

# WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA

## INSTRUKCJA DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH

### FIZYKOCHEMIA ODPADÓW

TOŚ II rok

### CHEMIA ODPADÓW

IŚ II rok

Opracowanie: dr inż. Emilia den Boer  
dr inż. Marta Sebastian  
mgr inż. Anna Joczyn  
mgr inż. Henryk Małysa

Wrocław, 2020

## Spis treści

1. Badania składu sitowego odpadów
2. Badania składu morfologicznego odpadów
3. Badania składu chemicznego odpadów
  - 3.1. Oznaczenie ubytków masy w 105°C, 550°C i 800°C
  - 3.2. Oznaczenie azotu ogólnego
  - 3.3. Wykonanie i badania składu chemicznego wyciągu wodnego z odpadów
  - 3.4. Oznaczanie zawartości olejów i tłuszczów (ekstrakt eterowy)
  - 3.5. Oznaczenie metali, fosforu ogólnego i krzemionki
  - 3.6. Oznaczanie ciepła spalania
  - 3.7. Analiza termiczna
4. Literatura i materiały pomocnicze

## ZAŁĄCZNIKI

1. *Załącznik nr 1.* Harmonogram ćwiczeń
2. *Załącznik nr 2.* Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu<sup>2)</sup> (Dz. U. z dnia 7 lipca 2008 r.)
3. *Załącznik nr 3.* Przykładowe wartości opałowe odpadów

## Wprowadzenie

Zakres ćwiczeń obejmuje badania składu fizyczno-chemicznego zmieszanych odpadów komunalnych, interpretację wyników badań i na ich podstawie zaproponowanie sposobu postępowania z odpadami.

Wszystkie ćwiczenia wykonywane są dla tej samej próbki odpadów i przeprowadzane będą kolejno:

1. Analiza opisowa odpadów
2. Analiza sitowa (frakcyjna)
3. Analiza morfologiczna (grupowa)
4. Analiza chemiczna wybranych frakcji sitowych
5. Opracowanie wyników badań wraz z wnioskami
6. Prezentacja wyników badań

Harmonogram pracy w laboratorium przedstawiono w załączniku 1.

Przebieg pracy, sposób i dokładność ważenia, zapis wyników pomiarów proszę wykonywać zgodnie z ustaleniami prowadzącego ćwiczenie.

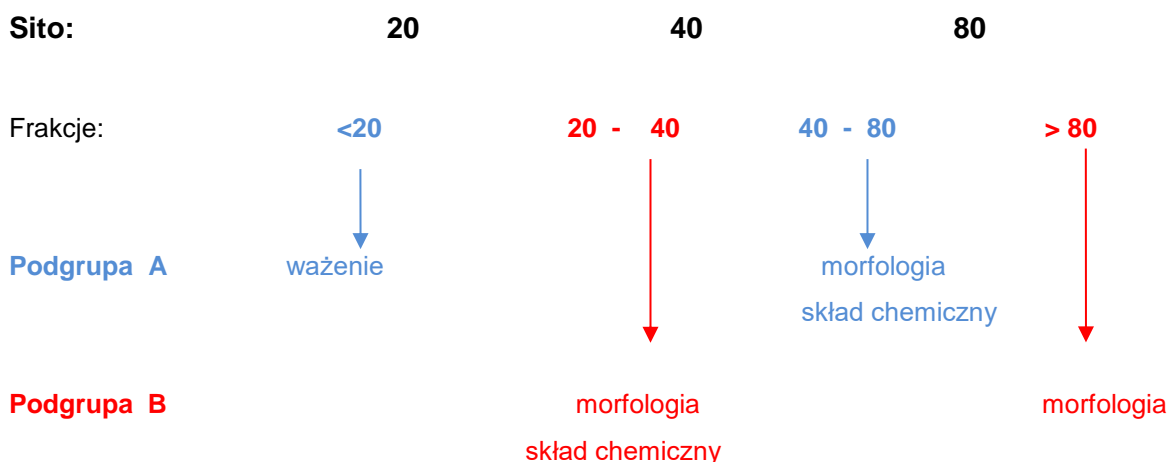
Prace w laboratorium należy prowadzić z zachowaniem zasad i przepisów BHP (środki ochrony osobistej to: obowiązkowo fartuch ochronny, rękawice, maseczka przeciwpyłowa, okulary).

### 1. Badania składu sitowego odpadów

Sposób wykonania tych i kolejnych badań jest zgodny z opublikowaną na stronie Ministerstwa Ochrony Środowiska „Metodyką badań składu sitowego, morfologicznego i chemicznego odpadów komunalnych” [1].

Do badań wykorzystujemy sита o oczkach 20x20 mm, 40x40 mm, 80x80mm (dalszej części instrukcji rozmiar sit będzie podawany bez jednostek, jako 20, 40 i 80).

Schemat pracy (z podziałem grupy ćwiczeniowej na dwie podgrupy)



## 2. Badania składu morfologicznego odpadów

Badania wykonuje się zgodnie z metodologią SWA-Tool, opisaną w [1], oznaczając ilościowo (wagowo) udział poszczególnych grup odpadów w danej frakcji sitowej.

Podział odpadów na poszczególne kategorie i podkategorie zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Kategorie odpadów, zgodnie z metodologią SWA-Tool, wg [1]

<b>KATEGORIA GŁÓWNA</b>	<b>PODKATEGORIA</b>
ODPADY ULEGAJĄCE BIODEGRADACJI	Odpady kuchenne, stołówkowe
	Odpady z ogrodów/parków
	Inne odpady ulegające biodegradacji
DREWNO	Drewno nie poddane obróbce
	Drewno poddane obróbce
PAPIER I TEKTURA	Papier nie ulegający biodegradacji
	Papier/tektura opakowaniowe
	Gazety
	Pozostały papier/tektura nieopakowaniowe
TWORZYWA SZTUCZNE	Woreczki z tworzyw - opakowaniowe
	Woreczki z tworzyw -nieopakowaniowe
	Butelki/słoiki z tworzyw opakowaniowe
	Pozostałe opakowania z tworzyw
	Tworzywa nieopakowaniowe
SZKŁO	Opakowaniowe pojemniki szklane-BIAŁE
	Opakowaniowe pojemniki szklane-BRAZOWE
	Opakowaniowe pojemniki szklane-INNE
	Szkło nieopakowaniowe
TEKSTYLIA	Odzież
	Tekstylia inne niż odzież
METALE	Opakowania żelazne
	Opakowania nieżelazne
	Inne odpady żelazne
	Inne odpady nieżelazne
ODPADY NIEBEZPIECZNE	Baterie/Akumulatory
	Pozostałe odpady niebezpieczne
PRZEDMIOTY WIELOMATERIAŁOWE (KOMPOZYTY)	Opakowania wielomateriałowe
	Przedmioty wielomateriałowe nie będące opakowaniami
	Odpady zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego
INERTNE	Gleba i kamienie
	Pozostałe inertne
INNE KATEGORIE	Pieluchy
	Odpady z ochrony zdrowia
	Pozostałe
ODPADY DROBNE	Frakcja < 10 mm w tym: piasek, pyły, popiół, drobne cząstki organiczne, nasiona, łuski

### 3. Badania składu chemicznego odpadów

Po wykonaniu morfologii odpadów badania składu chemicznego będą wykonywane dla dwóch prób:

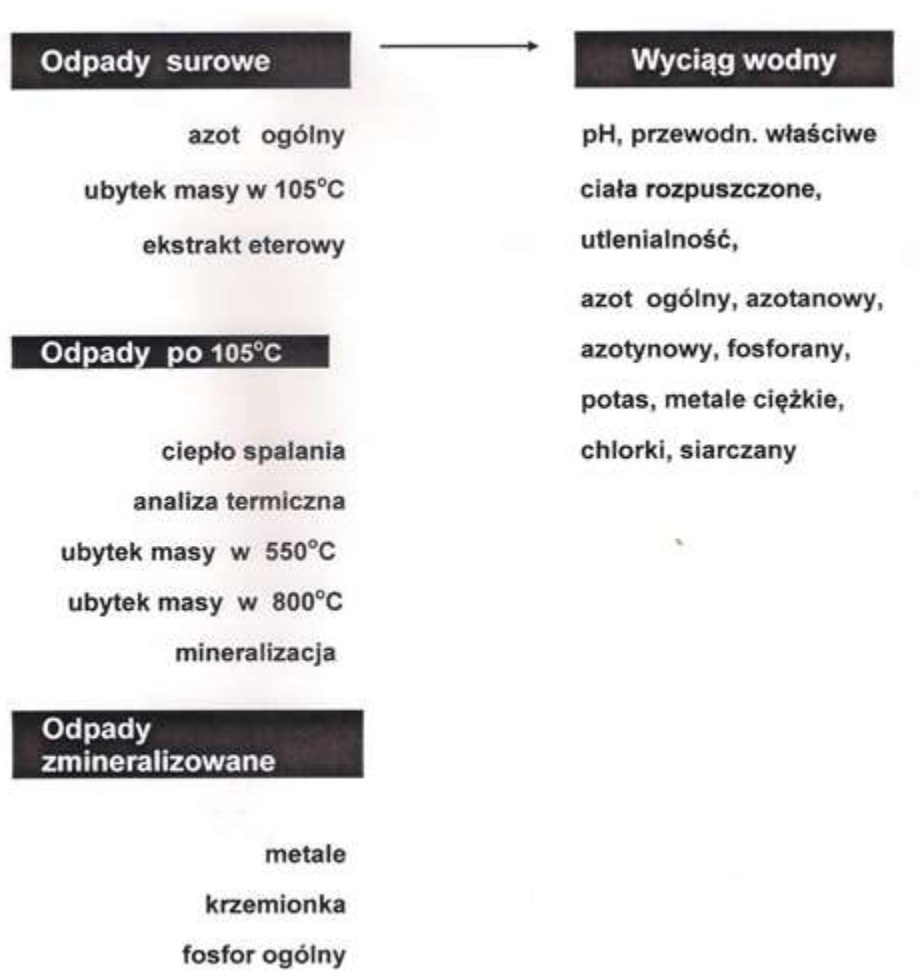
frakcja 40-80 mm będzie analizowana przez podgrupę A

frakcja 20-40 mm będzie analizowana przez podgrupę B

Do badań należy przygotować próbę uśrednioną, składającą się z poszczególnych kategorii (kuchenne, ogrodowe, tekstylia, drewno, kompozyty, tworzywa sztuczne, itd.) w proporcjach wynikających z analizy morfologicznej, po odrzuceniu szkła, metali i odpadów inertnych.

Próbkę (ok. 300 g) należy rozdrobnić, wymieszać, zamknąć w szczelnym naczyniu.

Z tak przygotowanej mieszaniny przygotować naważki na kolejne oznaczenia, zgodnie z poniższym schematem i harmonogramem – załącznik 1



### 3.1. Oznaczenie ubytku masy w 105°C (uwodnienie), 550°C (zawartość masy organicznej) i 800°C (zawartość popiołu)

#### Oznaczenie uwodnienia

Na wadze analitycznej (dokładność 0,1 mg) zważyć oznakowany, pusty krystalizator, a następnie krystalizator z naważką odpadów surowych. Wstawić do suszarki ustawionej na temp. 105°C.

Naważyć równolegle dwie próby !

Po wysuszeniu próbek odpadów do stałej masy, zważyć krystalizatory z wysuszonymi odpadami. Zawartość jednego krystalizatora (wg instrukcji prowadzących) przeznaczyć do dalszych badań a drugi, po zważeniu, wstawić do pieca ustawionego na 550°C, w celu oznaczenia masy organicznej.

Z uzyskanych dwóch wyników ważenia obliczyć uwodnienie (wartość średnia w %).

#### Oznaczenie masy organicznej

Zważyć krystalizator z wyprażoną po piecu w 550°C próbką odpadów, obliczyć masę organiczną w % w suchej masie odpadów (%sm)

#### Oznaczenie popiołu

Okolo 1 g suchej (po 105°C) i zmielonej próbki odpadów naważyć do wyprażonych i zważonych (na wadze analitycznej z dokładnością 0,001 g) tyglach porcelanowych. Wstawić do pieca i prażyć przez okres ok. 1 godziny w temperaturze 800°C do uzyskania stałej masy.

Po wyprażeniu i ostudzeniu tygli z próbką w ekscyatorze, zważyć i obliczyć zawartość popiołu w % sm.

### 3.2. Oznaczenie azotu ogólnego

Azot ogólny w odpadach składa się głównie z azotu amonowego i azotu organicznego, który w trakcie mineralizacji przechodzi w formę azotu amonowego. Oznaczamy go:

- przez destylację do wody, gdy jego ilość wynosi mniej niż 2 mg/dm<sup>3</sup> (oznaczenie kolorymetryczne z odczynnikiem Nesslera) lub
- destylację do 0,1 n HCl lub 4% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> gdy zawartość azotu amonowego przekracza 2 mg/dm<sup>3</sup> (oznaczenie przez miareczkowanie).

W przypadku analizowanych frakcji odpadów (20-40mm i 40-80mm) przewiduje się większą niż 2 mg/dm<sup>3</sup> zawartość azotu amonowego

#### Wykonanie oznaczenia

Na wadze analitycznej odważyć ok. 3 g odpadów surowych (dokładność 0,1 mg) i umieścić w kolbie okrągłodennej. Do kolby dodać 10 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ostrożnie zamieszać. Następnie dodać 5 cm<sup>3</sup> 10% CuSO<sub>4</sub> i ponownie zamieszać.

Próbkę zmineralizować, umieszczając kolbę w koszu grzejnym pod wyciągiem.

Po mineralizacji próbę należy przedestylować według poniższej instrukcji:

- A. W pierwszym etapie zmineralizowaną próbkę należy przenieść ilościowo do kolby destylacyjnej. W tym celu należy przygotować tryskawkę z 50-100cm<sup>3</sup> wody destylowanej, służącej do splukiwania kolby po mineralizacji. Splukiwanie należy rozpocząć od lejka. Lejek należy opłukać nad kolbą, z zewnętrznej i wewnętrznej strony. W następnym kroku należy splukiwać od góry kolbę okrągłodenną i mieszać jej zawartość, aby rozpuścić osad przywarły do ścianek kolby. Roztwór po splukiwaniu należy wlać do kolby destylacyjnej. Proces splukiwania powtórzyć kilkakrotnie (należy wykorzystać całą wodę z tryskawki). Jeżeli na ściankach kolby pozostał osad można wrzucić do niej kilka kawałków potłuczonej porcelanki i mieszać tak długo aż osad się rozpuści.

Po zakończeniu spłukiwania do kolby destylacyjnej należy dodać kilka kropel fenoloftaleiny.

- B. W drugim etapie należy przygotować aparat destylacyjny. Destylacja azotu odbywa się w automatycznym aparacie do destylacji z parą wodną (VELP UDK 149). Aparat należy uruchomić głównym włącznikiem znajdującym się z prawej strony urządzenia. Jednocześnie należy odkręcić wodę do chłodzenia. Po uruchomieniu aparatu należy odczekać 3 min aż urządzenie będzie gotowe do pracy.

Gotowość aparatu do pracy zostanie zasygnalizowana sygnałem dźwiękowym. Przed rozpoczęciem właściwej destylacji aparat należy przepłukać wodą destylowaną. W tym celu w aparacie z lewej strony należy opuścić blokadę (1) i umieścić pustą kolbę destylacyjną (2). Z prawej strony należy zamontować pusty odbieralnik (3). W odbieralniku należy umieścić przewód odpływowy (4) (patrz fotografia). Po zamknięciu klapy zabezpieczającej (5) na wyświetlaczu (6) należy ustawić parametry płukania według następującej procedury:

Menu → płukanie → czas płukania (3 min), objętość H<sub>2</sub>O (80cm<sup>3</sup>) → confirm (potwierdź) → start

Po zakończeniu płukania należy wyjąć oraz umyć kolbę destylacyjną oraz odbieralnik.

UWAGA- Kolba destylacyjna jest gorąca! Do jej demontażu należy skorzystać z łapki silikonowej.



- C. W trzecim etapie prowadzi się właściwą destylację. Z lewej strony aparatu należy umieścić kolbę destylacyjną z roztworem po mineralizacji. Z prawej strony aparatu należy umieścić odbieralnik i włożyć do niego przewód odprowadzający. Do odbieralnika należy dodać kilka kropel wskaźnika Taschiro.

Po zamknięciu klapy zabezpieczającej na wyświetlaczu należy ustawić program destylacji według następującej procedury:

Menu → pojedyncza destylacja → metoda FIZYKOCHEMIA (40cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, 40cm<sup>3</sup> NaOH, 30cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) → confirm (potwierdź) → start

W czasie destylacji należy kontrolować przebieg procesu. Po dodaniu NaOH zawartość kolby destylacyjnej powinna zmienić zabarwienie na kolor różowy, a następnie na czarny. W przypadku braku odbarwienia próby należy zatrzymać proces (czerwona ikona na wyświetlaczu aparatu) i zwiększyć ilość NaOH.

Po procesie zawartość odbieralnika należy zmiareczkować 0,2n HCl wobec wskaźnika Taschiro do stałej barwy ciemnofioletowej.

*Ilość azotu ogólnego należy obliczyć wiedząc, że  $1\text{ cm}^3\ 0,1\text{ n HCl} = 1,4\text{ mg N}$ .*

*Wynik należy podać w  $\text{mgN}_{\text{og}}/\text{kg}_{\text{sm}}\text{ odpadów}$ .*

- D. W końcowym kroku należy zdemontować, umyć i ponownie zamontować kolbę destylacyjną i odbieralnik a następnie uruchomić proces płukania (jak w punkcie B).

UWAGA- Kolba destylacyjna jest gorąca! Do jej demontażu należy skorzystać z łapki silikonowej.

### 3.3. Wyciąg wodny

Na wadze technicznej (dokładność 0,1 g) odważyć 70-80 g odpadów surowych do wytarowanego pojemnika o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, dodać wodę destylowaną w ilości 100 cm<sup>3</sup> na każde 10 g odpadów surowych (proporcja 1:10). Pojemnik szczelnie zamknąć i umieścić na wytrząsarce na 24 godziny. Po 24- godzinnym kontakcie próby z wodą, przesączyć ją przez sączonek twardy. Po przesączeniu próby wykonać przewidziane analizy, zgodnie z metodyką podaną przez prowadzących, opisaną w skrypcie „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody” [2].

Wyniki oznaczeń podać w mg/dm<sup>3</sup> (g/m<sup>3</sup>).

### 3.4. Oznaczenie ekstraktu eterowego

Za tłuszcze i oleje mineralne w odpadach przyjęto uważać umownie takie substancje, które ekstrahują się eterem naftowym (o temperaturze wrzenia 40-65°C) z zakwaszonej kwasem mineralnym próbki odpadów. W oznaczeniu tym określa się grupę związków o podobnej rozpuszczalności w eterze, takich jak lecytyny, cholina, węglowodory szeregu tłuszczowego, produkty destylacji ropy naftowej itp. Nie zakwaszenie odparowywanej próbki powoduje nieoznaczenie w niej soli kwasów tłuszczowych [3].

#### Wykonanie oznaczenia

Na wadze analitycznej odważyć ok. 5 g odpadów surowych (dokładność 0,1 mg) i umieścić w parownicy szklanej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Następnie odpady zakwaszyć do pH ok. 1 (kontrola pH wobec papierka uniwersalnego) kwasem solnym 1+ 2. Próbę stopniowo odparować na łaźni wodnej.

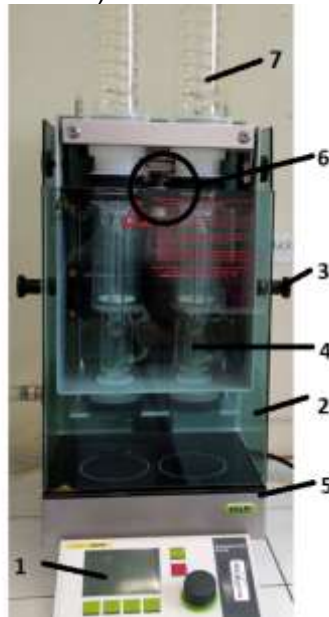
Odparowaną, zakwaszoną próbkę odpadów przenieść ilościowo z parowniczką do gilzy ekstrakcyjnej za pomocą odtłuszczonej bibuły lub waty zwilżonej eterem.

Tak przygotowane odpady należy poddać procesowi ekstrakcji według poniższej instrukcji:

- A. Przy użyciu specjalnych szczypców należy zważyć pustą kolbę ekstrakcyjną.
- B. W pierwszym etapie należy przygotować aparat Soxhleta. Ekstrakcja tłuszczów prowadzona jest w automatycznym aparacie Soxhleta BUCHI E-812. Aparat należy uruchomić głównym włącznikiem znajdującym się z prawej strony urządzenia. Jednocześnie należy odkręcić wodę do chłodzenia. Na wyświetlaczu urządzenia (1) należy wcisnąć klawisz *Up*, który spowoduje podniesienie szyby bezpieczeństwa (2). W takiej pozycji możliwe jest otwarcie aparatu poprzez pociągnięcie go „do siebie” przy pomocy ręcznych uchwytów (3). Następnie w komorze ekstrakcyjnej (4) należy umieścić gilzę ekstrakcyjną i zamknąć aparat. W kolejnym kroku poprzez podniesienie szyby możliwy jest montaż zważonych kolb ekstrakcyjnych na płycie grzewczej aparatu (5). Po ręcznym opuszczeniu szyby należy wcisnąć klawisz *Down*, który spowoduje uszczelnienie całego układu ekstrakcyjnego. W zależności od poziomu odpadów w gilzie pokręteł



ustawia się poziom czujnika optycznego (6). Następnie przez chłodnicę aparatu (7), przy pomocy lejki, wlewa się eter naftowy. Ilość eteru musi delikatnie przewyższać ustawiony poziom czujnika optycznego (biała linia).



- C. W kolejnym kroku należy aktywować kolumny ekstrakcyjne oraz wybrać odpowiedni program ekstrakcji. W tym celu na wyświetlaczu głównym należy ustawić:

Menu → Occupied positions → Do you want to occupy all positions? → Yes

Menu → File → Open → DYDAKTYKA

START

Ustawiony program obejmuje 2 etapy ekstrakcji: ekstrakcję i suszenie.

Proces ekstrakcji polega na podgrzewaniu eteru, który paruje i skrapla się do komory ekstrakcyjnej w której znajduje się gilza z odpadami. Po osiągnięciu zadanego czujnikiem optycznym poziomu przelania otwiera się magnetyczny zawór szklany, a eter z wyekstrahowaną cieczą ponownie spływa do kolby ekstrakcyjnej. Powyższy cykl powtarzany jest kilkakrotnie.

Etap suszenia polega na odparowywaniu eteru z kolby oraz gromadzeniu go w specjalnym zbiorniku, co umożliwi odzysk rozpuszczalnika i jego ponowne wykorzystanie.

Cały proces trwa ok. 1,5-2h.

- D. Zakończenie ekstrakcji zostanie zasygnalizowane sygnałem dźwiękowym. Na wyświetlaczu pojawi się komunikat: *Extraction complete* i strzałka ◀.

Następnie pojawi się zapytanie dotyczące opróżnienia zbiornika na rozpuszczalnik: *Do you want to empty the solvent tank?* Na tym etapie należy umieścić przewód odprowadzający (8) w pustej butelce i potwierdzić klawiszem Yes. Rozpuszczalnik zostanie odprowadzony z aparatu.

Po upływie ok. minuty możliwe będzie podniesienie szyby bezpieczeństwa klawiszem *Up*. Po podniesieniu szyby należy wyjąć kolbki ekstrakcyjne oraz gilzy (patrz punkt B). Po opróżnieniu aparatu klawiszem *Down* należy opuścić szybę bezpieczeństwa, wyłączyć aparat głównym włącznikiem oraz zakręcić wodę do chłodzenia.

- E. Kolby po ekstrakcji należy wysuszyć w suszarce w temperaturze 105°C do odparowania reszty rozpuszczalnika. Po ostudzeniu w eksykatorze kolbkę należy ponownie zważyć.

Z różnicy masy kolby przed i po procesie ekstrakcji należy obliczyć ilość tłuszczów i olejów w mg/kg<sub>sm</sub>.

### 3.5. Oznaczenie metali, fosforu ogólnego i krzemionki

Oznaczenia wykonuje się z wysuszonej w 105°C próbki odpadów, zmielonej i zmineralizowanej. W tym celu na wadze analitycznej odważyć ok. 0,5 g zmielonych odpadów (z dokładnością 0,1 mg), naważkę umieścić w kolbie Kiejdahla o pojemności 250 cm<sup>3</sup>. Do kolby dodać kolejno 5 cm<sup>3</sup> stężonego HNO<sub>3</sub> i 5 cm<sup>3</sup> stężonego HClO<sub>4</sub> (kwas nadchlorowy).

Próbkę bardzo delikatnie wymieszać i mineralizować w koszu grzewczym pod wyciągiem do białych dymów. Próbkę ostudzić, dodać około 50–60 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i odgotować do objętości około 20 cm<sup>3</sup>. Po ostygnięciu przesączyć przez sączone twarde ilościowy do kolby miarowej o pojemności 100 lub 200 cm<sup>3</sup>. W razie konieczności **oznaczyć wagowo krzemionkę** (pozostałość po mineralizacji), spalając sączone w piecu, w temp. 1100°C.

W uzyskanym przesączu oznaczyć metale oraz fosforany.

#### Oznaczanie fosforanów

Do cylindra miarowego o pojemności 100 cm<sup>3</sup> wlać 5 cm<sup>3</sup> zmineralizowanej próby, dodać 1 kroplę fenoloftaleiny, zamieszać. Dodawać kroplami 20% NaOH do momentu uzyskania różowego zabarwienia, mieszając roztwór po każdej kropli. Cylinder uzupełnić wodą destylowaną do 100 cm<sup>3</sup> i zamieszać. Dodać kolejno: 1 cm<sup>3</sup> kwasu askorbinowego, zamieszać, 2 cm<sup>3</sup> odczynnika mieszanego, zamieszać.

Po 15 min. oznaczyć fosforany przy użyciu spektrofotometru. Kolor roztworu – niebieski.

*Uwaga: Jeżeli zabarwienie roztworu jest zbyt ciemne należy wykonać oznaczenie z mniejszej ilości, np. z 1 cm<sup>3</sup>. W razie konieczności rozcieńczyć próbkę 1 : 10 i pobrać do analizy 5 lub 1 cm<sup>3</sup> rozcieńczonego roztworu. Jeżeli z kolei próbka jest za jasna, powtórzyć oznaczenie z większej ilości próby, np. 10 lub 20 cm<sup>3</sup>.*

Uzyskany wynik przeliczyć na mg P<sub>og</sub>/ kg sm

**Metale** (Me, w tym potas) oznacza się w Laboratorium Analitycznym. Dostarczony wynik należy przeliczyć na mg Me/kg sm.

#### Właściwości nawozowe badanej frakcji odpadów

Po oznaczeniu masy organicznej próbek, zawartości w nich azotu ogólnego, fosforu ogólnego oraz znając zawartość metali (potas, chrom, nikiel i in.) należy ocenić przydatność badanej frakcji odpadów pod względem przydatności nawozowych (NPK).

Ocenę sporządzić na podstawie tabeli 2, materiałów z wykładu i Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (*Załącznik nr 2*).

Tabela 2. Wymagania jakościowe dotyczące nawozów organicznych oraz środków wspomagających uprawę roślin, wg załącznika 2

Parametr	Jednostka	nawozy	środki wspomagające
Subst. organ.	% sm	≥ 30	
Nikiel, Ni	mg/kg sm	≤ 60	≤ 60
Chrom, Cr	mg/kg sm	≤ 100	≤ 100
Cynk, Zn	mg/kg sm	-	-
Miedź, Cu	mg/kg sm	-	-
Ołów, Pb	mg/kg sm	≤ 140	≤ 140
Kadm, Cd	mg/kg sm	≤ 5	≤ 5
Rtęć	mg/kg sm	≤ 2	≤ 2
Potas, K <sub>2</sub> O	% masy	≥ 0,2	-
Fosfor, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% masy	≥ 0,2	-
Azot, N	% masy	≥ 0,3	-

### 3.6. Oznaczanie ciepła spalania

Odpady komunalne są jednym ze źródeł zasobów energetycznych, co można wykorzystać do produkcji paliwa alternatywnego. Zwykle stosuje się mieszaninę dwóch - trzech kategorii odpadów tak aby uzyskać wartość opałową rzędu 16 MJ/kg.

Wyróżniamy dwa parametry cieplne paliw: ciepło spalania (oznaczane) oraz wartość opałową (obliczaną z ciepła spalania).

**Ciepło spalania (Q<sub>c</sub>)** – ilość ciepła, jaka powstaje przy spalaniu całkowitym i zupełnym jednostki masy lub jednostki objętości analizowanej substancji w stałej objętości, przy czym produkty spalania oziębia się do temperatury początkowej, a para wodna zawarta w spalinach skrapla się zupełnie.

**Wartość opałowa (W)** jest liczbowo równa różnicy między wartością Q<sub>c</sub> a ilością ciepła potrzebnego do odparowania wody zawartej w paliwie oraz powstałej ze spalania wodoru z tego paliwa.

W celu obliczenia wartości opałowej odpadów należy uprzednio oznaczyć: ciepło spalania, Q<sub>c</sub>, zawartość wilgoci w próbce odpadów, %, zawartość wodoru w analizowanej próbce odpadów, %. Mając te wielkości wartość opałową odpadów uprzednio wysuszonych w temp 105 °C liczymy z wzoru, wg PN-93 Z-15008/02:

$$W = Q_c - 24,42 (W_c + 8,94 H)$$

gdzie:

W - wartość opałowa, J/g

Q<sub>c</sub> - ciepło spalania odpadów, J/g,

W<sub>c</sub> - wilgotność całkowita odpadów; dla próbki wysuszonej przyjmuje się zero, %

H - zawartość wodoru, %

24,42 - ciepło parowania wody w temperaturze 25° C, odpowiadające 1% wody zawartej w odpadach, J/g,

8,94 – współczynnik przeliczania zawartości wodoru na wodę

**Wartość opałową roboczą** dla odpadów surowych (o wilgotności w stanie surowym), należy obliczyć ze wzoru:

$$W_r = \left[ \frac{(100 - W_c)}{100} Q_c \right] - 24,42 (W_c + 8,94 H)$$

gdzie:  $W_r$  – wartość opałowa robocza, J/g.

Pozostałe symbole jak we wzorze powyżej.

Wartość opałową paliw stałych (węgla kamiennego, brunatnego, torfu) a także odpadów można obliczyć również na podstawie wyników analizy elementarnej [6]:

$$Q_r = 34,0 \cdot C + 101,6 \cdot H + 6,3 \cdot N + 19,1 \cdot S - 9,8 \cdot O - 2,5 \cdot W_c$$

gdzie:

C - zawartość C [%] w części palnej (smo);

H - zawartość H [%] w części palnej (smo);

S - zawartość S [%] w części palnej (smo);

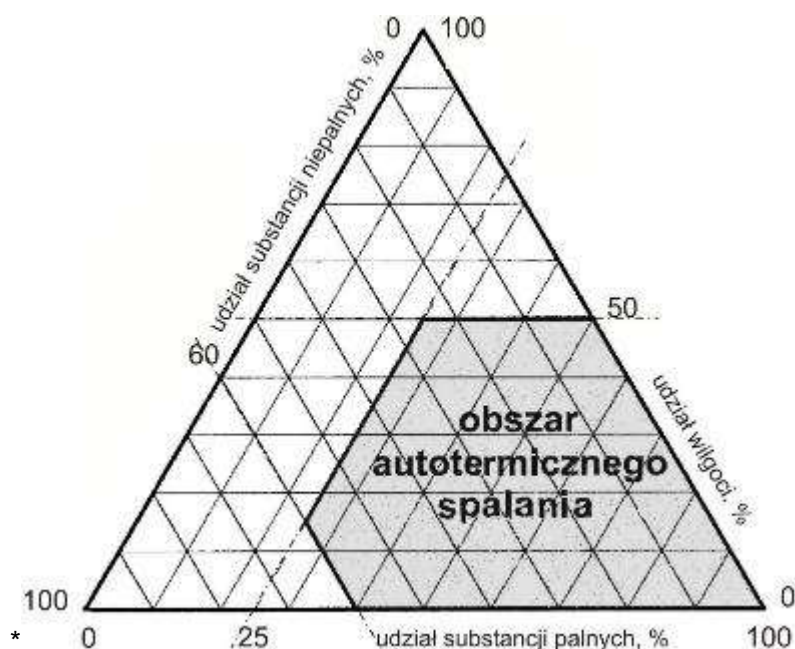
O - zawartość O [%] w części palnej (smo);

$W_c$  - wilgotność odpadów (uwodnienie), %

Średni skład elementarny części palnych poszczególnych frakcji odpadów oraz ich teoretyczną (obliczoną na podstawie powyższego wzoru) wartość opałową przedstawiono w załączniku 3

Charakterystykę energetyczną odpadów ilustruje również tzw. trójkąt Tannera, w którym dla zawartości popiołu  $\leq 60\%$ , wilgotności  $\leq 50\%$  i substancji palnych  $\geq 25\%$  wykreśla się obszar autotermicznego spalania.

Przyjmuje się, że do samowystarczalnego spalania wartość opałowa paliwa powinna wynosić powyżej 5 MJ/kg.

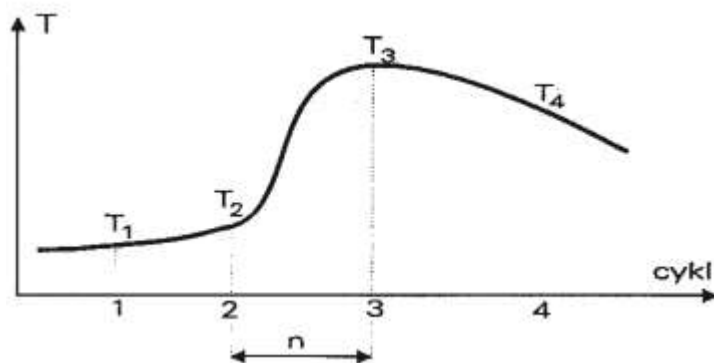


Rys.2. Trójkąt Tannera

## Pomiar ciepła spalania

Oznaczanie ciepła spalania polega na całkowitym spaleniu próbki paliwa w atmosferze tlenu pod ciśnieniem w bombie kalorymetrycznej zanurzonej w wodzie i na pomiarze przyrostu temperatury tej wody.

Kalorymetr działa na zasadzie pomiaru charakterystycznych temperatur bilansu cieplnego, przedstawionych na poniższym wykresie.



gdzie:

T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> – temperatury charakterystyczne bilansu;  
n – liczba minut w cyklu nr 2 (okresu głównego)

Ciepło spalania oblicza się ze wzoru:

$$Q = (K [T_3 - T_2 - k] - c) / m$$

gdzie:

Q – ciepło spalania, J/g

K – stała kalorymetru, J/°C

k – poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem, J

c – poprawka na ciepło wydzielone przez spalenie drutu oporowego i woreczka kolodionowego, J

m<sub>d</sub>, Q<sub>d</sub> – masa i ciepło właściwe spalonego drutu, m<sub>w</sub>, Q<sub>w</sub> – masa i ciepło właściwe spalonego woreczka

m – masa naważki paliwa stałego, g

### Przebieg badania:

- odmierzyć (uzupełnić) wodę destylowaną w naczyniu kalorymetrycznym do łącznej masy 3200 g, umieścić je wewnątrz płaszcza kalorymetru,
- zważyć drut oporowy o długości ok. 10 – 11 cm i woreczek kolodionowy,
- przygotować naważkę próbki (odpady wysuszone i zmielone) i umieścić ją w przygotowanym woreczku kolodionowym,
- zważyć woreczek wraz z naważką próby,
- przygotowaną próbkę, przewiazaną i owiniętą drutem, umieścić w tyglu, następnie na statywie bomby kalorymetrycznej, końcówki drutu zapiąć na elektrodach bomby (drut nie może dotykać korpusu bomby),
- do bomby dodać 3 cm<sup>3</sup> wody destylowanej,
- statyw z próbką umieścić ostrożnie w korpusie bomby, zakręcić pokrywę,
- zawór wylotowy gazów odkręcić do końca w celu zwolnienia go, następnie wkręcić jednym obrotem,
- bombę wypełnić tlenem pod ciśnieniem z butli gazowej,

- do naczynia kalorymetrycznego wstawić bombę, podłączyć przewody zapłonu do elektrod bomby,
- zamknąć pokrywę kalorymetru,
- włączyć zasilanie elektryczne kalorymetru (odczekać 15 minut do ustabilizowania temperaturowych warunków pracy),
- uruchomić automatyczny pomiar przyciskiem START.

Praca kalorymetru podzielona jest na 5 cykli pokazanych na wykresie i na wyświetlaczu pulpitu urządzenia, o aktualnym etapie pomiaru informują diody sygnalizacyjne.

Po zakończeniu procesu spalania należy odczytać i zapisać temperatury charakterystyczne i czas cyklu głównego.

Wyłączyć zasilanie kalorymetru, podnieść pokrywę zamykającą naczynie kalorymetryczne, odłączyć przewody z elektrod, wyjąć bombę. Bombę z zewnątrz osuszyć ściereczką i pod dygestorium wypuścić gazy spalinowe, otwierając zawór wylotowy poprzez delikatne wkręcenie jego regulatora (zgodnie z kierunkiem zegara).

### Oznaczanie chlorków i siarczanów po spaleniu odpadów

Po prawidłowym spaleniu próby dokładnie wypłukać wodą destylowaną wewnętrzną część bomby, głowicę oraz zewnętrzną ściankę tygla nad bombą. Uzyskany w ten sposób roztwór przenieść ilościowo przez sączek do kolby miarowej, uzupełnić wodą destylowaną do 100 cm<sup>3</sup> i starannie wymieszać. W otrzymanym w ten sposób roztworze oznaczyć chlorki i siarczany, zgodnie z metodyką podaną przez prowadzących, opisaną w skrypcie „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody” [2].

Wyniki należy przeliczyć i podać w mg Cl/kg sm oraz mg S/kg sm

Tygiel ze spaloną próbą wyjąć do wyczyszczenia, natomiast resztki niespalonego drutu ostrożnie zdjąć spod zacisków celem zważenia.

Zestawienie odczytów

Pomiar	Jednostka	Odczyt
początkowa masa drutu,	g	
masa woreczka kolodionowego	g	
masa woreczka z naważką próby	g	
pozostałość drutu	g	
temperatura charakterystyczna	T <sub>1</sub>	°C
	T <sub>2</sub>	°C
	T <sub>3</sub>	°C
	T <sub>4</sub>	°C
czas trwania cyklu głównego	n	min

K – stała kalorymetru = 12284J/°C

### 3.7. Analiza termiczna

Pojęcie analizy termicznej oznacza grupę różnych metod, umożliwiających badanie właściwości fizycznych i chemicznych substancji w zależności od temperatury.

Do najczęściej stosowanych metod analizy termicznej należą:

- termiczna analiza różnicowa (DTA), rejestrująca efekty cieplne towarzyszące zachodzącym w próbkach przemianom fizycznym i reakcjom chemicznym,
- termogravimetria (TG), w której rejestrowana jest zmiana masy próbki podczas ogrzewania.

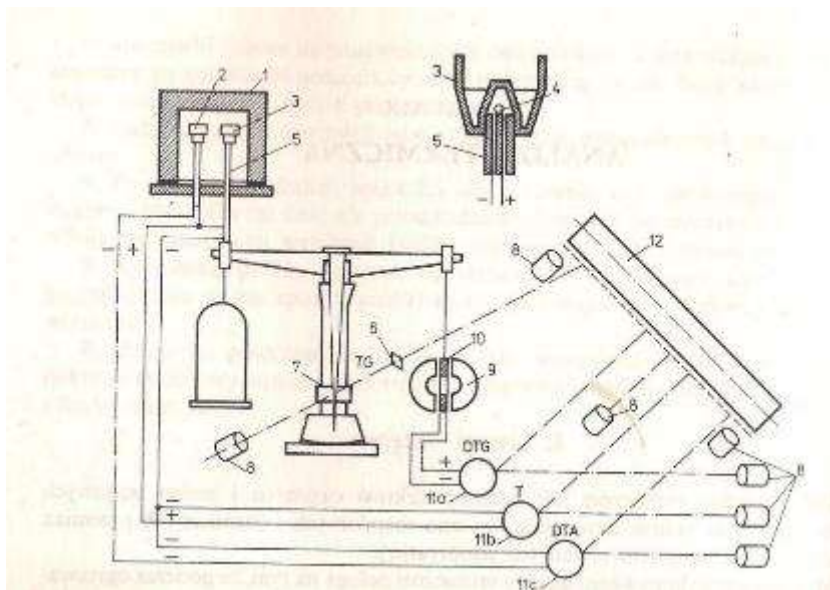
W aparacie zwanym derywatografem, którego konstrukcję przedstawiono na rys. 3. możliwa jest jednoczesna rejestracja czterech krzywych:

T - krzywa zmiany (wzrostu) temperatury,

DTA - krzywa różnicy temperatur w stosunku do substancji wzorcowej (wywołanej efektami cieplnymi przemian fazowych i reakcji, czyli zmiana entalpii)

TG - krzywa termogravimetryczna zmiany masy,

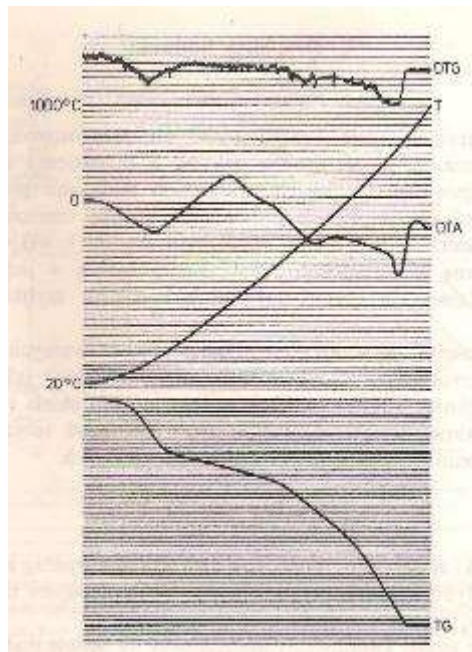
DTG - krzywa termo gravimetryczna różniczkowa (pochodna po czasie lub temperaturze krzywej TG), nadaje się znacznie lepiej niż funkcja pierwotna do porównania z krzywą DTA. Można na niej łatwiej i dokładniej rozróżnić reakcje bezpośrednio po sobie następujące niż na krzywej TG. Minimum na tej krzywej wskazuje dokładnie temperaturę, w której szybkość reakcji ma swoje maksimum.



Rys. 3. Schemat derywatografu, wg [5]

- 1 - piec, 2 - pojemnik na substancję wzorcową, 3 - pojemnik na badaną próbkę,  
4 - termopara, 5 - osłona ceramiczna na termopary, 6 - soczewka, 7- termowaga, 8 - żarówka oświetlająca, 9- bieguny magnesu, 10 - uzwojenie, 11 - galwanometry, 12 - urządzenie rejestrujące.

Przykładowy graficzny zapis analizy wykonanej za pomocą derywatografu przedstawiono na rys. 4. Linia '0' Oznacza linię zerową dla wykresu DTA.



Rys.4. Przykładowe krzywe rozkładu termicznego (Derywatograf), wg [5]

Celem ćwiczenia jest interpretacja krzywych rozkładu analizowanych frakcji odpadów.



Lp.	data	<b>Fizykochemia odpadów – harmonogram pracy w laboratorium</b>	
		Grupa .....	Podgrupa.....
1		Wprowadzenie Przedstawienie zakresu ćwiczeń wg karty przedmiotu Zasady zaliczania Szkolenie BHP	
2		<u>Odpady stałe:</u> Analiza makroskopowa, Analiza sitowa ( frakcje <20, 20-40, 40-80, >80 mm) i morfologiczna (11 grup głównych) Ubytek masy w 105 ° C (równoległe nastawienie 2 prób) Azot ogólny (naważenie, dodanie odczynników) Ekstrakt eterowy (naważenie, odparowanie)  <u>Wyciąg wodny z odpadów:</u> Naważenie (do lodówki)	
3		<u>Odpady stałe:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Ubytek masy w 105 ° C (zważenie obydwu prób, zmielenie jednej)</li> <li>● Ubytek masy w 550 ° C (nastawienie)</li> <li>● Zawartość popiołu (nastawienie)</li> <li>● Azot ogólny (destylacja, oznaczenie)</li> <li>● Fosfor ogólny i metale ciężkie (naważenie i dodanie odczynników do mineralizacji)</li> <li>● Ekstrakt eterowy (przeniesienie do gilzy)</li> </ul>	
4		<u>Odpady stałe:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Ubytek masy w 550 ° C (zważenie)</li> </ul> Fosfor ogólny i metale ciężkie (sączenie)  <u>Wyciąg wodny :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>● pH, barwa</li> <li>● Przewodnictwo właściwe,</li> <li>● Azot ogólny (mineralizacja)</li> <li>● Metale ciężkie i fosforany (mineralizacja)</li> <li>● Chlorki</li> <li>● Utlenialność</li> </ul>	
5		<u>Odpady stałe:</u> Zawartość popiołu (zważenie)  <i>Ćwiczenia rachunkowe (przykładowe obliczenia, w tym wykreślenie trójkąta Tannera)</i>	
6		<u>Odpady stałe:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Ciepło spalania</li> <li>● Ilościowe przeniesienie roztworu z bomby do kolby miarowej</li> <li>● Oznaczenie w ww. roztworze chlorków i siarczanów (strącenie)</li> </ul>	
7		<u>Odpady stałe:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Ekstrakt eterowy (ekstrakcja)</li> </ul> Siarczany (sączenie, prażenie)  <u>Wyciąg wodny</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Azot ogólny (destylacja i oznaczenie)</li> <li>● Metale ciężkie i fosforany (sączenie)</li> </ul>	
8		<u>Odpady stałe:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Fosforany (oznaczenie)</li> <li>● Siarczany (zważenie)</li> <li>● Ekstrakt eterowy (zważenie)</li> </ul> <u>Wyciąg wodny:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Fosforany (oznaczenie)</li> </ul>	
9		Analizy uzupełniające Obliczenia i omówienie zakresu raportu	
10		Prezentacja wyników badań - wspólna dla obydwu podgrup Oddanie sprawozdań	

<b>Chemia gleby i odpadów– harmonogram pracy w laboratorium</b>		
Lp.	data	Grupa ..... Podgrupa.....
1		Wprowadzenie Przedstawienie zakresu ćwiczeń wg karty przedmiotu (odpady i gleba) Zasady zaliczania Szkolenie BHP
<b><u>ODPADY</u></b>		
2		<u>Próba odpadów stałych:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Analiza makroskopowa,</li> <li>• Analiza sitowa ( frakcje &lt;20, 20-40, 40-80, &gt;80 mm) i morfologiczna (11 grup głównych)</li> <li>• Przygotowanie próbek analitycznych</li> <li>• Ubytek masy w 105 ° C (równoległe nastawienie 2 próbek)</li> <li>• Azot ogólny (naważenie, dodanie odczynników)</li> </ul> <u>Wyciąg wodny z odpadów:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Naważenie (do lodówki)</li> </ul>
3		<u>Próba odpadów stałych:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ubytek masy w 105° C (zważenie obydwu prób, zmielenie jednej)</li> <li>• Ubytek masy w 550° C (nastawienie)</li> <li>• Zawartość popiołu (nastawienie)</li> <li>• Azot ogólny (destylacja, oznaczenie)</li> <li>• Fosfor ogólny i metale ciężkie (naważenie i dodanie odczynników do mineralizacji)</li> </ul>
4		<u>Próba odpadów stałych:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ubytek masy w 550 ° C (zważenie)</li> <li>• Fosfor ogólny i metale ciężkie (sączenie)</li> </ul> <u>Wyciąg wodny :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• pH, barwa</li> <li>• Przewodnictwo właściwe,</li> <li>• Azot ogólny (mineralizacja)</li> <li>• Metale i fosforany (mineralizacja)</li> </ul>
5		<u>Próba odpadów stałych:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Zawartość popiołu (zważenie)</li> <li>• Oznaczenie fosforanów</li> </ul> <u>Wyciąg wodny :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Oznaczenie fosforanów</li> </ul>
6		<u>Próba odpadów stałych:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Azot ogólny (destylacja)</li> </ul> Zestawienie wyników badań, omówienie sposobu przygotowania raportu z badań

Uwaga: studenci po zakończeniu ćwiczeń zobowiązani są do posprzątania stanowiska pracy

Dziennik Ustaw z 2008 r. Nr 119 poz. 765

## **ROZPORZĄDZENIE**

### **MINISTRA ROLNICTWA I ROZWOJU WSI<sup>1)</sup>**

z dnia 18 czerwca 2008 r.

#### **w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu<sup>2)</sup>**

(Dz. U. z dnia 7 lipca 2008 r.)

Na podstawie art. 10 i 11 ustawy z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz. U. Nr 147, poz. 1033) zarządza się, co następuje:

#### **§ 1. Rozporządzenie określa:**

- 1) jednostki organizacyjne upoważnione do przeprowadzania badań nawozów i środków wspomagających uprawę roślin lub wydawania opinii, o których mowa w pkt 2;
- 2) szczegółowy zakres badań nawozów i środków wspomagających uprawę roślin, a także elementy, wymienione w art. 4 ust. 6 ustawy z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu, zwanej dalej "ustawą", jakie powinna zawierać opinia o nawozach oraz środkach wspomagających uprawę roślin;
- 3) szczegółowy zakres dokumentacji dotyczącej nawozów oraz środków wspomagających uprawę roślin;
- 4) wymagania, jakie ma spełniać treść instrukcji stosowania i przechowywania nawozów, środków poprawiających właściwości gleby i stymulatorów wzrostu;
- 5) dopuszczalne rodzaje zanieczyszczeń występujących w nawozach i środkach wspomagających uprawę roślin oraz ich wartości;
- 6) minimalne wymagania jakościowe, jakie powinny spełniać nawozy, o których mowa w art. 3 ust. 2 ustawy.

#### **§ 2. 1. Badania nawozów i środków wspomagających uprawę roślin obejmują:**

- 1) badania fizyczne, fizykochemiczne i chemiczne potwierdzające:
  - a) deklarowaną w szczegółowej dokumentacji zawartość składników pokarmowych, parametry fizyczne, fizykochemiczne i chemiczne oraz spełnianie minimalnych wymagań jakościowych i wymagań dotyczących dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń - w przypadku nawozów,
  - b) deklarowane w szczegółowej dokumentacji parametry fizyczne, fizykochemiczne i chemiczne oraz spełnianie wymagań dotyczących dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń - w przypadku środków wspomagających uprawę roślin;
    - 2) badania biologiczne potwierdzające stan sanitarny nawozu organicznego i organiczno-mineralnego oraz organicznego i organiczno-mineralnego środka wspomagającego uprawę roślin;
    - 3) badania rolnicze przeprowadzane co najmniej przez jeden sezon wegetacyjny potwierdzające:
      - a) przydatność nawozu do nawożenia roślin lub gleb, lub rekultywacji gleb,
      - b) korzystny wpływ stymulatorów wzrostu na rozwój roślin lub inne procesy życiowe roślin.

#### **2. Badania, o których mowa w ust. 1, mają na celu ustalenie:**

- 1) przydatności nawozów do nawożenia roślin lub gleb, lub rekultywacji gleb;
- 2) przydatności środków poprawiających właściwości gleby do poprawy właściwości lub parametrów chemicznych i fizykochemicznych lub fizycznych, lub biologicznych gleby;
- 3) spełnienia wymagań jakościowych oraz dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń nawozów i środków wspomagających uprawę roślin;
- 4) korzystnego wpływu stymulatorów wzrostu na rozwój roślin lub inne procesy życiowe roślin w inny sposób niż składniki pokarmowe roślin;
- 5) oddziaływania na zdrowie ludzi lub zwierząt, lub na środowisko nawozów i środków wspomagających uprawę roślin.

3. Wapno nawozowe i wapno nawozowe zawierające magnez poddaje się wyłącznie badaniom fizycznym, fizykochemicznym i chemicznym.

#### **4. Badaniom rolniczym nie poddaje się nawozu:**

- 1) mineralnego, jeżeli w wyniku badań fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych stwierdzono, że nawóz ten będzie przydatny do nawożenia roślin lub gleb, lub rekultywacji gleb;
- 2) organicznego i organiczno-mineralnego wytworzonego wyłącznie z surowców roślinnych oraz ubocznych produktów zwierzęcych spełniających wymagania określone w rozporządzeniu (WE) nr 1774/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 3 października 2002 r. wprowadzającym przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi (Dz. Urz. WE L 273 z 10.10.2002, str. 1, z późn. zm.; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 3, t. 37, str. 92, z późn. zm.), zwanym dalej "rozporządzeniem nr 1774/2002", jeżeli w wyniku badań fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych oraz na podstawie przedłożonej technologii jego produkcji lub surowców zastosowanych do jego wytwarzania potwierdzono, że nawóz ten będzie przydatny do nawożenia roślin lub gleb, lub rekultywacji gleb.

5. Przepisu ust. 4 pkt 2 nie stosuje się do nawozów wyprodukowanych z odpadów w rozumieniu przepisów o odpadach, zwanych dalej "odpadami", których działanie nie jest sprawdzone.

#### **§ 3. Badania fizyczne, fizykochemiczne, chemiczne, biologiczne oraz rolnicze przeprowadza się dla nawozów i środków wspomagających uprawę roślin:**

1) wyprodukowanych na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej - na próbkach nawozu i środka wspomagającego uprawę roślin pobranych przez próbkobiorcę z okręgowej stacji chemiczno-rolniczej lub z jednostki akredytowanej w zakresie pobierania próbek;

2) przywiezionych z innych państw członkowskich Unii Europejskiej lub z państw trzecich - na próbkach nawozu i środka wspomagającego uprawę roślin pobranych przez próbkobiorcę posiadającego uprawnienia w zakresie pobierania próbek.

**§ 4.** Jednostkami organizacyjnymi upoważnionymi do prowadzenia badań, o których mowa w § 2, są:

- 1) w zakresie badań fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych nawozów i środków wspomagających uprawę roślin:
- a) Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowy Instytut Badawczy w Puławach, zwany dalej "Instytutem Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa",
  - b) Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach, zwany dalej "Instytutem Nawozów Sztucznych",
  - c) jednostki akredytowane w tym zakresie na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej lub innego państwa członkowskiego Unii Europejskiej;

2) w zakresie badań biologicznych nawozów i środków wspomagających uprawę roślin:

- a) Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa,
- b) Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy w Puławach, zwany dalej "Państwowym Instytutem Weterynaryjnym",
- c) Instytut Ochrony Środowiska w Warszawie, zwany dalej "Instytutem Ochrony Środowiska",
- d) Instytut Medycyny Wsi im. Witolda Chodźki w Lublinie, zwany dalej "Instytutem Medycyny Wsi",
- e) jednostki akredytowane w tym zakresie na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej lub innego państwa członkowskiego Unii Europejskiej;

3) w zakresie badań rolniczych nawozów i stymulatorów wzrostu:

- a) Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa - dla nawozu przeznaczonego do nawożenia upraw polowych lub dla stymulatora wzrostu przeznaczonego do stosowania w uprawach polowych,
- b) Instytut Warzywnictwa im. Emila Chroboczka w Skierniewicach, zwany dalej "Instytutem Warzywnictwa" - dla nawozu przeznaczonego do nawożenia upraw warzywnych lub dla stymulatora wzrostu przeznaczonego do stosowania w uprawach warzywnych,
- c) Instytut Sadownictwa i Kwiaciarstwa w Skierniewicach, zwany dalej "Instytutem Sadownictwa i Kwiaciarstwa" - dla nawozu przeznaczonego do nawożenia upraw sadowniczych, roślin ozdobnych i trawników lub dla stymulatora wzrostu przeznaczonego do stosowania w uprawach sadowniczych, w uprawach roślin ozdobnych i na trawnikach,
- d) Instytut Badawczy Leśnictwa w Warszawie, zwany dalej "Instytutem Badawczym Leśnictwa" - dla nawozu przeznaczonego do nawożenia lasów lub dla stymulatora wzrostu przeznaczonego do stosowania w uprawach leśnych,
- e) Instytut Melioracji i Użytków Zielonych w Falentach, zwany dalej "Instytutem Melioracji i Użytków Zielonych" - dla nawozu przeznaczonego do nawożenia użytków zielonych lub dla stymulatora wzrostu przeznaczonego do stosowania na użytkach zielonych,
- f) jednostki akredytowane w tym zakresie na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej lub innego państwa członkowskiego Unii Europejskiej.

**§ 5.** Jednostkami upoważnionymi do wydawania opinii o nawozach i środkach wspomagających uprawę roślin są:

1) Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa w zakresie:

- a) spełniania wymagań jakościowych, a także wymagań dotyczących dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń przez nawóz organiczny i organiczno-mineralny lub organiczny i organiczno-mineralny środek wspomagający uprawę roślin oraz wapno nawozowe i wapno nawozowe zawierające magnez - dla nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin przewidzianych do stosowania w uprawach polowych,
- b) przydatności nawozu do nawożenia upraw polowych lub rekultywacji gleb oraz środków poprawiających właściwości gleby i stymulatorów wzrostu do stosowania w uprawach polowych, a także ich oddziaływania na zdrowie ludzi lub zwierząt, lub na środowisko, z wyłączeniem nawozów oraz środków wspomagających uprawę roślin, o których mowa w § 6;

2) Instytut Warzywnictwa w zakresie:

- a) spełniania przez nawóz organiczny i organiczno-mineralny lub organiczny i organiczno-mineralny środek wspomagający uprawę roślin wymagań jakościowych oraz wymagań dotyczących dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń w tym nawozie lub środku wspomagającym uprawę roślin - dla nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin przewidzianych do stosowania w uprawach roślin warzywnych,
- b) przydatności nawozu do nawożenia roślin warzywnych lub środka wspomagającego uprawę roślin do stosowania w uprawach warzywnych, a także ich oddziaływania na zdrowie ludzi lub zwierząt, lub na środowisko, z wyłączeniem nawozów oraz środków wspomagających uprawę roślin, o których mowa w § 6;

3) Instytut Sadownictwa i Kwiaciarstwa w zakresie:

- a) spełniania przez nawóz organiczny i organiczno-mineralny lub organiczny i organiczno-mineralny środek wspomagający uprawę roślin wymagań jakościowych oraz wymagań dotyczących dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń w tym nawozie lub środku wspomagającym uprawę roślin - dla nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin przewidzianych do stosowania w uprawach sadowniczych, w uprawach roślin ozdobnych i na trawnikach,
- b) przydatności nawozu do nawożenia upraw sadowniczych, roślin ozdobnych i trawników lub środka wspomagającego uprawę roślin do stosowania w uprawach sadowniczych, w uprawach roślin ozdobnych i na trawnikach, a także ich oddziaływania na zdrowie ludzi lub zwierząt, lub na środowisko, z wyłączeniem nawozów oraz środków wspomagających uprawę roślin, o których mowa w § 6;

4) Instytut Badawczy Leśnictwa w zakresie:

- a) spełniania przez nawóz organiczny i organiczno-mineralny lub organiczny i organiczno-mineralny środek wspomagający uprawę roślin wymagań jakościowych oraz wymagań dotyczących dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń w tym nawozie lub w tym środku wspomagającym uprawę roślin - dla nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin przewidzianych do stosowania w lasach,
- b) przydatności nawozu do nawożenia roślin i gleb w lasach lub środka wspomagającego uprawę roślin do stosowania w uprawach roślin i na glebach w lasach, a także ich oddziaływania na zdrowie ludzi lub zwierząt, lub na środowisko, z wyłączeniem nawozów oraz środków wspomagających uprawę roślin, o których mowa w § 6;
  - 5) Instytut Melioracji i Użytków Zielonych w zakresie:
- a) spełniania przez nawóz organiczny i organiczno-mineralny lub organiczny i organiczno-mineralny środek wspomagający uprawę roślin wymagań jakościowych oraz wymagań dotyczących dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń w tym nawozie lub w tym środku wspomagającym uprawę roślin - dla nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin przewidzianych do stosowania na użytkach zielonych,
- b) przydatności nawozu do nawożenia użytków zielonych lub środka wspomagającego uprawę roślin do stosowania na użytkach zielonych, a także ich oddziaływania na zdrowie ludzi lub zwierząt, lub na środowisko;
  - 6) Instytut Nawozów Sztucznych w zakresie spełniania przez nawóz mineralny lub mineralny środek wspomagający uprawę roślin wymagań jakościowych i wymagań dotyczących dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń;
  - 7) Państwowy Instytut Weterynaryjny w zakresie spełniania przez nawóz organiczny i organiczno-mineralny lub organiczny i organiczno-mineralny środek wspomagający uprawę roślin:
- a) wytworzony z surowców będących ubocznymi produktami zwierzęcymi lub
- b) wytworzony z produktów uzyskanych z ubocznych produktów zwierzęcych, lub
- c) zawierający w swoim składzie uboczne produkty zwierzęce
  - wymagań weterynaryjnych, które są określone w rozporządzeniu nr 1774/2002.

**§ 6.** Jednostkami upoważnionymi do wydawania opinii w zakresie oddziaływania na zdrowie ludzi lub zwierząt lub na środowisko nawozu organicznego i organiczno-mineralnego lub organicznego i organiczno-mineralnego środka wspomagającego uprawę roślin wytworzonego z surowców będących odpadami lub ubocznymi produktami zwierzęcymi lub z produktów uzyskanych z odpadów lub ubocznych produktów zwierzęcych albo zawierającego w swoim składzie odpady lub uboczne produkty zwierzęce lub produkty uzyskane z odpadów lub ubocznych produktów zwierzęcych, a także nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin, w których składzie chemicznym występuje substancja dotychczas nieznaną lub niestosowaną w rolnictwie, są:

- 1) Instytut Medycyny Wsi - w zakresie oddziaływania nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin na zdrowie ludzi;
- 2) Państwowy Instytut Weterynaryjny - w zakresie oddziaływania nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin na zdrowie zwierząt;
- 3) Instytut Ochrony Środowiska - w zakresie oddziaływania nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin na środowisko.

**§ 7.** Opinie jednostek organizacyjnych, o których mowa w § 5 i 6, zawierają:

- 1) nazwę, rodzaj, typ, postać nawozu lub nazwę, rodzaj i postać środka wspomagającego uprawę roślin;
- 2) informację o zakazie stosowania na pastwiskach nawozu lub środka poprawiającego glebę, lub stymulatora wzrostu otrzymanych z ubocznych produktów zwierzęcych lub zawierających takie produkty;
- 3) zaakceptowany przez daną jednostkę projekt instrukcji stosowania i przechowywania nawozu lub środka poprawiającego właściwości gleby, lub stymulatora wzrostu.

**§ 8.** Opinie jednostek organizacyjnych w zakresie, o którym mowa w § 5 pkt 1-5 lit. a i pkt 6 oraz § 6, oprócz informacji, o których mowa w § 7, zawierają informację o surowcach, z których został wyprodukowany nawóz lub środek wspomagający uprawę roślin.

**§ 9.** Opinia, oprócz informacji, o których mowa w § 7 i 8, wydana przez:

- 1) Instytut Nawozów Sztucznych zawiera dodatkowo:
- a) wymagania jakościowe i wartości zanieczyszczeń nawozu mineralnego lub mineralnego środka wspomagającego uprawę roślin,
  - b) potwierdzenie spełniania przez nawóz mineralny lub mineralny środek wspomagający uprawę roślin wymagań jakościowych i wymagań w zakresie dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń;
    - 2) Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa zawiera dodatkowo:
  - a) wymagania jakościowe i wartości zanieczyszczeń nawozu organicznego, organiczno-mineralnego i wapna nawozowego oraz wapna nawozowego zawierającego magnez, a także organicznego i organiczno-mineralnego środka wspomagającego uprawę roślin, przewidzianych do stosowania w uprawach polowych,
  - b) potwierdzenie spełniania wymagań jakościowych i wymagań dotyczących dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń przez nawóz organiczny i organiczno-mineralny, wapno nawozowe oraz wapno nawozowe zawierające magnez, a także przez organiczny i organiczno-mineralny środek wspomagający uprawę roślin, przewidzianych do stosowania w uprawach polowych;
    - 3) Instytut Warzywnictwa lub Instytut Sadownictwa i Kwaciarnictwa, lub Instytut Badawczy Leśnictwa, lub Instytut Melioracji i Użytków Zielonych zawiera dodatkowo:

- a) wymagania jakościowe i wartości zanieczyszczeń nawozu organicznego i organiczno-mineralnego lub organicznego i organiczno-mineralnego środka wspomagającego uprawę roślin, przewidzianych do stosowania odpowiednio w uprawach warzywnych lub sadowniczych, w uprawach roślin ozdobnych, na trawnikach lub w lasach, lub na użytkach zielonych,
- b) potwierdzenie spełniania wymagań jakościowych i wymagań dotyczących dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń przez nawóz organiczny i organiczno-mineralny lub przez organiczny i organiczno-mineralny środek wspomagający uprawę roślin, przewidzianych do stosowania w uprawach warzywnych lub sadowniczych, uprawach roślin ozdobnych, na trawnikach lub w lasach, lub na użytkach zielonych;
  - 4) Instytut Medycyny Wsi - zawiera dodatkowo informacje o oddziaływaniu nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin na zdrowie ludzi, po prawidłowym ich zastosowaniu;
  - 5) Państwowy Instytut Weterynaryjny - zawiera dodatkowo informacje o oddziaływaniu nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin na zdrowie zwierząt, po prawidłowym ich zastosowaniu;
  - 6) Instytut Ochrony Środowiska - zawiera dodatkowo informacje o oddziaływaniu nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin na środowisko, po prawidłowym ich zastosowaniu.

**§ 10.** Opinie jednostek organizacyjnych w zakresie, o którym mowa w § 5 pkt 1-5 lit. b, oprócz informacji, o których mowa w § 7, zawierają:

- 1) wymagania jakościowe nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin;
- 2) ocenę nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin stwierdzającą ich przydatność do zastosowania zgodnie z przeznaczeniem;
- 3) informację o oddziaływaniu prawidłowo zastosowanego nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin na zdrowie ludzi lub zwierząt, lub na środowisko;
- 4) informację o możliwości stosowania nawozów lub środków wspomagających uprawę roślin przewidzianych do stosowania łącznie ze środkami ochrony roślin - w przypadku takich nawozów lub środków.

**§ 11.** Opinia jednostki organizacyjnej w zakresie, o którym mowa w § 5 pkt 7, oprócz informacji, o których mowa w § 7 pkt 1 i 3, zawiera ocenę nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin potwierdzającą spełnianie wymagań weterynaryjnych określonych w rozporządzeniu nr 1774/2002.

**§ 12. 1.** Dokumentacja niezbędna do przeprowadzenia badań nawozów lub środka wspomagającego uprawę roślin, o których mowa w § 2 ust. 1 pkt 1 i 2, zawiera:

- 1) nazwę nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin;
- 2) opis technologii produkcji zawierający informacje o rodzaju surowców lub produktów, z których nawóz lub środek wspomagający uprawę roślin został wyprodukowany, i ich nazwy;
- 3) dane dotyczące formy azotu, jeżeli jednym z surowców są nawozy azotowe lub wieloskładnikowe zawierające azot;
- 4) deklarację producenta o spełnianiu przez nawóz lub środek wspomagający uprawę roślin wymagań jakościowych.

2. Dokumentacja niezbędna do wydania opinii, o których mowa w § 5 i 6, zawiera:

- 1) informacje, o których mowa w ust. 1;
- 2) projekt instrukcji stosowania i przechowywania nawozu lub środka poprawiającego właściwości gleby, lub stymulatora wzrostu.

3. Dokumentacja niezbędna do wydania opinii, o których mowa w § 5 pkt 1-5 lit. b, oprócz informacji, o których mowa w ust. 2, zawiera:

- 1) badania i opinie wymagane dla określonego nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin;
- 2) opinię wydaną przez Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu o możliwości stosowania nawozów lub środków wspomagających uprawę roślin przewidzianych do stosowania łącznie ze środkami ochrony roślin - w przypadku ich łącznego stosowania.

4. Dokumentacja niezbędna do wydania opinii, o których mowa w § 5 pkt 1-5 lit. a, pkt 6 i 7 oraz § 6, oprócz informacji, o których mowa w ust. 2, zawiera:

- 1) w przypadku opinii wydawanej przez Instytut Nawozów Sztucznych, Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa, Instytut Warzywnictwa, Instytut Sadownictwa i Kwiaciarstwa oraz Instytut Badawczy Leśnictwa wyniki badań, o których mowa w § 2 ust. 1, wymaganych dla określonego nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin;
- 2) w przypadku opinii wydawanej przez Instytut Medycyny Wsi, Państwowy Instytut Weterynaryjny oraz Instytut Ochrony Środowiska:

- a) wyniki badań, o których mowa w § 2 ust. 1 pkt 1 i 2, wymaganych dla określonego nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin,
- b) opinię o spełnianiu przez nawóz lub środek wspomagający uprawę roślin wymagań jakościowych oraz wymagań w zakresie dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń.

**§ 13.** W treści instrukcji stosowania i przechowywania nawozu lub środka poprawiającego właściwości gleby, lub stymulatora wzrostu, niezbędnych do skutecznego i bezpiecznego ich stosowania, są zawarte:

- 1) nazwa nawozu lub środka poprawiającego właściwości gleby, lub stymulatora wzrostu;
- 2) informacja o zakresie, dawce, sposobie i terminach stosowania nawozu lub środka poprawiającego właściwości gleby, lub stymulatora wzrostu;
- 3) sposób sporządzania cieczy użytkowej nawozu lub środka poprawiającego właściwości gleby, lub stymulatora wzrostu - w przypadku nawozu lub środka poprawiającego właściwości gleby, lub stymulatora wzrostu stosowanych w postaci płynnej;

- 4) informacja o zakazie stosowania na pastwiskach - w przypadku nawozu lub środka poprawiającego glebę, lub stymulatora wzrostu otrzymanych z ubocznych produktów zwierzęcych lub zawierających takie produkty;
- 5) informacje o sposobie przechowywania nawozu lub środka poprawiającego właściwości gleby, lub stymulatora wzrostu;
- 6) pouczenie o środkach ostrożności.

**§ 14. 1.** Dopuszczalna wartość zanieczyszczeń w nawozach organicznych i organiczno-mineralnych oraz organicznych i organiczno-mineralnych środkach wspomagających uprawę roślin nie może przekraczać, w przypadku:

- 1) chromu (Cr) - 100 mg,
- 2) kadmu (Cd) - 5 mg,
- 3) niklu (Ni) - 60 mg,
- 4) ołowiu (Pb) - 140 mg,
- 5) rtęci (Hg) - 2 mg

- na kg suchej masy nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin.

2. W nawozach i środkach wspomagających uprawę roślin, o których mowa w ust. 1, niedopuszczalne jest występowanie:

- 1) żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris* sp. *Trichuris* sp. *Toxocara* sp.;
- 2) bakterii z rodzaju *Salmonella*.

3. W przypadku nawozów, o których mowa w § 5 pkt 7, oprócz spełnienia wymagań określonych w ust. 1 i 2, liczba bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae*, określona na podstawie liczby bakterii tlenowych, powinna wynosić mniej niż 1.000 jednostek tworzących kolonie (jtk) na gram nawozu.

4. Dopuszczalna wartość zanieczyszczeń w nawozach mineralnych i środkach wspomagających uprawę roślin pochodzenia mineralnego nie może przekraczać:

1) w wapnie nawozowym:

- a) kadmu (Cd) - 8 mg,
- b) ołowiu (Pb) - 200 mg

- na kg tlenku wapnia (CaO);

2) w wapnie nawozowym zawierającym magnez:

- a) kadmu (Cd) - 15 mg,
- b) ołowiu (Pb) - 600 mg

- na kg sumy tlenku wapnia i tlenku magnezu (CaO + MgO);

3) w pozostałych nawozach mineralnych i środkach wspomagających uprawę roślin pochodzenia mineralnego:

- a) arsenu (As) - 50 mg,
- b) kadmu (Cd) - 50 mg,
- c) ołowiu (Pb) - 140 mg,
- d) rtęci (Hg) - 2 mg

- na kg masy nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin.

**§ 15.** Nawozy, o których mowa w art. 3 ust. 2 ustawy, powinny spełniać następujące wymagania jakościowe:

1) w nawozach mineralnych w postaci stałej, w których deklaruje się zawartość azotu lub fosforu, lub potasu albo ich sumę, zawartość poszczególnych składników nie może być mniejsza niż:

- a) 2 % (m/m) azotu całkowitego (N) oraz 1 % (m/m) każdej z obecnych form azotu w przypadku ich deklarowania,
- b) 2 % (m/m) fosforu w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),
- c) 2 % (m/m) potasu w przeliczeniu na tlenek potasu (K<sub>2</sub>O);

2) w nawozach mineralnych w postaci płynnej, w których deklaruje się zawartość azotu lub fosforu, lub potasu albo ich sumę, zawartość poszczególnych składników nie może być mniejsza niż:

- a) 1 % (m/m) azotu całkowitego (N),
- b) 1 % (m/m) fosforu w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),
- c) 1 % (m/m) potasu w przeliczeniu na tlenek potasu (K<sub>2</sub>O);

3) nawozy organiczno-mineralne w postaci stałej powinny zawierać co najmniej 20 % substancji organicznej w przeliczeniu na suchą masę; w przypadku deklarowania w nich azotu lub fosforu, lub potasu albo ich sumy zawartość poszczególnych składników nie może być mniejsza niż:

- a) 1 % (m/m) azotu całkowitego (N),
- b) 0,5 % (m/m) fosforu w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),
- c) 1 % (m/m) potasu w przeliczeniu na tlenek potasu (K<sub>2</sub>O);

4) w nawozach organiczno-mineralnych w postaci płynnej, w których deklaruje się zawartość azotu lub fosforu, lub potasu albo ich sumę, zawartość poszczególnych składników nie może być mniejsza niż:

- a) 0,5 % (m/m) azotu całkowitego (N),
- b) 0,2 % (m/m) fosforu w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),
- c) 0,5 % (m/m) potasu w przeliczeniu na tlenek potasu (K<sub>2</sub>O);

5) **nawozy organiczne w postaci stałej powinny zawierać co najmniej 30 % substancji organicznej w przeliczeniu na suchą masę; w przypadku deklarowania w nich azotu lub fosforu, lub potasu albo ich sumy zawartość poszczególnych składników nie może być mniejsza niż:**

- a) **0,3 % (m/m) azotu całkowitego (N),**
- b) **0,2 % (m/m) fosforu w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),**
- c) **0,2 % (m/m) potasu w przeliczeniu na tlenek potasu (K<sub>2</sub>O);**

6) w nawozach organicznych w postaci płynnej, w których deklaruje się zawartość azotu lub fosforu, lub potasu albo ich sumę, zawartość poszczególnych składników nie może być mniejsza niż:

- a) 0,08 % (m/m) azotu całkowitego (N),
- b) 0,05 % (m/m) fosforu w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu ( $P_2O_5$ ),
- c) 0,12 % (m/m) potasu w przeliczeniu na tlenek potasu ( $K_2O$ ).



## Przykładowe wartości opałowe

Tabela 1. Średni skład elementarny części palnych odpadów komunalnych we frakcjach, wg [6]

Skład odpadów	sm	smo	C	H	O	N	Cl	S	średnia wartość opałowa frakcji
	%	%sm	%smo	%smo	%smo	%smo	%smo	%smo	
Papier	52,5	87,0	48,6	6,4	44,3	0,2	0,3	0,2	10,05
Szkło	95	0,0	0	10,0	40,0	3,0	0,0	0,0	0,00
Żelazo	90	0,0	0	6,3	44,2	0,5	0,7	0,1	0,00
Aluminium	90	0,0	0	6,3	44,2	0,5	0,7	0,1	0,00
Miedź	90	0,0	0	6,3	44,2	0,5	0,7	0,1	0,00
Tworzywa szt.	75	95,0	82,7	13,3	3,8	0,1	0,1	0,0	31,87
Odpady opakow. wielomat.	65	90,5	59,3	6,7	38,7	2,7	0,7	0,5	15,56
Odpady wielomat.	75	80,0	57,6	6,7	38,7	2,7	0,7	0,5	15,74
Odpady kuchenne	35	87,0	50,7	6,2	43,7	0,5	0,1	0,1	6,86
Odpady ogrodowe	33	84,0	0,0	7,9	32,1	0,0	0,7	0,0	8,16
Drewno	70	90,0	49,4	7,6	32,7	0,5	1,5	0,1	15,49
Pieluchy jednorazowe	40	50,0	56,6	7,7	31,1	3,6	0,8	0,3	5,91
Inertne	90	0,0	48,2	6,3	44,2	0,5	0,7	0,1	0,00
Tekstylia	60	85,0	51,1	6,9	37,1	4,3	0,4	0,4	12,34
Skóra	60	85,0	47,0	6,4	40,2	2,0	0,7	0,3	11,19
Inne - frakcja średnia 10-40 mm	46	67	50,4	6,5	40,0	2,5	0,5	0,6	7,42
Inne - frakcja drobna <10 mm	46	27	49,9	7,0	33,0	13,0	0,0	0,0	3,79
Odpady niebezpiecz.	65	50,0	69,7	9,9	19,2	0,4	0,7	0,1	12,19

## Literatura i materiały pomocnicze

1. Jędrzak A., Szpadt R., Określenie metodyki badań składu sitowego, morfologicznego i chemicznego odpadów komunalnych, 2006  
[http://www.mos.gov.pl/artukul/321\\_odpady/266\\_komunalne.html](http://www.mos.gov.pl/artukul/321_odpady/266_komunalne.html)
2. Gomółkowie B., E., Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody, Skrypty PWR, Wrocław 1998,
3. Hermanowicz W. i inni, Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Arkady Warszawa 1999,
4. Biegańska J. i inni, Metody analizy w gospodarce odpadami, Wyd. Pol. Śląskiej, Gliwice 2008,
5. Myślińska E. „Laboratoryjne badania gruntów”, PWN, Warszawa 1998
6. Cerbe G, Hoffmann H., Einführung in die Thermodynamic; 10 Auflage, Hansen Verlag, München 1994
7. Materiały z wykładów „Fizykochemia odpadów”