of methane and selected non-methane organic compounds in landfill cover soils.* Environmental Science and Technology. 37(22), 5150–5158 (2003).
17. **Kim K.H., Shonb Z.H., Kim M.Y., Sunwoo Y., Jeon E.C., Honge J.H.,** *Major aromatic VOC in the ambient air in the proximity of an urban landfill facility.* Journal of Hazardous Materials. 150, 754–764 (2008).
18. **Tassi F., Montegrossi G., Vaselli O., Liccioli C., Moretti S., Nisi B.,** *Degradation of C2-C15 Volatile organic compounds in a landfill cover soil.* Science of the Total Environment. 407, 4513–4525 (2009).
19. **Pawłowska M.:** *Mitigation of Landfill Gas Emission.* CRC Press, Taylor&Francis Group 2014.
20. **Gebert J., Gröngröft A.:** *Performance of a passively vented field-scale biofilter for the microbial oxidation of landfill methane.* Waste Manage. 26, 399–407 (2006).
21. **Zeiss C.A.:** *Accelerated methane oxidation cover systems to reduce greenhouse gas emission from MSW landfills in cold-semi arid regions.* Water Air Soil Poll. 176, 285–306 (2006).

22. **Einola J-K., Kettunen R.H., Rintala J. A.:** *Responses of methane oxidation to temperature and water content in cover soil of a boreal landfill.* Soil Biol. Biochem. 39(5), 1156–1164 (2007).
23. **Kettunen R., Einola J-K. M., Rintala J.A.:** *Landfill methane oxidation in engineered soil columns at low temperature.* Water, Air Soil Poll. 177, 313–334 (2006).

Minimization of Methane and Selected Aromatic Hydrocarbons Emissions from Municipal Landfill in Biofilters – a Field Study

Abstract

Discussion on counteracting the greenhouse effect focused on the reduction of CO₂ emissions mainly from the fossil fuel burning. There is often forgotten that the important role in greenhouse effect play other gases, such as methane, but its production is weakly associated with the combustion of fossil fuels. The global warming potential for methane is approx. 25-fold higher than that of CO₂. Methane is located at second place on the list of the substances responsible for rising the temperature of the Earth' atmosphere. Taking into account the global action towards prevention the climate changes, a reduction of methane emissions should be enhanced. It could significantly improve the atmospheric air quality.

The aim of the study was to evaluate the efficiency of bio-oxidation of methane and selected aromatic hydrocarbons emitted from municipal solid waste landfills. The research was carried out under field scale for 10 months, from early summer to early spring. An open type biofilter worked at variable loading rate of landfill gas and under different climatic conditions. Due to the low gas pressure inside the waste body, the gas suction was applied to provide a continuous gas flow to the biofilter. This was resulted in landfill gas dilution by atmospheric air migrating through the leakiness in the gas supply system.

The study showed that the temperature was limiting factor in the processes of bio-oxidation of methane and monoaromatic hydrocarbons such as BTEXs in field scale biofilter. During winter season the realbed temperature fall below 0°C throughout the whole profile of the biofilter. This led to the freezing of the water contained in the soil pores, which prevented the flow of gas along the biofilter. In other seasons, where the average bed temperature ranged from 5.5 to 42.3°C, biofilter worked reaching the 100% efficiency of BTEXs removal, at average mass loading rate of 26.75 ug BTEXs m⁻² d⁻¹, and 42% efficiency

of methane removal at average mass loading rate of $14.6 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. High efficiencies of volatile organic compounds (VOCs) removal from landfill gas can be explained by dilution of gas stream entering the biofilter with the atmospheric air. Calculation of elimination capacity of particular VOCs and the evaluation of the impact of VOCs concentration on removal efficiencies was impossible due to their total oxidation in the biofilter.

Słowa kluczowe:

biofiltracja, BTEX, metan, składowiska odpadów,

Keywords:

biofiltration, BTEXs, methane, municipal solid waste landfill